

Винахід стосується нових заміщених піразоліл-піразолів, способу їх одержання, а також проміжних продуктів їх одержання, та їх застосування як засобу, що має гербіцидну дію.

Вже відомо, що піразоли мають гербіцидні властивості (WO 94/08999).

Із патенту США №5405829 відомі піразоліл-піразоли з незаміщеною аміногрупою, які мають гербіцидну активність.

У WO 94/08999 описано піразоліл-піразоли, що мають гербіцидну активність, які включають сполуки із заміщеною аміногрупою.

Із WO 96/09303 також відомі заміщені піразоліл-піразоли з гербіцидними властивостями.

Але гербіцидна активність відомих сполук часто є недостатньою, або ж при наявності відповідної гербіцидної активності з'являються проблеми з селективністю щодо сільськогосподарських культур.

Метою запропонованого винаходу є одержання нових заміщених піразоліл-піразолів, які не мають цих недоліків і за своїми біологічними властивостями перевищують досі відомі сполуки.

Було знайдено, що заміщені піразоліл-піразоли загальної формули I



у якій

R^1 позначає C_1 - C_4 -алкіл,

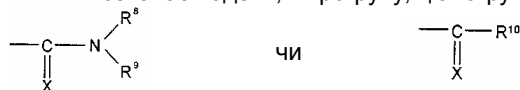
R^2 позначає C_1 - C_4 -алкіл, C_1 - C_4 -алкілтіогрупу, C_1 - C_4 -алкілсульфініл, C_1 - C_4 -алкілсульфоніл, C_1 - C_4 -алкоксигрупу, або C_1 - C_4 -алкіл, C_1 - C_4 -алкілтіогрупу, C_1 - C_4 -алкілсульфоніл чи C_1 - C_4 -алкоксигрупу, заміщені одним чи кількома атомами галогену,

R^1 та R^2 разом утворюють групу $-(CH_2)_m$,

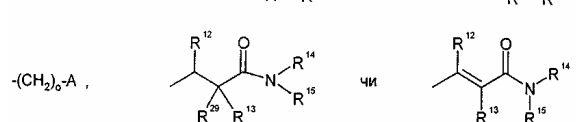
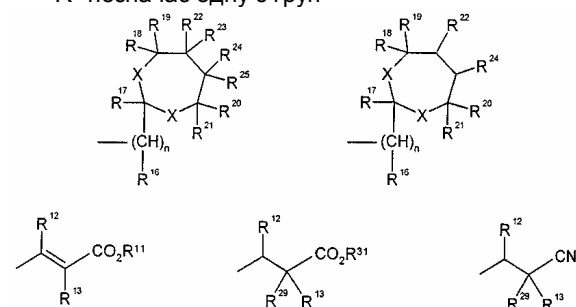
R^3 позначає водень чи галоген,

R^4 позначає водень чи C_1 - C_4 -алкіл,

R^5 позначає водень, нітрогрупу, ціаногрупу, $-COOR^7$, групу



R^6 позначає одну з груп



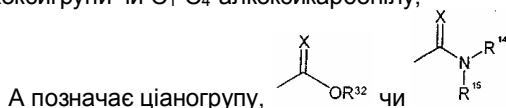
R^7 , R^8 та R^9 незалежно один від одного позначають водень чи C_1 - C_4 -алкіл,

R^8 та R^9 разом з суміжним атомом азоту утворюють 5- чи 6-членне насичене гетероциклічне кільце,

R^{10} позначає водень, C_1 - C_4 -алкіл, або C_1 - C_4 -алкіл, заміщений одним чи кількома атомами галогену,

R^{11} може бути C_5 - C_8 -алкілом, C_3 - C_5 -циклоалкілом, C_2 - C_6 -алкенілом, C_3 - C_6 -алкінілом, або C_1 - C_6 -алкілом, C_3 - C_6 -циклоалкілом, C_2 - C_6 -алкенілом чи C_3 - C_6 -алкінілом, заміщеними одним чи кількома однаковими чи різними замісниками, обраними з галогену, ціаногрупи, гідроксилу чи C_1 - C_4 -алкоксигрупи, або C_2 - C_8 -алкілом, C_3 - C_8 -циклоалкілом, C_3 - C_8 -циклоалкіл- C_1 - C_4 -алкілом, C_3 - C_8 -алкенілом чи C_3 - C_8 -алкінілом, які містять у ланцюгу один чи кілька атомів кисню, або C_1 - C_4 -алкоксикарбоніл- C_1 - C_4 -алкілом, який може бути заміщений атомом галогену, або C_1 - C_4 -алкоксикарбоніл- C_2 - C_4 -алкенілом, який може бути заміщений атомом галогену, або групою $-(CH_2)_p-NR^8R^9$,

R^{12} та R^{13} незалежно один від одного позначають водень, галоген, C_1 - C_4 -алкіл, C_2 - C_4 -алкеніл, C_3 - C_4 -алкініл чи C_1 - C_4 -алкоксигрупу, або C_1 - C_4 -алкіл, C_2 - C_4 -алкеніл чи C_3 - C_4 -алкініл, заміщені одним чи кількома однаковими чи різними замісниками, обраними з галогену, ціаногрупи, карбоксилу, гідроксилу, C_1 - C_4 -алкоксигрупи чи C_1 - C_4 -алкоксикарбонілу,



