

(19) **KG** (11) **174** (13) **C2**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(51)⁶ **C07D 213/62, 215/227, 239/32;
A01N 43/40, 43/42, 43/54**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики

(21) 940144.1

(22) 26.07.1994

(31) 8609454; 8630825

(32) 17.04.1986; 23.12.1986

(33) GB

(46) 01.04.1997, Бюл. №4, 1997

(71)(73) Империял Кемикал Индастриз ПЛС, GB

(72) Вивьен Маргарет Энтони, Джон Мартин Клаф, Пол Дефрейн, Кристофер Ричард Эйлз Годфри, Патрик Джелф Кроули, Ян Фергусон, Майкл Гордон Хичингс, GB

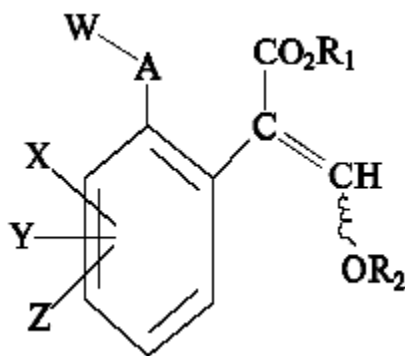
(56) Патент США №4254262, кл. C07D 213/57, опубл. 1981

(54) Производные акриловой кислоты

(57) Использование: синтез органических соединений, обладающих пестицидной активностью. Сущность изобретения: производные акриловой кислоты общей ф-лы $C_6H_4(A-W)C(CO_2CH_3)=CHONH_2$, где W - пиридил, замещенный 1-4 раза заместителями, выбранными из галогена, C_1 - C_4 -алкила, возможно замещенного галогеном, C_1 - C_4 -алкокси, фенила, фенокси, amino, формамидо, нитро, циано, N-оксида; пи-римидинил, замещенный 1-2 раза галогеном, C_1 - C_4 -алкилом, возможно замещенным галогеном, C_1 - C_4 -алкокси, фенилом, фенокси, возможно замещенным нитро, циано; хинолинил или галогенхиназолинил, связанные с A с помощью одного из кольцевых атомов углерода, A - кислород, $S(O)_n=0, 1, 2$, при условии, когда W - S триф-торметилпиридин-2-ил, A отличен от кислорода. 3 ил. 9 табл.

Изобретение относится к производным акриловой кислоты, полезным в сельском хозяйстве (особенно в качестве фунгицидов, но также в качестве регуляторов роста растений, инсектицидов и нематоцидов), к процессам их получения, к сельскохозяйственным (особенно фунгицидной) композициям, содержащим их, и к способам использования их для борьбы с грибами, особенно грибковыми заражениями растений, для регулирования роста растений и для уничтожения или подавления насекомых и нематодных вредителей.

Изобретение представляет соединения, имеющие формулу 1



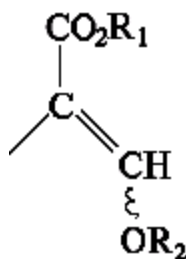
и их стереоизомерам, где W представляет собой замещенную пиридиновую или замещенную пиримидиновую группу, связанную с А с помощью любого из ее кольцевых атомов углерода; А представляет собой или кислород, или S/O/n, где n представляет собой 0, 1 или 2; X, Y и Z, которые являются одинаковыми или различными, представляют собой атомы водорода или галогена, или гидроксильные, необязательно замещенную алкильную (включая галоидалкильную), необязательно замещенную алкенильную, необязательно замещенную алкинильную, необязательно замещенную алкокси, (включая галоидалкокси), необязательно замещенную алкилтио, необязательно замещенную арилокси, необязательно замещенную арилалкокси, необязательно замещенную ацилокси, необязательно замещенную амина, необязательно замещенную ациламина, нитро, циано, $-\text{CO}_2\text{K}_3$, $-\text{CONR}_4\text{R}_5$, $-\text{COR}_6$ или $-\text{S/O/mR}_7$, где m - представляет собой 0, 1 или 2 группы, или любые две из групп X, Y и Z, когда они находятся в смежных положениях на фенильном кольце, могут соединяться, образуя сконденсированное кольцо, или ароматическое или алифатическое, необязательно содержащее один или более гетероатомов; R_1 и R_2 , которые являются одинаковыми или различными, представляют собой необязательно замещенные алкильные (включая фторалкильные) группы, при условии, что, когда W представляет собой 5-трифторметилпиридин-2-ил, А не представляет кислород, X представляет водород и R_1 и R_2 оба представляют метил, Y и Z не являются одновременно водородом, Y не является F, Cl, метилом, нитро, 5- CF_3 , 5- SCH_3 или 4- $-\text{CH}_3/2\text{N}$, если Z представляет собой водород, Y и Z вместе не являются 3-нитро-5-хлор, 3,5-динитро, 4,5-диметокси или 4,5-метилendiокси; и R_3 , R_4 , R_5 , R_6 и R_7 , которые являются одними и теми же или различными, представляют собой атомы водорода или необязательно замещенные алкильные, необязательно замещенные циклоалкильные, необязательно замещенные циклоалкильные, необязательно замещенные алкенильные, необязательно замещенные алкинильные, необязательно замещенные арильные или необязательно замещенные арилалкильные группы, и их комплексы с металлами.

Соединения данного изобретения содержат, по крайней мере, одну углерод-углеродную двойную связь, и иногда получают в форме смесей геометрических изомеров. Однако, эти смеси могут разделяться на индивидуальные изомеры; и данное изобретение охватывает такие изомеры и их смеси во всех соотношениях, включая смеси, которые состоят, по существу, из /Z/-изомера, и смеси, которые состоят в основном из /E/-изомера.

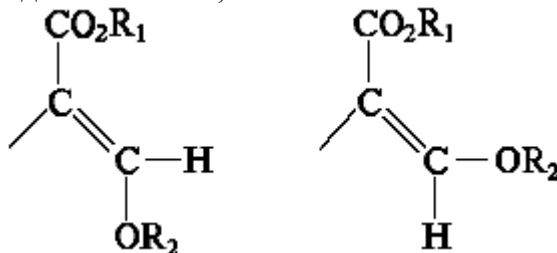
Индивидуальные изомеры, которые являются результатом несимметрично замещенной двойной связи акрилатной группы, обозначаются с помощью обычно используемых терминов "E" и "Z". Эти термины определяются в соответствии с системой Cahn Ingold-Prelog, которая полностью описана в литературе (см. например, J. March., Advanced Organic Chemistry, 3-е изд. Wiley-Interscience, стр. 109 и далее).

Обычно, один изомер является более фунгицидно активным, чем другой; причем более активным является изомер, в котором группа $-\text{OR}_2$, находится на той же стороне двойной связи, что и фенильное кольцо. В случае соединений настоящего изобретения им является /E/-изомер. /E/-изомеры образуют предпочтительную группу соединений данного изобретения.

Формула



используемая здесь далее, означает разделяемую смесь обоих геометрических изомеров относительно акрилатной двойной связи, то есть



Алкильные группы, где бы они не присутствовали в виде группы или фрагмента, например, в радикалах "алкокси", "алкилтио" и "аралкил", могут быть в виде прямой или разветвленной цепей, и содержат предпочтительно 1-6, более предпочтительно 1-4, атомов углерода; примерами их являются метил, этил, пропил, /н- или изо-пропил/ и бутил /н-, изо- или трет-бутил/.

R₁ и R₂, которые являются необязательно замещенными алкильными группами, представляют собой предпочтительно незамещенные C₁-C₄, особенно C₁-C₂, алкильные группы. Предпочтительным заместителем является фтор, который может присутствовать в количестве одного или более атомов. Особенно предпочтается, чтобы R₁ и R₂ оба представляли собой метил, причем или одна или обе метильные группы необязательно замещены одним, двумя или тремя атомами фтора.

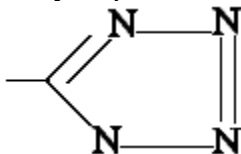
Атомы галогена, где бы на них не давалась ссылка, представляют собой особенно атомы фтора, хлора или брома, и особенно атомы фтора или хлора.

Циклоалкил представляет собой предпочтительно C₃-C₆ циклоалкил, например, циклогексил, и циклоалкилалкил представляет собой предпочтительно C₃-C₆ циклоалкил (C₁-C₄) алкил, например, циклопропилэтил. Алкенильные и алкинильные группы предпочтительно содержат 2-6, более предпочтительно 2-4, атома углерода в виде прямой или разветвленной, цепей. Примерами их являются этенил, аллил и пропаргил. Арилом предпочтительно является фенил, а аралкилом предпочтительно является бензил, фенилэтил или фенил-н-пропил. Необязательно замещенный алкил включает в частности, галоидалкил, гидроксиалкил, алкоксиалкил, необязательно замещенный аралкил, особенно необязательно замещенный фенилалкил, и необязательно замещенный феноксиалкил: необязательно замещенный алкенил включает необязательно замещенный фенилалкенил, особенно необязательно замещенный фе-нилэтенил; необязательно замещенный арилокси включает необязательно замещенный фенилокси; и необязательно замещенный арилалкокси включает необязательно замещенный бензилокси. Необязательные заместители для "алкокси" и "алкилтио" включают заместители, описанные выше для "алкила".

Заместители, которые могут присутствовать в любом необязательно замещенном арильном или гетероарильном фрагменте, включают один или более из следующих: галоген, гидрокси, C₁-C₄ алкил (особенно метил или этил), C₁-C₄ алкокси (особенно метокси) галоид (C₁-C₄) алкил (особенно трифторметил), галоид (C₁-C₄) алкокси (особенно трифторметокси), C₁-C₄ алкилтио (особенно метилтио), (C₁-C₄) алкокси (C₁-C₄) алкил, C₃-C₆ циклоалкил, C₃-C₆ циклоалкил (C₁-C₄) алкил, арил (особенно фенил), арилокси (особенно фенилокси), арил (C₁-C₄) алкил (особенно бензил), фенилэтил и фенил-н-пропил-, арил C₁-C₄ алкокси (особенно бензилокси), арилокси (C₁-C₄) алкил (особенно

фенилоксиметил), циклокси (особенно ацетилокси и бензоилокси), циано, тиоцианато, нитро, $-NR_1R_{11}$, $-NHCOR_1$, $-NHCONR_1R_{11}$, $-CONR_1R_{11}$, $-COOR_1$, $-OSO_2R_1$, $-SO_2R_1$, $-COR_1$, $-OCOR_1$, $-CR_1=NR_{11}$ или $-N=CR_1R_{11}$, в которых R_1 и R_{11} представляют собой независимо водород, C_1 - C_4 алкил, C_1 - C_4 алкокси, C_1 - C_4 алкилтио, C_3 - C_6 циклоалкил, C_3 - C_6 циклоалкил (C_1 - C_4) алкил, фенил или бензил, причем фенильная и бензильная группы необязательно замещены галогеном. C_1 - C_4 алкилом или C_1 - C_4 алкокси. Необязательно замещенные amino, ациламино и ацилокси группы включают группы $-NR_1R_{11}$, $NHCOR_1$ и $-OCOR_1$, в которых R_1 и R_{11} имеют вышеуказанные значения.

Заместители в замещенном пиридинильном или замещенном пиримидинильном кольце W, которые являются одинаковыми или различными, включают любое из значений, данных для X, Y и Z. В частности, они включают атомы галогена, или гидроксиль, необязательно замещенный алкил (включая галоидалкил), особенно C_1 - C_4 алкил, необязательно замещенный алкенил, особенно C_3 - C_4 алкенил, необязательно замещенный арил, необязательно замещенный алкинил, особенно C_3 - C_4 алкинил, необязательно замещенный алкокси (включая галоидалкокси), особенно C_1 - C_4 алкокси, необязательно замещенный арилокси, необязательно замещенный гетероциклилокси (особенно гетероарилокси), необязательно замещенный арил, необязательно замещенный гетероциклил (особенно 5- и 6-членные углеводородные кольца).



нитро, циано, $-NR_1R_{11}$, $-NHCOR_1$, $-CONR_1R_{11}$, $-OCOR_1$, $-CO_2R_1$, $CH = NOR_{11}$, $CH_2NR_1R_{11}$, $-CH_2OR_1$, $-CH_2NHCOR_1$, $-CH_2OCOR_1$ или $S/O/mR_1$ где m представляет собой 0, 1 или 2/ группы, или любые два из заместителей в пиридинильном или пиримидинильном кольцах, когда они находятся в соседних положениях в кольце, могут соединяться, образуя необязательно замещенное сконденсированное кольцо, или ароматическое или алифатическое, необязательно содержащее один или более гетероатомов; и R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 и R_7 имеют значения, определенные выше.

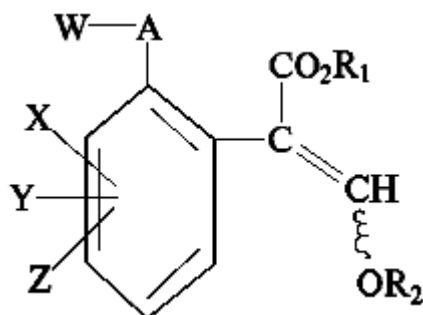
Пиридины и пиримидины с гидроксильными заместителями в соответствующих положениях могут также существовать в соответствующих таутомерных оксо-формах, то есть в виде соответствующих пиридинов и пиримидонов, соответственно. Имеется в виду, что, когда в пиридинильном или пиримидинильном кольце W имеется гидроксильный заместитель, настоящее изобретение включает все таутомерные формы и их смеси (см. например, G.R. Newkome и W.W. Pander. Contemporary Heterocyclic Chemistry, Wiley Interscience стр. 236-241).

Предпочтительными замещенными галоидалкильными и галоидалкокси группами являются C_1 - C_4 алкильная и галоид (C_1 - C_4) алкокси группа. Галоидалкил включает особенно тригалоидметил и особенно трифторметил (за исключением случаев, когда указаны иные).

Предпочтительными арильными группами или фрагментами (например, в виде фрагментов в арилокси группе) являются фенил, при этом заместителями в замещенной amino группе, или фрагменте являются предпочтительно C_1 - C_4 алкил.

Предпочтительными гетероциклическими группами, или фрагментами (например, как в гетероциклиле или гетероциклилокси) являются, например, 2- 3-или 4-необязательно замещенные пиридины, или 2-, 4-или 5-необязательно замещенные пиримидины.

