



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **98483** (13) **C2**
(51) МПК
A01N 47/20 (2006.01)
C07C 255/58 (2006.01)

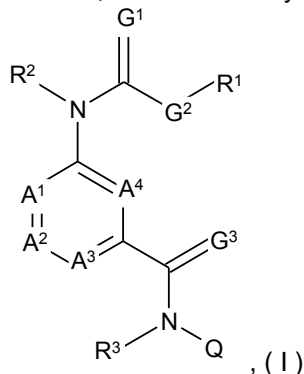
ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2009 09680	(72) Винахідник(и):	Юнг П'єр (FR), Годфрі Крістофер Річард Айлес (GB/CH), Лутц Вільям (CH), Майєнфіш Петер (CH), Штоллер Андре (CH/FR), Цамбах Вернер (CH)
(22) Дата подання заявки:	26.02.2008	(73) Власник(и):	СІНГЕНТА ПАРТІСІПЕЙШНС АГ, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel, Switzerland (CH)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.05.2012	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	0704468.8	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	EP 1 661 886 A, 31.05.2006 JP 2006 225340 A, 31.08.2006
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	07.03.2007		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	GB		
(41) Публікація відомостей про заявку:	11.01.2010, Бюл.№ 1		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.05.2012, Бюл.№ 10		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2008/001489, 26.02.2008		

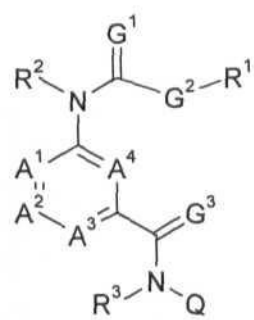
(54) ІНСЕКТИЦИДНІ СПОЛУКИ, СПОСІБ БОРОТЬБИ З КОМАХАМИ АБО КЛІЩАМИ ТА ІНСЕКТИЦИДНА АБО АКАРИЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ**(57) Реферат:**

У заявці описана сполука формули (I):



у якій A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 , G^1 , G^2 , G^3 і Q є такими, як визначено в пункті 1 формули винаходу, або її сіль або N-оксид. Крім того, в заявці описані способи і проміжні продукти для одержання сполук формули (I), що містять їх інсектицидні, акарицидні, молюскоцидні і нематодцидні композиції і способи їх застосування для боротьби з комахами-, кліщами-, молюсками- і нематодами-шкідниками і їх знищення.

UA 98483 C2

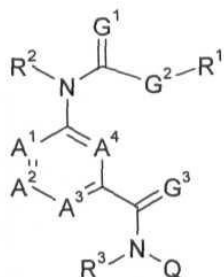


Дійсний винахід відноситься до деяких карбоксамідних похідних, до способів їх одержання, до інсектицидних, акарицидних, молюскоцидних і нематоцидних композицій, що містять їх, і до способів їх застосування для боротьби з комахами-, кліщами-, молюсками- і нематодами-шкідниками і їх знищення.

5 Похідні ароматичних амідів, що володіють інсектицидною здатністю, розкриті, наприклад, в WO 05/021488 і JP 2006/225340.

Згідно винаходу несподівано було встановлено, що деякі карбоксамідні похідні, які містять щонайменше одну ціаногрупу, тіоціанатну групу, амінотіокарбоніл, N-C₁-C₄-алкіламінотіокарбоніл або N,N-ди-C₁-C₄-алкіламінотіокарбоніл як замісник в центральному ароматичному кільці, володіють інсектицидною здатністю.

Тому дійсний винахід відноситься до сполуки формули (I):



(I)

у якій

15 A¹, A², A³ і A⁴ незалежно один від одного означають C-R⁴, C-R⁵ або азот за умови, що щонайменше один з A¹, A², A³ і A⁴ означає C-R⁴ і не більше двох з A¹, A², A³ і A⁴ означають азот;

R¹ означає C₁-C₆-алкіл, C₁-C₆-галогеноалкіл, C₂-C₆-алкеніл, C₂-C₆-галогеноалкеніл, C₂-C₆-алкініл, C₂-C₆-галогеноалкініл, C₃-C₈-циклоалкіл, C₃-C₈-галогеноциклоалкіл, або

-E¹-Z¹-R⁶, де

20 E¹ означає C₁-C₄-алкілен, C₂-C₄-алкенілен, C₃-C₄-алкінілен, C₁-C₄-галогеноалкілен, C₂-C₄-галогеноалкенілен або C₃-C₄-галогеноалкінілен

Z¹ означає -O-, -S-, -SO- або -SO₂-, і

R⁶ означає водень, C₁-C₆-алкіл, C₂-C₆-алкеніл, C₂-C₆-алкініл, C₂-C₆-галогеноалкіл, C₂-C₆-галогеноалкеніл, C₂-C₆-галогеноалкініл, або

-E²-R⁷, де

25 E² означає C₁-C₄-алкілен, C₂-C₄-алкенілен, C₃-C₄-алкінілен, C₁-C₄-галогеноалкілен, C₂-C₄-галогеноалкенілен або C₃-C₄-галогеноалкінілен, і

R⁷ означає C₃-C₈-циклоалкіл, C₃-C₈-галогеноциклоалкіл, ціаногрупу, нітрогрупу, гідроксигрупу або феніл або феніл, що містить від 1 до 5 замісників R⁸, які можуть бути однаковими або різними, або піридил або піридил, що містить від 1 до 4 замісників R⁹, які можуть бути однаковими або різними, або тіофеніл, або тетрагідрофураніл;

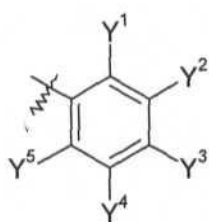
30 R² і R³ незалежно один від одного означають водень, C₁-C₄-алкіл, C₂-C₄-алкеніл, C₂-C₄-алкініл, C₁-C₄-алкілкарбоніл, C₁-C₄-галогеноалкілкарбоніл, гідроксигрупу, C₁-C₄-алкілкарбонілоксигрупу, арилкарбонілоксигрупу або арилкарбонілоксигрупу, де арильне кільце містить від 1 до 5 замісників, незалежно вибраних з групи, що включає галоген, C₁-C₄-алкіл, C₁-C₄-галогеноалкіл, C₁-C₄-алкоксигрупу або C₁-C₄-галогеноалкоксигрупу;

35 G¹, G² і G³ незалежно один від одного означають кисень або сірку; кожен R⁴ незалежно означає ціаногрупу, тіоціанатну групу, амінотіокарбоніл, N-C₁-C₄-алкіламінотіокарбоніл або N,N-ди-C₁-C₄-алкіламінотіокарбоніл;

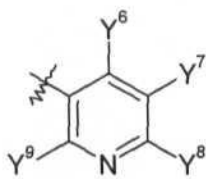
40 кожен R⁵ незалежно означає водень, галоген, C₁-C₄-алкіл, C₁-C₄-галогеноалкіл або C₁-C₄-алкоксигрупу;

кожен R⁸ незалежно означає галоген, C₁-C₆-алкіл, C₁-C₆-галогеноалкіл, C₁-C₆-алкоксигрупу, C₁-C₆-галогеноалкоксигрупу, C₁-C₆-алкілтіогрупу, C₁-C₆-галогеноалкілтіогрупу, C₁-C₆-алкілсульфініл, C₁-C₆-галогеноалкілсульфініл, C₁-C₆-алкілсульфоніл, C₁-C₆-галогеноалкілсульфоніл, ціаногрупу, нітрогрупу, гідроксигрупу, C₁-C₄-алкілкарбоніл, C₁-C₄-галогеноалкілкарбоніл, C₁-C₄-алкілкарбонілоксигрупу, C₁-C₄-алкоксикарбоніл або

45 пентафторосульфаніл; кожен R⁹ незалежно означає галоген, C₁-C₆-алкіл, C₁-C₆-галогеноалкіл, C₁-C₆-алкоксигрупу, C₁-C₆-галогеноалкоксигрупу, C₁-C₆-алкілтіогрупу, C₁-C₆-галогеноалкілтіогрупу, C₁-C₆-алкілсульфініл, C₁-C₆-галогеноалкілсульфініл, C₁-C₆-алкілсульфоніл, C₁-C₆-галогеноалкілсульфоніл, ціаногрупу, нітрогрупу, гідроксигрупу, C₁-C₄-алкілкарбоніл, C₁-C₄-галогеноалкілкарбоніл, C₁-C₄-алкілкарбонілоксигрупу, C₁-C₄-алкоксикарбоніл або пентафторосульфаніл; і Q означає фрагмент формули (II) або (III)



(II)



(III)

у яких

Y^1 , Y^2 , Y^4 і Y^5 незалежно один від одного означають водень, галоген, C_1 - C_6 -алкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкіл, C_1 - C_4 -алкокси- C_1 - C_4 -алкіл, C_1 - C_6 -алкоксигрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкоксигрупу, C_1 - C_6 -алкілтіогрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкілтіогрупу, C_1 - C_6 -алкілсульфініл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфініл, C_1 - C_6 -алкілсульфоніл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфоніл, пентафторосульфаніл, ціаногрупу або нітрогрупу за умови, що не більше, ніж один з Y^1 і Y^5 означає водень, і

Y^3 означає C_1 - C_6 -галогеноалкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкоксигрупу, C_1 - C_6 -гідроксигалогеноалкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкілтіогрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфініл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфоніл або пентафторосульфаніл, або

Y^6 , Y^7 і Y^9 незалежно один від одного означають водень, C_1 - C_6 -алкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкіл, C_1 - C_4 -алкокси- C_1 - C_4 -алкіл, C_1 - C_6 -алкоксигрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкоксигрупу, C_1 - C_6 -алкілтіогрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкілтіогрупу, C_1 - C_6 -алкілсульфініл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфініл, C_1 - C_6 -алкілсульфоніл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфоніл, пентафторосульфаніл, ціаногрупу або нітрогрупу за умови, що не більше, ніж один з Y^6 і Y^9 означає водень, і

Y^8 означає C_1 - C_6 -галогеноалкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкоксигрупу, C_1 - C_6 -гідроксигалогеноалкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкілтіогрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфініл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфоніл або пентафторосульфаніл;

або її солі або N-оксид.

Сполуки формули (I) можуть існувати у вигляді різних геометричних або оптичних ізомерів або в різних таутомерних формах. У об'єм дійсного винаходу входять всі такі ізомери і таутомери і їх суміші у всіх співвідношеннях, а також ізотопозаміщені форми, такі як дейтеровані сполуки.

Кожен алкільний фрагмент, окремо або у вигляді частини більшої групи (такої як алкоксигрупа, алкоксикарбоніл, алкілкарбоніл або алкілен), володіє лінійним або розгалуженим ланцюгом і означає, наприклад, метил, етил, н-пропіл, н-бутил, ізопропіл, н-бутил, втор-бутил, ізобутил або трет-бутил. Алкільні групи переважно означають C_1 - C_6 -алкільні групи, переважніше - C_1 - C_4 - і найпреважніше - C_1 - C_3 -алкільні групи. Прикладами алкіленових груп є метилен, етилен, н- та ізопропілен і н-, втор-, ізо- і трет-бутилен.

Алкенільні і алкінільні фрагменти (окремо або у вигляді частини більшої групи, такої як алкенілоксигрупа, алкінілоксигрупа, алкенілен або алкінілен) можуть знаходитися у вигляді лінійних або розгалужених ланцюгів і алкенільні фрагменти, якщо це є підходящим, можуть знаходитися в (E)- або (Z)-конфігурації. Прикладами є вініл, алліл і пропаргіл. Алкенільні і алкінільні групи переважно означають C_2 - C_6 -алкенільні і алкінільні групи, переважніше - C_2 - C_4 - і найпреважніше - C_2 - C_3 -алкенільні і алкінільні групи.

Галоген означає фтор, хлор, бром або йод.

Галогеноалкільні групи (окремо або у вигляді частини більшої групи, такої як галогеноалкоксигрупа або галогеноалкілтіогрупа) є алкільними групами, які заміщені одним або більшою кількістю однакових або різних атомів галогенів і означають, наприклад - CF_3 , - CF_2Cl , - CH_2CF_3 або - CH_2CHF_2 . Перфтороалкільні групи (окремо або у вигляді частини більшої групи, такої як перфтороалкілтіогрупа) є особливим типом галогеноалкільної групи; вони є алкільними групами, які повністю заміщені атомами фтору, і означають, наприклад - CF_3 , - CF_2CF_3 або - $CF(CF_3)_2$.

Гідроксигалогеноалкільні групи (окремо або у вигляді частини більшої групи, такої як гідроксигалогеноалкоксигрупа або гідроксигалогеноалкілтіогрупа) є галогеноалкільні групами, які заміщені однією або більшою кількістю гідроксигруп, наприклад, 1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-гідрокси-проп-2-іл.

Галогеноалкенільні і галогеноалкінільні групи (окремо або у вигляді частини більшої групи, такої як галогеноалкенілоксигрупа або галогеноалкінілоксигрупа) є алкенільні і алкінільні групи відповідно, які заміщені одним або більшою кількістю однакових або різних атомів галогенів і означають, наприклад - $CH=CF_2$, - $CCl=CClF$ або - $CClOCH$.

Циклоалкільні групи можуть знаходитися в моно- або біциклічній формі і необов'язково можуть бути заміщені однією або більшою кількістю метильних груп. Циклоалкільні групи переважно містять від 3 до 8 атомів вуглецю, переважніше - від 3 до 6 атомів вуглецю. Прикладами моноциклічних циклоалкільних груп є циклопропіл, 1-метилциклопропіл, 2-метилциклопропіл, циклобутил, циклопентил і циклогексил.

Галогеноциклоалкільні групи є циклоалкільними групами, які заміщені одним або більшою кількістю однакових або різних атомів галогенів і необов'язково можуть бути заміщені однією або більшою кількістю метильних груп. Прикладами моноциклічних галогеноциклоалкільних груп є 2,2-дихлороциклопропіл, 2,2-дихлоро-1-метилциклопропіл і 2-хлоро-4-фтороциклогексил.

У контексті дійсного опису термін "арил" означає кільцеву систему, яка може бути моно-, бі- або трициклічною. Приклади таких кілець включають феніл, нафталініл, антраценіл, інденіл і фенантреніл. Переважною арильною групою є феніл.

Переважні значення $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3, G^1, G^2, G^3, R^4, R^5, Q, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Y^7, Y^8$ і Y^9 в будь-якій комбінації є такими, як приведені нижче.

Переважно, якщо A^1 означає $C-R^4$ або $C-R^5$.

Переважно, якщо A^2 означає $C-R^4$ або $C-R^5$.

Переважно, якщо A^3 означає $C-R^4$ або $C-R^5$.

Переважно, якщо A^4 означає $C-R^4$ або $C-R^5$.

Переважно, якщо один, два або три з A^1, A^2, A^3 і A^4 означають $C-R^4$, переважніше, якщо один або два з A^1, A^2, A^3 і A^4 означають $C-R^4$, найпереважніше, якщо один з A^1, A^2, A^3 і A^4 означає $C-R^4$.

Переважно, якщо R^1 означає C_1-C_6 -алкіл, C_1-C_6 -галогеноалкіл, C_2-C_6 -алкеніл, C_2-C_6 -галогеноалкеніл, C_2-C_6 -алкініл, C_2-C_6 -галогеноалкініл, C_3-C_8 -циклоалкіл, C_3-C_8 -галогеноциклоалкіл або ціано- C_1-C_4 -алкілен, переважніше - C_1-C_6 -алкіл, C_1-C_6 -галогеноалкіл, C_2-C_6 -алкеніл або ціано- C_1-C_4 -алкілен, найпереважніше - метил, етил, 2-фтороетил, 2-хлороетил, 2-бromoетил, 2-йодоетил, 2-ціаноетил, 2,2-дифтороетил, 2,2-дихлороетил, 2,2,2-трифтороетил, 2,2,2-трихлороетил, 2,2,2-трибromoетил, пропіл, 3-фторопропіл, 3-хлоропропіл, 3-бромпропіл, 1,2-дифторопроп-2-іл, 1,3-дифторопроп-2-іл, 1,3-дихлоропроп-2-іл, 1-хлоро-3-фторопроп-2-іл, 3,3,3-трифторопропіл, бутил, 4,4,4-трифторобутил або вініл.