A позначає ціаногрупу,

R^{14} та R^{15} незалежно один від одного позначають водень, C_1 - C_6 -алкіл, C_3 - C_6 -циклоалкіл, C_2 - C_6 -алкеніл чи C_3 - C_6 -алкініл, або C_1 - C_6 -алкіл, C_3 - C_6 -циклоалкіл, C_2 - C_6 -алкеніл чи C_3 - C_6 -алкініл, заміщені одним чи кількома однаковими чи різними замісниками, обраними з галогену, ціаногрупи, гідроксилу чи C_1 - C_4 -алкоксигрупи, або C_2 - C_8 -алкіл, C_3 - C_8 -циклоалкіл, C_2 - C_8 -алкеніл чи C_3 - C_8 -алкініл, які містять у ланцюгу один чи кілька атомів кисню, або C_1 - C_4 -алкоксикарбоніл- C_1 - C_4 -алкіл, який може бути заміщений галогеном, або

C₁-C₄-алкоксикарбоніл-C₂-C₄-алкеніл, який може бути заміщений галогеном, або C₁-C₄-алкоксикарбоніл, R¹⁴ та R¹⁵ разом з атомом азоту утворюють насичене гетероциклічне C₃-C₆-кільце, яке може містити у ланцюгу один чи кілька атомів кисню чи сірки,

R¹⁶ позначає водень чи C₁-C₄-алкіл,

R¹⁷ позначає водень, C₁-C₄-алкіл чи галоген-C₁-C₄-алкіл,

R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² та R²⁴ незалежно один від одного позначають водень, галоген, C₁-C₄-алкіл, C₂-C₄-алкеніл чи C₃-C₄-алкініл, карбоксил чи C₁-C₄-алкоксикарбоніл, або C₁-C₄-алкіл, C₂-C₄-алкеніл чи C₃-C₄-алкініл, заміщені одним чи кількома однаковими чи різними замісниками, обраними з галогену, ціаногрупи, нітрогрупи, гідроксилу чи C₁-C₄-алкоксигрупи,

R²³ та R²⁵ позначають водень, галоген, C₁-C₄-алкіл, C₂-C₄-алкеніл чи C₃-C₄-алкініл, або

R²³ та R²⁵ разом утворюють насичене чи ненасичене кільце, що містить від трьох до восьми членів, яке може включати один чи кілька атомів сірки чи водню,

R²⁹ позначає водень чи галоген.

R³¹ позначає водень, C₁-C₄-алкіл, C₅-C₈-алкіл, C₃-C₆-циклоалкіл, C₂-C₆-алкеніл чи C₃-C₆-алкініл, або C₁-C₆-алкіл, C₃-C₆-циклоалкіл, C₂-C₆-алкеніл чи C₃-C₆-алкініл, заміщені одним чи кількома однаковими чи різними замісниками, обраними з галогену, ціаногрупи, гідроксилу чи C₁-C₄-алкоксигрупи, або C₂-C₈-алкіл, C₃-C₈-циклоалкіл, C₃-C₈-циклоалкіл-C₁-C₄-алкіл, C₂-C₈-алкеніл чи C₃-C₈-алкініл, які містять у ланцюгу один чи кілька атомів кисню, або C₁-C₄-алкоксикарбоніл-C₁-C₄-алкіл, який може бути заміщений галогеном, або C₁-C₄-алкоксикарбоніл-C₂-C₄-алкеніл, який може бути заміщений галогеном, або групу -(CH₂)_p-NR⁸R⁹, за умови, що у випадку, коли R¹² та R³¹ є воднем, або R¹² є воднем, а R³¹ є C₁-C₄-алкілом, R¹³ не може бути воднем чи галогеном,

R³² позначає водень, C₁-C₆-алкіл, C₃-C₆-циклоалкіл, C₂-C₆-алкеніл чи C₃-C₆-алкініл, або C₁-C₆-алкіл, C₃-C₆-циклоалкіл, C₂-C₆-алкеніл чи C₃-C₆-алкініл, заміщені одним чи кількома однаковими чи різними замісниками, обраними з галогену, ціаногрупи, гідроксилу чи C₁-C₄-алкоксигрупи, або C₂-C₈-алкіл, C₃-C₈-циклоалкіл, C₂-C₈-алкеніл чи C₃-C₈-алкініл, які містять у ланцюгу один чи кілька атомів кисню, або C₁-C₄-алкоксикарбоніл-C₁-C₄-алкіл, який може бути заміщений галогеном, або C₁-C₄-алкоксикарбоніл-C₂-C₄-алкеніл, який може бути заміщений галогеном,

m дорівнює 3 чи 4,

n дорівнює 0, 1, 2 чи 3,

o дорівнює 1, 2 чи 3,

p дорівнює 2, 3 чи 4, а

X позначає кисень чи сірку,

мають гербіцидну активність, що перевищує активність відомих сполук.

Позначення "галоген" охоплює фтор, хлор, бром та йод.

Позначення "алкіл", "алкеніл" та "алкініл" охоплюють вуглеводневі залишки, які можуть бути розгалуженими чи нерозгалуженими.