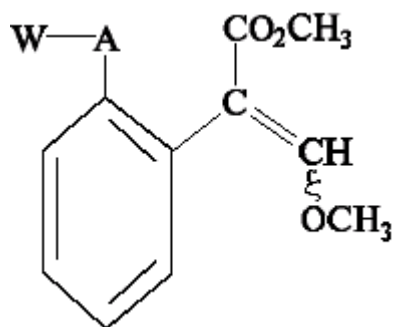
В одном из частных аспектов данное изобретение представляет соединения, имеющие формулу 1



и их стереоизомеры, где W представляет собой замещенную пиридиновую или замещенную пиримидиновую группу, связанную с А с помощью любого из ее атомов углерода, и несущую заместители, определенные выше; А представляет собой или атом кислорода, или S/O/n, где n представляет 0, 1 или 2; X, Y, Z, которые являются одними и теми же или различными, представляют собой атомы водорода, фтора, хлора или брома, C₁-C₄ алкильные, C₂-C₅ алкенильные, C₂-C₅ алкинильные, фенильные, C₁-C₄ галоидалкильные, C₁-C₄ алкокси, фенокси, бензилокси или моно-или диалкиламино группы, или любые две из групп X, Y и Z, когда они находятся в соседних положениях в фенильном кольце, соединены, образуя сконденсированное ароматическое кольцо; где алифатические фрагменты любых из перечисленных выше групп необязательно замещены одной или более C₁-C₄ алкокси группами, атомами фтора, хлора или брома, фенильными кольцами, которые сами по себе являются необязательно замещенными, гетероциклическими кольцами, которые являются или ароматическими или не ароматическими и сами по себе необязательно замещены, нитро, амина, циано, гидроксильными или карбоксильными группами, и где фенильные фрагменты любого из перечисленных радикалов необязательно замещены одним или более атомами фтора, хлора или брома, фенильными кольцами, C₁-C₄ алкильными, C₁-C₄ алкокси, циано, амина, нитрильными, гидроксильными или карбоксильными группами; и R₁ и R₂, которые являются одними и теми же или различными, представляют собой C₁-C₄ алкильные группы (особенно оба метальные), каждая из которых необязательно замещена одним, двумя или тремя атомами галогена (особенно фтора), при условии, что, когда W представляет собой 5-трифторметилпиридин-2-ил, А представляет кислород, X-водород; и R₁ и R₂ оба являются метилами, Y и Z оба не являются одновременно водородами, Y не является F, Cl, метилом, нитро, 5-CF₃, 5-SCH₃ или 4-(CH₃)₂N, если Z представляет водород, а Y и Z вместе не являются 3-нитро-5-хлор-, 3,5-динитро, 4,5-диметокси или 4=5-метилендиокси.

Когда один или более из радикалов X, Y и Z являются отличными от водорода, предпочтается, чтобы они были единственными атомами или стерически небольшими группами, такими как фтор, хлор, бром, гидроксиль, метил, метокси, трифторметил, метиламино и диметиламино. Далее, предпочтается, чтобы один из таких заместителей занимал 5-положение фенильного кольца (при этом акрилатная группа присоединена в 1-положении), так как это может давать преимущества в отношении фитотоксичности, а особенности, когда присутствует только единственный заместитель, такой как хлор.

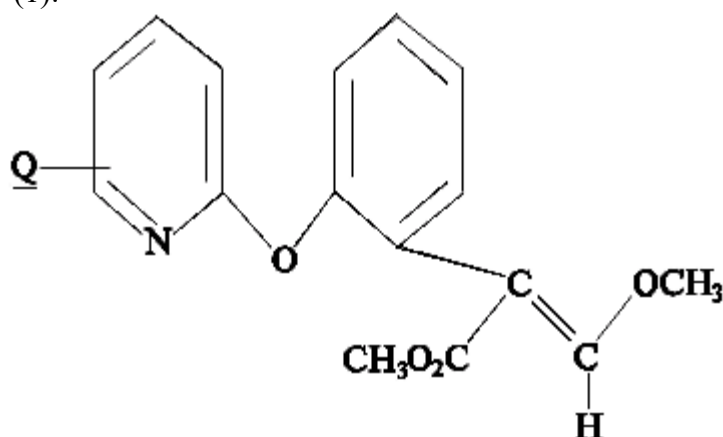
В следующем аспекте данное изобретение представляет соединения, имеющие формулу 1a:



и их стереоизомеры, где А представляет собой S/O/n, где n представляет собой 0, 1 или 2 или предпочтительно, атом кислорода; W представляет собой замещенную пиридиновую или замещенную пиримидиновую группу, связанную с А одним из ее атомов углерода, причем заместители в пиридиновом или пиримидиновом кольцах, которые являются одними и теми же или различными, представляют собой один или более атомов галогена или гидроксильных, необязательно замещенных алкильных (включающие галоидалкил), необязательно замещенных алкенильных, необязательно замещенных арильных, необязательно замещенных алкинильных, необязательно замещенных алкокси (включая галоидалкокси), необязательно замещенных арилокси, необязательно замещенных гетероциклокси, необязательно замещенных арильных, необязательно замещенных гетероциклил, необязательно замещенных ацилокси, необязательно замещенных амина, необязательно замещенных ациламино, нитро, циано, -CO₂R₃, -CONR₄R₅, -COR₆ или S/O/mR₇ (где m=0, 1 или 2) группы; при условии, что, когда представляет собой 5-трифторметилпиридин-2-ил; А представляет собой кислород; Х - водород, и R₁ и R₂ оба представляют метил, Y и Z не являются оба водородом, Y не является F, Cl, метилом, нитро, 5-CF₃, 5-SCH₃ или 4-/CH₂/N, если Z представляет водород, и Y и Z вместе не являются 3-нитро-5-хлоро-3, 5-динитро-4, 5-диметокси или 4, 5-метилена-диокси; и R₃, R₄, R₅, R₆ и R₇ имеют значения, определенные выше.

Предпочтительными заместителями в пиридиновом или пиримидиновом кольце являются хлор, фтор, бром, метил, трифторметил (за исключением случаев, когда указаны иные), трихлорметил и метокси.

Согласно еще одному аспекту данное изобретение представляет соединения, имеющие формулу (1):



в которой Q представляет собой метил, трифторметил (но не 5-трифторметил), метокси, бром, фтор или особенно хлор.

Q предпочтительно находится в 2-5-или 6-положении пиридинового кольца, и более предпочтительно - в 4-положении, когда он представляет собой метил, например.

Данное изобретение иллюстрируется соединениями, представленными в табл. 1-4.

Табл. 4 показывает выбранные протонные ЯМР данные некоторых соединений, описанных в табл. 1, 2 и 3 и охарактеризованных в них как масло или смолы. Химические сдвиги измеряются в млн. долях из тетраметилсилана, а в качестве растворителя следующие соединения:

шир. = широкий	т. = триплет
с. = синглет	кв. = квартер
д. = дублет	м. = мультиплет

Соединения изобретения, имеющие общую формулу I, могут приготавливаться из фенилацетатов общей формулы XII с помощью стадий, показанных на схеме 11 (см. фиг. 1). На протяжении схемы 11 символы R₁, R₂, R₈, A, W, X, Y, Z и L имеют значения, определенные выше, и M представляет защитную группу для фенольной или тиофенольной группы.

Так, соединения общей формулы 1 могут быть получены с помощью реакции

соединений общей формулы IX с соединениями общей формулы VI в присутствии основания (такого как карбонат калия) и, если необходимо, катализатор - переходного металла или соли переходного металла в подходящем растворителе (таком как N, N-диметилформамид), (стадия h схемы II).

Соединения общей формулы IX могут приготавливаться из защищенных фенольных или тиофенольных производных общей формулы X с помощью стандартных приемов снятия защиты, описанных в химической литературе (стадия 1 схемы II). Например, фенолы общей формулы (IX, A представляет O) могут быть получены из простых бензиловых эфиров общей формулы (X, A представляет O, M представляет собой CH_2Ph) с помощью гидрогенолиза в присутствии подходящего катализатора (такого как палладий, осажденный на носителе угля).

Соединения общей формулы X, в которой группа M представляет собой стандартную защитную группу фенола или тиофенола, такую как бензил, могут быть получены с помощью обработки фенилацетатов формулы XII основанием (такими, как гидрид натрия или метилат натрия) и эфиром муравьиной кислоты (таким, как метилформат) в подходящем растворителе, таком как N, N-диметилформамид, и при подходящей температуре (стадия K схемы II). Если к реакционной смеси затем добавляется соединение формулы $\text{R}_2\text{-L}$, в которой L имеет значения, определенные ранее, могут получаться соединения формулы X (стадия j схемы II). Если к реакционной смеси добавляется протонная кислота, получают соединения формулы XI, в которой R_8 представляет собой водород. Альтернативно, соединение формулы XI, в которой R_8 представляет собой атом металла (особенно атом щелочного металла, такой как атом натрия), могут быть сами по себе выделены из реакционной смеси.

Соединения формулы XI, в которой R_8 представляет собой атом металла, могут быть превращены в соединения формулы X с помощью обработки соединением формулы $\text{R}_2\text{-L}$ в подходящем растворителе. Соединения формулы XI, в которой R_8 представляет собой водород, могут быть превращены в соединения формулы X с помощью последовательной обработки основанием (таким как карбонат калия) и соединением формулы $\text{R}_2\text{-L}$.

Соединения общей формулы XII могут быть получены из соединений общей формулы VIII с помощью стандартных методов, описанных в химической литературе.

Альтернативно, соединения изобретения, имеющие общую формулу 1, могут быть получены из замещенных бензолов общей формулы XIX с помощью стадий, показанных на схеме III (см. фиг. 2).

В схеме III символы R_1 , R_2 , A, W, X, Y и Z имеют значения, определенные выше, представляет собой водород или галоген, и E представляет атом металла (такой как атом лития) или атом металла плюс соединенный с ним атом галогена (такой как MgI, MgBr или MgCl).

Так, соединения, общей формулы I могут быть получены с помощью обработки сложных кетоэфиров общей формулы XY фосфоранами общей формулы XVI в подходящем растворителе, таком как диэтиловый эфир (см. например EP-A-0044448 и EP-A-0178826) (стадия c схемы III).

Сложные кетоэфиры общей формулы XV могут быть получены с помощью обработки замещенного металлом соединения XVII оксалатом XVIII в подходящем растворителе, таком как диэтиловый эфир или тетрагидрофуран. Предпочтительный способ часто предусматривает медленное добавление раствора, замещенного металлом соединения XVII к перемешиваемому раствору избытка оксолата XVIII (см. например L.M. Weinstock, R.B. Curric и A.V. Zovell, Synthetic Communication 1981, II, 943, и ссылки, указанные там), (стадия m схемы III).

Замещенное металлом соединение XVII, в котором E представляет собой MgI, MgBr или MgCl (реактивы Гриньяра) могут быть получены с помощью стандартных способов из соответствующих ароматических галогенидов XIX, в которых D представляет

собой 1. Вг или Cl, соответственно. С некоторыми заместителями X, Y и Z, замещенное металлом соединение XVII, в котором E представляет литий, может быть получено с помощью реакции непосредственного присоединения лития (литоирования) к соединениям XIX, в которых представляет собой водород, с использованием сильного литиевого основания, такого как н-бутил-литий или литий-диизопропиламид (см. например, H. W. Gschwend u H.R. Rodriguez. *Organic Reactions* 1979, 26, 1), (стадия n схемы III).

Соединения общей формулы XIX могут быть получены с помощью стандартных методов, описанных в химической литературе.

В химической литературе описываются альтернативные способы получения сложных кетоэфиров общей формулы XV (см. например. D. Atkinson, K.E. Godfrey. B. Meek, I.E. Saville u M.R. Stillings, и I. Med. Chem, 1983, 26, 1353; D. Home. I. Caudino и W.I. Thompson, *Tet. Lett.* 1984, 25, 3529; и Axiotis, *Tetrahedron Lett.* 1981, 22, 1509).

Способы получения соединений изобретения, имеющих общую формулу I, описанные на схемах I и II, обычно, применимы, когда W в общей формуле I представляет собой замещенную 2-пиридирил, или 2- или 4-пиримидинильную группу, и когда W представляет собой 4-пиридирил группу, содержащую сильные электрон-оттягивающие заместители, такие как нитро, трифторметил или фтор. Однако, для соединений общей формулы I, в которой W представляет собой замещенную 3- или 4-пиридирил группу, способы, показанные на схеме II, обычно не могут быть применимы.

Также, хотя соединения изобретения, имеющие общую формулу I, в которой W представляет собой замещенную 3- или 4-пиридирил группу, могут быть получены из соединений общей формулы IV с помощью стадий a, b и c, как показано на схеме I, соединения общей формулы IV, в которой W представляет собой замещенную 3- или 4-пиридирил группу, обычно не могут быть получены с помощью стадий e и f, показанных на схеме I. Поэтому может возникнуть необходимость использования альтернативного способа получения соединений общей формулы IV.

Обычно, соединения формулы IV, в которой W представляет замещенную 3-или 4-пиридирил группу, могут предпочтительно получаться с помощью способа, показанного на схеме IV (см. фиг. 2, 3).

Так, на схеме IV соединения формулы IV, в которой W представляет замещенную 3- или 4-пиридирил группу, могут быть получены из соединений формулы XX, в которой W представляет собой замещенную 3- или 4-пиридирил группу.

На протяжении схемы IV символы A, X, Y, Z и L имеют значения, определенные выше для схем I-III, а T представляет собой любую группу, которая может превращаться с помощью стандартных способов, описанных в литературе, с помощью одной или более стадий в уксусно-эфирную боковую цепь структуры CH_2COOR , как показано в формуле IV. Например, T может быть формильной группой или любой группой, которая способна к превращению в формильную группу, такой как формилацеталь, который может гидролизироваться с помощью водной кислоты в формильную группу, или такой как нитрил, который может восстанавливаться в формильную группу с помощью восстановления гидридом металла (см. например, A. E. G. Miller, I.W. Bhis и L.H. Schwartzmann *J. Org. Chem.* 1959, 24, 627) или с помощью сплава Ренея в муравьиной кислоте (см. например, van ES u Staskun, *J. Chem. Soc.* 1965. 5775). Когда T представляет собой формильную группу, она может затем превращаться в остаток сложного эфира уксусной кислоты CH_2COOR_1 с помощью реакции с метил-метилсульфинилметил-сульфидом ($\text{CH}_3\text{SOCH}_2\text{SCH}_3$) (см. например, K. Ogura u G. Tsuchihashi. *Tetrahedron Lett.* 1972, 1383-6), с последующим гидролизом спиртом R_1OH в присутствии кислоты, такой, как хлористый водород. Например, T может также быть группой, такой как метильная группа, которая может галоидироваться, например, бромом или N-бромсукцинимидом, давая галоидметильную группу, которая может затем обрабатываться цианидным ионом, давая цианометильную группу, которая в свою очередь может гидролизироваться в остаток

уксусного эфира CH_3COOR_1 с помощью методов, хорошо известных в литературе. Т может также быть, например, группой карбоновой кислоты или сложно-эфирной группой, которая может восстанавливаться в гидроксиметильную группу, которая в свою очередь может превращаться в цианометильную группу с помощью методов, хорошо известных в литературе. Соединения формулы XX, в которой W представляет собой замещенную 3-пиридилильную группу, могут быть получены из соединений формулы XXI, где L имеет значения, определенные для схемы I, с помощью реакции с соединениями формулы XXII, в которой W представляет собой замещенную 3-пиридилильную группу, в условиях, обычно используемых для хорошо известного синтеза Ульмана. Например, соединения формулы XXI могут обрабатываться солью металла (предпочтительно солью натрия или калия) соединений формулы XXII, или в массе, или в подходящем растворителе, таком как N, N-диметилформамид или диметилсульфоксид, при 50-250°C, но предпочтительно при 100-180°C, в присутствии катализатора переходного металла, такого как медная бронза или галогениды меди.