Переважно, якщо R^2 означає водень, метил, етил, алліл, пропаргіл, ацетил, 3,3,3-трихлоропропіоніл, гідроксигрупу, ацетилоксигрупу або бензоїлоксигрупу.

Переважніше, якщо R^2 означає водень, метил, етил, алліл, пропаргіл, ацетил або гідроксигрупу.

Ще переважніше, якщо R^2 означає водень, метил або етил.

Ще переважніше, якщо R^2 означає водень або метил.

Найпереважніше, якщо R^2 означає водень.

Переважно, якщо R^3 означає водень, метил, етил, алліл, пропаргіл, ацетил, гідроксигрупу, ацетилоксигрупу або бензоїлоксигрупу.

Переважніше, якщо R^3 означає водень, метил, етил, алліл, пропаргіл, ацетил або гідроксигрупу.

Ще переважніше, якщо R^3 означає водень, метил або етил.

Ще переважніше, якщо R^3 означає водень або метил.

Найпереважніше, якщо R^3 означає водень.

Переважно, якщо G^1 означає кисень.

Переважно, якщо G^2 означає кисень.

Переважно, якщо G^3 означає кисень.

Переважно, якщо кожен R^4 незалежно означає ціаногрупу, тіоціанатну групу або амінотіокарбоніл, переважніше - ціаногрупу або тіоціанатну групу, найпереважніше - ціаногрупу.

Переважно, якщо кожен R^5 незалежно означає водень, фтор, хлор, бром, метил, трифторометил або метоксигрупу.

Переважніше, якщо кожен R^5 незалежно означає водень, фтор, хлор, бром, метил або трифторометил.

Ще переважніше, якщо кожен R^5 незалежно означає водень, фтор, метил або трифторометил.

Ще переважніше, якщо кожен R^5 незалежно означає водень або фтор.

Найпереважніше, якщо кожен R^5 означає водень.

Переважно, якщо Q означає фрагмент формули (II).

Переважно, якщо Y^1 означає ціаногрупу, галоген, метил, етил, трифторометил або метоксиметил.

- Переважніше, якщо Y^1 означає ціаногрупу, бром, хлор, метил, етил, трифторометил або метоксиметил.
- Ще переважніше, якщо Y^1 означає бром, хлор, метил, етил або метоксиметил.
- Ще переважніше, якщо Y^1 означає бром, метил або етил.
- 5 Ще переважніше, якщо Y^1 означає метил або етил.
- Найпреважніше, якщо Y^1 означає метил.
- Переважно, якщо Y^2 означає водень, хлор, фтор або метил.
- Найпреважніше, якщо Y^2 означає водень.
- Переважно, якщо Y^3 означає гептафторопропіл, гептафторопроп-2-іл, гептафторопропілтіогрупу, гептафторопропілсульфініл, гептафторопропілсульфоніл, гептафторопроп-2-ілтіогрупу, гептафторопроп-2-ілсульфініл, гептафторопроп-2-ілсульфоніл або нафторобут-2-іл.
- 10 У одному варіанті здійснення Y^3 означає C_2-C_6 -перфтороалкіл, переважніше, . якщо Y^3 означає гептафторопроп-2-іл або нафторобут-2-іл.
- 15 У одному варіанті здійснення Y^3 означає гептафторопроп-2-іл.
- У одному варіанті здійснення Y^3 означає нафторобут-2-іл.
- Переважно, якщо Y^4 означає водень, хлор, фтор або метил.
- Найпреважніше, якщо Y^4 означає водень.
- Переважно, якщо Y^5 означає ціаногрупу, галоген, метил, етил або трифторометил.
- 20 Переважніше, якщо Y^5 означає ціаногрупу, бром, хлор, метил, етил або трифторометил.
- Ще переважніше, якщо Y^5 означає бром, хлор, метил або етил.
- Ще переважніше, якщо Y^5 означає бром, метил або етил.
- Ще переважніше, якщо Y^5 означає метил або етил.
- Найпреважніше, якщо Y^5 означає метил.
- 25 Переважно, якщо Y^6 означає ціаногрупу, галоген, метил, етил, трифторометил або метоксиметил.
- Переважніше, якщо Y^6 означає ціаногрупу, бром, хлор, метил, етил, трифторометил або метоксиметил.
- Ще переважніше, якщо Y^6 означає бром, хлор, метил, етил або метоксиметил.
- 30 Ще переважніше, якщо Y^6 означає бром, метил або етил.
- Ще переважніше, якщо Y^6 означає метил або етил.
- Найпреважніше, якщо Y^6 означає метил.
- Переважно, якщо Y^7 означає водень, хлор, фтор або метил.
- Найпреважніше, якщо Y^7 означає водень.
- 35 Переважно, якщо Y^8 означає гептафторопропіл, гептафторопроп-2-іл, гептафторопропілтіогрупу, гептафторопропілсульфініл, гептафторопропілсульфоніл, гептафторопроп-2-ілтіогрупу, гептафторопроп-2-ілсульфініл, гептафторопроп-2-ілсульфоніл або нафторобут-2-іл.
- У одному варіанті здійснення Y^8 означає C_2-C_6 -перфтороалкіл, переважніше, якщо Y^8 означає гептафторопроп-2-іл або нафторобут-2-іл.
- 40 У одному варіанті здійснення Y^8 означає гептафторопроп-2-іл.
- У одному варіанті здійснення Y^8 означає нафторобут-2-іл.
- Переважно, якщо Y^9 означає ціаногрупу, галоген, метил, етил, трифторометил або метоксиметил.
- 45 Переважніше, якщо Y^9 означає ціаногрупу, бром, хлор, метил, етил, трифторометил або метоксиметил.
- Ще переважніше, якщо Y^9 означає бром, хлор, метил, етил або метоксиметил.
- Ще переважніше, якщо Y^9 означає бром, метил або етил.
- Ще переважніше, якщо Y^9 означає метил або етил.
- 50 Найпреважніше, якщо Y^9 означає метил.
- Переважним варіантом здійснення є сполуки формули (Ia), в якій A^1 означає C-CN і A^2, A^3, A^4 означають СН.
- Переважним варіантом здійснення є сполуки формули (Ib), в якій A^2 означає C-CN і A^1, A^3 і A^4 означають СН.
- 55 Переважним варіантом здійснення є сполуки формули (Ic), в якій A^3 означає C-CN і A^1, A^2 і A^4 означають СН.
- Переважним варіантом здійснення є сполуки формули (Id), в якій A^4 означає C-CN і A^1, A^2 і A^3 означають СН.
- У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2,6-диметил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2-етил-6-метил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2,6-діетил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2-метоксиметил-6-метил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2-бромо-6-метил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2-бромо-6-етил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2,6-дихлоро-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2,6-дибромо-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2,6-диметил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2-етил-6-метил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2,6-діетил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2-метоксиметил-6-метил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2-бромо-6-метил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2-бромо-6-етил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2,6-дихлоро-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл.

У переважному варіанті здійснення Q^2 означає 2,6-дибромо-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл.

У одному варіанті здійснення дійсного винаходу R^2 і R^3 незалежно один від одного означають водень, C_1 - C_4 -алкіл, або C_1 - C_4 -алкілкарбоніл. Переваги для R^2 і R^3 є такими ж, як вказані для сполук формули (I), за тим виключенням, що R^2 і R^3 не можуть означати алліл, пропаргіл, гідроксигрупу, ацетилосигрупу або бензоїлосигрупу.

У одному варіанті здійснення дійсного винаходу кожен R^5 незалежно означає водень, галоген, C_1 - C_4 -алкіл або трифторометил. Переваги для R^5 є такими ж, як вказані для сполук формули (I), за тим виключенням, що R^5 не може означати метоксигрупу.

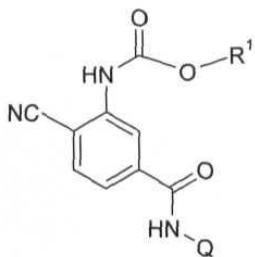
У одному варіанті здійснення дійсного винаходу Y^1 , Y^2 , Y^4 і Y^5 незалежно один від одного означають водень, галоген, C_1 - C_6 -алкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкіл, C_1 - C_6 -алкоксигрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкоксигрупу, C_1 - C_6 -алкілтіогрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкілтіогрупу, C_1 - C_6 -алкілсульфініл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфініл, C_1 - C_6 -алкілсульфоніл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфоніл, пентафторосульфініл, ціаногрупу або нітрогрупу за умови, що не більше, ніж один з Y^1 і Y^5 означає водень. Переваги для Y^1 , Y^2 , Y^4 і Y^5 є такими ж, як вказані для сполук формули (I), за тим виключенням, що Y^1 не може означати метоксиметил.

У одному варіанті здійснення дійсного винаходу Y^6 , Y^7 і Y^9 незалежно один від одного означають водень, C_1 - C_6 -алкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкіл, C_1 - C_6 -алкоксигрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкоксигрупу, C_1 - C_6 -алкілтіогрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкілтіогрупу, C_1 - C_6 -алкілсульфініл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфініл, C_1 - C_6 -алкілсульфоніл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфоніл, пентафторосульфініл, ціаногрупу або нітрогрупу за умови, що не більше, ніж один з Y^6 і Y^9 означає водень. Переваги для Y^6 , Y^7 і Y^9 є такими ж, як вказані для сполук формули (I), за тим виключенням, що Y^6 не може означати метоксиметил.

Сполуки, приведені нижче в таблицях 1-35, ілюструють сполуки, пропоновані в дійсному винаході.

Таблиця 1:

У таблиці 1 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2,6-диметил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R^1 володіє значеннями, приведеними в представленій нижче таблиці.



(Ia)

Номери сполук	R ¹
1.01	метил
1.02	етил
1.03	2-фтороетил
1.04	2-хлороетил
1.05	2-бромоетил
1.06	2-йодоетил
1.07	2-ціаноетил
1.08	2,2-дифтороетил
1.09	2,2-дихлороетил
1.10	2,2,2-трифтороетил
1.11	2,2,2-трихлороетил
1.12	2,2,2-трибромоетил
1.13	н-пропіл
1.14	3-фторопропіл
1.15	3-хлоропропіл
1.16	3-бромопропіл
1.17	1,2-дифторопроп-2-іл
1.18	1,3-дифторопроп-2-іл
1.19	1,3-Дихлоропроп-2-іл
1.20	1-хлоро-3-фторопроп-2-іл
1.21	3,3,3-трифторопропіл
1.22	н-бутил
1.23	4,4,4-трифторобутил
1.24	вініл

Таблиця 2:

У таблиці 2 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2-етил-6-метил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

5 Таблиця 3:

У таблиці 3 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2,6-діетил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 4:

10 У таблиці 4 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2-метоксиметил-6-метил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 5:

У таблиці 5 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2-бромо-6-метил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 6:

15 У таблиці 6 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2-бромо-6-етил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 7:

У таблиці 7 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2,6-дихлоро-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

20 Таблиця 8:

У таблиці 8 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2,6-дибромо-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 9:

25 У таблиці 9 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2,6-диметил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 10:

У таблиці 10 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2-етил-6-метил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 11:

30 У таблиці 11 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2,6-діетил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 12:

У таблиці 12 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2-метоксиметил-6-метил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 13:

У таблиці 13 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2-бромо-6-метил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 14:

5 У таблиці 14 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2-бромо-6-етил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 15:

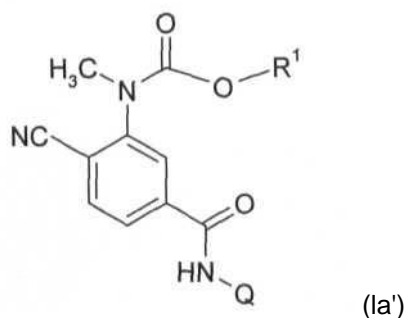
У таблиці 15 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2,6-дихлоро-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

10 Таблиця 16:

У таблиці 16 приведено 24 сполуки формули (Ia), в якій Q означає 2,6-дибромо-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 17:

15 У таблиці 17 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2,6-диметил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.



Таблиця 18:

У таблиці 18 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2-етил-6-метил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

20 Таблиця 19:

У таблиці 19 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2,6-діетил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 20:

25 У таблиці 20 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2-метоксиметил-6-метил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 21:

У таблиці 21 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2-бромо-6-метил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 22:

30 У таблиці 22 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2-бромо-6-етил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 23:

У таблиці 23 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2,6-дихлоро-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

35 Таблиця 24:

У таблиці 24 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2,6-дибромо-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 25:

40 У таблиці 25 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2,6-диметил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 26:

У таблиці 26 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2-етил-6-метил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 27:

45 У таблиці 27 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2,6-діетил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 28:

У таблиці 28 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2-метоксиметил-6-метил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

50 Таблиця 29:

У таблиці 29 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2-бромо-6-метил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 30:

У таблиці 30 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2-бромо-6-етил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 31:

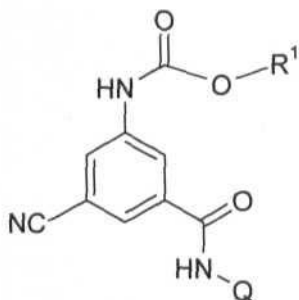
У таблиці 31 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2,6-дихлоро-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 32:

У таблиці 32 приведено 24 сполуки формули (Ia'), в якій Q означає 2,6-дибромо-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

Таблиця 33:

У таблиці 33 приведено 24 сполуки формули (Ib), в якій Q означає 2,6-диметил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

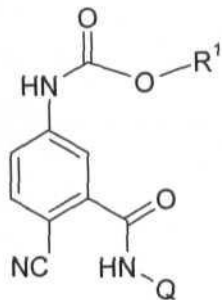


15

(Ib)

Таблиця 34:

У таблиці 34 приведено 24 сполуки формули (Ic), в якій Q означає 2,6-диметил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

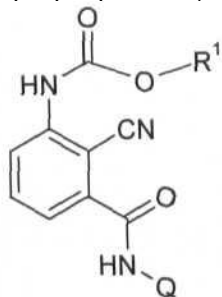


(Ic)

20

Таблиця 35:

У таблиці 35 приведено 24 сполуки формули (Id), в якій Q означає 2,6-диметил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл і R¹ володіє значеннями, приведеними в таблиці 1.

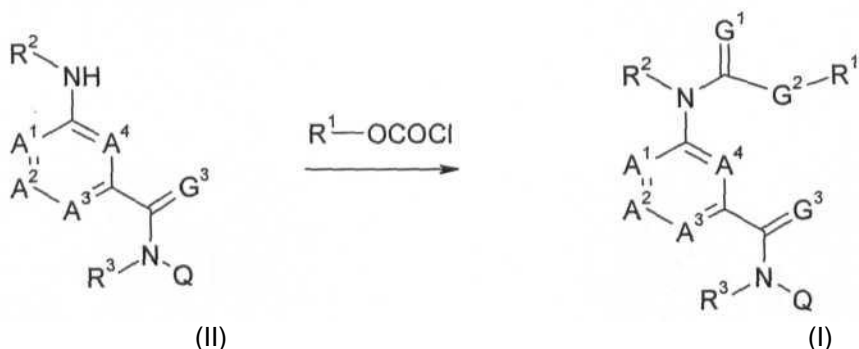


(Id)

Сполуки, пропонувані в дійсному винаході, можна отримати за різними методиками.