Перевага надається таким заміщенням піразоліл-піразолом загальної формули I, у яких

R¹ позначає метил,

R² позначає дифторметоксигрупу,

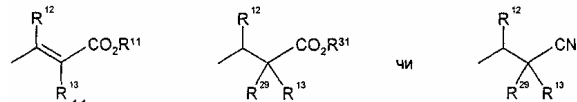
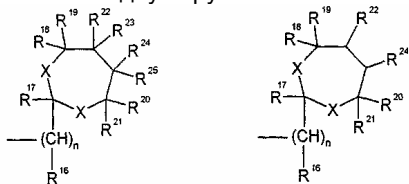
R¹ та R² разом утворюють групу -(CH₂)₄-,

R³ позначає хлор чи бром,

R⁴ позначає водень,

R⁵ позначає нітрогрупу чи ціаногрупу,

R⁶ позначає одну з груп



R¹¹ позначає C₅-C₈-алкіл, C₃-C₆-циклоалкіл, C₂-C₆-алкеніл, C₃-C₆-алкініл, або C₂-C₈-алкіл, C₃-C₈-циклоалкіл, C₃-C₈-алкеніл чи C₃-C₈-алкініл, які містять у ланцюгу один чи кілька атомів кисню,

R¹² позначає водень чи метил,

R¹³ позначає водень чи метил,

R¹⁶ позначає водень,

R¹⁷ позначає водень,

R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ та R²⁵ незалежно один від одного позначають водень, галоген чи C₁-C₃-алкіл,

R²³ та R²⁵ разом утворюють насичене 3-атомне кільце, яке містить у ланцюгу атом кисню,

R²⁹ позначає водень чи галоген,

R³¹ позначає водень, C₁-C₄-алкіл, C₅-C₈-алкіл, C₃-C₆-циклоалкіл, C₂-C₆-алкеніл чи C₃-C₆-алкініл, або C₁-C₆-алкіл, C₃-C₆-циклоалкіл, C₂-C₆-алкеніл чи C₃-C₆-алкініл, заміщені одним чи кількома однаковими чи різними замісниками, обраними з галогену, ціаногрупи, гідроксилу чи C₁-C₄-алкоксигрупи, за умови, що у випадку, коли R¹² та R³¹ є воднем, або R¹² є воднем, а R³¹ є C₁-C₄-алкілом, R¹³ не може бути воднем,

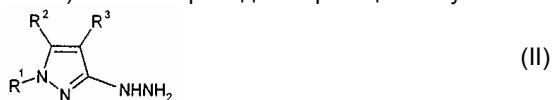
X позначає кисень, і

n дорівнює 0, а

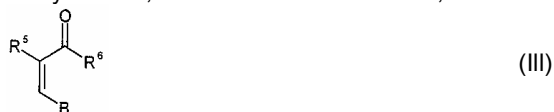
o дорівнює 1 чи 2.

Сполуки за винаходом, що мають загальну формулу I, можуть бути одержані, наприклад,

А) шляхом проведення реакції сполуки загальної формули II



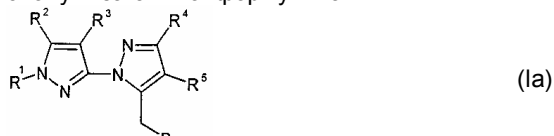
у якій R¹, R² та R³ мають значення, визначені у загальній формулі I, зі сполукою загальної формули III



у якій R⁵ позначає групу COOR⁷ чи $\text{—C(=O)—N(R}^8\text{)(R}^9\text{)}$, де R⁷, R⁸ та R⁹ мають значення, визначені у загальній формулі I, а X позначає кисень,

а B позначає групу OR²⁶ чи $\text{—N(R}^8\text{)(R}^9\text{)}$, причому R²⁶, R²⁷ та R²⁸ незалежно один від одного позначають C₁-C₄-алкіл, або B) у випадку, коли R⁶ позначає групу $\text{—(CH}_2\text{)}_o\text{—A}$, де

A позначає ціаногрупу, а o має значення, вказане у загальній формулі I, шляхом проведення реакції сполуки загальної формули Ia



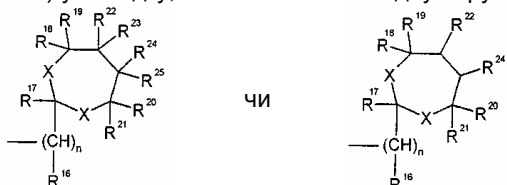
у якій R¹, R², R³, R⁴ та R⁵ мають значення, вказані у загальній формулі I, а B позначає відхідну групу, таку як хлор, бром чи метилсульфоніл, з лужною сіллю ціанистоводневої кислоти, або

C) у випадку, коли R³ позначає галоген, шляхом проведення реакції сполуки загальної формули Ib

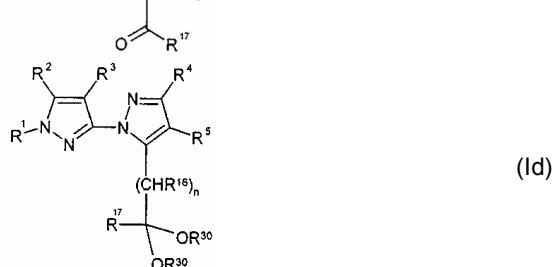
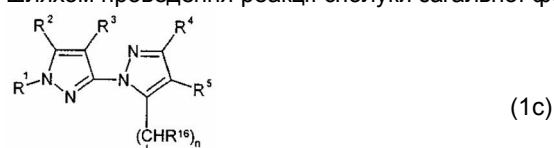


у якій R¹, R², R⁴, R⁵ та R⁶ мають значення, вказані у загальній формулі I, з придатним галогенуючим агентом, або

D) у випадку, коли R⁶ позначає одну з груп



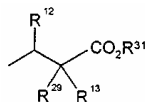
де R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, n та X мають значення, вказані у загальній формулі I, шляхом проведення реакції сполуки загальної формули Ic чи Id



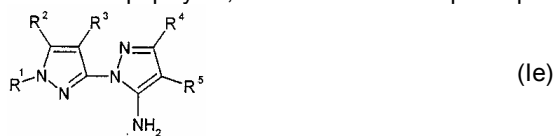
у яких R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R¹⁶, R¹⁷ та n мають значення, вказані у загальній формулі I, а R³⁰ позначає C₁-C₄-алкіл, зі сполукою загальної формули IV чи V