Соединения общей формулы XXI могут быть получены с помощью стандартных способов, известных из химической литературы.

Соединения формулы XX, где W представляет собой замещенную 4-пиридилильную группу, могут быть получены с помощью взаимодействия соли металла (предпочтительно соли натрия или калия) соединений формулы XXIII с соединениями формулы VI), в которой X представляет собой замещенную 4-пиридилильную группу в подходящем растворителе, таком как N, N-диметилформамид или диметилсульфоксид, при 20-200°C, и предпочтительно при 50-150°C и необязательно в присутствии катализаторов - переходного металла, такого как медная бронза или галогениды меди.

Соединения формулы XX могут быть также получены из соединений формулы XXV, в которой Р определен как пиридил, N-окись, связанная с А в 4-положении. Р может быть, а может и не быть замещенным заместителями, определенными для W в соединениях формулы I. Если группа Р в соединениях формулы XXV является замещенной, последующее дезоксигенирование N-окиси с помощью стандартных способов, например, треххлористым фосфором, дает соединения формулы XX, в которой W представляет собой замещенный 4-пиридинил. Если Р в соединениях формулы XXV является замещенным или незамещенным, последующая хорошо известная реакция N-окиси пиридина с фосфорил- или тионил-галогенидами может использоваться для получения соединений формулы XX, содержащих дополнительный атом галогена в 2- или 6-положении, с одновременной потерей N-окисной функции (см. например, "The chemistry of the Heterocyclic Compounds; Pyridine and its -Perivatives". Ed. E. Klingsberg, 4. 2, стр. 121).

Соединения формулы XXV могут получаться с помощью взаимодействия соли металла (предпочтительно соли натрия или калия) соединений формулы XXIII с соединениями формулы XXIV, в которой Р и L имеют значения, определенные выше, в подходящем растворителе, таком как N, N-диметилформамид или диметилсульфоксид при 20-200°C и предпочтительно при 50-150°C, необязательно в присутствии переходного металлического катализатора, такого как медная бронза или галогениды меди. Соединения формулы XXIII могут получаться с помощью стандартных способов, описанных в химической литературе. Согласно дополнительным аспектам данное изобретение представляет способы, описанные.

Соединения по изобретению являются активными фунгицидами, и они могут использоваться для борьбы с одним или более из следующих патогенных организмов:

Pyricularia oryzae на рисе *Puccinia ruondita*, *Puccinia striiformis* и другие виды ржавчины на пшенице. *Puccinia hordell*, *Puccinia striiformis* и другие виды ржавчины на ячмене, и ржавчинные заболевания на других культурах, например, на кофе, грушах, яблонях, земляном орехе, на овощных культурах и на декоративных растениях.

Erysiphe graminis (настоящая мучнистая роса) на ячмене и пшенице и другие виды

настоящей мучнистой росы на различных культурах, такие как *Sphaerotheca malularis* на хмеле, *Sphaerotheca fuliginea* на тыквенных (например, огурца), *Podosphaera luctuosa* на яблонях и *Uromyces necator* на виноградной лозе, *Helminthosporium* spp., *Rhynchosporium* spp., *Septoria* spp., *Pseudocercospora herpotrichoides* и *Galiumomyces graminis* на злаковых.

Cercospora arachidicola и *Arcosporidium personata* на земляном орехе и другие виды *Cercospora* на других культурах, таких, как например, сахарная свекла, бананы, соевые бобы и рис. *Botrytis cinerea* (серая плесень) на томатах, клубнике, овощных культурах и других культурах.

Alternaria виды на овощах (например, огурцах), на семенах масличных - рапсе, яблонях, томатах и других растениях-хозяевах.

Venturia Inaequalis (парша) на яблонях. *Plasmopara viticola* на виноградной лозе.

Другие виды ложной мучнистой росы, такие как *Bremia lactical* на латуке *Peronospora*, на соевых бобах, табаке, луке и других культурах и *Pseudoperonospora humuli* на хмеле и *Pseudoperonospora cubensis* на тыквенных, *Phytophthora Infestans* на картофеле и томатах и другие *Phytophthora* spp., на овощных культурах, клубнике, авокадо, перце, декоративных культурах, табаке, какао и других.

Thanatephorus cucumeris на рисе и другие виды *Phytophthora* на различных культурах-хозяевах, таких как пшеница и ячмень, овощные, хлопок и дерн.

Некоторые из соединений также показали широкий спектр активностей против грибов *in vitro*. Они могут проявлять активность против различных заболеваний плодов после сбора урожая (например, *Penicillium digitatum* и *Trichoderma viride* на апельсиновых и *Gloeosporium musarum* на бананах).

Далее, некоторые из соединений могут быть активными в качестве протравливателей семян против *Fusarium* spp., *Septoria* spp., *Tilletia* spp. (твердая головня пшеницы, заболевания семян пшеницы), *Ustilago* spp., *Helminthosporium* spp. на злаковых, *Rhizoctonia solani* на хлопке и *Pyricularia oryzae* на рисе.

Данные соединения могут продвигаться в тканях растений акропетально. Кроме того, они могут быть достаточно летучими, чтобы быть активными в паровой фазе против грибов растений.

Следовательно, согласно еще одному аспекту изобретения в заявке предлагается способ борьбы с грибами, который предусматривает применение по отношению к растениям, к семенам растений, или к местам нахождения растений или семян, эффективного количества фунгицидного соединения формулы I.

Соединения могут также быть полезными в качестве промышленных (в противоположность сельскохозяйственным) фунгицидов, например, для предотвращения грибкового поражения древесины, кожи и шкур, кожи и особенно покрытий краски.

Некоторые из соединений изобретения проявляют инсектицидную и нематоцидную активность.

Следовательно, согласно дополнительному аспекту изобретения предлагается способ уничтожения или борьбы с насекомыми или нематодами вредителями, который включает применение по отношению к вредителям или к месту их распространения эффективного количества инсектицидного/нематоцидного соединения формулы I.

Предпочтительную группу соединений для использования в данном аспекте изобретения составляют соединения формулы I, в которой X представляет собой замещенный пиридинил, в котором заместителями являются заместители, предпочтительно выбранные из галогена или галоид алкила.

Особенно предпочтительными соединениями для использования в данном способе являются соединения 14 и 15, приведенные в табл. I.

Аналогичным образом, некоторые соединения проявляют активность регулирования роста растений и могут применяться для данной цели при соответствующих нормах расхода. Следовательно, согласно еще одному аспекту

изобретения представляется способ регулирования роста растений, который включает применение к растению эффективного количества соединения формулы I, регулирующего рост растений.

Соединения могут использоваться непосредственно для сельскохозяйственных целей, но более удобно их преобразовывать в композиции с использованием носителя или разбавителя. Следовательно, согласно дополнительному аспекту изобретения представляются фунгицидные, инсектицидные/нематоцидные и регулирующие рост растений композиции, включающие соединение общей формулы I, охарактеризованной здесь выше, и приемлемый носитель или разбавитель для данного соединения.

В качестве фунгицидов соединения могут применяться с помощью ряда способов. Например, они могут применяться после предварительного преобразования в готовую препаративную форму или без него, непосредственно к листе растений, к семенам или к другой среде, в которой растения выращиваются или их предполагается сажать, или они могут распыляться или разбрызгиваться, применяться в виде дуста или применяться в виде кремов или пастообразных препаративных форм, или они могут применяться в виде пара или в виде гранул с медленным высвобождением активного вещества. Применение может осуществляться по отношению к любой части растения, включая листья, стебли, ветки или корни, или по отношению к почве, окружающей корни, или к семенам перед их посевом или посадкой; или вообще к почве, к воде заливных площадей или к системам гидропонной культуры. Соединения изобретения могут также инъектироваться в растения или разбрызгиваться на растительность с использованием приемов электродинамического опрыскивания или других методов использования малого объема.

Термин "растение", как он используется здесь, включает саженцы, кустарники и деревья. Кроме того, фунгицидный способ данного изобретения включает превентивную, защитную профилактическую или лечебную обработку.

Соединения предпочтительно используются для сельскохозяйственных целей и целей садоводства в форме композиций. Тип используемой композиции в любом случае будет зависеть от конкретно преследуемой цели.

Данные композиции могут быть в форме способных к распылению в виде дуста порошков или гранул, включающих активный ингредиент (соединение изобретения) и твердый разбавитель или носитель, например, такие наполнители, как каолин, бентонит, кизельгур, доломит, карбонат кальция, тальк, порошкообразную магнезию, фуллерову землю, гипс, диатомовую землю и китайскую глину. Такие гранулы могут быть предварительно сформированными гранулами, подходящими для применения к почве без дополнительной обработки. Эти гранулы могут изготавливаться или с помощью пропитки таблеток наполнителя активным ингредиентом, или с помощью таблетирования смеси активного ингредиента и порошкообразного наполнителя. Композиции для протравливания семян могут включать агент (например, минеральное масло), способствующий адгезии композиции к семенам; альтернативно, активный ингредиент может преобразовываться в препаративную форму для целей протравливания семян с использованием органического растворителя (например, N-метилпирролидона, пропиленгликоля или диметилформамида). Композиции могут также быть в виде смачиваемых порошков или диспергируемых в воде гранул, включающих смачивающий или диспергирующий агенты для облегчения диспергирования в жидкостях. Порошки и гранулы могут также содержать наполнители и суспендирующие агенты.

Эмульгируемые концентраты или эмульсии могут приготавливаться с помощью растворения активного ингредиента в органическом растворителе, необязательно содержащем смачивающий или эмульгирующий агент, а затем добавлением смеси к воде, которая может также содержать смачивающий или эмульгирующий агент. Подходящими органическими растворителями являются такие, как алкилбензолы и алкилнафталины, кетоны, такие как изофорон, циклогексанон, и метилциклогексанон, хлорированные углеводороды, такие как хлорбензол и трихлорэтан, и спирты, такие как бензиловый

спирт, фурфуроловый спирт, бутанол и гликолевые эфиры.

Суспензионные концентраты в значительной степени нерастворимых твердых веществ могут приготавливаться с помощью шарового измельчения с диспергирующим агентом и включения суспендирующего агента для предотвращения оседания твердого вещества.

Композиции, предназначенные для использования в виде спреев, могут быть в форме аэрозолей, в которых готовая форма препарата содержится в контейнере под давлением в присутствии пропеллента, например, фтортрихлорметана или дихлордифторметана.

Соединения изобретения могут смешиваться в сухом состоянии с пиротехнической смесью для образования композиции, подходящей для генерирования в закрытых пространствах дыма, содержащего соединения.

Альтернативно соединения могут использоваться в микроинкапсулированном виде. Они могут также преобразовываться в биоразлагаемые полимерные препаративные формы для получения препаратов с медленным, контролируемым высвобождением активного вещества.

Благодаря включению подходящих добавок, например, добавок, улучшающих распределение, силу адгезии и устойчивость к дождю на обработанных поверхностях, различные композиции могут лучше приспособливаться для различных утилитарных целей.

Соединения изобретения могут использоваться в виде смесей с удобрениями (например, азот-, калий- или фосфорсодержащими удобрениями). Композиции, включающие только гранулы удобрения, например, покрытие соединением, предпочтительны. Такие гранулы подходящим образом содержат до 25 % по массе соединения. Изобретение, следовательно, также предоставляет композиции удобрения, включающие удобрение и соединение общей формулы I или его соль или металлический комплекс.

Смачиваемые порошки, эмульгируемые концентраты и суспензионные концентраты обычно содержат поверхностно-активные вещества, например, смачивающий агент, диспергирующий агент, эмульгирующий агент или суспендирующий агент. Эти агенты могут быть катионными, анионными или не-ионными агентами.

Подходящими катионными агентами являются четвертичные аммониевые соединения, например, ацетилтриметил-аммонийбромид. Подходящими анионными агентами являются мыла, соли алифатических моноэфиров серной кислоты (например, лаурилсульфат натрия), и соли сульфонированных ароматических соединений (например, додецилбензолсульфонат натрия, лигносульфонат натрия, кальция, или аммония, бутилнафталинсульфонат, и смесь диизопропил- и триизопропил- нафталин-сульфонатов натрия).

Подходящими неионными агентами являются продукты конденсации окиси этилена с жирными спиртами, такими как олеиловый или цетиловый спирт, или с алкилфенолами, такими как октил- или ионил-фенол и октилкрезол. Другими неионными агентами являются частичные сложные эфиры, происходящие из жирных кислот с длинной цепью и гекситол-ангидридов, продукты конденсации указанных частичных сложных эфиров с окисью этилена, и лецитины. Подходящими суспендирующими агентами являются гидрофильные коллоиды (например, поливинилпирролидон и натриевая карбоксиметилцеллюлоза), и набухающие глины, такие как бентонит или аттапулгит.

Композиции для использования в виде водных суспензий или эмульсий обычно поставляются в форме концентрата, содержащего большое количество активного ингредиента, причем концентрат перед использованием разбавляется водой. Эти концентраты должны быть предпочтительно способными противостоять хранению в течение продолжительных периодов и после такого хранения быть способными к

разбавлению водой для того, чтобы образовывать водные препараты, которые остаются гомогенными в течение достаточного времени, давая возможность применять их с помощью обычного опрыскивающего оборудования. Концентраты могут удобным образом содержать до 95 % подходящим образом до 10-85 %, например, 25-60 % по весу активного ингредиента. После разбавления с образованием водных препаратов, такие препараты могут содержать варьирующиеся количества активного ингредиента в зависимости от преследующей цели, и могут использоваться водные препараты, содержащие 0.0005 или 0.01-10 % по массе активного ингредиента.

Композиции изобретения могут содержать другие соединения, обладающие биологической активностью, например, соединения, имеющие сходную или дополнительную фунгицидную активность, или которые обладают активностью регулирования роста растений, гербицидной или инсектицидной активностью.