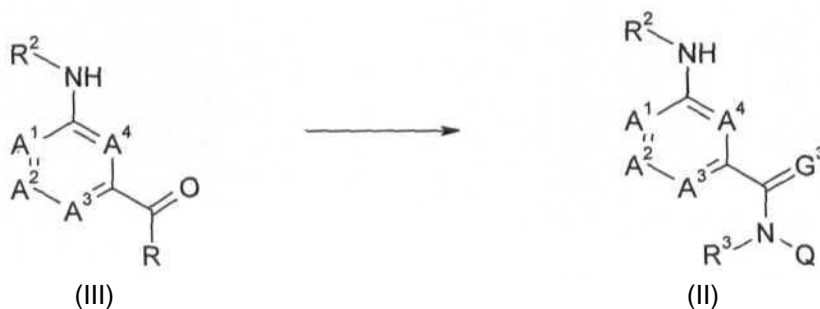
25

1) Сполуки формули (I), в якій G¹, G² і G³ означають кисень, можна отримати шляхом обробки сполуки формули (II), в якій G³ означає кисень, хлороформіатом формули R¹-OCOCI.



Такі реакції зазвичай проводять в лужному середовищі (наприклад, у присутності піридину, триетиламіну, 4-(диметиламіно)-піридину або діізопропілетиламіну), необов'язково у присутності нуклеофільного каталізатору, такого як гідроксибензотриазол. Альтернативно, реакцію можна провести в двофазній системі, що містить органічний розчинник, переважно - етилацетату, і водного розчинника, переважно - розчину гідрокарбонату натрію. Багато хлороформіатів є у продажу. Альтернативно, дієфір дикарбонової кислоти, $(R^1-OCO)_2O$, або 1-[(метоксикарбоніл)-окси]-сукцинімід, R^1-OCO -сукцинімід, можна використовувати замість хлороформіату $R^1-OCOCi$.

2) Сполуки формули (II), в якій G^3 означає кисень, можна отримати шляхом обробки сполук формули (III), в якій R означає OH, C_1-C_6 -алкоксигрупу або Cl, F або Br з аміном формули NHR^3Q .



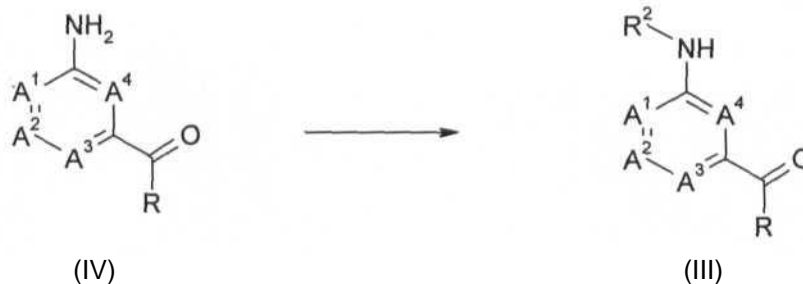
Якщо R означає OH, такі реакції зазвичай проводять у присутності реагенту сполучення, такого як ДКК N,N'-дициклогексилкарбодіімід), ЕДК (1-етил-3-[3-диметиламіно-пропіл]-карбодіімідгідрохлорид) або BOP-C1 (хлороангідрид біс(2-оксо-3-оксазолідиніл) фосфонові кислоти), у присутності основи, такої як піридин, триетиламін, 4-(диметиламіно)-піридин або діізопропілетиламін, і необов'язково у присутності нуклеофільного каталізатору, такого як гідроксибензотриазол. Якщо R означає Cl, такі реакції зазвичай проводять в лужному середовищі (наприклад, у присутності піридину, триетиламіну, 4-(диметиламіно)-піридину або діізопропілетиламіну), також необов'язково у присутності нуклеофільного каталізатору. Альтернативно, реакцію можна провести в двофазній системі, що містить органічний розчинник, переважно - етилацетату, і водного розчинника, переважно - розчину гідрокарбонату натрію. Крім того, реакцію можна провести лише з субстратом і реагентом в підходящому розчиннику, такому як тетрагідрофуран. Якщо R означає C_1-C_6 -алкоксигрупу, то інколи можна перетворити складний ефір безпосередньо на амід шляхом спільного нагрівання ефіру і аміну в термічній реакції.

3) Галогеніди кислот формули (III), в якій G^1 означає кисень і R означає Cl, F або Br, можна отримати з карбонових кислот формули (III), в якій G^1 означає кисень і R означає OH, за стандартних умов, таких як обробка тіонілхлоридом або оксалілхлоридом.

4) Карбонові кислоти формули (III), в якій G^1 означає кисень і R означає OH, можна отримати із складних ефірів формули (III), в якій G^1 означає кисень і R означає C_1-C_6 -алкоксигрупу. Фахівцям в даній галузі техніки відомо, що існує багато методик гідролізу таких ефірів, залежних від характеру алкоксигрупи. Однією методикою проведення такого перетворення, що широко використовується, є обробка ефіру гідроксидом лужного металу, таким як гідроксид натрію, в розчиннику, такому як етанол і/або вода.

5) Сполуки формули (III), в якій R означає C_1-C_6 -алкоксигрупу, можна отримати із сполук формули (IV) послідовною обробкою спиртом формули R^2-OH в кислому середовищі і

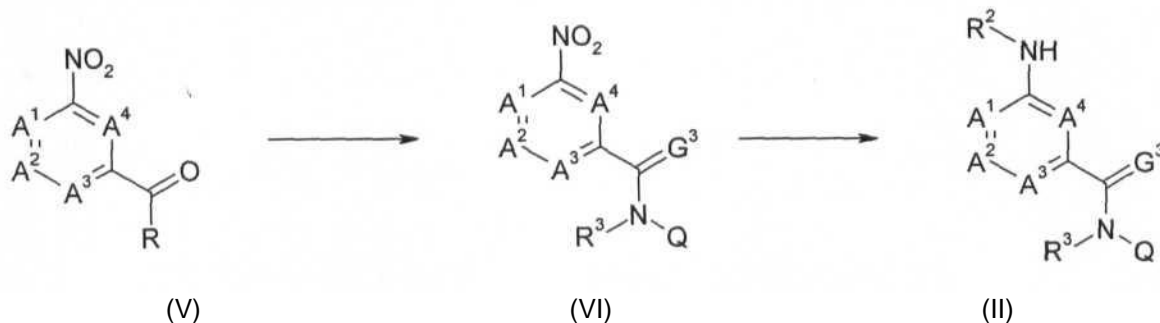
подальшим утворенням зв'язку N-R². Фахівцеві в даній галузі техніки відомо, що існує багато опублікованих методик утворення цього зв'язку, залежних від характеру замісника R².



Альтернативно, можна використовувати реакції на основі продуктів окислення спирту, таких як відповідний альдегід і кетон, або на основі більшою мірою активованих аналогів спиртів, таких як відповідний галогенід або сульфонат. Наприклад, відновне амінування можна провести шляхом обробки аміну альдегідом або кетоном і відновним реагентом, таким як ціаноборогідрид натрію або борогідрид натрію. Альтернативно, алкілування можна провести шляхом обробки аміну алкілюючим реагентом, таким як алкілгалогенід, необов'язково у присутності основи. Альтернативно, арилювання можна провести шляхом обробки аміну арилгалогенідом або - сульфонатом у присутності підходящої системи каталізатор/ліганд, часто - комплексу паладію(O). Сполуки формули (IV) і спирти формули R²-OH є відомими сполуками або їх можна отримати за методиками, відомими фахівцеві в даній галузі техніки.

6) Сполуки формули (I), в якій G¹ і G³ означають сірку і G² означає кисень, можна отримати із сполуки формули (I), в якій G¹, G² і G³ означають кисень, шляхом обробки реагентом, що переносить тіогрупу, таким як реагент Лавессона або пентасульфід фосфору.

7) Альтернативний синтез сполук формули (II), в якій G³ означає кисень і R² означає водень, можна провести шляхом відновлення нітросполук формули (VI), в якій G³ означає кисень.

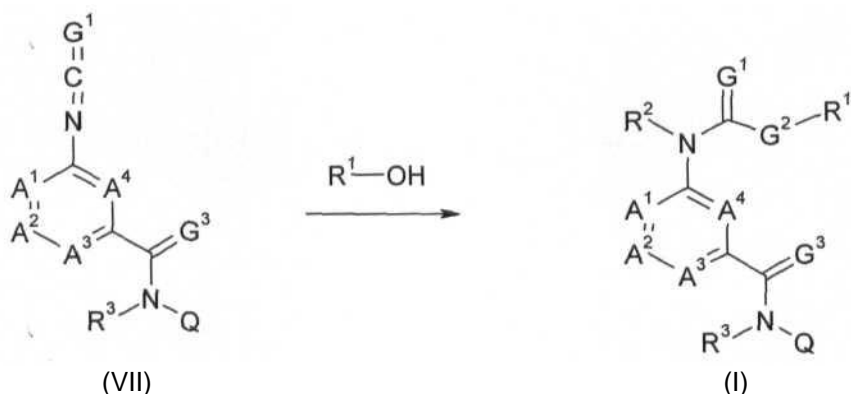


У літературі описано багато методик проведення такого перетворення, таких як обробка хлоридом олова в кислому середовищі або гідрування при каталізі благородним металом, таким як паладій на вугіллі.

8) Сполуки формули (VI), в якій G³ означає кисень, можна отримати із сполук формули (V), в якій R означає OH, C₁-C₆-алкоксигрупу або Cl, F або Br, шляхом обробки аміном формули NHR³Q за стандартних умов, описаних в розділі 2). Сполуки формули (V) є відомими або їх можна отримати за методиками, відомими фахівцеві в даній галузі техніки.

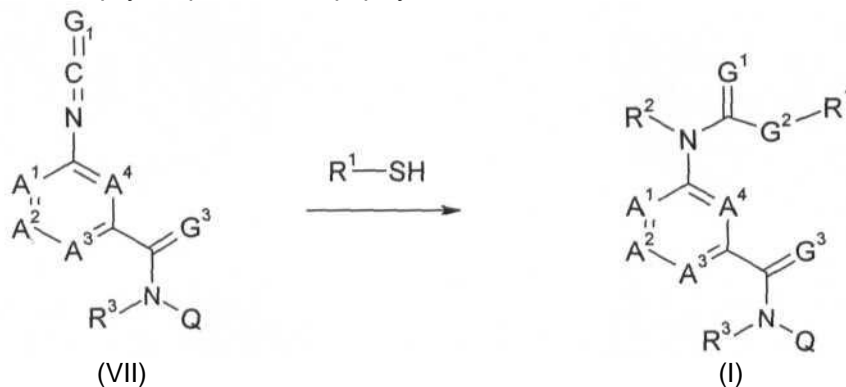
9) Сполуки формули (I), в якій G³ означає сірку і G¹ і G² означають кисень, можна отримати шляхом обробки сполук формули (II), в якій G³ означає кисень, шляхом обробки реагентом, що переносить тіогрупу, таким як реагент Лавессона або пентасульфід фосфору, і потім перетворити на сполуки формули (I), в якій G³ означає сірку і G¹ і G² означають кисень, як це описано в розділі 1).

10) Сполуки формули (I), в якій G¹ означає кисень або сірку, G² і G³ означають кисень і R² означає водень, можна отримати шляхом обробки сполуки формули (VII), в якій G¹ означає кисень або сірку, спиртом формули R'-OH.



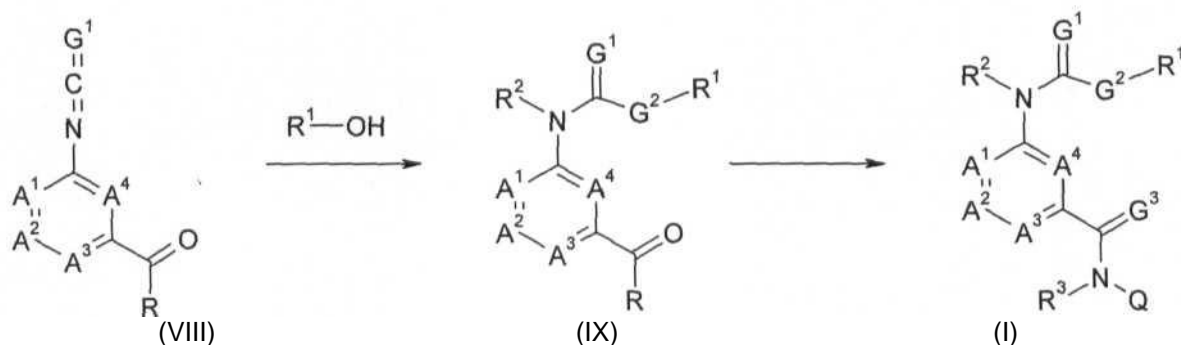
Такі реакції зазвичай проводять або в самому спирті як розчинник, або в інертному розчиннику, такому як дихлорометан, тетрагідрофуран або толуол, необов'язково у присутності основного каталізатору (наприклад, у присутності піридину, триетиламіну, 4-(диметиламіно)-піридину або діізопропілетиламіну).

11) Сполуки формули (I), в якій G^1 означає кисень або сірку, G^2 означає сірку, G^3 означає кисень і R^2 означає водень, можна отримати шляхом обробки сполуки формули (VII), в якій G^1 означає кисень або сірку, меркаптаном формули R^1-SH .



10 Такі реакції зазвичай проводять в інертному розчиннику, такому як дихлорометан, тетрагідрофуран або толуол, необов'язково у присутності основного каталізатору (наприклад, у присутності піридину, триетиламіну, 4-(диметиламіно)-піридину або діізопропілетиламіну).

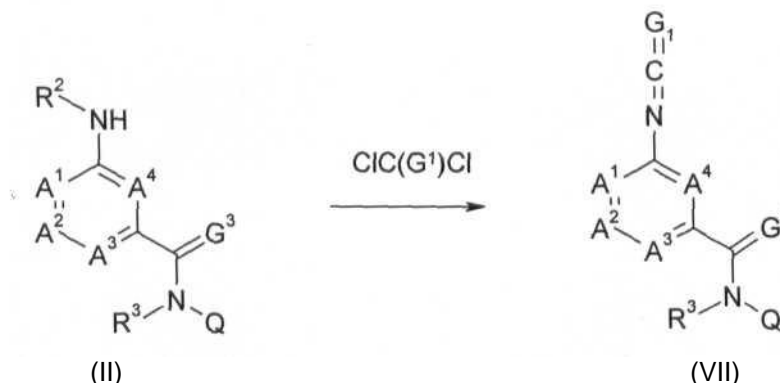
12) Сполуки формули (I), в якій G^1 означає кисень або сірку, G^2 і G^3 означають кисень і R^2 означає водень, можна отримати шляхом обробки сполуки формули (IX), в якій G^1 означає кисень або сірку, G^2 означає кисень, R^2 означає водень і R означає OH , C_1-C_6 -алкоксигрупу або Cl , F або Br , аміном формули NHR^3Q за стандартних умов, описаних в розділі 2).



20 Сполуки формули (IX), в якій G^1 означає кисень або сірку, G^2 означає кисень і R^2 означає водень, можна отримати із сполук формули (VIII) за реакцією із спиртами формули R^1OH , як це описано в розділі 10).

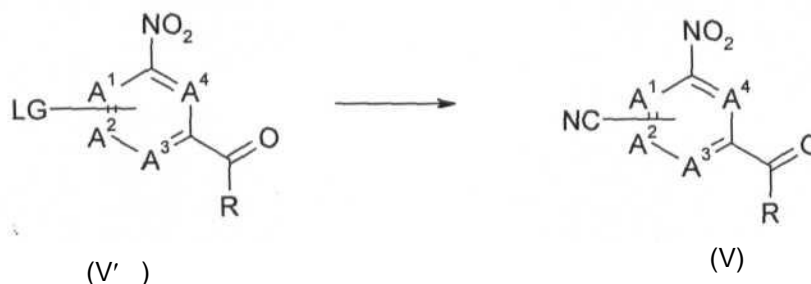
13) Сполуки формули (VII), в якій G^1 означає кисень або сірку, можна отримати шляхом обробки сполуки формули (II), в якій R^2 означає водень, фосгеном або оксалілхлоридом для

сполук формули (VII), в якій G^1 означає кисень, або тіофосгеном для сполук формули (VII), в якій G^1 означає сірку.