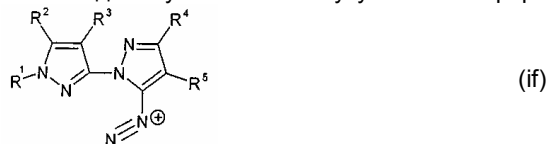
у яких R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵ та X мають значення, вказані у загальній формулі I, або



Е) у випадку, коли R^6 позначає групу CO_2R^{31} , у якій R^{12} , R^{13} та R^{31} мають значення, вказані у загальній формулі I, а R^{29} позначає хлор чи бром, сполуку загальної формули Ie



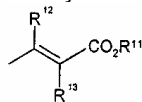
у якій R^1 , R^2 , R^3 , R^4 та R^5 мають значення, вказані у загальній формулі I, перетворюють спочатку шляхом діазотування на сполуку загальної формули If



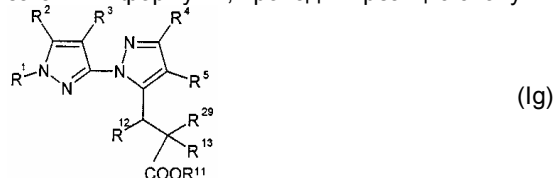
у якій R^1 , R^2 , R^3 , R^4 та R^5 мають значення, вказані у загальній формулі I, а потім вводять до реакції Міхаеля з акцептором загальної формули VI



у якій R^{12} , R^{13} та R^{31} мають значення, вказані у загальній формулі I, або

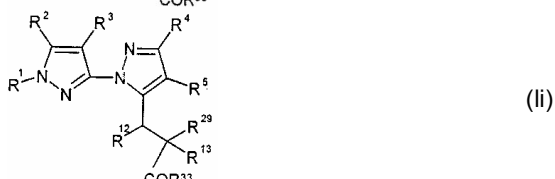
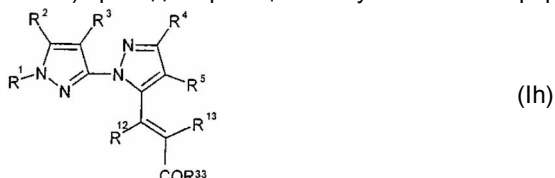


Ф) у випадку, коли R^6 позначає групу CO_2R^{11} , у якій R^{11} , R^{12} та R^{13} мають значення, вказані у загальній формулі I, проводять реакцію сполуки загальної формули Ig



у якій R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^{11} , R^{12} та R^{13} мають значення, вказані у загальній формулі I, а R^{29} позначає хлор чи бром, з придатною основою, або

G) проводять реакцію сполуки загальної формули Ih чи Ii



у яких R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^{12} , R^{13} та R^{29} мають значення, вказані у загальній формулі I, а R^{33} позначає гідроксил, хлор, бром чи C_1 - C_4 -алкоксигрупу, зі спиртом загальної формули VII або з аміном загальної формули VIII

R^{11} -OH (VII)

$R^{14}R^{15}NH$ (VIII)

у яких R^{11} , R^{14} та R^{15} мають значення, вказані у загальній формулі I.

Сполуки загальної формули II, які використовуються як вихідний матеріал за варіантом одержання А), є відомими їх одержання описано у WO 94/08999.

Сполуки за винаходом загальної формули I, у яких R^5 позначає групу $-\text{COOR}^7$ чи $-\text{CXNR}^8R^9$ (варіант одержання А), можуть бути одержані способом, описаним Bisagni та ін., Tetrahedron 29, 435 (1973).

Варіант одержання В) доцільно здійснювати таким чином, щоб реакція вихідного матеріалу загальної формули Ia з сіллю ціанистоводневої кислоти відбувалась у придатному розчиннику при температурі від 20 до 180 °C.

Придатними розчинниками є, наприклад, прості ефіри, такі як діетиловий ефір, тетрагідрофуран чи 1,4-діоксан, амід, такі як диметилформамід, диметилацетамід чи N-метилпіролідон, ароматичні вуглеводні, такі як бензол, толуол чи ксилол, або сульфоксиди, такі як диметилсульфоксид. Придатними ціанідами є ціаніди літію, натрію та калію.

Сполуки загальної формули Ia, що використовуються як вихідний матеріал, є відомими. Їх одержання описано у WO 94/08999.

Галогенування за варіантом одержання С) може бути здійснено згідно з відомим способом галогенування гетероциклічних ароматичних сполук, як описано, наприклад, у Houben-Weyl, том V/4,

сторінка 233 та наступні (1960) або том V/3, сторінка 511 та наступні (1962), з використанням галогенуючого засобу у придатному інертному розчиннику.

Як галогенуючий засіб може бути використаний, наприклад, сульфурилхлорид, гіпохлорит натрію, N-хлорсукцинімід, N-бромсукцинімід, хлор чи бром.

Ацеталь чи кеталь можна одержати за варіантом одержання D) згідно з методикою, описаною у T.W. Greene "Protective Groups in Organic Synthesis", 1980, сторінка 116 та наступні.

Сполуки загальної формули Ic та Id, що використовуються як вихідний матеріал, є відомими, їх одержання описано у WO 94/08999.

Сполуки за варіантом одержання E) можуть бути одержані за методикою, описаною у патенті США №5250504.

Сполуки загальної формули Ie, що використовуються як вихідний матеріал, є відомими, їх одержання описано у WO 94/08999.