Фунгицидное соединение, которое может присутствовать в композиции данного изобретения, может быть соединением, которое способно подавлять заболевания колосьев злаковых культур (например, пшеницы), такие как *Septoria*, *Gibberella*, *Helminthosporium* spp., заболевания семян и более, возникающие в почве, и ложную, и настоящую мучнистую росу на виноградной лозе и настоящую мучнистую росу и паршу яблони и др. Благодаря включению еще одного фунгицида композиция может иметь более широкий спектр активности, чем соединение общей формулы I, взятое одно. Кроме того, другой фунгицид может оказывать синергистическое действие на фунгицидную активность соединения общей формулы I. Примерами фунгицидных соединений, которые могут быть включены в композицию данного изобретения, являются карбендазим, феномил, тилфанат-метил, тиабендазол, фуберидазол, этридазол, дихлорфлуакил, цимоксанил, оксацил, металаксил, фураксил, 4-хлор-N-/1-циано-1-этоксиметил/бензамид, беналаксил, фозетиалямбонин, фенаримол, ипродион, протиокарб, процимидон, аинклозолин, пенконазол, микробутанол, пропамкарб. R 0151297, диконазол, паризофос, этиримол, диталимфос, бутиобат, тридеморф, трифорин, нуаримол, триазбутил, гуазатин, триацетатная соль, 1, 1' - иминоди/октаметилен/дигуанидина, пропиконазол, прохлораз, флутриафол, гексаконазол (2RS, 3RS)-(4-хлорфенил/-3-циклопропил-1-) 1H-1, 2, 4-триазол-1-ил/бутан-2-ол: /RS/-1-(4-хлорфенил)-4, 4-диметил-3-(1H-1, 2, 4-триазол-1-ил метил)пентан-3-ол, флузидазол, триадимефон, триадименол, диклбутразол, фенпропиморф, пирифенокс, фенпропидин, хлорозолинат, валил, фенфурам, карбоксин, оксикарбоксин, метфуроксам, додеморф, BAS 454, бластицидин S, касугамицин, адифенфос, Китазин P, циклогексимид, фталид, пробеназол, изопропиолан, трициклазол, пироквилон, хлорбензтиазон, неоазонин, полиоксин D, валидамицин A, мепронил, флутоланил, пенкурон, дикломезин, феназин-оксид, диметилдитиокарбамат никеля, техлорфталам, битертанол, бупиримет, этаконазол, гидроксиизоксазол, стрептомицин, ципрофурам, билокоазол, хинометилнат, диметиримол, 1-(2-циано-2-метоксииминоацетил)-3-этил-мочевина, фенапанил, толклофосметил, пироксифур, полирам, манеб, манкоцеб, каптафол, хлорроталонил, анилазин, тиам, каптан, фолпет, цинаб, пропицеб, сера, динокап, дихлон, хлоронеб, бинапакрил, нитротализопропил, додин, дитианон, фентин-гидроксид, фентин-ацетат, текназен, хинтозен, диклоран, мель-содержащие соединения, такие как оксихлорид меди, сульфат меди и Бордоская смесь, и ртуть-органическое соединение.

Соединения общей формулы I могут смешиваться с почвой, торфом или другими средами для роста корней для защиты растений от зарождающихся в семенах, в почве более ей или грибковых заболеваний листьев.

Подходящие инсектициды, которые могут вводиться в композицию данного изобретения, включают пиримикарб, диметоат, диметон-S-метил, формотион, карбарил, изопрокарб, ХМС, ВРМС, карбофуран, карбосульфат, диазинон, фентион, фенитрофен, фентоат, хлорпирифос, изоксатион, пропифос, монократофас, бупрофезин, этропроксирен и циклопроприн.

Соединения, регулирующие рост растений, являются соединениями, которые подавляют сорняки или образование семенной метелки, или селективно регулируют рост менее желательных растений (например, трав).

Примерами подходящих соединений, регулирующих рост растений, для использования с соединениями изобретения, являются гиббереллины (например, GA₃, GA₄ или GA₇), ауксины (например, индолуксусная кислота, индолмасляная кислота, нафтоксиуксусная кислота или нафтилуksусная кислота), цитокинины (например, кинетин, дифенилмочевина, бензимидазол, бенидаденин или бензиламинопурина), феноксиуксусные кислоты (например, 2, 4-D или MCPA), замещенная бензойная кислота (например, три-иодбензойная кислота), морфактины (например, хлорфторэкол), малеиновый гидразид, глифосат, глифосин, длинноцепочные жирные спирты и кислоты, дикегулак, пактобутразол, флуоридамид; мефлуидид, замещенные четвертичные аммониевые и фосфониевые соединения (например, хлормекват флорфоний или мепикватхлорид), этефон, карбетамида, метил-3, 6-дихлоранизат, даминозид, асулам, абсцизовая кислота, изопиримол, 1-(4-хлорфенил)-4, 6-диметил-2-оксо-1, 2-дигидропиридин-3-карбоновая кислота, гидроксибензонитрилы (например, бромоксилин), дифензокват, бензоилпроп-этил-3,6-дихлорпиколиновая кислота, фенпентезол, инабенфид, триапентенол и текназен.

Следующие примеры иллюстрируют данное изобретение. Во всех этих примерах термин "простой эфир" или "эфир" относится к диэтиловому эфиру; хроматография осуществлялась с использованием силикагеля в качестве твердой фазы; сульфат магния использовался для сушки растворов; и реакции, включающие чувствительные к воде или воздуху промежуточные продукты, проводились в атмосфере азота и в осушенных растворителях. Где это показано, инфракрасные и ЯМР данные являются селективными; не делается попытки перечислять каждую абсорбцию. Если не указано иначе, спектры ЯМР регистрировались с использованием растворов в дейтерохлороформе. На протяжении примеров используются следующие сокращения:

дельта=химический сдвиг, СДCl₃=дейтерохлороформ, с=синглет, д=дублет,

Т=триплет, шир.=широкий;

ДМФ = N,N-Диметилформамид, макс.=максимум или максимумы, HPLC=жидкостная хроматография высокой разрешающей способности;

ЯМР = ядерный магнитный резонанс.

Пример 1. Данный пример иллюстрирует приготовление (Е)-метил-2-[2'-{5"-нитропиридин-2"-илокси) фенил]-3-метоксиакрилата (Соединение №133, табл. 1).

2-(Гидроксифенил)уксусная кислота (50 г) добавлялась к раствору хлористого водорода в метаноле, приготовленному из ацетилхлорида (25 мл) и метанола (250 мл). Данный раствор перемешивался при комнатной температуре в течение 3 ч, а затем ему давали возможность стоять в течение ночи (15 ч). Получающаяся в результате смесь концентрировалась при пониженном давлении, и остаток брался в простой эфир (250 мл) и промывался водным раствором бикарбоната натрия до тех пор, пока не прекращалось бурное выделение газа. Эфирный раствор сушился, а затем концентрировался при пониженном давлении, и получающееся в результате твердое вещество перекристаллизовывалось из смеси диэтиловый эфир/бензин; давая метил (2-гидроксифенил)ацетат (50 г, 92 % выход) в виде белых порошкообразных кристаллов, т. пл. 70-72°C; инфракрасный макс, (нуйол): 3420, 1715 см⁻¹.

¹H ЯМР (90 МГц): дельта 3.70 (2H, с/. 3.75 (3H, с), 6.80-6.95 (2H, м), 7.05-7.10 (1H, м), 7.15-7.25 (1H, м), 7.40 (1H, с), миллионных долей.

Метил (2-гидроксифенил)ацетат (21.0 г) растворялся в диметилформамиде (200 мл), добавлялся карбонат калия (19.35 г) в виде одной порции. К данной смеси по каплям добавлялся бензилбромид (23.94 г) в диметилформамиде (50 мл) при перемешивании при комнатной температуре. Спустя 18 ч смесь выливалась в воду (500 мл) и экстрагировалась диэтиловым эфиром (2 x 400 мл). Экстракты промывались водой (3 x 150 мл) и солевым

раствором (100 мл), сушились и фильтровались через силикагель (50 г, Мерк 60), затем концентрировались при пониженном давлении, давая желтое масло. Перегонка при 160°C и давлении 0.05 мм. рт.ст. давала метил 2-бензилоксифенилацетат в виде чистого бесцветного масла (26.99 г, 83 % выход), инфракрасный макс, (пленка): 1730 см⁻¹; ¹H ЯМР (90 МГц): дельта 3.60 (3H, c), 3.75 (2H, c), 4.10 (2H, c), 6.80-7.40 (9H, м), млн. дол.

Смесь метил 2-бензилоксифенилацетата (26.99 г) и метилформата (126.62 г) в сухом диметилформамиде (300 мл) добавлялась по каплям к перемешиваемой суспензии гидрида натрия (50 % дисперсия в масле, 10.13 г) в ДМФ (300 мл) при 0°C. После перемешивания при 0°C в течение 2 ч смесь выливалась в воду (1000 мл) и промывалась диэтиловым эфиром (2 x 150 мл). Водный слой подкислялся до pH 4 с помощью 6 М соляной кислоты, затем экстрагировался диэтиловым эфиром (2x350 мл). Экстракты сушились и концентрировались при пониженном давлении, давая неочищенный метил 2-(2'-бензилокси-фенил)-3-гидроксиакрилат в виде желтого масла, инфракрасный макс, (пленка): 1720, 1660 см⁻¹.

Неочищенный метил 2-(2'-бензилоксифенил)-3-гидроксиакрилат растворялся в сухом диметилформамиде (100 мл), и в виде одной порции добавлялся карбонат калия (29.0 г). Затем по каплям добавлялся диметилсульфат (16.00 г) в сухом ДМФ (10 мл) при перемешивании. Спустя девяносто минут, добавлялась вода, и раствор экстрагировался диэтиловым эфиром (2 x 300 мл). После промывания водой (3 x 150 мл) и солевым раствором экстракты сушились и концентрировались при понижении давления, и получающееся в результате желтое масло затвердевало после растирания со смесью диэтилового эфира и бензила. Перекристаллизация из сухого метанола давала (H)-метил-2-/2'-бензилоксифенил/-3-метоксиакрилат в виде белого кристаллического твердого вещества (5.44 г, 17 % выход из метил 2-бензилоксифенилацетата), т. пл. 76-77°C; инфракрасный макс, /нуйол/: 1710, 1640 см⁻¹; ¹H ЯМР (90 МГц): дельта 3.63 (3H, c), 3.75 (3H, c), 5.06 (2H, c), 6.80-7.40 (9H, м), 7.50 (1H, c) млн. дол.

/Е/-Метил-2-/2'-бензилоксифенил/-3-метоксиакрилат (5.44 г) растворялся в этилацетате (50 мл) и добавлялся 5 % палладий на угле (0.25 г). Перемешиваемая смесь гидрировалась при давлении в три атмосферы, при перемешивании до тех пор, пока больше не поглощался водород, затем фильтровалась через целит и силикагель (50 г, Мерк 60). Концентрирование фильтрата при пониженном давлении давало /Е/-метил-2-/2'-гидроксифенил/-3-метоксиакрилат в виде белого кристаллического твердого вещества (3.76 г, 99 % выход/, т. пл. 125-126°C; инфракрасный макс, /нуйол/: 3400, 1670 см⁻¹.

¹H ЯМР (270 МГц): дельта 3.80 (3H, c), 3.90 (3H, c), 6.20 (1H, c), 6.80-7.00 (2H, м), 7.10-7.30 (2H, м), 7.60 (1H, c), м. д.

/Е/-Метил 2-/2'-гидроксифенил/-3-метоксиакрилат (0.30 г, 1.44 ммоль), 2-хлор-5-нитропиридин (0.48 г, 2.88 ммоль) и карбонат калия (0.40 г, 2.88 ммоль) перемешивались вместе в ДМФ (20 мл) при комнатной температуре в атмосфере азота. Через 18 ч реакционная смесь выливалась в воду, а затем экстрагировалась дважды диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные слои промывались два раза водой и солевым раствором, а затем сушились. Полученный в результате раствор фильтровался через пробку из силикагеля, а затем концентрировался, давая розовое твердое вещество. Хроматография /элюент-диэтиловый эфир/ давала /Е/-метил 2-[2'-(5"-нитропиридин-2"-илокси)фенил]-3-метоксиакрилат (240 мг) в виде желтой смолы, которая кристаллизовалась при стоянии, т. пл. 107-109°C;

¹H ЯМР: как в табл. 4.

Пример 2. Данный пример иллюстрирует приготовление /Е/-метил 2-[2'-(4"-хлорпиримидин-2"-илокси)фенил]-3-метоксиакрилата (соединение 61, табл. 1).

Е-Метил 2-/2'-гидроксифенил/-3-метоксиакрилат (0.63 г), 2, 4-дихлорпиримидин (0.75 г) и карбонат калия (0.69 г) перемешивались вместе в ДМФ при комнатной температуре. Спустя 2 ч реакционная смесь выливалась в воду (50 мл) и экстрагировалась два раза диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные слои промывались водой /x3/ и

соловым раствором /x1/, а затем сушились. Фильтрование и упаривание растворителя при пониженном давлении давали светлое масло. Хроматография с использованием в качестве элюента диэтилового эфира давала /Е/-метил-2-[2'(4"-хлорпиримидин-2"-илокси)фенил]-3-метоксиакрилат (0.35 г) в виде масла, которое кристаллизовалось после растирания с эфиром; т. пл. 120-121.5°C;

¹H ЯМР: дельта 3.60 (3Н, с), 3.80 (3Н, с), 6.60 (1Н, д., J=4 Гц), 7.40 (1Н, с), 8.40 (1Н, д., J=4 Гц) м. д.

Пример 3. Данный пример иллюстрирует приготовление /Е/-метил 2-[2'-(6"-метилпиридин-3"-илокси) фенил]-3-метоксиакрилата (соединение 45, табл. 1).

6-Метил-3-гидроксипиридин (9.5 г) суспендировался в толуоле (30 мл) и обрабатывался водной гидроокисью калия (4.9 г в воде 3 мл). Смесь перемешивалась энергично в течение 15 мин, затем упаривалась при пониженном давлении. Последние следы воды удалялись с помощью повторного упаривания в присутствии толуола. Образовавшееся коричневое полутвердое вещество обрабатывалось смесью 2-/2-бромфенил/-1,3-диоксолана (10.0 г), хлористой меди (60 мг) и трис [2-(2-метоксиэтокси)-этил] амина (0.194 г) для солюбилизации медной соли в сухом ДМФ (25 мл), и смесь нагревалась до 155°C при перемешивании в атмосфере азота в течение 30 ч. Добавлялась дополнительно хлористая медь (60 мг), и нагревание продолжалось в течение 14 ч.