5 Такі реакції зазвичай проводять або в інертному розчиннику, такому як дихлорометан або толуол, або в двофазній системі, що складається з води і інертного розчинника, необов'язково у присутності основного каталізатору (наприклад, у присутності піридину, триетиламіну, 4-(диметиламіно)-піридину або діізопропілетиламіну або карбонату, такого як карбонат кальцію або гідрокарбонат натрію). Аналогічним чином, сполуки формули (VIII), в якій G^1 означає кисень
10 або сірку, можна отримати із сполук формули (IV).

14) Сполуки формули (V) в якій R^4 означає ціаногрупу, можна отримати із сполуки формули (V'), в якій LG означає галоген, такий як фтор або хлор, за реакцією з ціанідом, таким як ціанід калію, необов'язково у присутності основи, такої як карбонат калію.



15 Заміщення галогену ціанідом також можна провести для проміжних продуктів формули (VI). У обох випадках наявність нітрогрупи полегшує заміщення групи, що відщеплюється, ціанідним іоном. Аналогічним чином, сполуки формули (V) або (VI), в якій R^4 означає тіоціанатну групу, можна отримати із сполуки формули (V') або (VI'), в якій LG означає галоген, такий як йод, фтор
20 або хлор, за реакцією з тіоціанатом, таким як тіоціанат калію або тіоціанат міді, як це описано, наприклад, в публікації Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (2), 81-2; 1989 або Synthetic Communications, 10(8), 633-6; 1980.

15) Сполуки формули (V), в якій R^4 означає ціаногрупу, можна отримати, наприклад, із сполуки формули (V), в якій LG означає аміногрупу, за реакцією з ціанідом, таким як ціанід міді, за реакцією діазотування. Заміщення аміну ціанідом також можна провести для проміжних продуктів формули (VI).

16) Сполуки формули (I), в якій R^4 означає ціаногрупу, можна отримати, наприклад, із сполуки формули (II), (III), (IV), (V), (I), (IX), (V), які містять галоген в центральному кільці, за реакцією з ціанідом металу, таким як ціанід міді, ціанід цинку, або ціанід калію, необов'язково у присутності підходящого паладієвого каталізатору, такого як тетракіс(трифенілфосфін)паладій, і
30 необов'язково у присутності галогеніду металу, такого як йодид міді або йодид цинку, в підходящому розчиннику, такому як N,N-диметилформамід або N-метилпіролідін. Такі реакції описані, наприклад, в публікації Organic Process Research & Development (2006), 10(3), 553-555, Synlett (2006), (1), 65-68, Journal of Medicinal Chemistry (2004), 47(8), 1969, Synthetic Communications (1994), 24(6), 887-90, Tetrahedron (2001), 57(8), 1581 і WO 2004067528.

35 16) Сполуки формули (II), в якій G^1 і G^2 означають кисень і R^4 означає тіоціанатну групу, можна отримати, наприклад, шляхом обробки сполуки формули (II), в якій R^2 означає водень і R^4 означає водень, тіоціанатом у присутності галогену або еквіваленту галогену (N-

хлоросукцинімід, N-бромосукцинімід), як це описано, наприклад, в публікації *Pest Management Science*, 59(1), 25-35; 2003 або *Inorganic Chemistry*, 44(6), 1837-1845; 2005.

17) Сполуки формули (I), в якій G^1 і G^2 означають кисень і R^4 означає амініоіокарбоніл, можна отримати, наприклад, шляхом обробки сполуки формули (V) або (VI), в якій R^4 означає ціаногрупу, за допомогою P_4S_{10} або H_2S , як це описано, наприклад, в публікації *Journal of Fluorine Chemistry* (2006), 127(1), 63-67, і *Synthesis* (2006), (2), 224-226 або *Synthetic Communications* (2003), 33(24), 4279-4284. Альтернативно, сполуки формули (I), в якій G^1 і G^2 означають кисень і R^4 означає амініоіокарбоніл можна отримати, наприклад, шляхом обробки сполуки формули (I), в якій R^4 означає ціаногрупу, за реакцією з гідросульфідом натрію і хлоридом магнію, як це описано, наприклад, в публікації *Synthetic Communications* (2005), 35(5), 761-764.

18) Сполуки формули (I), в якій G^1 і G^2 означають кисень і R^4 означає N- C_1 - C_4 -алкіламініоіокарбоніл або N,N-ди- C_1 - C_4 -алкіламініоіокарбоніл, можна отримати, наприклад, шляхом обробки сполуки формули (I), в якій R^4 означає амініоіокарбоніл, електрофільним реагентом, як це описано, наприклад, в публікації *Tetrahedron Letters* (1988), 29(15), 1755-8 або, наприклад, шляхом обробки сполуки формули (I), в якій R^4 означає амінокарбоніл, електрофільним реагентом, як це описано, наприклад, в публікаціях *Tetrahedron Letters* (2000), 41(25), 4933, *Journal of Medicinal Chemistry* (1975), 18(9), 926, *Chemical Communications* (Cambridge, United Kingdom) (2006), (23), 2483, *Organometallics* (2004), 23(8), 1649-1651, *Tetrahedron Letters* (1994), 35(20), 3313-14, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (1985), 58(3), 838-43, з подальшою обробкою реагентом, що переносить тіогрупу, таким як реагент Лавессона або пентасульфід фосфору.

Сполуки формули (I) можна використовувати для боротьби з навалами вказаних нижче шкідників-комах і їх знищення, таких як лускокрилі, двокрилі, напівжорсткокрилі, бахромчатокрилі, прямокрилі, таргани, жорсткокрилі, блохи, перетинчастокрилі і терміти, а також інші безхребетні шкідники, наприклад, кліщі, нематоди і молюски. Комахи, кліщі, нематоди і молюски нижче в дійсному винаході називатимуться шкідниками. Шкідники, з якими можна боротися і яких можна знищувати шляхом застосування сполук, пропонує в дійсному винаході, включають шкідників, пов'язаних із землеробством (цей термін включає вирощування урожаю для одержання харчових продуктів і продуктів з волокон), плідівництвом і тваринництвом, домашніми тваринами, лісівництвом і зберіганням продуктів рослинного походження (таких як плоди, зерно і деревина); шкідників, пов'язаних з пошкодженням штучних споруд і передачею хвороб людині і тваринам; а також дратівливих шкідників (таких як мухи).

Приклади видів шкідників, боротися з якими можна за допомогою сполук формули (I), включають назвати *Myzus persicae* (тля), *Aphis gossypii* (тля), *Aphis fabae* (тля), *Lygus* spp. (клопи), *Dysdercus* spp. (клопи), *Nilaparvata lugens* (дельфацид), *Nephotettix inciticeps* (цикадка), *Nezara* spp. (щитники), *Euschistus* spp. (щитники), *Leptocoris* spp. (щитники), *Frankliniella occidentalis* (трипс), *Thrips* spp. (трипси), *Leptinotarsa decemlineata* (колорадський жук), *Anthonomus grandis* (довгоносик бавовняний), *Aonidiella* spp. (червеці), *Trialeurodes* spp. (білокрилки), *Bemisia tabaci* (білокрилка), *Ostrinia nubilalis* (метелик кукурудзяний), *Spodoptera littoralis* (гусінь совки бавовняної), *Heliothis virescens* (гусінь тютюнової листовертки-брунькоїда), *Helicoverpa armigera* (коробочний хробак), *Helicoverpa zea* (коробочний хробак), *Sylepta derogata* (листовійка бавовняна), *Pieris brassicae* (капустниця), *Plutella xylostella* (міль капустяна), *Agrotis* spp. (совки), *Chilo suppressalis* (свердлильник рисовий стебловий), *Locusta migratoria* (сарана), *Chortiocetes terminifera* (сарана), *Diabrotica* spp. (листоїди), *Panonychus ulmi* (кліщ червоний плодовий), *Panonychus citri* (кліщик червоний цитрусовий), *Tetranychus urticae* (кліщ двопятнистий павутиновий), *Tetranychus cinnabarinus* (кліщ павутиновий червоний), *Phyllocoptuta oleivora* (кліщ іржавинний (іржавий) цитрусовий), *Polyphagotarsonemus latus* (широкий кліщ), *Brevipalpus* spp. (плоскі кліщі), *Boophilus microplus* (кліщ боофілюс), *Dermacentor variabilis* (іксодовий кліщ собачий), *Ctenocephalids felis* (блоха котяча), *Liriomyza* spp. (мінуючі мушки), *Musca domestica* (муха кімнатна), *Aedes aegypti* (комар), *Anopheles* spp. (кровососучі комари), *Culex* spp. (кровососучі комари), *Lucilia* spp. (м'ясні мухи), *Blattella germanica* (тарган), *Periplaneta americana* (тарган), *Blatta orientalis* (тарган), терміти сімейства *Mastotermitidae* (наприклад *Mastotermes* spp.), сімейства *Kalotermitidae* (наприклад *Neotermes* spp.), сімейства *Rhinotermitidae* (наприклад *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus* і *R. santonensis*) і сімейства *Termitidae* (наприклад *Globitermes sulphureus*), *Solenopsis geminata* (вогнянна мурашка), *Monomorium pharaonis* (фараонова мурашка), *Damalinea* spp. і *Linognathus* spp. (пухоїди і воші відповідно), *Meloidogyne* spp. (кореневі нематоди), *Globodera* spp. і *Heterodera* spp. (гетеродеріди), *Pratylenchus* spp. (нематоди, що пошкоджують рослини), *Rhodopholus* spp. (бананові норові або свердличі нематоди),

Tylenchulus spp. (цитрусові нематоди), *Haemonchus contortus* (гемонхус), *Caenorhabditis elegans* (оцтова нематода), *Trichostrongylus* spp. (шлунково-кишкові нематоди) і *Deroceras reticulatum* (слимак).

Тому дійсний винахід відноситься до способу боротьби з комахами, кліщами, нематодами і молюсками або їх знищення, який включає нанесення інсектицидно, акарицидно, нематоцидно або молюскоцидно ефективної кількості сполуки формули (I) або композиції, що містить сполуку формули (I), на шкідників, на осередок шкідників, переважно - на рослини або на рослини, схильні до нападу шкідників. Сполуки формули (I) переважно використовувати проти комах, кліщів або нематод.

При використанні в дійсному винаході термін "рослина" включає сіянці, чагарники і дерева.

Для нанесення сполуки формули (I) у вигляді інсектициду, акарициду, нематоциду або молюскоциду на шкідників, на осередок шкідників або на рослини, схильні до нападу шкідників, сполуку формули (I) зазвичай вносять до композиції, яка на додаток до сполуки формули (I) включає підходящий інертний розчинник або носій і необов'язково поверхнево-активну речовину (ПАР). ПАР є хімікатами, які здатні змінювати властивості межі розділу (наприклад, межі розділу рідина/тверда речовина, рідина/повітря або рідина/рідина) шляхом зниження поверхневого натягу, що приводить до змін інших властивостей (наприклад, диспергування, емульгування і змочування). Переважно, щоб всі композиції (і тверді, і рідкі препарати) включали, в мас. %, від 0,0001 до 95 %, переважніше - від 1 до 85 %, наприклад, від 5 до 60 % сполуки формули (I). Композицію зазвичай застосовують для боротьби з шкідниками так, щоб сполука формули (I) наносилася в кількості, що становить від 0,1 г до 10 кг на гектар, переважно - від 1 г до 6 кг на гектар, переважніше - від 1 г до 1 кг на гектар.

При використанні для протравлення насіння сполука формули (I) застосовується в кількості, що становить від 0,0001 до 10 г (наприклад, 0,001 г або 0,05 г), переважно - від 0,005 до 10 г, переважніше - від 0,005 до 4 г на 1 кг насіння.

Інший варіант виконання дійсного винаходу відноситься до інсектицидної, акарицидної, нематоцидної або молюскоцидної композиції, що включає інсектицидно, акарицидно, нематоцидно або молюскоцидно ефективну кількість сполуки формули (I) і її підходящий носій або розчинник. Композиція переважно є інсектицидною, акарицидною, нематоцидною або молюскоцидною композицією.

Композиції можна вибрати з цілого ряду препаратів, включаючи порошки для запилення (ПЗ), розчинні порошки (РП), розчинні у воді гранули (ВГ), що диспергують у воді гранули (ДГ), порошки (ЗП), що змочуються, гранули (ГР) (з повільним або швидким виділенням), розчинні концентрати (РК), що змішуються з маслом рідини (МР), рідини надмалого об'єму (РН), концентрати (ЕК), що емульгуються, концентрати (ДК), що диспергують, емульсії (і масло-в-воді (ЕМ), і вода-в-маслі (ЕВ)), мікроемульсії (МЕ), концентрати суспензій (СК), аерозолі, препарати для дрібнокрапельного оприскування/фумігації, капсульовані суспензії (КС) і препарати для обробки насіння. Вибраний тип композиції в будь-якому разі залежатиме від конкретного призначення і фізичних, хімічних і біологічних характеристик сполуки формули (I).

Порошки для запилення (ПЗ) можна отримати шляхом змішування сполуки формули (I) з одним або більшою кількістю твердих розчинників (наприклад, природними глинами, каоліном, пірофілітом, бентонітом, оксидом алюмінію, монтморилонітом, кізельгуром, крейдою, діатомовою землею, фосфатами кальцію, карбонатами кальцію і магнію, сіркою, гідроксидом кальцію, різними типами борошна, тальком та іншими органічними і неорганічними твердими носіями) і механічного помелу суміші в тонкоподрібнений порошок.

Розчинні порошки (РП) можна отримати шляхом змішування сполуки формули (I) з однією або більшою кількістю розчинних у воді неорганічних солей (таких як бікарбонат натрію, карбонат натрію або сульфат магнію) або з однією або більшою кількістю розчинних у воді органічних твердих речовин (таких як полісахарид) і, необов'язково, з одним або більшою кількістю змочуючих агентів, з одним або більшою кількістю диспергуючих агентів або сумішшю таких агентів для поліпшення диспергованості/розчинності у воді. Потім суміш розмелюють в тонкоподрібнений порошок. Аналогічні композиції також можна гранулювати з одержанням розчинних у воді гранул (ВГ).

Порошки (ЗП), що змочуються, можна отримати шляхом змішування сполуки формули (I) з одним або більшою кількістю твердих розчинників або носіїв, з одним або більшою кількістю змочуючих агентів, з одним або більшою кількістю диспергуючих агентів і, необов'язково, з одним або більшою кількістю агентів, що суспендують, для полегшення диспергування в рідинах. Потім суміш розмелюють в тонкоподрібнений порошок. Аналогічні композиції також можна гранулювати з одержанням гранул, що диспергують у воді (ВГ).

Гранули (ГР) можна отримати або шляхом гранулювання суміші сполуки формули (I) з одним або більшою кількістю порошкоподібних твердих розчинників або носіїв, або із заздалегідь сформованих, що не містять активного інгредієнта, гранул шляхом абсорбції сполуки формули (I) (або її розчину в підходящому агентіві) в пористому гранульованому матеріалі (такому як пемза, аттапульгітові глини, фуллерова земля, кізельгур, діатомова земля або розмолоті кукурудзяні качани) або шляхом адсорбції сполуки формули (I) (або її розчину в підходящому агентіві) в твердому наповнювачі (такому як пісок, силікати, неорганічні карбонати, сульфати або фосфати) з проведенням сушки у разі потреби. Агенти, які зазвичай застосовуються для сприяння абсорбції або адсорбції, включають розчинники (такі як аліфатичні і ароматичні нафтові розчинники, спирти, прості ефіри, кетони і складні ефіри) і склеюючі агенти (такі як полівінілацетати, полівінілові спирти, декстрин, цукри і рослинні олії). У гранули також можна включити одну або більшу кількість інших добавок (наприклад, агент, що емульгує, змочуючий агент або диспергуючий агент).