Сполуки за варіантом одержання F) можуть бути одержані згідно з відомими способами елімінування, які описано, наприклад, у J. March "Advanced Organic Chemistry", 2-ге видання, 1977, сторінка 895 та наступні, та у цитованій там літературі.

Переетерифікація за шляхом одержання G) є відомою і може бути здійснена звичайними методами, які описано, наприклад, у Houben-Weyl, том E5, сторінка 659 та наступні (1985). Те ж саме стосується реакції утворення аміду, яка також описана, наприклад, у Houben-Weyl, том E5, сторінка 934 та наступні (1985).

Окремі шляхи одержання можуть бути здійснені з використанням розчинника чи без нього, причому у разі потреби використовуються такі розчинники чи розріджувачі, які за умов проведення цієї реакції є інертними щодо реагуючих речовин. Прикладами таких розчинників чи розріджувачів є аліфатичні, аліциклічні та ароматичні вуглеводні, які у разі потреби можуть бути хлорованими, як, наприклад, гексан, циклогексан, петролейний ефір, лігроїн, бензол, толуол, ксилол, метиленхлорид, хлороформ, чотирихлористий вуглець, етиленхлорид, трихлоретилен та хлорбензол, прості ефіри, такі як, наприклад, діетиловий ефір, метилетиловий ефір, метил-трет-бутиловий ефір, діізопропіловий ефір, дібутиловий ефір, діоксан та тетрагідрофуран, кетони, такі як, наприклад, ацетон, метилетилкетон, метилізопропілкетон та метилізобутилкетон, нітрили, такі як, наприклад, ацетонітрил та пропіонітрил, спирти, такі як, наприклад, метанол, етанол, ізопропанол, бутанол, трет-бутанол, трет-аміловий спирт та етиленгліколь, складні ефіри, такі як, наприклад, етилацетат та амілацетат, аміди кислот, такі як, наприклад, диметилформамід та диметилацетамід, сульфоксиди, такі як, наприклад, диметилсульфоксид, та сульфони, такі як, наприклад, сульфолан, основи, такі як, наприклад, піридин та триетиламін, карбонові кислоти, такі як, наприклад, оцтова кислота, та мінеральні кислоти, такі як, наприклад, сірчана кислота та соляна кислота.

Доопрацювання сполук за винаходом може відбуватись за звичайними способами та шляхами. Очищення здійснюють шляхом кристалізації чи хроматографії на колонці.

Сполуки за винаходом є, як правило, безбарвними або світло-жовтими кристалічними чи в'язкими речовинами, які частково є добре розчинними у хлорованих вуглеводнях, таких як, наприклад, метиленхлорид чи хлороформ, простих ефірах, таких як, наприклад, діетиловий ефір чи тетрагідрофуран, спиртах, таких як, наприклад, метанол чи етанол, кетонах, таких як, наприклад, ацетон чи бутанон, амідах, таких як, наприклад, диметилформамід, а також сульфоксидах, таких як, наприклад, диметилсульфоксид.

Сполуки за винаходом мають добру гербіцидну активність щодо широколистих бур'янів та трав. Для різних культур, наприклад, ріпаку, буряка, соєвих бобів, бавовни, рису, кукурудзи, ячменю, пшениці та інших зернових культур, можливо селективне застосування. Окремі сполуки є придатними для застосування як селективні гербіциди для буряка, бавовни, сої, кукурудзи та зернових. Сполуки також можуть бути застосовані для боротьби з бур'янами багатолітніх культур, наприклад, на плантаціях лісу, декоративних рослин, фруктів, винограду, цитрусових, горіхів, бананів, кофе, чаю, каучуку, олійних пальм, какао, ягід та хмелю.

Сполуки за винаходом можуть бути застосовані, наприклад, проти таких родів рослин:

дводольні бур'яни таких родів, як Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Brassica, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Sonchus, Solanum, Lamium, Veronica, Abutilon, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea та Chrysanthemum;

однодольні бур'яни таких родів, як Avena, Alopecurus, Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Poa, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Cyperus, Elymus, Sagittaria, Monochoria, Fimbristylis, Eleocharis, Ischaemum та Apera.

Дози застосування змінюються в залежності від способу застосування при досходовій та післясходовій обробці від 0,001 до 5кг/га.

Посилення інтенсивності дії та швидкості дії можна досягнути шляхом використання домішок, що посилюють дію, таких як органічні розчинники, змочувальні агенти та масла. Такі домішки можуть у деяких випадках дозволити зменшити дозу застосування.

Активні речовини за винаходом або їх суміші доцільно застосовувати у вигляді композицій, таких як порошки, розпилювані засоби, грануляти, розчини, емульсії чи суспензії, з доданням рідких та/або твердих носіїв чи розріджувачів та, у разі потреби, адгезійних, змочувальних, емульгуючих та/або диспергуючих засобів.

Придатними рідкими носіями є, наприклад, аліфатичні та ароматичні вуглеводні, такі як бензол, толуол, ксилол, циклогексанон, ізофорон, диметилсульфоксид, диметилформамід, а також певні фракції мінеральних масел та рослинні олії.

Придатними твердими носіями є такі мінерали, як, наприклад, бентоніт, силікагель, тальк, каолін, аттапулгіт, вапняк та рослинні продукти, такі як, наприклад, борошно.

Як приклади поверхнево-активних речовин можна назвати, наприклад, лігносульфонат кальцію, алкілфенільний ефір поліетилену, нафталінсульфофосфат та їх солі, фенолсульфофосфат та їх солі, продукти конденсації формальдегіду, сульфати жирних спиртів, а також заміщені бензолсульфофосфат та їх солі.