Смесь охлаждалась, выливалась в воду и экстрагировалась этилацетатом. Экстракт промывался 2 н. водным раствором гидроокиси натрия и воды с последующим экстрагированием 2 н. соляной кислотой. Подкисленный водный экстракт обрабатывался твердым карбонатом калия до тех пор, пока рН не будет 8, а затем экстрагировался этилацетатом. Данный органический экстракт сушился, а затем упаривался при пониженном давлении, давая 2-/6'-метил-пиридин-3'-илокси/-бензальдегид (2.2 г) в виде масла; инфракрасный максимум /пленка/: 1697, 1606, 1480 см⁻¹;

¹H ЯМР: дельта 2.58 (3Н, с), 6.86 (1Н, с), 7.23 (3Н, м), 7.55 (1Н, т), 7.95 (2Н, м), 8.35 (1Н, м), 10.53 (1Н, с), млн. дол.

2-(6'-Метилпиридин-3'-илокси) бензальдегид (2.08 г) и метил метилсульфинилсульфид (1.21 г) растворялись в сухом ТГФ (15 мл), и Тритон В (1.5 мл) добавлялся медленно по каплям при перемешивании при комнатной температуре. Смесь отстаивалась в течение ночи, разбавлялась водой и экстрагировалась этилацетатом. Данный экстракт сушился, а затем упаривался при пониженном давлении, давая оранжево-коричневое масло (3.2 г). Масло обрабатывалось метанольным раствором хлористого водорода (25 мл, 2.6 н.) и стояло при комнатной температуре в течение ночи. Раствор затем разбавлялся водой и доводился до рН 8 путем добавления карбоната натрия. Смесь экстрагировалась этилацетатом, и экстракт сушился и упаривался, давая коричневое масло (2.23 г), которое очищалось с помощью жидкостной хроматографии высокой разрешающей способности /элюент 1:1, смесь этилацетатгексан/, давая метил [2-(6'-метилпиридин-3'-илокси) фенил] ацетат в виде желтого масла (1.53 г), инфракрасный максимум/пленка/: 1747, 1488, 1237 см⁻¹;

¹H ЯМР: дельта 2.54 (3Н, с), 3.63 (3Н, с), 3.64 (2Н, с), 6.84 (1Н, д), 7.24 (5Н, м), 8.3 (1Н, д), млн. дол.

Смесь метил [2-(6'-метилпиридин-3'-илокси) фенил] ацетата (1.3 г) и метилформата (1.52 г) в ДМФ (5 мл) добавлялась по каплям к суспензии гидрида натрия (316 мг 50 % дисперсии в масле) в ДМФ (5 мл) при перемешивании при 5°C. После перемешивания в течение 4 ч смесь разбавлялась водой, делалась слабокислой с помощью добавления ледяной уксусной кислоты (рН 4-5) и экстрагировалась этилацетатом. Данный экстракт после сушки и упаривания при пониженном давлении давал метил 2-[2'-(6"-метилпиридин-3"-илокси)фенил]-3-гидроксиакрилат в виде желтого масла (1.15 г);

¹H ЯМР: дельта 2.53 (3Н, с), 3.63 (3Н, с), 6.89 (1Н, с), 7.2 (5Н, м), 8.21 (1Н, д) млн. дол.

Масло (1.14 г) растворялось в ДМФ (15 мл), добавлялся карбонат калия (1.1 г), и

смесь перемешивалась в течение 15 мин. Диметилсульфат (0.53 г) растворялся в ДМФ (5 мл), и данный раствор добавлялся к смеси. Получающаяся в результате смесь перемешивалась в течение 30 мин, затем разбавлялась водой, и получающаяся эмульсия экстрагировалась этилацетатом. Данный экстракт сушился и упаривался при пониженном давлении, давая желтое масло (2.06 г), которое очищалось с помощью HPLC/элюент: этилацетат/, давая /Е/-метил-2-[2'-(6"-метилпиридин-3"-илокси) фенил]-3-метоксиарилат в виде бледно-желтого масла (0.73 г), инфракрасный максимум (пленка): 1705, 1642, 1488 см⁻¹;

¹Н ЯМР: дельта 2.52 (3Н, с), 3.63 (3Н, с), 3.81 (3Н, с), 6.88 (1Н, д), 7.04-7.32 (5Н, м), 7.51 (1Н, с), 8.26 (1Н, д) млн. дол.

Пример 4. Используя методику примера 1, получили следующие соединения; 1. /Е/-метил 2-[2'-(5"-хлорпиридин-2"-илокси) фенил]-3-метоксиакрилат, т. пл. 77-78°C;

1. Инфракрасный макс.: 1700, 1625, 1260, 1200 см⁻¹;

¹Н ЯМР: дельта /СДCl₃/ 3.57 (3Н, с), 3.74 (3Н, с), 6.75 (1Н, д), 7.41 (1Н, с), 8.10 (1Н, шир., с), 7.1-7.65 (м) м.д.

2. /Е/- метил -2-[2'-(5"-цианопиридин -2"-илокси) фенил] -3-метокси -акрилата (соединение 127 табл. 1), в виде белых кристаллов, т. пл. 108.5-109.5°C;

¹Н ЯМР дельта 3.58 (3Н, с), 3.75 (3Н, с), 6.9 (1Н, д), 7.1 (1Н, д), 7.28-7.4 (4Н, м), 7.45 (1Н, с), 7.85 (1Н, кв.), 8.45 (1Н, д), м. д.

3. /Е/-метил-2-[2'-(5"-хлорпиридин-2"-илтио) фенил]-3-Метоксиакрилат (соединение 14 табл. 2), в виде густой смолы, инфракрасный макс.: 1700, 1630 см⁻¹;

¹Н ЯМР: как в табл. 4.

4. /Е/ метил 2-[2'(5"-бромпирид-2"-ил-сульфонил) фенил]-3-метокси-акрилат в виде смолы;

¹Н ЯМР: как в табл. 4.

5. /Е/-метил 2-[2'(5"-бромпирид-2"-ил-сульфонил)фенил]-3-метоксиакрилат в виде аморфного твердого вещества;

¹Н ЯМР: как в табл. 4.

6. /Е/-метил 2-[2'-(5"-метоксикарбонилпиридин-2"-илокси)фенил] 3-метоксиакрилата (соединение 141 табл. 1).

¹Н ЯМР: дельта 3.47 (3Н, с), 3.62 (3Н, с), 3.82 (3Н, с), 6.75-7.3 (5Н, м), 7.32 (1Н, с), 8.15 (1Н, кв.), 8.72 (1Н, д), м. д.

7. /Е/-Метил 2-[2'-(5"-бензилоксикарбонилпиридин-2"-илокси) фенил]-3-метоксиакрилата (соединение №184 таблицы 1), в виде смолы;

¹Н ЯМР: дельта 3.55 (3Н, с), 3.60 (3Н, с), 5.35 (2Н, с), 6.82 (1Н, д), 7.18-7.48 (м), включая один протонный синглет при 7.39, 8.25 (1Н, кв.), 8.25 (1Н, д), м. д.

Ниже следуют примеры композиций, подходящих для сельскохозяйственного и садового применения, которые могут преобразовываться в готовые препаративные формы из соединений данного изобретения. Такие композиции образуют еще один аспект данного изобретения.

Пример 5. Эмульгируемый концентрат приготавливается путем смешения и перемешивания ингредиентов до тех пор, пока они все не растворятся.

Соединение 61 табл. 1	10 %
Бензиловый спирт	30 %
Додецилбензолсульфонат кальция	5 %
Нонилфенолэтоксилат (13 молей окисиэтилена)	10 %
Алкилбензолы	45 %

Пример 6. Активный ингредиент растворяется в метилендихлориде, и полученная в результате жидкость разбрызгивается на гранулы аттапульгитной глины. Растворителю затем дают возможность испариться, получая композицию в виде гранул.

Соединение 14 табл. 1 5 %

Гранулы аппатульгита 95 %

Пример 7. Композиция, подходящая для использования в качестве протравления семян, приготавливается с помощью измельчения и смешения трех ингредиентов.

Соединение 61 табл. 1 50 %

Минеральное масло 2 %

Китайская глина 48 %

Пример 8. Дустовой порошок приготавливается с помощью измельчения и смешения активного ингредиента с тальком.

Соединение 61 табл. 1 5 %

Тальк 95 %

Пример 9. Суспензионный концентрат приготавливается с помощью шарового измельчения ингредиентов с образованием водной суспензии измельченной смеси с водой.

Соединение 61 40 %

Лигносульфонат натрия 10 %

Бентонитная глина 1 %

Вода 49 %

Данная препаративная форма может использоваться в виде спрея с помощью разбавления водой или применяться непосредственно по отношению к семенам.

Пример 10. Форма смачиваемого порошка изготавливается путем смешения вместе с измельчением ингредиентов до тех пор, пока они все не смешаются тщательно.

Соединение 61 табл. 1 25 %

Лаурилсульфат натрия 2 %

Лигносульфонат натрия 5 %

Кремнезем 25 %

Китайская глина 43 %

Пример 11. Соединения испытывались против множества грибковых заболеваний листьев растений. Технология, применяемая при испытаниях, заключалась в следующем.

Растения выращивались в компосте для горшков John Innes /1 или 2/ в мини-горшках диаметром 4 см. Испытываемые соединения преобразовывались в готовую форму препарата или измельчением шариками с водным Дисперзолом Т или в виде раствора в ацетоне или смеси ацетона и этанола, который разбавлялся до требуемой концентрации непосредственно перед использованием. В случае заболеваний листьев препараты (100 ч на млн. активного ингредиента) распылялись на листья и применялись к корням растений в почве. Спреи применялись до максимального удержания на поверхности, а корни увлажнялись до конечной концентрации, эквивалентной приблизительно 40 част. на млн., активного ингредиента в сухой почве. Когда спреи применялись по отношению к злаковым, добавлялся Твин 20 для получения конечной концентрации 0.05 %.

В случае большинства испытаний соединение применялось по отношению к почве /и корням/ и к листе /опрыскиванием/ за один или два дня до заражения растения болезнью. Исключением было испытание против *Erysiphe graminis*, при котором растения инокулировались за 24 ч до обработки. Лиственные патогенные организмы применялись путем разбрызгивания суспензий спор на листья испытываемых растений. После инокуляции растения помещались в соответствующую окружающую среду для обеспечения возможности развития заболевания, а затем инкубировались до тех пор, пока инокуляция не была готовой для оценки. Период между инокуляцией и оценкой варьировал от 4 до 14 дней, в зависимости от болезни и окружающих условий.

Борьба с заболеванием регистрировалась по следующей шкале:

4=отсутствие болезни;

3=следы - 5 % заболевания на необработанных растениях;

2=6-25 % болезни на необработанных растениях;

1=26-59 % болезни на необработанных растениях;
 0=60-100 % болезни на необработанных растениях;
 Результаты приведены в табл. 5.

Пример 12. Данный пример иллюстрирует свойства соединений 14-16, 22, 61, 132 и 138-140 табл. 1 регулировать рост растений.

Эти соединения испытывались при проведении скрининга на активность регулирования роста растений на шести видах растений. Виды растений, используемые в данном скрининге, представлены в табл. 6 с указанием листовой стадии, на которой растения опрыскивались.

Препарат каждого химиката применялся в количестве 4000 част. /млн. /4 кг/га при полевом объеме 1000 л/га/ с использованием гусеничного опрыскивателя и сопла SS 8004E /TeeJet/. Дополнительные испытания проводились на томатах с использованием 2000 и 500 ч./млн.

После опрыскивания растения выращивались в теплице с температурой днем 25°C и ночью -22°C. Исключением в данном испытании были злаковые умеренного климата, пшеница и ячмень, которые выращивались при дневных температурах 13-16°C и температурах ночью -11-13°C. Когда это было необходимо, для обеспечения средней продолжительности фотопериода 16 ч /минимум 14 ч/ применялось дополнительное освещение.

После 2-6 недель нахождения в теплице, в зависимости от вида и времени года, растения оценивались визуально в отношении морфологических характеристик по сравнению с контрольными растениями, опрыскиваемыми бланк-препаратами (без активного вещества). Результаты представлены в табл. 7.

Пример 13. Данный пример иллюстрирует инсектицидные свойства некоторых соединений формулы /1/.

Активность каждого соединения определялась при использовании различных насекомых клещей и нематодных вредителей. Соединение использовалось в виде жидких препаратов, содержащих 100-500 ч./млн/ по массе соединения. Препараты приготавливались с помощью растворения соединения в ацетоне и разбавления растворов водой, содержащей 0.1 % по массе смачивающего агента, продаваемого под торговым наименованием "СИНПЕРОНИК" МХ, до тех пор, пока жидкие препараты не будут содержать требуемую концентрацию продукта. "СИНПЕРОНИК" является зарегистрированной торговой маркой.

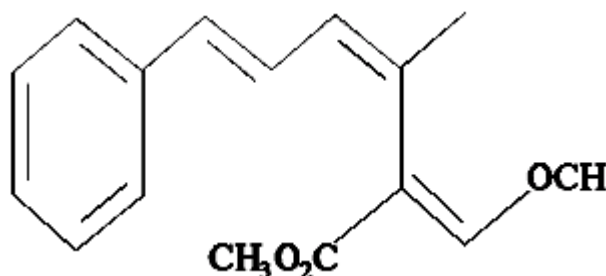
Процедура испытания, применяемая в отношении каждого из вредителей, была в основном одной и той же и предусматривала помещение ряда вредителей на среду, которой было обычно растение-хозяин или корм, которым питались вредители, и обработку или среды, или вредителей или и того и другого препаратами. Смертность вредителей оценивалась через периоды, обычно варьирующиеся от одного до семи дней после обработки.

Результаты испытаний даны в таблице 9 каждого из продуктов, взятых в количестве в частях на миллион, данном во второй колонке, при этом шкала оценки смертности обозначалась как 9.5 или 0, где 9 обозначает 80-100 % смертность (70-100 %) снижение отрастания корней по сравнению с необработанными растениями в случае *Meloidogyne Incognita*, 5 означает 50-79 % смертность (50-69 %) уменьшение отрастания корней в случае *Meloidogyne Incognita* и 0 означает менее, чем 50 % смертность (уменьшение отрастания корней для *Meloidogyne Incognita*).

В таблице 9 используемый организм вредитель обозначается буквенным кодом, а виды вредителей, среда или корм, и тип и длительность испытания даются в табл. 8.

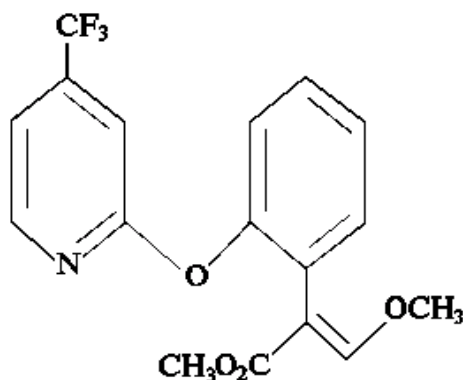
По мнению заявителя, структурно ближайшим соединением, о котором ранее было известно о наличии у него фунгицидных свойств, является природный продукт стробирурин-А, описанный в FEBS Letters, vol, 132, №2 (сентябрь 1981), стр. 329-333.