Концентрати (ДК), що диспергують, можна отримати шляхом розчинення сполуки формули (I) у воді або органічному розчиннику, такому як кетон, спирт або простий ефір гліколю. Ці розчини можуть містити поверхнево-активну речовину (наприклад, для поліпшення розбавлення водою або запобігання кристалізації в баку для обприскування).

Концентрати (ЕК), що емульгуються, або емульсії масло-в-воді (ЕМ) можна отримати шляхом розчинення сполуки формули (I) в органічному розчиннику (що необов'язково містить один або більшу кількість змочуючих агентів, один або більшу кількість агентів, що емульгують, або суміш таких агентів). Підходящі для використання в ЕК органічні розчинники включають ароматичні вуглеводні (такі як алкілбензоли або алкілнафталіни, прикладами яких є SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 і SOLVESSO 200; SOLVESSO є зареєстрованим товарним знаком), кетони (такі як циклогексанон або метилциклогексанон) і спирти (такі як бензиловий спирт, фурфуріловий спирт або бутанол), N-алкілпіролідони (такі як N-метилпіролідон або N-октилпіролідон), диметиламід жирних кислот (такі як диметиламід жирної кислоти C₈-C₁₀) і хлоровані вуглеводні. Готовий ЕК може самовільно емульгуватися при додаванні до води з утворенням емульсії, що володіє достатньою стабільністю, щоб за допомогою підходящого устаткування було можливе проведення обприскування. Одержання ЕМ включає одержання сполуки формули (I) у вигляді рідини (якщо при кімнатній температурі вона не є рідиною, то її можна розплавити при підходящій температурі, зазвичай нижче 70 °C) або розчину (шляхом розчинення в підходящому розчиннику) з подальшим емульгуванням отриманої рідини або розчину у воді, що містить одну або більшу кількість ПАР, при великому зсувовому зусиллі, з одержанням емульсії. Підходящі для використання в ЕМ розчинники включають рослинні олії, хлоровані вуглеводні (такі як хлоробензоли), ароматичні розчинники (такі як алкілбензоли або алкілнафталіни) та інші підходящі органічні розчинники, які володіють низькою розчинністю у воді.

Мікроемульсії (МЕ) можна отримати шляхом змішування води з сумішшю одного або більшої кількості розчинників з одним або більшою кількістю ПАР для забезпечення самовільного утворення термодинамічно стабільної ізотропної рідини. Сполука формули (I) спочатку міститься або у воді, або в суміші розчинник/ПАР. Підходящі для використання в МЕ розчинники включають описані вище для застосування в ЕК або ЕМ. МЕ може бути системою масло-в-воді або вода-в-маслі (визначити тип наявної системи можна шляхом вимірювання електропровідності) і вона може бути підходящою для змішування розчинних у воді і розчинних в маслі пестицидів в одному і тому ж препараті. МЕ придатна для розбавлення водою, в якій вона залишається мікроемульсією або утворює звичайну емульсію масло-в-воді.

Концентрати суспензій (СК) можуть включати водні або неводні суспензії тонкоподрібнених твердих часток сполуки формули (I). СК можна отримати шляхом помелу на кульовому або бісерному млині твердої сполуки формули (I) в підходящому середовищі, необов'язково з одним або більшою кількістю диспергуючих агентів і отримати тонкоподрібнену суспензію сполуки. У композицію можна включити один або більшу кількість змочуючих агентів і можна включити агент, що суспендує, для зниження швидкості осідання часток. Альтернативно, сполуку формули (I) можна піддати сухому помелу і додати до води, що містить описані вище агенти, і отримати шуканий готовий продукт.

Аерозольні препарати включають сполуку формули (I) і підходящий пропелент (наприклад, н-бутан). Сполуку формули (I) також можна розчинити або диспергувати в підходящому середовищі (наприклад, у воді або рідині, що змішується з водою, такий як н-пропанол) і отримати композиції для використання в ємностях для розпилення, що не знаходяться під тиском, діють за допомогою ручних насосів

Сполуку формули (I) можна в сухому вигляді змішати з піротехнічною сумішшю і отримати композицію, придатну для утворення в закритому просторі диму, що містить сполуку.

Капсульовані суспензії (КС) можна отримати способом, схожим із способом одержання препаратів ЕМ, але з включенням додаткової стадії полімеризації, так щоб утворилася водна дисперсія крапельок масла, в якій кожна крапелька масла капсульована за допомогою полімерної оболонки і містить сполуку формули (I) і необов'язково її носій або розчинник. Полімерну оболонку можна отримати за допомогою міжфазної реакції поліконденсації або за методикою коацервації. Композиції можуть використовуватися для регульованого виділення сполуки формули (I) і їх можна використовувати для обробки насіння. Сполуку формули (I) також можна включити в полімерну матрицю, що біологічно розкладається, і забезпечити повільне, регульоване виділення сполуки.

Композиція може включати одну або більшу кількість добавок для поліпшення біологічних робочих характеристик композиції (наприклад, шляхом поліпшення змочування, утримування або розподілу на поверхнях; стійкості до дії дощу на оброблені поверхні; або вбирання або рухливості сполуки формули (I)). Такі добавки включають поверхнево-активні речовини, добавки для обприскування на основі масел, наприклад, деяких мінеральних масел або натуральних рослинних олій (таких як соєве масло і рапсове масло), і їх суміші з іншими, що підсилюють біологічну дію, допоміжними речовинами (інгредієнтами, які можуть сприяти дії сполуки формули (I) або змінювати її дію).

Сполуку формули (I) також можна приготувати для застосування як засіб обробки насіння, наприклад, у вигляді порошкоподібної композиції, такої як порошок для сухої обробки насіння (ПС), розчинний у воді порошок (ВП) або порошок, що диспергує у воді, для обробки суспензією (ДП), або у вигляді рідкої композиції, такої як текучий концентрат (ТК), розчин (РС) або капсульована суспензія (КС). Одержання композицій ПС, ВП, ДП, ТК і РС є дуже схожим з одержанням описаних вище композицій ПЗ, РП, ЗП, СК і ДК відповідно. Композиції для обробки насіння можуть включати агент, що сприяє адгезії композиції до насіння (наприклад, мінеральне масло або плівкоутворююча захисна речовина).

Змочуючі агенти, диспергуючі агенти і агенти, що емульгують, можуть бути ПАР катіоногенного, аніоногенного, амфотерного або неіоногенного типу.

Підходящі ПАР катіоногенного типу включають четвертинні амонієві сполуки (наприклад, цетилметиламонійбромід), імідазоліни і солі амінів.

Підходящі аніоногенні ПАР включають солі лужних металів жирних кислот, солі аліфатичних моноефірів сірчаної кислоти (наприклад, лаурилсульфат натрію), солі сульфованих ароматичних сполук (наприклад, додецилбензолсульфонат натрію, додецилбензолсульфонат кальцію, бутилнафталінсульфонат і суміші діізопропіл- і триізопропілнафталінсульфонатів натрію), сульфати простих ефірів, сульфати простих ефірів спиртів (наприклад, лаурет-3-сульфат натрію), карбоксилати простих ефірів (наприклад, лаурет-3-карбоксилат натрію), фосфатні складні ефіри (продукти реакції одного або більшої кількості жирних спиртів з фосфорною кислотою (переважно складні моноефіри) або з пентаоксидом фосфору (переважно складні діефіри), наприклад, продукти реакції лаурилового спирту з тетрафосфорною кислотою; ці продукти також можуть бути етоксильованими), сульфосукцинамати, сульфонати парафінів або олефінів, таурати і лігносульфонати.

Підходящі ПАР амфотерного типу включають бетаїн, пропіонати і гліцинати.

Підходящі ПАР неіоногенного типу включають продукти конденсації алкіленоксидів, таких як етиленоксид, пропіленоксид, бутиленоксид, або їх сумішей з жирними спиртами (такими як олеїловий спирт або цетиловий спирт) або з алкілфенолами (такими як октилфенол, нонілфенол або октилкрезол); неповні складні ефіри, отримані з жирних кислот з довгими ланцюгами або ангідридів гекситу; продукти конденсації вказаних неповних складних ефірів з етиленоксидом; блок-полімери (що включають етиленоксид і пропіленоксид); алканоламіни; звичайні складні ефіри (наприклад, поліетиленгліколеві ефіри жирних кислот); оксиди амінів (наприклад, лаурилдиметиламіноксид); і лецитини.

Підходящі агенти, що суспендують, включають гідрофільні колоїди (такі як полісахариди, полівінілпіролідон або натрієву сіль карбоксиметилцелюлози) і глини, що набрякають (такі як бентоніт або аттапульгіт).

Сполуку формули (I) можна вносити будь-якими відомими способами застосування пестицидних сполук. Наприклад, її можна нанести, одну або в композиції, на шкідників або на осередок шкідників (такий як місце проживання шкідників або на вирощувану рослину, схильну до зараження шкідниками), на будь-яку частину рослини, включаючи листя, стебла, гілки або коріння, на насіння перед їх висіванням або на інші середовища, в яких виростає або має бути посіяна рослина (такі як ґрунт, що оточує коріння, ґрунт в цілому, воду для затоплення або

гідропонні системи вирощування) безпосередньо або її можна вносити шляхом розбризкування, запилення, наносити зануренням, вносити у вигляді препарату, що є кремом або пастою, вносити у вигляді пари або вносити шляхом розподілу композиції (такої як гранульована композиція або композиція, упакована в розчинний у воді пакет) в ґрунті або у водному середовищі або включення в неї.

Сполуку формули (I) також можна ввести в рослини шляхом ін'єкції або обприскування рослинного покриву з використанням електродинамічних методик обприскування або інших малооб'ємних методик або внести за допомогою наземних або авіаційних систем зрошування.

Композиції для застосування як водні препарати (водні розчини або дисперсії) зазвичай поставляються у вигляді концентрату, що містить значну долю активного інгредієнта, і перед застосуванням концентрат додають до води. Ці концентрати, які можуть бути ДК, СК, ЕК, ЕМ, МЕ ВГ, РП, ЗП, ДГ і КС, часто повинні витримувати зберігання протягом тривалих періодів часу і після такого зберігання після додавання до води мають бути здатні утворювати водні препарати, які залишаються однорідними протягом часу, достатнього для того, щоб їх можна було вносити за допомогою звичайного устаткування для розбризкування. Такі водні препарати можуть містити різні кількості сполуки формули (I) (наприклад, від 0,0001 до 10 мас. %) залежно від мети їх застосування.

Сполуку формули (I) можна застосовувати в сумішах з добривами (наприклад, азот-, калій- або фосфоровмісними добривами). Підходящі типи препаратів включають гранули добрива. Переважно, щоб суміші містили до 25 мас. % сполуки формули (I).

Тому дійсний винахід також відноситься до композиції добрива, що містить добриво і сполуки формули (I).

Композиції, пропонувані в дійсному винаході, можуть містити інші сполуки, що володіють біологічною активністю, наприклад, мікродобрива або сполуки, що володіють фунгіцидною активністю або що володіють регулюючою ріст рослини, гербіцидною, інсектицидною, нематодичною або акарицидною активністю.

Сполука формули (I) може бути єдиним активним інгредієнтом композиції або вона може бути змішана з одним або більшою кількістю додаткових активних інгредієнтів, таких як пестицид, фунгіцид, синергетик, гербіцид або регулятор росту рослин, якщо це доцільно. Додатковий активний інгредієнт може: давати композицію, що володіє ширшим спектром активності або підвищеною стійкістю у осередку поширення; підсилювати дію або доповнювати дію (наприклад, шляхом збільшення швидкості дії або подолання несприйнятності) сполуки формули (I); або сприяти подоланню або попередженню розвитку резистентності по відношенню до окремих компонентів. Те, який конкретний додатковий активний інгредієнт використовуватиметься, залежить від призначення композиції. Прикладами підходящих пестицидів є наступні:

а) Піретроїди, такі як перметрин, циперметрин, фенвалерат, есфенвалерат, дельтаметрин, цигалотрин (зокрема, лямбда-цигалотрин), біфентрин, фенпропатрин, цифлутрин, тефлутрин, безпечні для риб піретроїди (наприклад, етофенпрокс), натуральний піретрин, тетраметрин, s-біоалетрин, фенфлутрин, праллетрин і 5-бензил-3-фурилметил-(E)-(1R, 3S)-2,2-диметил-3-(2-оксотіолан-3-іліденметил)-циклопропанкарбоксілат;

б) Фосфорорганічні сполуки, такі як профенофос, сульпрофос, ацефат, метил-паратіон, азинфос-метил, деметон-s-метил, гемтенофос, тіометон, фенаміфос, монокротофос, профенофос, триазофос, метамідофос, диметоат, фосфамідон, малатіон, хлорпірифос, фосалон, тербуфос, феносульфотіон, фонофос, форат, фоксим, піриміфос-метил, піриміфос-етил, фенітротіон, фостіазат і діазинон;

с) Карбамати (включаючи арилкарбамати), такі як піримікарб, тіазамат, клоетокарб, карбофуран, фураціокарб, етіофенкарб, альдікарб, тіофурокс, карбосульфат, бендіокарб, фенобукарб, пропоксур, метоміл і оксаміл;

д) Бензоїлсечовини, такі як дифлубензурон, трифлумурон, гексафлумурон, флуфеноксурон і хлорфлуазурон;

е) Органічні сполуки олова, такі як цигексатин, фенбутатиноксид і азоциклотин;

ф) Піразоли, такі як тебуфенпірад і фенпіроксимат;

г) Макроліди, такі як авермектини і мілбемицин, наприклад, абамектин, емабектинбензоат, івермектин, мілбемицин, спиносид і азадірахтин;

h) Гормони і феромони;

і) Хлорорганічні сполуки, такі як ендосульфат, бензолгексахлорид, ДДТ, хлордан і діелдрин;

ж) Амідини, такі як хлордимеформ і амітраз;

к) Фуміганти, такі як хлорпікрин, дихлорпропан, метилбромід і метам:

1) Неонікотиніди, такі як імідаклоприд, тіаклоприд, ацетаміприд, нітенпірам, дінотефуран і тіаметоксам;

m) Діацилгідазини, такі як тебуфенозид, хромафенозид і метоксифенозид;

n) Дифенілові ефіри, такі як діофенолан і пірипроксифен;

5 о) Індоксакарб;

p) Хлорфенапір;

q) Піметрозин;

r) Спіротетрамат, спіродиклофен або спіромесифен; або

s) Флубендіамід і ринаксіпір.

10 На додаток до основних класів пестицидів, перерахованих вище, в композиціях можна використовувати інші пестициди, що впливають на певних шкідників, якщо це доцільно для застосування композиції за призначенням. Наприклад, для рису можна використовувати інсектициди, селективні для конкретних культур, наприклад, специфічні по відношенню до стеблових пиляльщиків інсектициди (такі як картап) або специфічні для комор інсектициди (такі як бупрофезин). Альтернативно, в композицію також можна включати інсектициди або

15 акарициди, специфічні для конкретних видів/стадій розвитку комах (наприклад, акарицидні оволарвіциди, такі як клофентезин, флукбензімін, гекситіазокс або тетрадіфон; акарицидні мотиліциди, такі як дикофол або пропаргіт; акарициди, такі як бромпропілат або хлорбензилат; або регулятори росту, такі як гідраметилнон, циромазин, метопрен, хлорфлуазурон або

20 дифлубензурон).