Частка активної речовини (речовин) у різних композиціях може змінюватись у широких межах.

Наприклад, засіб може містити приблизно від 10 до 90%мас. активної речовини, приблизно від 90 до 10%мас. рідкого чи твердого носія, а також, у разі потреби, до 20%мас. поверхнево-активної речовини.

Нанесення засобу може здійснюватись у звичайний спосіб, наприклад, шляхом розпилювання із застосуванням води як носія у кількості від приблизно 100 до 1000 літрів/га. Можливе також застосування засобу так званими методами малого об'єму чи надмалого об'єму, а також його застосування у формі так званих мікрогранулатів.

Одержання таких композицій може здійснюватись звичайними шляхами та способами, наприклад, за допомогою помелу чи змішування. У разі потреби композиції окремих компонентів можуть змішуватись безпосередньо перед їх застосуванням, як це, наприклад, робиться на практиці у так званому способі змішування у баку.

Наведені нижче приклади описують одержання сполук за винаходом.

Приклад 1 (Шлях одержання D)

1-(4-Бром-5-дифторметокси-1-метил-3-піразоліл)-5-(4,7-дигідро-1,3-діоксепін-2-іл)-1Н-піразол-4-карбонітрил

3,0г (7,1ммоль) 1-(4-бром-5-дифторметокси-1-метил-3-піразоліл)-5-(1,1-діетоксіетил)-1Н-піразол-4-карбонітрилу розчиняють у 50мл толуолу, і потім додають 6,3г (71ммоль) цис-2,3-бутен-1,4-діолу та каталітичну кількість п-толуолсульфокислоти. Кип'ятять півгодини зі зворотним холодильником, промивають охолоджений розчин розчином хлориду натрію, зневоднюють сульфатом магнію та концентрують. Залишок очищають за допомогою хроматографії на колонці.

Вихід: 2,5г (83% від теоретичного).

Т. пл.: 90-91°C.

Приклад 2 (Шлях одержання E)

Метилловий ефір 1-(4-хлор-5-дифторметокси-1-метил-3-піразоліл)-4-ціано-5-піразоліл-3-(2-хлор-2-метил)-пропіонової кислоти

Змішують 1,5г (13ммоль) трет-бутилнітрилу, 15мл метилового ефіру метакрилової кислоти та 1,0г хлориду міді(II) у 15мл ацетонітрилу і додають 3 порціями 2,55г (10ммоль) 5-аміно-1-(4-хлор-5-дифторметокси-1-метил-3-піразоліл)-4-піразолкарбонітрилу. Перемішують 2 години при кімнатній температурі, і після додання 50мл 2-нормальної соляної кислоти та трикратного екстрагування дихлорметаном зневоднюють сульфатом магнію та концентрують. Очищення здійснюють за допомогою хроматографії на колонці з використанням суміші гексан/етилацетат.

Вихід: 1,65г (46% від теоретичного).

Т. пл.: 65°C.

Приклад 3 (Шлях одержання F)

Метилловий ефір 1-(4-хлор-5-дифторметокси-1-метил-3-піразоліл)-4-ціано-5-піразоліл-3-(2-метил)-проп-2-енової кислоти

Готують суміш 73мг (2,45ммоль) гідриду натрію (80%-ного) у 20мл абсолютного диметилформаміду і додають до неї 1,0г (2,45ммоль) метилового ефіру 1-(4-хлор-5-дифторметокси-1-метил-3-піразоліл)-4-ціано-5-піразоліл-3-(2-хлор-2-метил)-пропіонової кислоти. Перемішують 2 години при 60°C, розчинник відганяють і залишок очищають методом хроматографії на колонці з використанням суміші гексан/етилацетат.

Вихід: 0,56г (61% від теоретичного).

Т. пл.: 88°C.

Приклад 4 (Шлях одержання G)

(2,2-Диметоксіетилловий ефір (E)-3-[1-(4-хлор-5-дифторметокси-1-метил-3-піразоліл)-4-ціано-5-піразоліл]-акрилової кислоти



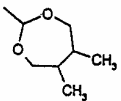
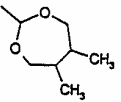
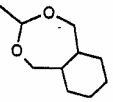
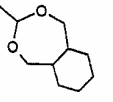
Готують суміш 1г (2,76ммоль) хлорангідриду 1-(4-хлор-5-дифторметокси-1-метил-3-піразоліл)-4-ціано-5-піразоліл-3-пропіонової кислоти у 20мл дихлорметану і додають при кімнатній температурі 0,28г (2,76ммоль) триетиламіну та 0,29г (2,76ммоль) глікольальдегіддиметилацеталу. Перемішують 2 години при кімнатній температурі, розчинник відганяють і залишок очищають методом хроматографії на колонці з використанням суміші гексан/етилацетат.

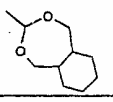
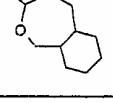
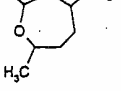
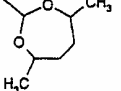



Вихід: 0,80г (67% від теоретичного).









Т. пл.: 92°C.





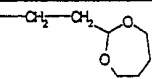
Аналогічно одержують вказані нижче сполуки за винаходом формули I, причому R⁴ повсюди позначає водень, а примітка "t" над подвійним зв'язком позначає транс-конфігурацію цього подвійного зв'язку.