Стробирурин-А или "муцидин" имеет следующую структуру:



Он был впервые выделен в 1969 г. (Musilek et al., Folia Microbiol. (Prague) 1969, 14, 377; CA, 1970, 72, 11356h), а его фунгицидная активность описана позже (например, J. Kejda Prakt. Lek. 1980, 60, 26; CA, 1980, 93, 143792 г). Было заявлено, что "муцидин" может быть потенциально полезным в защите растений "(Sasuk and Musilek, Folia Microbiol. (Prague) 1974, 19, 139; CA, 1974, 81, 33868q). Структура соединения, включая правильную (E, Z, E)-геометрию, появилась в 1979 г. (патент ЧССР №180177; CA, 1980, 93, 20428 с). То, что стробилюрин-А и муцидин являются одним и тем же соединением, было выяснено в 1981 г. (Sedmara et al J. Antibiol. 1981, 34, 1069).

Чтобы проиллюстрировать положительный эффект предложенных заявителем соединений, стробилюрин-А может быть сопоставлен, например, с соединением II из табл. 1, имеющим структуру:



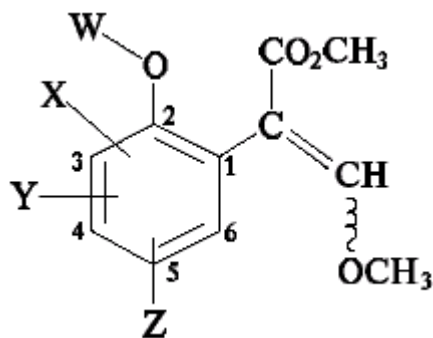
Фунгицидная активность двух соединений на растениях продемонстрирована испытаниями, проведенными с использованием общей методики, описанной в примере 11 настоящей заявки, за исключением того, что оба соединения применяли в виде препаратов, содержащих 25 млн⁻¹, активного ингредиента. В случае соединения 11 препарат наносили лишь опрыскиванием на листву. В случае стробилюрина-А препарат наносили опрыскиванием на листву, аналогично соединению 11, а также пропитыванием корневого слоя почвы. Полученные результаты (с использованием градаций, описанной в примере 11):

Результаты ясно показывают, что соединение 11 из табл. 1 заявки более активно, чем стробилюрин-А в качестве фунгицида для растений, даже при использовании стробилюрина-А комбинированным образом - опрыскивание листвы/ замачивание корневого слоя, а соединение 11 - лишь опрыскивание листвы.

В отношении токсичности, на основании проведенных работ, был сделан вывод, что соединения принадлежат к категории малотоксичных.

Соединение	Puccinia recondita (пшеница)	Erysiphe graminis Hordei	Venturia maequalis (яблоня) (ячмень)	Pyriculari a oryzae (рис)	Cercospora arachidicola (арахис)	Plasmopora viticola (виноград)
Стробилюрин-А	0	0	0	0	0	0
№11 (табл.1)	3	4	4	2	0	4

Таблица 1



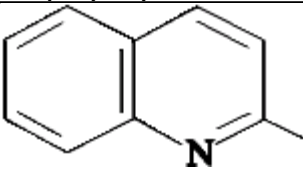
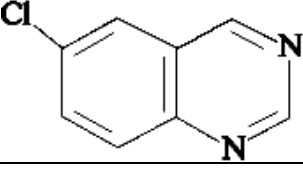
Соединение	W	X	Y	Z	Т.пл., °С	Олефиновый*	Изомер ⁺
1	2	3	4	5	6	7	8
1	3'-Фторпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
2	3'-Хлорпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
3	3'-Бромпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
4	3'-Метилпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
5	3'-(Трифторметил)пиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
6	3'-Метоксипиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
7	4'-Фторпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
8	4'-Хлорпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
9	4'-Бромпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
10	4'-Метилпиридин-2'-ил	H	H	H	Смола	7.37	<u>E</u>
11	4'-(Трифторметил)пиридин-2'-ил	H	H	H	Смола	7.44	<u>E</u>
12	4'-Метоксипиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
13	5'-Фторпиридин-2'-ил	H	H	H	Масло	7.46	<u>E</u>
14	5'-Хлорпиридин-2'-ил	H	H	H	77-8	7.41	<u>E</u>
15	5'-Бромпиридин-2'-ил	H	H	H	104.6-105.4	7.43	<u>E</u>
16	5'-Метилпиридин-2'-ил	H	H	H	Смола	7.42	<u>E</u>
17	5'-Метоксипиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
18	6'-Фторпиридин-2'-ил	H	H	H	Масло	7.46	<u>E</u>
19	6'-Хлорпиридин-2'-ил	H	H	H	Смола	7.44	<u>E</u>
20	6'-Бромпиридин-2'-ил	H	H	H	Масло	7.38	<u>E</u>
21	6'-Метилпиридин-2'-ил	H	H	H	Смола	7.40	<u>E</u>
22	6'-(Трифторметил)пиридин-2'-ил	H	H	H	Смола	7.42	<u>E</u>
23	6'-Метоксипиридин-2'-ил	H	H	H	Масло	7.38	<u>E</u>
24	2'-Фторпиридин-3'-ил	H	H	H			<u>E</u>
25	2'-Хлорпиридин-3'-ил	H	H	H			<u>E</u>
26	2'-Бромпиридин-3'-ил	H	H	H			<u>E</u>
27	2'-Метилпиридин-3'-ил	H	H	H			<u>E</u>
28	2'-(Трифторметил)пиридин-3'-ил	H	H	H			<u>E</u>
29	2'-Метоксипиридин-3'-ил	H	H	H			<u>E</u>
30	4'-Фторпиридин-3'-ил	H	H	H			<u>E</u>
31	4'-Хлорпиридин-3'-ил	H	H	H			<u>E</u>

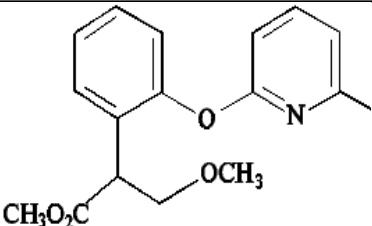
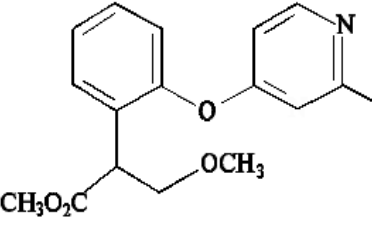
1	2	3	4	5	6	7	8
32	4'-Бромпиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
33	4'-Метилпиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
34	4'-(Трифторметил)пиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
35	4'-Метоксипиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
36	5'-Фторпиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
37	5'-Хлорпиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
38	5'-Бромпиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
39	5'-Метилпиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
40	5'-(Трифторметил)пиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
	5'-Метоксипиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
41	5'-Метоксипиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
42	6'-Фторпиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
43	6'-Хлорпиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
44	6'-Бромпиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
45	6'-Бромпиридин-3'-ил	Н	Н	Н	Масло	7.51	<u>Е</u>
46	6'-(Трифторметил)пиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
47	6'-Метоксипиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
48	2'-Фторпиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
49	2'-Хлорпиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
50	2'-Бромпиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
51	2'-Метилпиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
52	2'-(Трифторметил)пиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
53	2'-Метоксипиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
54	3'-Фторпиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
55	3'-Хлорпиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
56	3'-Бромпиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
57	3'-Метилпиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
58	3'-(Трифторметил) пиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
59	3'-Метоксипиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
60	4'-Фторпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
61	4'-Хлорпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н	120-121.5	7.40	<u>Е</u>
62	4'-Бромпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
63	4'-Метилпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
64	4'-(Трифторметил) пиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
65	4'-Метоксипиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
66	5'-Фторпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
67	5'-Хлорпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
68	5'-Бромпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н	Смола	7.40	<u>Е</u>

1	2	3	4	5	6	7	8
69	5'-Метилпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
70	5'-(Трифторметил) пиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
71	5'-Метоксипиримидин- 2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
72	2'-Фторпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
73	2'-Хлорпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
74	2'-Бромпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
75	2'-Метилпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
76	2'-(Трифторметил) пиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
77	2'-Метоксипиримидин- 4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
78	5'-Фторпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
79	5'-Хлорпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
80	5'-Бромпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
81	5'-Метоксипиримидин -4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
82	5'-(Трифторметил) пиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
83	5'-Метоксипиримидин- 4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
84	6'-Фторпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
85	6'-Хлорпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н	94-95	7.46	<u>Е</u>
86	6'-Бромпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
87	6'-Метилпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
88	6'-(Трифторметил)пи-ри- мидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
89	6'-Метоксипиримидин- 4'-ил	Н	Н	Н	Смола	7.45	<u>Е</u>
90	2'-Фторпиримидин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
91	2'-Хлорпиримидин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
92	2'-Бромпиримидин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
93	2'-Метилпиримидин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
94	2'-(Трифторметил)пи-ри- мидин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
95	2'-Метоксипиримидин- 5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
96	4'-Фторпиримидин-5'-ил	н	Н	Н			<u>Е</u>
97	4'-Хлорпиримидин-5'-ил	н	н	н			<u>Е</u>
98	4'-Бромпиримидин-5'-ил	н	н	н			<u>Е</u>
99	4'-Метилпиримидин-5'-ил	н	н	н			<u>Е</u>
100	4'-(Трифторметил) пиримидин-5'-ил	н	н	н			<u>Е</u>
101	4'-Метоксипиримидин-5'- ил	н	н	н			<u>Е</u>
102	5'-(Трифторметил) пиримидин-5'-ил	3-F	5-F	н			<u>Е</u>

1	2	3	4	5	6	7	8
103	3'-Фтор-5'-(трифторметил)-пиридин-2-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
104	5'-(Трифторметил/пиридин)-3'-ил	4-F	Н	Н			<u>Е</u>
105	3', 6'-Дихлор-5'-(трифторметил) пиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
106	5', 6'-Дихлор-3'-(трифторметил)-пиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
107	5'-Хлор-3'-(трифторметил) пиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
108	3'-Хлор-5'-(трифторметил) пиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
109	6'-Хлор-4'-цианопиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
110	3'-Циано-5'-нитропиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
111	2'-Хлор-6'-фторпиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
112	6'-хлор-4'-фторпиридин-2'-ил	Н	Н	н			Е
113	4, 6-Дифторпиридин-2'-ил	Н	Н	н			Е
114	3', 5'-Дихлор-6'-фторпиридин-2'-ил	Н	Н	н			Е
115	6'-Метокси-3'-нитропиридин-2'-ил	Н	Н	н			Е
116	4'-Циано-6'-фторпиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
117	6'-Хлор-5'-цианопиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
118	6'-Хлор-3'-цианопиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
119	4'-Циано-3', 5', 6'-трифторпиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
120	4'-Циано-2', 5', 6'-трифторпиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
121	6'-Хлор-5'-нитропиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
122	6'-Хлор-3'-нитропиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
123	5'-Циано-6'-фторпиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
124	3'-Циано-6'-фторпиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
125	4', 6'-дицианопиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>

1	2	3	4	5	6	7	8
126	5'-(Трихлорметил) пиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
127	5'-Цианопиридин-2'-ил	Н	Н	Н	108.5-109.5	7.45	Е
128	5'-Бром-4'-(трифторметил)-пиридил-2'-ил	Н	Н	Н	Смола	7.44	Е
129	3'-Нитро-5'-(трифторметил)-пиридин-2'-ил	Н	Н	Н	113-114	7.41	Е
130	5'-Формамидопиридин-2'-ил	Н	Н	Н	Смола	Затемненный	Е
131	5'-Аминопиримидин-2'-ил	Н	Н	Н	Смола	7.40	Е
132	2', 3', 5', 6'-Тетрафторпиримидин-4'-ил	н	н	н	Смола	7.55	Е
133	5'-Нитропиридин-2'-ил	Н	Н	Н	107-109	7.45	<u>Е</u>
134	4'-Метил-5'-нитропиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
135	5'-(Фторметил)-пиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
136	5'-(Фторметил) пиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
137	4', 6'-Дифторпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н	Смола	7.44	<u>Е</u>
138	2', 6'-Дифторпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н	79-80	7.46	<u>Е</u>
139	2'-Хлор-6'-(трихлорметил)-пиримидин-4'-ил	Н	Н	Н	113-114	7.50	<u>Е</u>
140	2', 6'-Дихлорпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н	93-94	7.46	<u>Е</u>
142	5'-Хлор-6'-фторпиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
144	5'-Хлор-6'-метоксипиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
145	5'-Хлор-6'-цианопиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
146	5', 6'-дихлорпиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
147	6'-Бром-5'-хлорпиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
149	5'-Бром-6'-фторпиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
150	5'-Бром-6'-хлорпиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
151	5'-Бром-6'-цианопиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
153	5'-Бром-6'-метоксипиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
154	5', 6'-Дибромпиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
155	4'-Цианопиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
156	6'-Цианопиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>

1	2	3	4	5	6	7	8
158	5'-хлорпиридин-2'-ил	3-F	5-F	H			<u>E</u>
159	5'-хлорпиридин-2'-ил	4-F	6-F	H			<u>E</u>
160	5'-хлорпиридин-2'-ил	4-F	5-F	6-F			<u>E</u>
161	5'-хлорпиридин-2'-ил	5-Cl	H	H			<u>E</u>
161	5'-хлорпиридин-2'-ил	5-CH ₃	H	H			<u>E</u>
162	5'-хлорпиридин-2'-ил	5-CH ₃ -O	H	H			<u>E</u>
163	5'-фторпиридин-2'-ил	5-Cl	H	H			<u>E</u>
164	5'-фторпиридин-2'-ил	5-Cl	3-F	H			<u>E</u>
165		H	H	H	Масло	7.43	<u>E</u>
166	4'-хлор-6'-метилпиримидин-2'-ил	H	H	H	115-130	7.44	<u>E</u>
167	2'-Хлор-6'-фторпиридин-4'-ил	H	H	H	Масло	7.46	<u>E</u>
169	4', 5'-Дихлорпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
170	4', 5'-Дибромпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
171	4', 5'-Дихлорпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
172	4', 6'-дихлорпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
173	4', 6'-Дибромпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
174	5', 6'-Дибромпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
175	4'-Бром-5'-хлорпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
176	6'-Бром-5'-хлорпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
177	5'-Бром-4'-хлорпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
178	5'-Бром-6'-хлорпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
179	6'-Бром-4'-хлорпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
180	4'-Бром-6'-хлорпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
181	6-Хлор-4-метоксипиридин	H	H	H			<u>E</u>
182	6'-Бром-4'-метоксипиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
183		H	H	H			<u>E</u>
185	4'-Формилпиридин-2'-ил	H	H	H	Масло	7.40	<u>E</u>
186	5'-Формилпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
187	6'-Формилпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>
191	6'-Хлор-4'-трифторметилпиридин-2'-ил	H	H	H			<u>E</u>