Прикладами фунгіцидних сполук, які можна включати в композицію, пропоновану в дійсному винаході, є (E)-N-метил-2-[2-(2,5-диметилфеноксиметил)-феніл]-2-метоксііміноацетамід (SSF-129), 4-бromo-2-ціано-N,N-диметил-6-трифторометилбензімідазол-1-сульфонамід, α -[N-(3-хлоро-2,6-ксиліл)-2-метоксіацетамідо]- γ -бутиролактон, 4-хлоро-2-щано-N,N-диметил-5-п-толилімідазол-1-сульфонамід (IKF-916, ціанамідазосульфамід), 3-5-дихлоро-N-(3-хлоро-1-етил-1-метил-2-оксопрошл)-4-метилбензаміш (RH-7281, зоксамід), N-алліл-4,5-диметил-2-триметилсилілтіофен-3-карбоксамід (MON65500), N-(1-ціано-1,2-диметилпропіл)-2-(2,4-дихлорфенокси)-пропіонамід (AC382042), N-(2-метокси-5-піридил)-циклопропанкарбоксамід, ацибензолар (CGA245704), аланікарб, алдиморф, анілазин, азаконазол, азоксистробін, беналаксил, беноміл, білоксазол, бітертанол, бластицидин S, бромуконазол, бупіримат, каптафол, каптан, карбендіазим, карбендіазимхлоргідрат, карбоксин, карпропамід, карвон, CGA41396, CGA41397, хінометіонат, хлорбензтіазон, хлороталоніл, хлорозолінат, клозилаконт, сполуки, що містять мідь, такі як оксихлорид міді(II), оксихінолат міді(II), сульфат міді(II), талат міді(II) і Бордоська рідина, ціамідазосульфамід, ціазофамід (IKF-916), цимоксаніл, ципроконазол, ципродиніл, дебакарб, ди-2-піридилдисульфід-1,1'-діоксид, дихлофлуанід, дикломезин, диклоран, діетофенкарб, дифеноконазол, дифензокват, дифлуметорим, O, O-діізопропіл-S-бензилтіофосфат, димефлуазол, диметконазол, диметоморф, диметиримол, диніконазол, динокап, дитіанон, додецилдиметиламонійхлорид, додеморф, додин, догуадін, едифенфос, епоксиконазол, етиримол, етил-(Z)-N-бензил-N[(метил-

25 (метилтіоетиліденамінооксикарбоніл)-аміно]-тіо]-аланінат, етридіазол, фамоксадон, фенамідон (RPA407213), фенаримол, фенбуконазол, фенфурам, фенгексамід (KBR2738), фенпіклоніл, фенпропідін, фенпропіморф, фентинацетат, фентингідроксид, фербам, феримзон, флуазинам, флудіоксоніл, флуметовер, флуороїмід, флуквіконазол, флусилазол, флутоланіл, флутриафол, фолпет, фуберидазол, фуралаксил, фураметпір, гуазатин, гексаконазол, гідроксіізоксазол, гимексазол, імазаліл, імібенконазол, іміноктадин, іміноктадин-триацетат, іпконазол, іпробенфос, іпродіон, іпровалікарб (SZX0722), ізопропанілбутилкарбамат, ізопротіолан, касугаміцин, крезоксим-метил, LY186054, LY211795, LY 248908, манкозеб, манеб, мефеноксам, мепаніпірим, мепроніл, металаксил, метконазол, метирам, метирам-цинк, метоміностробін, міклобутаніл, неоасозин, диметилдитіокарбамат нікелю, нітротал-ізопропіл, нуаримол, офурац, ртутьорганічні сполуки, оксациксил, оксасульфурон, оксолінова кислота, окспоконазол, оксикарбоксин, пефуразоат, пенконазол, пенкікурон, феназиноксид, фосетил-A1, фосфоровмісні кислоти, фталід, пікоксистробін (ZA1963), поліоксин D, полірам, пробеназол, прохлораз, процимідон, пропамікарб, пропіконазол, пропінеб, пропіонова кислота, піразофос, пірифенокс, піриметаніл, піроквілон, піроксифур, піролінтрин, четвертинні амонієві сполуки, хінометіонат, хіноксифен, хінтозен, сипконазол (F-155), пентахлорфенат натрію, спіроксамін, стрептоміцин, сірка, тебуконазол, теклофталам, текназен, тетраконазол, тіабендазол, тифлузамід, 2-(тіоціанометилтіо)-бензотіазол, тіофанат-метил, тирамам, тимібенконазол, толклофос-метил, толілфлуанід, триадимефон, триадименон, триазбутил, триазоксид, трициклазол, тридеморф, трифлуксистробін (CGA279202), трифорин, трифлумізол,

55 тритіконазол, валідаміцин А, вапам, вінклозолін, зинеб і зирам.

60

Сполуки формули (I) можна змішувати з ґрунтом, торфом або іншими середовищами для вкорінення з метою захисту рослин від поширюваних насінням, передаваних через ґрунт або листових грибкових хвороб.

Приклади синергістів, підходящих для застосування в композиціях, включають піперонілбутоксид, сесамекс, сафроксан і додецилімідазол.

Те, які гербіциди і регулятори росту рослин виявляться підходящими для включення в композиції, залежатиме від об'єкту дії і необхідного ефекту.

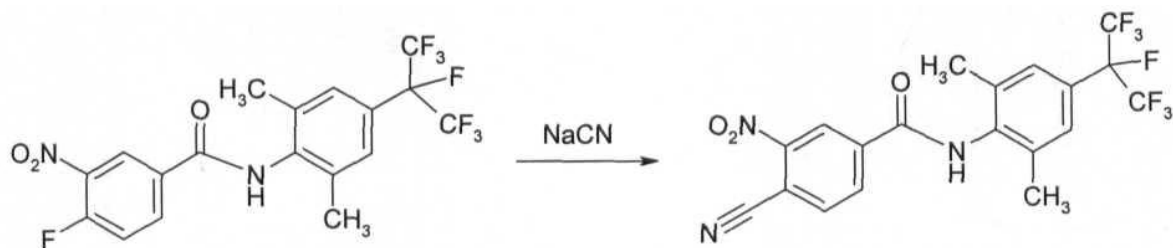
Прикладом селективного гербіциду для рису, який можна включити, є пропаніл. Прикладом регулятора росту рослин, призначеного для бавовни, є РІХ™.

Деякі суміші можуть включати активні інгредієнти, які володіють істотно іншими фізичними, хімічними або біологічними характеристиками, так що самі по собі вони нелегко включаються в такого ж звичайного типу препарати. У таких випадках можна отримати інші типи препаратів. Наприклад, якщо один активний інгредієнт є нерозчинною у воді твердою речовиною, а інший - нерозчинною у воді рідиною, все ж можна диспергувати кожен активний інгредієнт в одній і тій же безперервній водній фазі шляхом диспергування твердого активного інгредієнта у вигляді суспензії (з використанням методики, аналогічної, що застосовується для одержання СК), але диспергування рідкого активного інгредієнта у вигляді емульсії (з використанням методики, аналогічної, що застосовується для одержання ЕМ). Отримана композиція є препаратом суспензія-емульсія (СЕ).

Наведені нижче приклади ілюструють, але не обмежують дійсний винахід.

Приклади одержання

Приклад II: Одержання 4-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-3-нітробензаміду



25

До розчину N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-4-фторо-3-нітробензаміду (2,008 г, 4,4 ммоль) (отримували відповідно до WO 05/073165) у N,N-диметилформаміді (25 мл) додавали ціанід натрію (0,237 г, 4,84 ммоль). Реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом 48 год. Потім додавали воду (20 мл) і органічну фазу 3 рази екстрагували етилацетатом (3 × 100 мл). Об'єднані органічні екстракти промивали водою і розсоллом, сушили над сульфатом натрію і концентрували. Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: циклогексан/етилацетат 1:4) і отримували 4-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-3-нітробензамід (1,0 г, вихід 49 %). ¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 8,85 (d, 1H), 8,38 (q, 1H), 8,11 (d, 1H), 7,55 (s, 1H), 7,40 (s, 2H), 2,33 (s, 6H) част./млн.

Аналогічні методики використовували для одержання наступних сполук: 4-ціано-N-[2,6-діетил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-3-нітробензамід. ¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 8,84 (s, 1H), 8,38 (q, 1H), 8,10 (d, 1H), 7,57 (bs, 1H), 7,43 (s, 2H), 2,68 (q, 4H), 1,24 (t, 6H) част./млн.

4-Ціано-N-[2-метоксиметил-6-метил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-3-нітробензамід. ¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 9,18 (s, 1H), 8,88 (s, 1H), 8,39 (d, 1H), 8,11 (d, 1H), 7,55 (s, 2H), 7,40 (s, 1H), 4,55 (s, 2H), 3,45 (s, 3H), 2,39 (s, 3H) част./млн.

N-[2-бromo-6-метил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-4-ціано-3-нітробензамід. ¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 8,88 (s, 1H), 8,40 (d, 1H), 8,11 (d, 1H), 7,78 (s, 2H), 7,52 (s, 1H), 2,44 (s, 3H) част./млн.

N-[2-бromo-6-етил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-4-ціано-3-нітробензамід. ¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 8,87 (s, 1H), 8,39 (d, 1H), 8,10 (d, 1H), 7,80 (s, 1H), 7,74 (s, 1H), 7,56 (s, 1H), 2,77 (q, 2H), 1,29 (t, 3H) част./млн.

4-Ціано-N-[2,6-дибromo-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-3-нітробензамід. Сполуку використовували на наступній стадії без додаткового очищення.

50

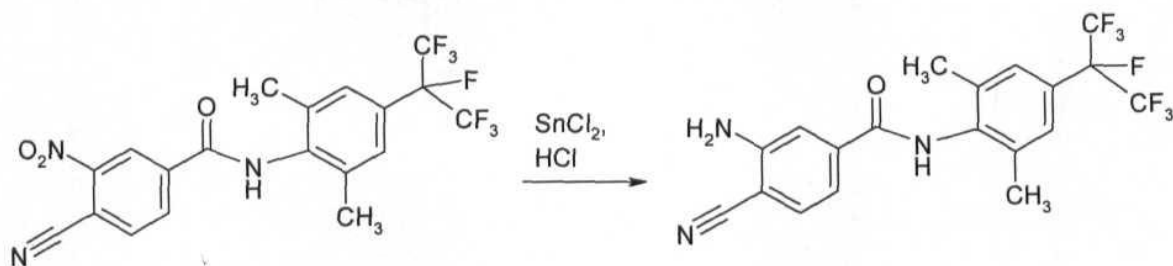
4-Ціано-п-[2-етил-6-метил-4-(1,2,2,3,3,3-гексафторо-1-трифторометилпропіл)-феніл]-3-нітробензамід. ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 8,86 (s, 1H), 8,39 (q, 1H), 8,10 (d, 1H), 7,80 (s, 1H), 7,39 (s, 2H), 2,68 (q, 2H), 2,32 (s, 3H), 1,20 (t, 3H) част./млн.

4-Ціано-п-[2,6-діетил-4-(1,2,2,3,3,3-гексафторо-1-трифторометилпропіл)-феніл]-3-нітробензамід. ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 8,84 (s, 1H), 8,38 (q, 1H), 8,11 (d, 1H), 7,63 (s, 1H), 7,26 (s, 2H), 2,67 (q, 4H), 1,23 (t, 6H) част./млн.

2-Ціано-п-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-5-нітробензамід. ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 8,81 (m, 1H), 8,69 (m, 1H), 8,33 (d, 1H), 7,49 (s, 2H), 2,21 (s, 6H) част./млн.

2-Ціано-п-[2,6-діетил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-3-нітробензамід. ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 10,67 (s, 1H), 8,58 (d, 1H), 8,40 (d, 1H), 8,02 (t, 1H), 7,49 (s, 2H), 2,53 (q, 4H), 1,17 (t, 6H) част./млн.

Приклад 12: Одержання 3-аміно-4-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-бензаміду



4-Ціано-п-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-3-нітробензамід (1,0 г, 2,16 ммоль) (приклад II) розчиняли в диметиловому ефірі діетиленгліколю ("диглім") (25 мл) і додавали хлорид олова (1,229 г, 6,48 ммоль). Суміш охолоджували до 0°C і повільно додавали водний розчин хлористоводневої кислоти (концентрована) (4 мл). Реакційну суміш перемішували при 80°C протягом 0,5 год. Додавали водний розчин гідроксиду натрію (30 мас. %) (80 мл) для доведення значення pH до 7-8. Водну фазу 3 рази екстрагували етилацетатом (200 мл). Об'єднані органічні екстракти сушили над сульфатом натрію і концентрували. Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: циклогексан/етилацетат від 1:1 до 0:1) і отримували 3-аміно-4-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-бензамід (0,48 г, вихід 51 %). ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7,54 (s, 1H), 7,49 (d, 2H), 7,36 (m, 3H), 7,15 (q, 1H), 2,3 (s, 6H) част./млн.

Аналогічні методики або добре відомі методики, такі як гідрування у присутності паладієвого каталізатору, як описано, наприклад, в публікації Journal of Medicinal Chemistry (2005), 48(24), 7560 або в публікації Journal of Medicinal Chemistry (2005), 48(6), 1729, або відновлення за допомогою гідросульфїту натрію в двофазній системі у присутності тетрабутиламонійбромїду як міжфазний каталізатор, як описано, наприклад, в публікації Journal of Medicinal Chemistry (2006), 49(3), 955-970, використовували для одержання наступних сполук:

3-Аміно-4-ціано-N-[2,6-діетил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-бензамід. ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7,53 (d, 1H), 7,40 (s, 2H), 7,33 (m, 2H), 4,65 (bs, 2H), 2,67 (q, 4H), 1,19 (t, 6H) част./млн.

3-Аміно-4-ціано-N-[2-метоксиметил-6-метил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-бензамід. ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 8,78 (s, 1H), 7,53 (m, 2H), 7,38 (s, 1H), 7,18 (d, 1H), 4,65 (s, 2H), 4,49 (s, 2H), 3,40 (s, 3H), 2,38 (s, 3H) част./млн.

3-Аміно-п-[2-бромо-6-метил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-4-ціанобензамід. ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7,72 (s, 1H), 7,60 (s, 1H), 7,54 (d, 1H), 7,50 (s, 1H), 7,35 (s, 1H), 7,21 (d, 1H), 4,65 (s, 2H), 2,40 (s, 3H) част./млн.

3-Аміно-п-[2-бромо-6-етил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-4-ціанобензамід. ^1H -ЯМР (400 МГц, ацетон- d_6): 7,70 (s, 1H), 7,54 (s, 1H), 7,46 (d, 1H), 7,39 (s, 1H), 7,18 (d, 1H), 5,70 (s, 2H), 2,70 (q, 2H), 1,10 (t, 3H) част./млн.

3-Аміно-4-ціано-N-[2,6-дїбромо-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-бензамід. ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 8,88 (s, 2H), 7,63 (s, 1H), 7,54 (d, 1H), 7,35 (s, 1H), 7,21 (d, 1H), 4,67 (bs, 2H) част./млн.

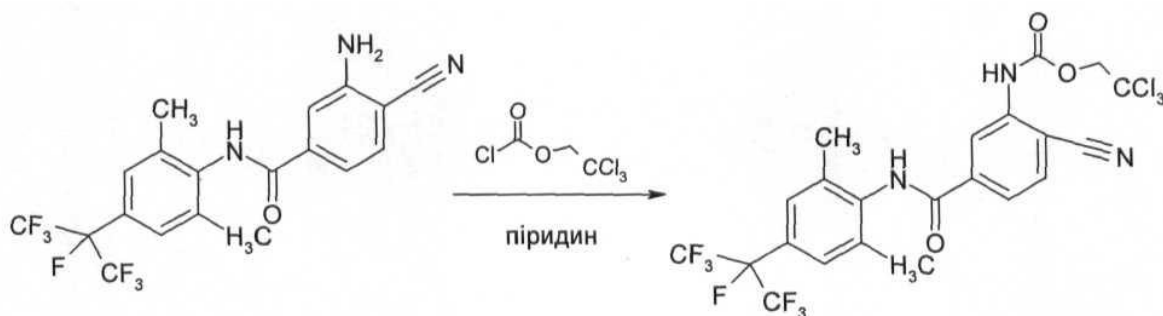
3-Аміно-4-ціано-N-[2-етил-6-метил-4-(1,2,2,3,3,3-гексафторо-1-трифторометилпропіл)-феніл]-бензамід. ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7,53 (d, 1H), 7,33 (m, 4H), 7,15 (q, 1H), 4,64 (bs, 2H), 2,67 (q, 2H), 2,33 (s, 3H), 1,21 (t, 3H) част./млн.