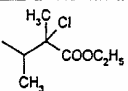
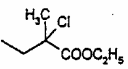
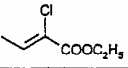
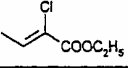
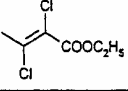
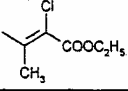
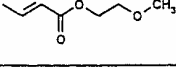
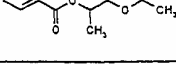
Таблиця

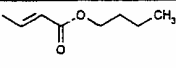
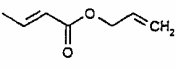
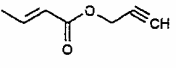
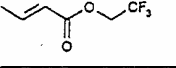
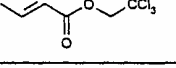
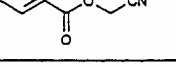
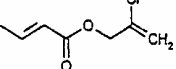
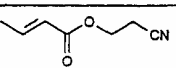
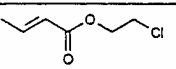
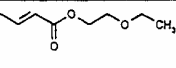
№	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	Т.пл. (°C) або ρ _D ²⁰
5	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		120-121
6	CH ₃	OCHF ₂	Br	CN		141-142
7	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
8	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
9	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		в'язка масляниста рідина
10	CH ₃	OCHF ₂	Br	CN		в'язка масляниста рідина

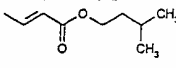
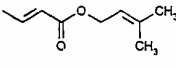
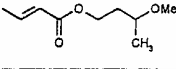
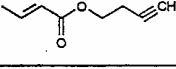
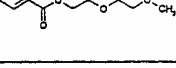
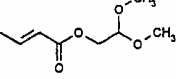
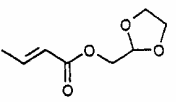
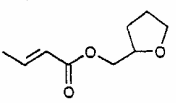
№	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	Т.пл. (°C) або ρ _D ²⁰
11	CH ₃	OCHF ₂	Br	CN		в'язка масляниста рідина
12	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		в'язка масляниста рідина
13	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
14	CH ₃	OCHF ₂	Br	CN		
15	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		58-60
16	CH ₃	OCHF ₂	Br	CN		в'язка масляниста рідина
17	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		58-60

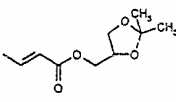
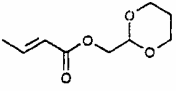
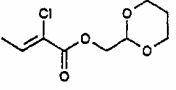
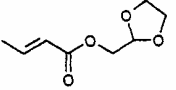
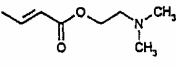
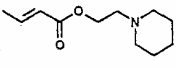
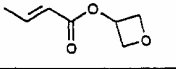
№	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	T.пл. (°C) а60 n _D ²⁰ °C
18		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
19		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
20		-(CH ₂) ₄ -	Br	CN		
21		-(CH ₂) ₄ -	Br	CN		
22		-(CH ₂) ₄ -	Cl	NO ₂		
23		-(CH ₂) ₄ -	Cl	NO ₂		
24		-(CH ₂) ₄ -	Br	NO ₂		
25		-(CH ₂) ₄ -	Br	NO ₂		

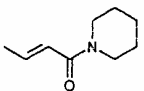
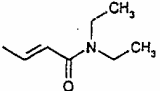
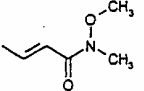
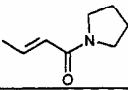
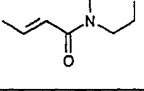
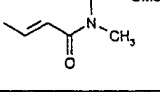
№	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	T.пл. (°C) а60 n _D ²⁰ °C
26	CH ₃	OCHF ₂	Cl	NO ₂		
27	CH ₃	OCHF ₂	Br	NO ₂		
28	CH ₃	OCHF ₂	Cl	NO ₂		
29	CH ₃	OCHF ₂	Br	NO ₂		
30	CH ₃	OCHF ₂	Br	CN	-CH ₂ -CN	
31	CH ₃	OCHF ₂	Cl	NO ₂	-CH ₂ -CN	
32	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN	-CH ₂ -CN	
33	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
34	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN	$\text{---CH}=\overset{t}{\text{CH}}\text{---CO}_2\text{C}_8\text{H}_{11}$	
35	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN	$\text{---CH}=\overset{t}{\text{CH}}\text{---CONH}_2$	190-192
36		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	$\text{---CH}=\overset{t}{\text{CH}}\text{---CONH}_2$	
37		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	$\text{---CH}=\overset{t}{\text{CH}}\text{---CO}_2\text{C}_8\text{H}_{11}$	
38	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN	$\text{---CH}=\overset{t}{\text{CH}}\text{---CONH(CH}_3\text{)}$	52-54

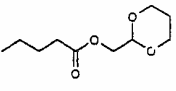
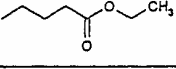
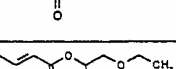
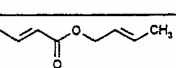
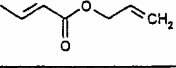
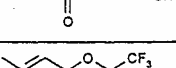
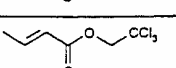


№	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	T.пл. (°C) або n _D ²⁰ °C
39		-(CH ₂) ₄	Cl	CN	$\text{---CH=CH---CONH(C}_2\text{H}_5)_2$	
40	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN	$\text{---CH=CH---CONH(C}_3\text{H}_7)_2$	
41		-(CH ₂) ₄	Cl	CN	$\text{---CH=CH---CON(C}_2\text{H}_5)_2$	
42	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
43		-(CH ₂) ₄	Cl	CN		
44	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
45		-(CH ₂) ₄	Cl	CN		
46	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
47		-(CH ₂) ₄	Cl	CN		
48	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		116
49	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		