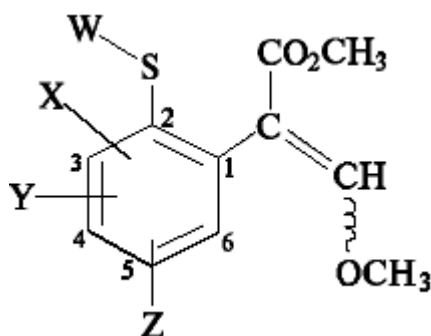
1	2	3	4	5	6	7	8
192	6'-Хлор-5'-трифторметилпиридин-2'-ил	Н	Н	Н	Масло	7.42	<u>Е</u>
193	6'-Хлор-4'-метилпиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
194	2', 5'-Дихлор-6'-цианопиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
197	6'-Трифторметилпиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
200	4'-Феноксипиридин-2'-ил	Н	Н	Н	Масло	7.42	<u>Е</u>
201	5'-Феноксипиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
202	6'-Феноксипиридин-2'-ил	Н	Н	Н	Пена	7.42	<u>Е</u>
203	6'-Хлорпиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>З</u>
204	5'-Иодопирин-2'-ил	Н	Н	Н	90-93	7.43	<u>Е</u>
205	6'-Этоксипиридин-2'-ил	Н	Н	Н	Масло	7.44	<u>Е</u>
206	2', 6'-дихлорпиридин-4'-ил N-оксид	Н	Н	Н	Смола	7.47	<u>Е</u>
207	2', 6'-Дихлорпиридин-4'-ил	Н	Н	Н	Масло	7.45	<u>Е</u>
208	2', 6'-Дибромпиридин-4'-ил N-оксид	Н	Н	Н	Смола	7.46	<u>Е</u>
209		Н	Н	Н	50-52	7.44	<u>В, Е</u>
210		Н	Н	Н	121-123	7.47, 7.50	<u>Е, Е</u>
211	4'-трет-Бутилпиридин-2'-ил	Н	Н	Н	Масло	7.44	<u>Е</u>
212	4'-трет-Бутил-6'-хлор-пиридин-2'-ил	Н	Н	Н	Смола	7.44	<u>Е</u>
213	6'-Фенилпиридин-2'-ил	Н	Н	Н	Смола	7.42	<u>Е</u>
214	6'-Хлор-4'-феноксипиридин-2'-ил	Н	Н	Н	142-144	7.44	<u>Е</u>
215	6'-Феноксипиримидин-4'-ил	Н	Н	Н	Смола	7.46	<u>Е</u>
216	4'-Феноксипиримидин-2'-ил	Н	Н	Н	96-97	7.42	<u>Е</u>
217	4'-Фенилпиридин-2'-ил	Н	Н	Н	Смола	7.44	<u>Е</u>
218	2'-Феноксипиримидин-4'-ил	Н	Н	Н	114-115	7.46	<u>Е</u>
219	6'-(2''-Хлорфенокси)пиримидин-4'-ил	Н	Н	Н	Смола	7.38	<u>Е</u>

1	2	Н	Н	Н	6	7	8
220	4'-Фенилпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н	98-100	7.43	<u>Е</u>
221	6'-Фенилпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н	Смола	7.46	<u>Е</u>
222	6'-(2''-Цианофенокси) пиримидин-4'-ил	Н	Н	Н	Смола	7.50	<u>Е</u>
223	6'-(2''-Нитрофенокси) пиримидин-4'-ил	Н	Н	Н	120-121	7.52	<u>Е</u>

* Химический сдвиг синглета от олефинового протона на бета-метоксиакрилатной группе (млн.доли из тетраметилсилана). Растворитель СДCl₃.

+ Геометрия бета-метоксиакрилатной группы.

Таблица 2



Соединение	W	X	Y	Z	Т. пл., °С	Олефин о-вый*	Изомер ⁺
1	2	3	4	5	6	7	8
1	3'-Фторпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
2	3'-Хлорпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
3	3'-Бромпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
4	3'-Метилпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
5	3'-(Трифторметил)-пиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
6	3'-Метоксипиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
7	4'-Фторпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
8	4'-Хлорпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
9	4'-Бромпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
10	4'-Метилпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
11	4'-(Трифторметил)-пиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>

1	2	3	4	5	6	7	8
12	4'- Метоксипиридин- 2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
13	5'-Фторпиридин- 2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
14	5'-Хлорпиридин-2'- ил	Н	Н	Н	Масло	7.47	<u>Е</u>
15	5'-Бромпиридин-2'- ил	Н	Н	Н	Масло	7.47	<u>Е</u>
16	5'-Метилпиридин- 2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
17	5'- Метоксипиридин- 2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
18	6'-Фторпиридин- 2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
19	6'-Хлорпиридин-2'- ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
20	6'-Бромпиридин-2'- ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
21	6'-Метилпиридин- 2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
22	6'- (Трифторметил)- пиридин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
23	6'- Метоксипиридин- 2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
24	2'-Фторпиридин-3'- ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
25	2'-Хлорпирид-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
26	2'-Бромпирид-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
27	2'-Метилпиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
28	2'-(Трифторметил)- пиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
29	2'- Метоксипиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
30	4'-Фторпиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
31	4'-Хлорпиридин-3'- ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
32	4'-Бромпиридин-3'- ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
33	4'-Метилпиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>

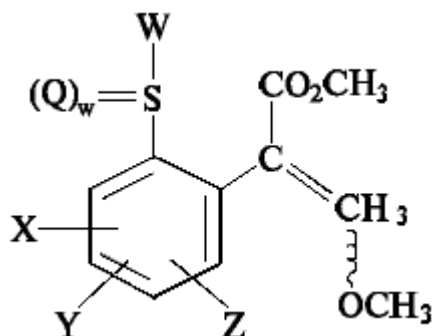
1	2	3	4	5	6	7	8
34	4'- (Трифторметил)- пиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
35	4'- Метоксипиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
36	5'-Фторпиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
37	5'-Хлорпиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
38	5'-Бромпиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
39	5'-Метилпиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
40	5'- (Трифторметил)- пиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
41	5'- Метоксипиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
42	6'-Фторпиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
43	6'-Хлорпиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
44	6'-Бромпиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
45	6'-Метилпиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
46	6'- (Трифторметил)- пиридин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
47	6'- Метоксипиридин- 3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
48	2'-Фторпиридин- 4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
49	2'-Хлорпиридин- 4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
50	2'-Бромпиридин- 4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
51	2'-Метилпиридин- 4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
52	2'- (Трифторметил)- пиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
53	2'- Метоксипиридин- 4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
54	3'-Фторпиридин- 4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>

1	2	3	4	5	6	7	8
55	3'-Хлорпиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
56	3'-Бромпиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
57	3'-Метилпиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
58	3'-(Трифторметил)-пиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
59	3'-Метокси-пиридин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
60	4'-Фторпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
61	4'-Хлорпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
62	4'-Бромпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
63	4'-Метилпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
64	4'-(Трифторметил)-пиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
65	4'-Метокси-пиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
66	5'-Фторпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
67	5'-Хлорпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
68	5'-Бромпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
69	5'-Метилпиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
70	5'-(Трифторметил)-пиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
71	5'-Метокси-пиримидин-2'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
72	2'-Фторпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
73	2'-Хлорпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
74	2'-Бромпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
75	2'-Метилпиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
76	2'-(Трифторметил)-пиримидин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>

1	2	3	4	5	6	7	8
77	2'-Метоксиими- дин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
78	5'-Фторими- дин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
79	5'-Хлорими- дин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
80	5'-Бромими- дин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
81	5'-Метоксиими- дин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
82	5'-(Трифторметил)- ими- дин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
83	5'-Метоксиими- дин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
84	6'-Фторими- дин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
85	6'- Хлорими- дин-4'- ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
86	6'-Бромими- дин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
87	6'-Метилими- дин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
88	6'-(Трифторметил)- ими- дин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
89	6-Метоксиими- дин-4'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
90	2'-Фторими- дин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
91	2'-Хлорими- дин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
92	2'-Бромими- дин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
93	2'-Метилими- дин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
94	2'-(Трифторметил)- ими- дин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
95	2'-Метоксиими- дин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
96	2'-Фторими- дин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
97	2'-Хлорими- дин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
98	2'-Бромими- дин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
99	4'-Метилими- дин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
100	4'-(Трифторметил)- ими- дин-3'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>

1	2	3	4	5	6	7	8
101	4'-Метоксипиридин-5'-ил	Н	Н	Н			<u>Е</u>
103	5'-(Трифторметил)пиридин-2'-ил	Н	Н	Н	Масло	7.47	<u>Е</u>

Таблица 3



Соединение	W	п	X	Y	Z	Т. пл., °С	Олефиновый*	Изомер ⁺
1	3'-Бромпиридин-2'-ил	1	Н	Н	Н	Смола	7.60	<u>Е</u>
2	3'-Бромпиридин-2'-ил	2	Н	Н	Н	Смола	7.24	<u>Е</u>
3	5'-Хлорпиридин-2'-ил	1	Н	Н	Н			<u>Е</u>
4	5'-Хлорпиридин-2'-ил	2	Н	Н	Н			<u>Е</u>

* Химический сдвиг синглета от олефинового протона на бета-метоксиакрилатной группе (млн. доли из тетраметилсилана). Растворитель СДCl₃ (если не указан иной).

+ Геометрия бета-метоксиакрилатной группы.

Таблица 4

Соединение	Выбранные протонные ЯМР данные
1	2
10 (табл. 1)	228 (3Н, с), 3.52 (3Н, с), 3.69 (3Н, с), 6.77-7.98 (7Н, м), 7.37 (1Н, с), ppm, м.д.
11 (табл. 1)	3.57 (3Н, с), 3.72 (3Н, с), 7.0-7.4 (м), 7.44 (1Н, с), 8.34 (Н, д), ppm, м. д.
13 (табл. 1)	3.57 (3Н, с), 3.73 (3Н, с) 6.81-6.88 (1Н, 2д)
16 (табл. 1)	226 (3Н, с), 3.56 (3Н, с), 3.72 (3Н, с), 6.65-7.98 (7Н, м), 7.42 (1Н, с), ppm, м.д.
18 (табл. 1)	7.06-7.50 (5Н, м), 7.40 (1Н, с), 7.96-8.0 (1Н, д), 3.57 (3Н, с), 3.73 (3Н, с), 6.51-6.60 (2Н, м), 7.14-7.36 (4Н, м), 7.46 (1Н, с), 7.62-7.70 (1Н, к)
19 (табл. 1)	3.57 (3Н, с), 3.74 (3Н, с), 6.64-6.68 (1Н, д), 6.98-7.02 (1Н, д), 7.16-7.40 (4Н, м), 7.44 (1Н, с), 7.52-7.6 (1Н, т)
20 (табл. 1)	3.51 (3Н, с), 3.68 (3Н, с), 6.60-6.64 (1Н, д), 7.06-7.42 (6Н, м), 7.38 (1Н, с)
21 (табл. 1)	2.40 (3Н, с), 3.51 (3Н, с), 3.67 (3Н, с), 6.4-7.55 (7Н, м), 7.4 (1Н, с), ppm, м.д.
22 (табл. 1)	3.54 (3Н, с), 3.74 (3Н, с), 7.42 (1Н, с), ppm, м. д.
23 (табл. 1)	3.54 (1Н, с), 3.70 (1Н, с), 3.80 (1Н, с), 6.18-6.22 (1Н, д), 6.32-6.36 (1Н, д)
24 (табл. 1)	7.10-7.32 (4Н, м), 7.38-7.44 (2Н, с), (включ. 7.38, 1Н, с)
45 (табл. 1)	2.52 (3Н, с), 3.64 (3Н, с), 3.80 (3Н, с), 6.31 (1Н, м), 7.20 (5Н, м), 7.53 (1Н, с), 8.26 (1Н, м)
67 (табл. 1)	3.60 (3Н, с), 3.75 (3Н, с), 7.20-7.4 (м), 7.40 (1Н, с), 8.40 (2Н, с), ppm, м. д.