3-Аміно-4-ціано-N-[2,6-діетил-4-(1,2,2,3,3,3-гексафторо-1-трифторометилпропіл)-феніл]-бензамід. ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7,74 (d, 1H), 7,38 (s, 2H), 7,34 (m, 2H), 7,15 (q, 1H), 4,66 (bs, 2H), 2,66 (q, 4H), 1,21 (t, 6H) част./млн.

5-Аміно-2-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-бензамід. ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7,7 (s, 1H), 7,43 (s, 2H), 7,14 (d, 1H), 7,98 (m, 1H), 4,3 (s, 2H), 2,2 (s, 6H) част./млн.

3-Аміно-2-ціано-N-[2,6-діетил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-бензамід. ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7,5-7,44 (m, 4H), 7,28 (s, 1H), 6,94 (d, 1H), 5,60 (s, 2H), 2,50 (q, 4H), 1,13 (t, 6H) част./млн.

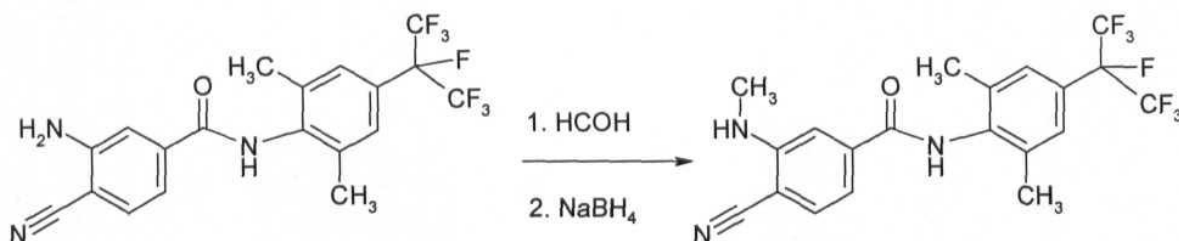
10 Приклад PI: Одержання 3-аміно-4-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-бензаміду (сполука № A1, приведена в таблиці A)



15 3-Аміно-4-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-бензамід (приклад 12) (199 мг, 0,46 ммоль) розчиняли в тетрагідрофурани (5 мл), потім при температурі навколишнього середовища додавали піридин (0,074 мл, 0,92 ммоль). При інтенсивному перемішуванні при температурі навколишнього середовища додавали трихлорометилхлороформіат (0,066 мл, 0,48 ммоль). Реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом 16 год. Додавали суміш етилацетату (50 мл) і водного розчину гідрокарбонату натрію (насичений). Фази розділяли і водну фазу двічі екстрагували етилацетатом (50 мл). Об'єднані органічні екстракти сушили над сульфатом натрію і концентрували. Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: циклогексан/етилацетат 2:1) і отримували сполуку № A1, приведену в таблиці A (0,125 мг, вихід 45 %).

Аналогічні методики використовували для одержання наступних сполук: Сполуки № A4, A7 і від A9 до A14, приведені в таблиці A, сполука № C1, приведена в таблиці C і сполука № D1, приведена в таблиці D. Сполуку № A5 отримували у вигляді побічного продукту в ході синтезу сполуки № A4 і сполуку № A8 отримували у вигляді побічного продукту в ході синтезу сполуки № A7.

30 Приклад I3: Одержання 4-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-3-метиламінобензаміду



35 3-Аміно-4-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-бензамід (3,01 г, 6,95 ммоль) (приклад 12) розчиняли в ацетонітрилі (50 мл) і послідовно додавали водний розчин формальдегіду (36,5 % мас./об.) (0,64 мл, 6,95 ммоль) і оцтову кислоту (30 мл). Реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом 45 хв. Потім додавали борогідрид натрію (0,44 г, 6,95 ммоль) і повторно додавали оцтову кислоту (5 мл). Реакційну суміш перемішували і концентрували. Залишок розчиняли в етилацетаті і розчин промивали водним розчином гідроксиду натрію (1 н.). Водну фазу 3 рази екстрагували етилацетатом (200 мл). Об'єднані органічні екстракти сушили над сульфатом

натрію і концентрували. Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: циклогексан/етилацетат 1:5) і отримували 4-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-3-метиламінобензамід (1,80 г, вихід 58 %). Т. пл. (температура плавлення) 204-206 °С. ¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 7,53 (d, 1H), 7,37 (s, 3H), 7,23 (s, 1H), 7,10 (q, 1H), 5,88 (d, 1H), 3,02 (d, 3H), 2,35 (s, 6H) част./млн. Методику, описану в прикладі P1, потім використовували для одержання сполуки № А3, приведеної в таблиці А.

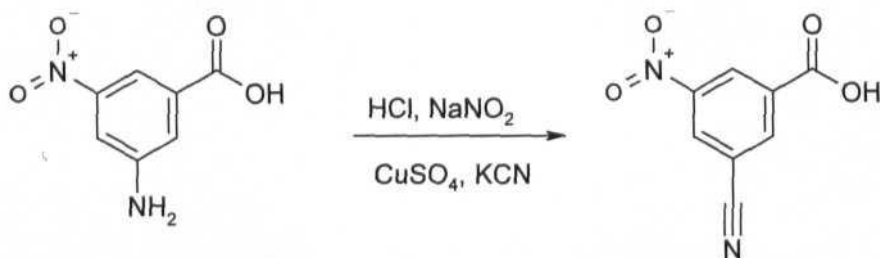
Аналогічну методику використовували для одержання наступної сполуки:

4-Ціано-п-[2,6-діетил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-3-метиламінобензамід. Т. пл. 199-202 °С. ¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 7,53 (d, 1H), 7,40 (s, 2H), 7,31 (s, 1H), 7,23 (s, 1H), 7,08 (q, 1H), 5,88 (d, 1H), 3,02 (d, 3H), 2,69 (q, 4H), 1,24 (t, 6H) част./млн. Методику, описану в прикладі P1, потім використовували для одержання сполуки № А6, приведеної в таблиці А.

Аналогічну методику використовували для одержання наступної сполуки:

4-Ціано-п-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-3-етиламінобензамід отримували з використанням ацетальдегіду як реагент. ¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 7,52 (d, 1H), 7,37 (s, 2H), 7,35 (s, 1H), 7,23 (s, 1H), 7,08 (m, 1H), 4,69 (t, 1H), 3,35 (m, 2H), 2,35 (s, 6H), 1,24 (t, 3H) част./млн. Методику, описану в прикладі P1, потім використовували для одержання сполуки № А2, приведеної в таблиці А.

Приклад 14: Одержання 3-ціано-5-нітробензойної кислоти

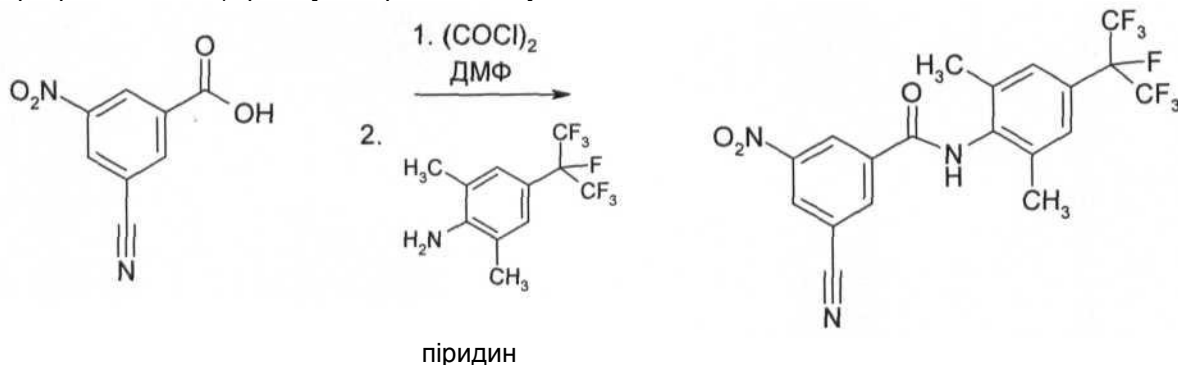


Розчин 1: 3-Аміно-5-нітробензойну кислоту (10 г, 54,9 ммоль) розчиняли у водному розчині хлористоводневої кислоти (концентрована) (55 мл) і розбавляли водою (200 мл). При 0-5 °С додавали розчин нітриту натрію (3,788 г, 54,90 ммоль) у воді (30 мл).

Розчин 2: До розчину гідрату сульфату міді (28,786 г, 115,29 ммоль) у воді (120 мл) додавали розчин ціаніду калію (27,528 г, 422,73 ммоль) у воді (30 мл).

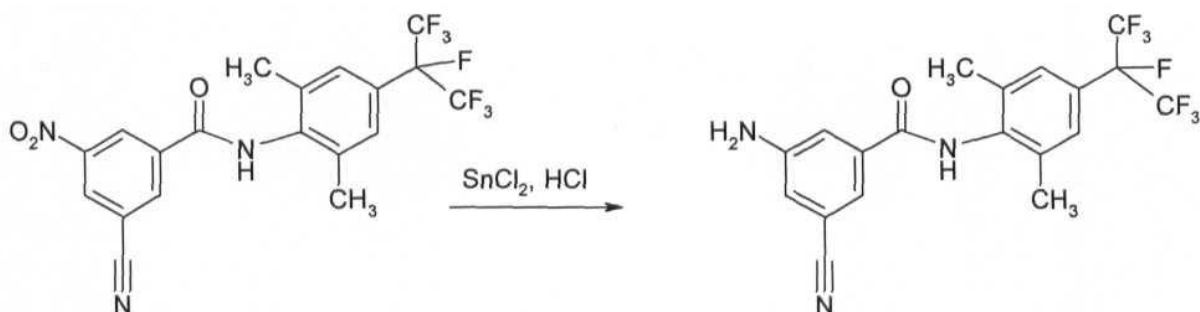
Розчин 2 нагрівали до 65 °С. Значення рН розчину 1 доводили до 6-7 шляхом додавання при 0-5 °С водного розчину карбонату натрію (насичений). Розчин 1 при 65 °С по краплях додавали до розчину 2. Реакційну суміш кип'ятили із зворотним холодильником протягом 40 хв. Реакційній суміші давали охолотитися до температури навколишнього середовища і її підкисляли шляхом додавання водного розчину хлористоводневої кислоти (2 н.). Водну фазу екстрагували етилацетатом (3 × 200 мл) і об'єднані органічні екстракти промивали водним розчином фосфіту натрію (насичений), водою і розсолем і концентрували і отримували 3-ціано-5-нітробензойну кислоту (7,2 г, вихід 68 %), яку використовували без додаткового очищення. ¹H-ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆): 9,0 (s, 1H), 8,82 (s, 1H), 8,70 (s, 1H) част./млн.

Приклад 15: Одержання 3-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-5-нітробензаміду



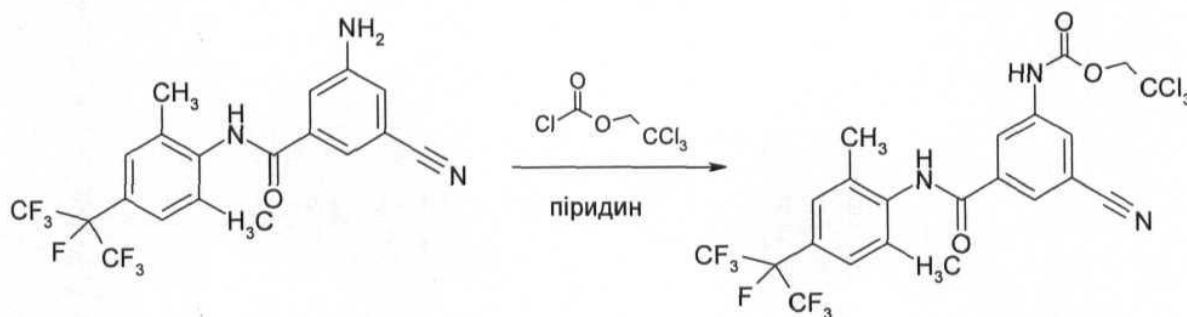
До суспензії 3-ціано-5-нітробензойної кислоти (приклад 14) (7,2 г, 37,5 ммоль) в дихлорометані (40 мл) при температурі навколишнього середовища додавали оксалілхлорид (3,808 мл, 45 ммоль), потім N,N-диметилформамід ("ДМФ") (0,2 мл). Реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом 1 год. і потім кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 3 год. Реакційній суміші давали охолотитися до температури навколишнього середовища і потім концентрували. Залишок суспендували в тетрагідрофурані (50 мл). 2,6-диметил-4-(гептафторпроп-2-іл)-анілін (9,761 г, 33,7 ммоль) (отримували відповідно до EP 1006102) розчиняли в тетрагідрофурані (50 мл) і додавали піридин (6,035 мл, 75 ммоль). Суміш охолоджували до 0 °C і додавали розчин 2-фторо-5-нітробензойлхлориду. Реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом 12 год. Потім додавали водний розчин гідрокарбонату натрію (насичений) (100 мл) і органічну фазу двічі екстрагували етилацетатом (2 × 200 мл). Об'єднані органічні екстракти сушили над сульфатом натрію і концентрували. Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: циклогексан/етилацетат 6:1) і отримували 3-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-5-нітробензамід (12 г, вихід 77 %). ¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 8,99 (m, 1H), 8,72 (m, 1H), 8,6 (m, 1H), 7,80 (s, 1H), 7,4 (s, 2H), 2,33 (s, 6H) част./млн.

Приклад 15: Одержання 5-аміно-3-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-бензаміду



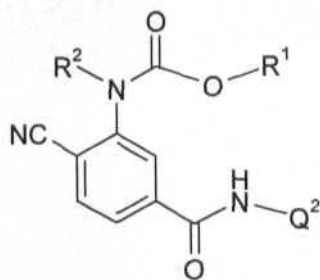
3-Ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-5-нітробензамід (12,0 г, 25,9 ммоль) (приклад 15) розчиняли в ізопропанолі (200 мл) і додавали хлорид олова (14,73 г, 77,7 ммоль). Суміш охолоджували до 0 °C і повільно додавали водний розчин хлористоводневої кислоти (концентрована) (30 мл). Реакційну суміш перемішували при 80 °C протягом 0,5 год. 1/3 Загального об'єму ізопропанолу випаровували. До концентрованої суміші додавали воду (100 мл) і водний розчин гідроксиду натрію (4 н.) для доведення значення pH суміші до 7-8. Водну фазу 3 рази екстрагували етилацетатом (3 × 200 мл). Об'єднані органічні екстракти сушили над сульфатом натрію і концентрували. Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: циклогексан/етилацетат від 4:1 до 0:1) і отримували 5-аміно-3-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-бензамід (10,6 г, вихід 94,4 %). ¹N-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 7,47 (s, 1H), 7,44 (s, 2H), 7,36 (s, 2H), 7,07 (s, 1H), 4,11 (bs, 2H), 2,32 (s, 6H) част./млн.

Приклад P2: Одержання 3-аміно-5-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-бензаміду (сполука № B1, приведена в таблиці B)



3-Аміно-5-ціано-N-[2,6-диметил-4-(1,2,2,2-тетрафторо-1-трифторометилетил)-феніл]-бензамід (приклад 15) (199 мг, 0,46 ммоль) розчиняли в тетрагідрофурані (3 мл), потім при температурі навколишнього середовища додавали піридин (0,117 мл, 1,45 ммоль). При інтенсивному перемішуванні при температурі навколишнього середовища додавали трихлорометилхлороформіат (0,070 мл, 0,48 ммоль). Суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом 2 год. Додавали суміш етилацетату (50 мл) і водного розчину гідрокарбонату натрію (насичений). Фази розділяли і водну фазу двічі екстрагували етилацетатом (50 мл). Об'єднані органічні екстракти сушили над сульфатом натрію і концентрували. Залишок очищали за допомогою хроматографії на силікагелі (елюент: циклогексан/етилацетат 2:1) і отримували сполуку № В1, приведена в таблиці В (210 мг, вихід 74 %).