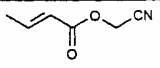
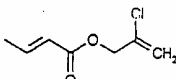
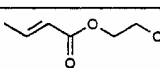
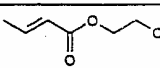
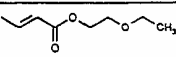
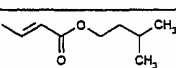
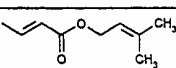
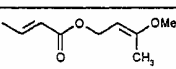
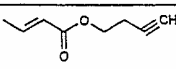
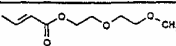
№	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	T.пл. (°C) або n _D ²⁰ °C
50	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
51	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		110
52	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		112
53	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		91-92
54	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		107-108
55	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
56	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
57	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
58	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
59	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		

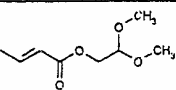
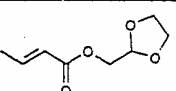
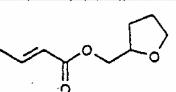
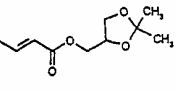
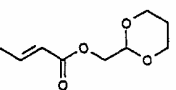
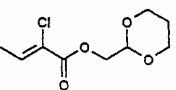
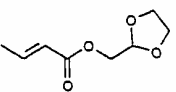
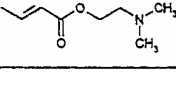
№	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	T.пл. (°C) адо n _D ²⁰ °C
60	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
61	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
62	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
63	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
64	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
65	CH ₃	OCHF ₂	Br	CN		
66	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
67	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		

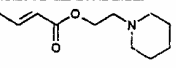
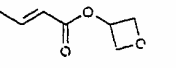
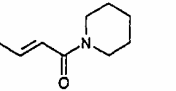
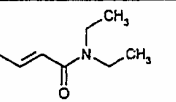
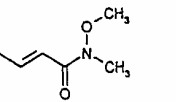
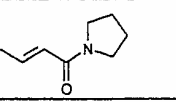
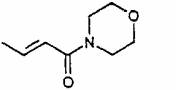
№	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	T.пл. (°C) адо n _D ²⁰ °C
68	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
69	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
70	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
71	CH ₃	OCHF ₂	Br	CN		
72	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
73	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
74	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
75	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN	$\text{—CH=CH—CO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	114

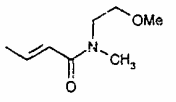
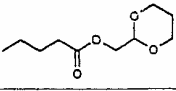
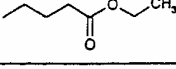
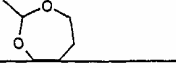
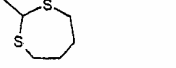
№	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	T.n.n. (°C) at 50 n _D ²⁰ °C
76	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
77	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		76-78
78	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
79	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
80	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
81	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
82	CH ₃	OCHF ₂	Br	CN	-CH ₂ -CONH ₂	
83	CH ₃	OCHF ₂	Cl	NO ₂	-CH ₂ -CONH ₂	
84	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN	-CH ₂ -CONH ₂	
85	CH ₃	OCHF ₂	Br	CN	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	

№	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	T.n.n. (°C) at 50 n _D ²⁰ °C
86	CH ₃	OCHF ₂	Cl	NO ₂	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	
87	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	
88	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN		
89	-(CH ₂) ₄ -		Cl	CN		
90	-(CH ₂) ₄ -		Cl	CN		
91	-(CH ₂) ₄ -		Cl	CN		
92	-(CH ₂) ₄ -		Cl	CN		
93	-(CH ₂) ₄ -		Cl	CN		
94	-(CH ₂) ₄ -		Cl	CN		
95	-(CH ₂) ₄ -		Cl	CN		
96	-(CH ₂) ₄ -		Cl	CN		

№	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Т.пл. (°C) або η _D ²⁰ °C
97		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
98		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
99		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
100		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
101		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
102		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
103		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
104		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
105		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
106		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		

№	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Т.пл. (°C) або η _D ²⁰ °C
107		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
108		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
109		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
110		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
111		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
112		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
113		-(CH ₂) ₄ -	Br	CN		
114		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		

№	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	T.пл. (°C) або η _D ²⁰ °C
115		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
116		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
117		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	$\text{---CH=CH---CO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	
118		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
119		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
120		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
121		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
122		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		

№	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	T.пл. (°C) або η _D ²⁰ °C
123		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
124		-(CH ₂) ₄ -	Br	CN	-CH ₂ -CONH ₂	
125		-(CH ₂) ₄ -	Cl	NO ₂	-CH ₂ -CONH ₂	
126		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	-CH ₂ -CONH ₂	
127		-(CH ₂) ₄ -	Br	CN	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	
128		-(CH ₂) ₄ -	Cl	NO ₂	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	
129		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	
130		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
131		-(CH ₂) ₄ -	Cl	CN		
132	CH ₃	CF ₃	Cl	CN		114
133	CH ₃	CF ₃	Cl	CN		109-112
134	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN	$\text{---CH=CHCONHC}_2\text{H}_5$	48-50
135	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN	-CH=CHCONHCH(CH ₃) ₂	48-50
136	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN	-CH=CHCONHCH(CH ₃)C ₂ H ₅	в'язке масло
137	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN	-CH=CHCONHCH ₂ CH(CH ₃) ₂	в'язке масло
138	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN	-CH=CHCONHCH ₂ C≡CH	в'язке масло
139	CH ₃	OCHF ₂	Cl	CN	-CH=CHCON(CH ₃) ₂	121-123