Таблиця А: Сполуки формули (Ia):



(Ia)

15

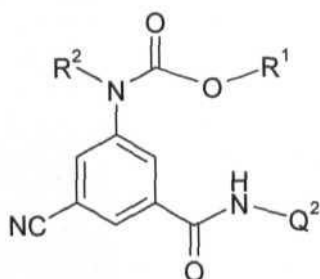
Сполука №	R ¹	R ²	Q ²	Т. пл. В °С	КТ/МН+	¹ Н-ЯМР (CHCl ₃ , 400 МГц) в част. /млн
A ¹	-CH ₂ -CCl ₃	H	2,6-диметил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл-	-	-	8,79 (s, 1H), 7,78 (m, 2H), 7,53 (s, 2H), 7,37 (s, 2H), 4,89 (s, 2H), 2,36 (s, 6H).
A ²	-CH ₂ -CCl ₃	-CH ₂ -CH ₃	2,6-диметил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл-	105	-	
A ³	-CH ₂ -CCl ₃	-CH ₃	2,6-диметил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл-	-	-	2,33 (6H, s), 3,5 (3H, s), 4,48 (2H, s), 7,39 (3H, m), 7,85-7,98 (3H, m).
A ⁴	-CH ₂ -CCl ₃	H	2,6-діетил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл-	214	-	-
A ⁵	-CH ₂ -CCl ₃	-C(O)-CH ₂ -CCl ₃	2,6-діетил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл-	195	-	-
A ⁶	-CH ₂ -CCl ₃	-CH ₃	2,6-діетил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл-	-	-	1,22 (6H, t), 2,67 (4H, q), 3,48 (3H, s), 4,81 (2H, m), 7,40 (3H, m), 7,87-7,98 (3H, m).
A ⁷	-CH ₂ -CCl ₃	H	2-метоксиметил-6-метил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл-	85	-	-

Продовження таблиці

A ⁸	-CH ₂ - CCl ₃	-C(O)-CH ₂ - CCl ₃	2-метоксиметил-6-метил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл-	86	-	-
A ⁹	-CH ₂ - CCl ₃	H	2-бromo-6-метил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл-	-	2,31 / 671,9	-
A ¹⁰	-CH ₂ - CCl ₃	H	2-бromo-6-етил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл-		2,4 / 685,9	
Сполука №	R ¹	R ²	Q ²	Т. пл. в °C	КТ/МН+	¹ H-ЯМР (CHCl ₃ , 400 МГц) в част. /млн
A ¹¹	-CH ₂ - CCl ₃	H	2,6-дibromo-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл-	208-210	-	-
A ¹²	-CH ₂ - CCl ₃	H	2,6-діетил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл-	201	-	-
A ¹³	-CH ₃	H	2-етил-6-метил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл-	182	-	-
A ¹⁴	-CH ₂ - CCl ₃	H	2-етил-6-метил-4-(нонафторобут-2-іл)-феніл-	194	-	-

Позначення: s = синглет; m = мультиплет.

Таблиця В: Сполуки формули (Ib):



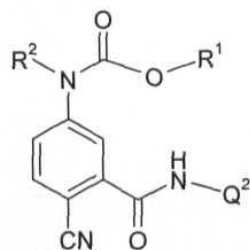
(Ib)

5

Сполука №	R ¹	R ¹	Q ²	¹ H-ЯМР (CHCl ₃ , 400 МГц) в част. /млн
B ¹	-CH ₂ C Cl ₃	H	2,6-диметил-4-(гептафторопро п-2-іл)-феніл-	8,19 (1H), 8,07 (s, 1H), 7,93 (s 1H), 7,56 (s, 1H), 7,37 (m, 3H), 4,48 (s 2H), 2,34 (s, 6H).

Позначення: s = синглет; m = мультиплет.

Таблиця С: Сполуки формули (Ic):

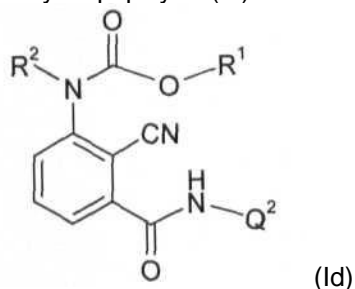


(Ic)

10

Сполука №	R ¹	R ²	Q ²	Т. пл. в °C
C ₁	-CH ₂ CCl ₃	H	2,6-диметил-4-(гептафторопроп-2-іл)-феніл-	208

Таблиця D:
Сполуки формули (Id):



5

Сполука №	R ¹	R ²	Q ²	Т. пл. в°С
D1	-CH ₂ CCl ₃	H	2,6-діетил-4-(гептафторопрор-2-іл)-феніл-	139

Біологічні приклади

Цей приклад ілюструє пестицидні/інсектицидні характеристики сполуки формули (I). Описані нижче дослідження проводили для наступних шкідників:

10 *Spodoptera littoralis* (гусінь совки єгипетської бавовняної) Диски з листя бавовни поміщали на агар в 24-лункові планшети для мікротитрування і обприскували досліджуваними розчинами при дозі внесення, рівній 200 част./млн. Після сушки диски з листя заражали личинками 5 L₁. Зразки досліджували на загибель, поведінку при годуванні і регулювання росту через 3 дні після обробки (ДПО). Вказані нижче сполуки забезпечували знищення не менше 80 % *Spodoptera*

15 *littoralis*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A11, A12, A13, A14, B1, D1.
Heliothis virescens (гусінь листовертки-брунькоїда тютюнового):

Яйця (0-24-вартові) поміщали на штучний корм в 24-лункові планшети для мікротитрування і за допомогою піпетки обробляли досліджуваними розчинами при дозі внесення, рівній 200 част./млн. Після інкубаційного періоду тривалістю 4 дні зразки досліджували на загибель яєць, загибель личинок і регулювання росту. Вказані нижче сполуки забезпечували знищення не менше 80 % *Heliothis virescens*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A11, A12, A13, A14, B1.

Plutella xylostella (міль капустяна):

24-Лункові планшети для мікротитрування (ПМТ) з штучним кормом за допомогою піпетки обробляли досліджуваними розчинами при дозі внесення, рівній 18 част./млн. Після сушки ПМТ заражали личинками (L2) (7-12 на лунку). Після інкубаційного періоду тривалістю 6 днів зразки досліджували на загибель личинок і регулювання росту. Вказані нижче сполуки забезпечували знищення не менше 80 % *Plutella xylostella*:

Diabrotica balteata (блішка довговуса):

24-Лункові планшети для мікротитрування (ПМТ) з штучним кормом за допомогою піпетки обробляли досліджуваними розчинами при дозі внесення, рівній 200 част./млн (концентрація в лунках складала 18 част./млн). Після сушки ПМТ заражали личинками (L2) (6-10 на лунку). Після інкубаційного періоду тривалістю 5 днів зразки досліджували на загибель личинок і регулювання росту. Вказані нижче сполуки забезпечували знищення не менше 80 % *Diabrotica balteata*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A11, A12, A13, A14, B1.

35 *Myzus persicae* (тля персикова):

Диски з листя соняшнику поміщали на агар в 24-лункові планшети для мікротитрування і обприскували досліджуваними розчинами при дозі внесення, рівній 200 част./млн. Після сушки диски з листя заражали популяцією тлі змішаного віку. Після інкубаційного періоду тривалістю 6 ДПО зразки досліджували на загибель. Вказані нижче сполуки забезпечували знищення не менше 80 % *Myzus persicae*: A12.

Thrips tabaci (трипс цибульний):

Диски з листя соняшнику поміщали на агар в 24-лункові планшети для мікротитрування і обприскували досліджуваними розчинами при дозі внесення, рівній 200 част./млн. Після сушки диски з листя заражали популяцією трипсів змішаного віку. Після інкубаційного періоду тривалістю 7 днів зразки досліджували на загибель комах. Вказані нижче сполуки забезпечували знищення не менше 80 % *Thrips tabaci*: A8, A11, A12, A14.

Tetranychus urticae (кліщ двопятнистий павутиновий)

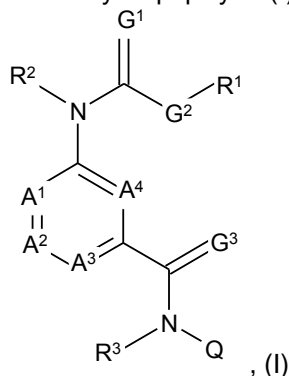
Диски з листя бобів поміщали на агар в 24-лункові планшети для мікротитрування і обприскували досліджуваними розчинами при дозі внесення, рівній 200 част./млн. Після сушки

диски з листя заражали популяцією кліщів змішаного віку. Через 8 днів диски досліджували на загибель яєць, загибель личинок і загибель дорослих особин. Вказані нижче сполуки забезпечували знищення не менше 80 % *Tetranychus urticae*: A11.

5

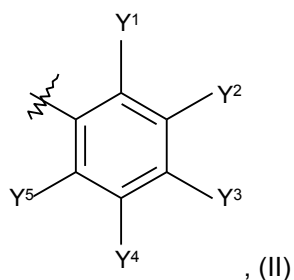
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Сполука формули (I):



у якій

- 10 A^1 , A^2 , A^3 і A^4 незалежно один від одного означають $C-R^4$ або $C-R^5$ за умови, що щонайменше один з A^1 , A^2 , A^3 і A^4 означає $C-R^4$;
 R^1 означає C_1 - C_6 -алкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкіл, C_2 - C_6 -алкеніл, C_2 - C_6 -галогеноалкеніл, C_2 - C_6 -алкініл, C_2 - C_6 -галогеноалкініл, C_3 - C_8 -циклоалкіл, C_3 - C_8 -галогеноциклоалкіл, або
 $-E^1-Z^1-R^6$, де
15 E^1 означає C_1 - C_4 -алкілен, C_2 - C_4 -алкенілен, C_3 - C_4 -алкінілен, C_1 - C_4 -галогеноалкілен, C_2 - C_4 -галогеноалкенілен або C_3 - C_4 -галогеноалкінілен,
 Z^1 означає $-O-$, $-S-$, $-SO-$ або $-SO_2-$, і
 R^6 означає водень, C_1 - C_6 -алкіл, C_2 - C_6 -алкеніл, C_2 - C_6 -алкініл, C_1 - C_6 -галогеноалкіл, C_2 - C_6 -галогеноалкеніл, C_2 - C_6 -галогеноалкініл або
20 $-E^2-R^7$, де
 E^2 означає C_1 - C_4 -алкілен, C_2 - C_4 -алкенілен, C_3 - C_4 -алкінілен, C_1 - C_4 -галогеноалкілен, C_2 - C_4 -галогеноалкенілен або C_3 - C_4 -галогеноалкінілен, і
 R^7 означає C_3 - C_8 -циклоалкіл, C_3 - C_8 -галогеноциклоалкіл, ціаногрупу, нітрогрупу, гідроксигрупу або феніл, або феніл, що містить від 1 до 5 замісників R^8 , які можуть бути однаковими або
25 різними, або піридил, або піридил, що містить від 1 до 4 замісників R^9 , які можуть бути однаковими або різними, або тіофеніл, або тетрагідрофураніл;
 R^2 і R^3 незалежно один від одного означають водень, C_1 - C_4 -алкіл, C_2 - C_4 -алкеніл, C_2 - C_4 -алкініл, C_1 - C_4 -алкілкарбоніл, C_1 - C_4 -галогеноалкілкарбоніл, гідроксигрупу, C_1 - C_4 -алкілкарбонілоксигрупу, арилкарбонілоксигрупу або арилкарбонілоксигрупу, де арильне кільце містить від 1 до 5
30 замісників, незалежно вибраних з групи, що включає галоген, C_1 - C_4 -алкіл, C_1 - C_4 -галогеноалкіл, C_1 - C_4 -алкоксигрупу або C_1 - C_4 -галогеноалкоксигрупу;
 G^1 , G^2 і G^3 означають кисень;
кожен R^4 незалежно означає ціаногрупу, тіоціанатну групу або амінотіокарбоніл,
кожен R^5 незалежно означає водень, галоген, C_1 - C_4 -алкіл, C_1 - C_4 -галогеноалкіл або C_1 - C_4 -
35 алкоксигрупу;
кожен R^8 незалежно означає галоген, C_1 - C_6 -алкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкіл, C_1 - C_6 -алкоксигрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкоксигрупу, C_1 - C_6 -алкілтіогрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкілтіогрупу, C_1 - C_6 -алкілсульфініл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфініл, C_1 - C_6 -алкілсульфоніл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфоніл, ціаногрупу, нітрогрупу, гідроксигрупу, C_1 - C_4 -алкілкарбоніл, C_1 - C_4 -галогеноалкілкарбоніл, C_1 - C_4 -
40 алкілкарбонілоксигрупу, C_1 - C_4 -алкоксикарбоніл або пентафторосульфініл;
кожен R^9 незалежно означає галоген, C_1 - C_6 -алкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкіл, C_1 - C_6 -алкоксигрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкоксигрупу, C_1 - C_6 -алкілтіогрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкілтіогрупу, C_1 - C_6 -алкілсульфініл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфініл, C_1 - C_6 -алкілсульфоніл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфоніл, ціаногрупу, нітрогрупу, гідроксигрупу, C_1 - C_4 -алкілкарбоніл, C_1 - C_4 -галогеноалкілкарбоніл, C_1 - C_4 -
45 алкілкарбонілоксигрупу, C_1 - C_4 -алкоксикарбоніл або пентафторосульфініл; і
Q означає фрагмент формули (II)



у яких

- Y^1 , Y^2 , Y^4 і Y^5 незалежно один від одного означають водень, галоген, C_1 - C_6 -алкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкіл, C_1 - C_4 -алкокси- C_1 - C_4 -алкіл, C_1 - C_6 -алкоксигрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкоксигрупу, C_1 - C_6 -алкілтіогрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкілтіогрупу, C_1 - C_6 -алкілсульфініл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфініл, C_1 - C_6 -алкілсульфоніл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфоніл, пентафторосульфаніл, ціаногрупу або нітрогрупу за умови, що не більше, ніж один з Y^1 і Y^5 означає водень, і
 Y^3 означає C_1 - C_6 -галогеноалкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкоксигрупу, C_1 - C_6 -гідроксигалогеноалкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкілтіогрупу, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфініл, C_1 - C_6 -галогеноалкілсульфоніл або пентафторосульфаніл; або її сіль або N-оксид.
 2. Сполука за п. 1, в якій R^1 означає C_1 - C_6 -алкіл, C_1 - C_6 -галогеноалкіл, C_2 - C_6 -алкеніл, C_2 - C_6 -галогеноалкеніл, C_2 - C_6 -алкініл, C_2 - C_6 -галогеноалкініл, C_3 - C_8 -циклоалкіл, C_3 - C_8 -галогеноциклоалкіл або ціано- C_1 - C_4 -алкілен.
 3. Сполука за п. 1 або 2, в якій R^2 означає водень, метил, етил, аліл, пропаргіл, ацетил, 3,3,3-трихлоропропіоніл, гідроксигрупу, ацетилоксигрупу або бензоїлоксигрупу.
 4. Сполука за будь-яким з пп. 1-3, в якій R^3 означає водень, метил, етил, аліл, пропаргіл, ацетил, гідроксигрупу, ацетилоксигрупу або бензоїлоксигрупу.
 5. Сполука за будь-яким з пп. 1-4, в якій кожен R^5 незалежно означає водень, фтор, хлор, бром, метил, трифторометил або метоксигрупу.
 6. Спосіб боротьби з комахами або кліщами і їх знищення, який включає нанесення на шкідників, на осередок шкідників або на рослини, схильні до нападу шкідників, інсектицидно або акарицидно ефективної кількості сполуки формули (I) за будь-яким з пп. 1-5.
 7. Інсектицидна або акарицидна композиція, що включає інсектицидно або акарицидно ефективну кількість сполуки формули (I) за будь-яким з пп. 1-5.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601