1	2
89 (табл. 1)	3.60 (3H, c), 3.74 (3H, c), 3.95 (3H, c), 6.06 (1H, c), 7.12-7.50 (4H, м), 7.45 (1H, c), 8.44 (1H, c), млн. д.
128 (табл. 1)	3.59 (3H, c), 3.74 (3H, c), 7.10 (1H, c), 7.14-7.18 (1H, д), 7.28-7.42 (3H, м), 7.44 (1H, c), 8.40 (1H, c)
130 (табл. 1)	3.85 (3H, c), 3.95 (3H, c), 7.44-7.84 (9H, м), ppm, м.д.
131 (табл. 1)	3.50 (3H, c), 3.60 (3H, c), 3.50 (2H, шир. c), 7.40 (1H, c), 7.60 (1H, д.), ppm, м.д.
132 (табл. 1)	3.70 (3H, c), 3.80 (3H, c), 7.55 (1H, c), ppm, м.д.
133 (табл. 1)	3.60 (3H, c), 3.76 (3H, c), 6.95 (1H, д), 7.45 (1H, c), 8.45 (1H, д. д.), 9.05 (1H, д. д.) ppm, м.д.
137 (табл. 1)	3.62 (3H, c), 3.76 (3H, c), 6.22 (1H, т), 7.20-7.50 (4H, м), 7.44 (1H, c), ppm, м.д.
165 (табл. 1)	3.61 (3H, c), 3.69 (3H, c), 7.01 (1H, д), 7.23-7.46 (5H, м), 7.53 (1H, c), 7.62 (1H, т), 7.75 (1H, д), 7.85 (1H, д), 8.11 (1H, д) ppm, м.д.
167 (табл. 1)	3.64 (3H, c), 3.76 (3H, c), 6.31 (1H, д), 6.70 (1H, c), 7.11 (1H, д), 7.2-7.5 (4H, м), включая 7.46 (1H, c) ppm, м. д.
185 (табл. 1)	3.52 (3H, c), 3.72 (3H, c), 7.14-7.38 (6H, c), 7.40 (1H, c), 8.36-8.38 (1H, м), 10.00 (1H, c)
192 (табл. 1)	3.59 (3H, c), 3.74 (3H, c), 6.72-6.76 (1H, д), 7.16-7.19 (1H, c), 7.28-7.40 (3H, м), 7.42 (1H, c), 7.86-7.90 (1H, д)
200 (табл. 1)	3.54 (3H, c), 3.72 (3H, c), 7.48-7.52 (1H), 7.04-7.44 (10H, м), включ. 7.42 (1H, c), 7.98-8.06 (1H, c)
202 (табл. 1)	3.65 (3H, c), 3.70 (3H, c), 6.38-6.45 (2H, м), 7.08-7.20 (4H, c), 7.24-7.32 (5H, c), 7.42 (1H, c), 7.52-7.58 (1H, м)
205 (табл. 1)	1.26-1.36 (3H, т), 3.55 (3H, c), 3.72 (3H, c), 2.16-4.24 (2H, к), 7.44 (1H, c)
200 (табл. 1)	3.66 (3H, c), 3.80 (3H, c), 6.98 (2H, c), 7.07-7.09 (1H, д), 7.33-7.35 (2H, д), 7.39-7.45 (1H, м), 7.47 (1H, c)
207 (табл. 1)	3.63 (3H, c), 3.76 (3H, c), 6.74 (2H, c), 7.05-7.09 (1H, д), 7.30-7.40 (3H, м), 7.45 (1H, c)
208 (табл. 1)	3.64 (3H, c), 3.78 (3H, c), 6.93 (2H, c), 7.06-7.09 (1H, д), 7.32-7.33 (2H, д), 7.39-7.45 (1H, м), 7.46 (1H, c)
211 (табл. 1)	1.28 (8H, c), 3.53 (3H, c), 3.72 (3H, c), 6.80 (1H, c), 6.93-6.95 (1H, c), 7.15-7.22 (2H, c), 7.28-7.36 (2H, м), 7.44 (1H, c), 8.06-8.09 (1H, д)
212 (табл. 1)	1.25 (9H, c), 3.57 (3H, c), 3.75 (3H, c), 6.60 (1H, c), 6.96 (1H, c), 7.12-7.36 (4H, м), 7.44 (1H, c)
213 (табл. 1)	3.50 (3H, c), 3.66 (3H, c), 6.70-6.74 (1H, д), 7.31-7.45 (8H, м), (включ. 7.42, 1H, c), 7.64-7.69 (1H, т), 7.91-7.95 (2H, д)
215 (табл. 1)	3.60 (3H, c), 3.75 (3H, c), 6.23 (1H, c), 7.10-7.50 (9H, м), 7.46 (1H, c), 8.43 (1H, c), млн. д.
217 (табл. 1)	3.54 (3H, c), 3.70 (3H, c), 7.00 (1H, c), 7.17-7.26 (3H, м), 7.31-7.50 (5H, м), 7.44 (1H, c), 7.58-7.62 (2H, м), 8.21-8.24 (1H, д) млн.д.
219 (табл. 1)	3.50 (3H, c), 3.61 (3H, c), 6.21 (1H, c), 7.08-7.43 (8H, м), 7.38 (1H, c), 8.30 (1H, c), млн. д.
221 (табл. 1)	3.58 (3H, c), 3.71 (3H, c), 7.15 (1H, c), 7.32-7.53 (7H, м), 7.46 (1H, c), 8.00-8.05 (2H, м), 8.85 (1H, c) млн.д.
222 (табл. 1)	3.63 (3H, c), 3.74 (3H, c), 6.42 (1H, c), 7.19-9.47 (6H, м), 7.50 (1H, c), 1.62-1.15 (2H, м), 8.40 (1H, c), млн. д.
214 (табл. 2)	3.60 (3H, c), 3.74 (3H, c), 6.68-6.72 (1H, д), 7.3-7.4 (4H, м), 7.47 (1H, c), 7.62-7.65 (1H, д), 8.34 (1H, c), млн. д.

1	2
215 (табл. 2)	3.60 (3H, c), 3.74 (3H, c), 6.62-6.65 (1H, д), 7.3-7.5 (4H, м), 7.47 (1H, c), 7.62-7.64 (1H, д), 8.42 (1H, c), млн. д.
103 (табл. 2)	3.50 (3H, c), 3.73 (3H, c), 6.78-6.82 (1H, д), 7.35-7.55 (4H, м), 7.47 (1H, c), 7.65-7.68 (1H, д), 8.6 (1H, c) млн. д.
112 (табл. 2)	3.60 (3H, c), 3.75 (3H, c), 6.78-6.82 (1H, д), 7.36-7.56 (4H, м), 7.47 (1H, c), 7.65-7.68 (1H, д), 8.60 (1H, c), ppm, млн. д.
1 (табл. 3)	7.42-7.45 (2H, м), 7.60 (1H, c), 7.76-7.79 (1H, д), 7.86-7.93 (2H, м), 8.47 (1H, c) ppm, млн. д.
2 (табл. 3)	3.50 (3H, c), 3.55 (3H, c), 7.16-7.18 (1H, д), 7.24 (1H, c), 7.54-7.85 (2H, м), 8.00 (2H, c), 8.36-8.41 (2H, д), 8.68 (1H, c) ppm, млн. д.

Таблица 5

Соединение	Таблица №	Пшеница	Ячмень	Яблоки	Рис	Земляной орех	Виноград	Томаты
1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	1	4	4	4	4	3	4	4
11	1*	3*	4*	4*	2*	0*	4*	4*
13	1	4	4	4	4	4	4	-
14	1	4	4	2	4	4	4	-
15	1	4	4	-	3	3	4	-
16	1	2	4	4	4	4	4	4
18	1	4	4	4	4	4	0	-
19	1	4	4	4	4	4	4	-
20	1	4	4	4	4	4	4	-
21	1	3	4	4	4	4	4	3
22	1	4	4	4	4	4	4	3
23	1	4	4	4	4	4	4	-
61	1	3	4	4	0	4	1	0
67	1	3*	2*	0*	0*	4*	4*	0*
85	1	3	4	4	3	3	4	3
89	1	4	4	4	-	4	4	3
127	1	0*	4*	4*	4*	3*	0*	-
128	1	4	4	4	4	4	4	-
129	1	0	4	4	0	0	0	0
130	1	3	0	0	0	4	0	0
131	1	3	0	0	0	0	0	0
133	1	4	4	4	4	-	4	0
137	1	2	0	4	0	0	0	0
138	1	4	0	3	0	0	4	0
139	1	4	0	0	2	4	4	0
140	1	2	0	0	0	0	4	0
165	1	2	4	4	2	4	4	3
166	1	4	4	4	1	4	3	3
167	1	4	4	4	3	0	4	0
192	1	4	4	4	0	4	4	-
200	1	4	4	4	4	4	4	-
202	1	4	4	4	4	4	4	-
204	1	4	4	4	4	4	4	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9
205	1	4	4	4	4	4	4	-
207	1	2	4	4	2	0	0	-
208	1	2	4	4	0	0	4	-
209	1	4	4	4	3	0	4	-
210	1	4	4	4	0	0	4	4
211	1	4	3	4	-	4	4	4
212	1	4	4	4	4	4	4	4
213	1	4	4	4	4	4	4	0
14	2	4	4	4	3	4	4	0
15	2	2	3	0	0	1	4	0
1	3	0*	0*	3*	0*	0*	0*	0*
2	3	3	0	3	0	0	0	0
214	1	4	4	4	4	3	4	4
215	1	4	4	4	3	4	4	3
216	1	2***	4***	4***	2***	4***	4***	4***
217	1	4	4	4	-	4	4	4
218	1	4	4	4	-	4	4	3
219	1	4	4	4	-	4	4	4
220	1	4 ⁺	4 ⁺	4 ⁺	3 ⁺	3 ⁺	4 ⁺	4 ⁺
221	1	4	4	4	-	4	4	-
222	1	-	4	4	4	4	4	4
223	1	-	4	4	4	4	4	3

* 25 ч/млн, опрыскивание только листвы.

** 40 ч/млн, опрыскивание только листвы.

*** Только опрыскивание листвы 25 млн⁻¹

⁺ Только опрыскивание листвы 10 млн⁻¹.

- Без результата.

Таблица 6

Используемый растительный материал для скрининга всего растения

Вид	Код	Разновидность	Стадия роста при обработке	Число растений на "3" горшок	Тип компоста
Ячмень	BR	Atem	1-1.5 листа	4	ЛР*
Пшеница	WW	Timmo	1-1.5 листа	4	ЛР
Кукуруза	MZ	Earliking	2.26-2.5 листа	1	Торф
Яблоня	AP	Красная сладкая	4-5 листьев	1	ЛР
Рис	RC	Ishikavi	2-2.5 листа	4	ЛР
Томаты	TO	Ailsaevaig	2-2.5 листа	1	Торф

*ЛР Горшочный компост John Innes.

Таблица 7

Соединение	Таблица	BR	WW	RC	AP	MZ	TO	TO*	TO ⁺
14	1	NT	NT	NT	NT	NT	NT	2AT	2AT
15	1	1			2A	NT	1AT	1AT	
16	1	NT	NT	NT	NT	NT	3A	NT	NT
22	1	NT		NT	NT	NT	NT	NT	NT
61	1	NT	NT	NT	1	NT	NT	1	
132	1	NT		NT	NT		NT	1	1
133	1						3	NT	NT
139	1							NT	NT
140	1					G	NT	NT	

Примечание. Ключ TO* 2000 ч./млн. + 500 ч./млн.

Эффект незрелости = G.

Апикальные повреждения = A.

Кущение для образования боковых побегов = T.

Пропуск означает эффект менее 10 %.

NT обозначает, что соединение не испытывалось против данного вида.

Замедление роста 1-3 соответствует: 1 = 10-30 %

2 = 21-60 %

3 = 61-100 %

Например: 1AT - обозначает замедление роста 10-30 % с апикальными повреждениями и кущением или образованием боковых побегов.

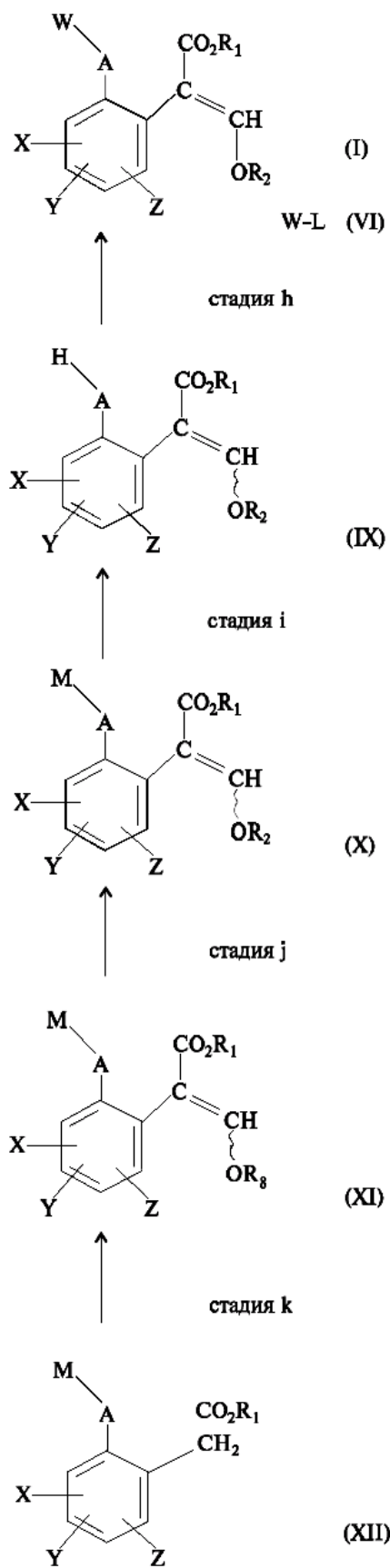
Таблица 8

Буквенный код	Испытываемые виды	Средо-носитель/корм	Тип испытания	Длительность
TUe	<i>Tetranychus urticae</i> (паутинные клещики и яички)	листья французской фасоли	Контактное	3
CP	<i>Chilo partellus</i> (точильщики кукурузного стебля)	листья масличного рапса	Остаточное	3
DB	<i>Diabrotica balteata</i> (личинки листоеда)	фильтровальная бумага/семена	Остаточное	3
MD	<i>Musca domestica</i> (комнатные мухи-взрослые)	хлопок-сахар	Контактное	1
MI	<i>Meloidogyne Incognita</i> (томатная нематода корневых наростов личинки)	полу-инвитро	Остаточное	7

Таблица 9

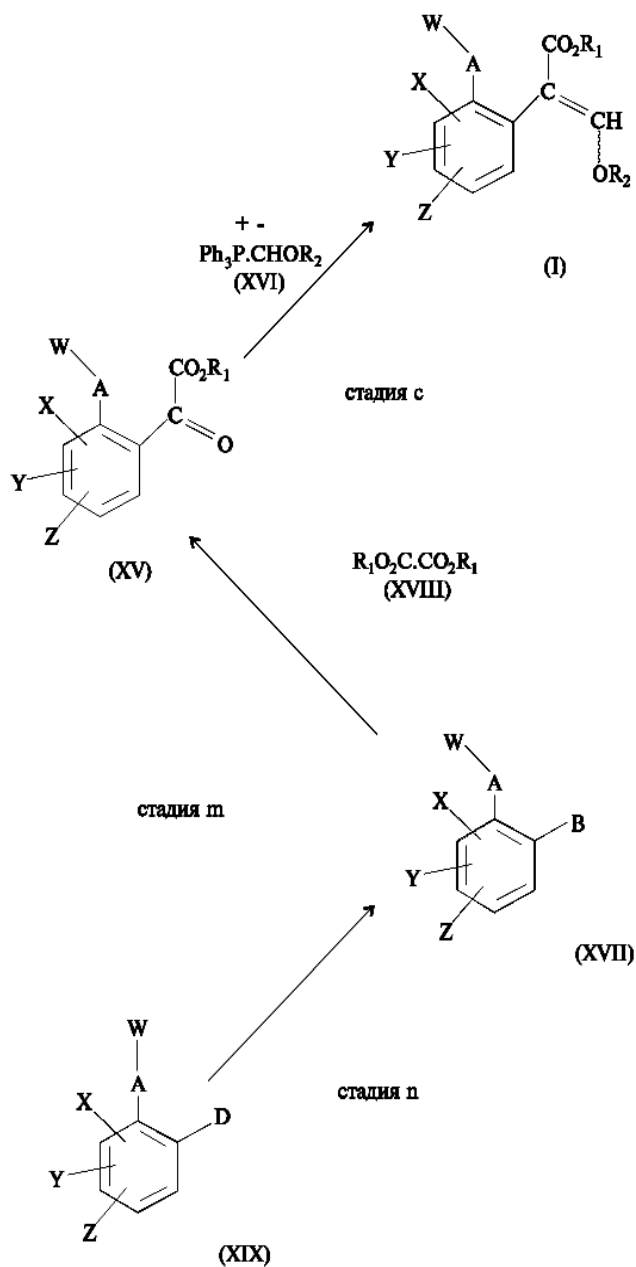
Соединение	Норма расхода	Виды (см. табл. 8)				
		TUe	CP	DB	MD	MI
14	500	0	9	5	9	-
15	500	0	-	9	0	-
	250	-	-	-	-	9

Схема II



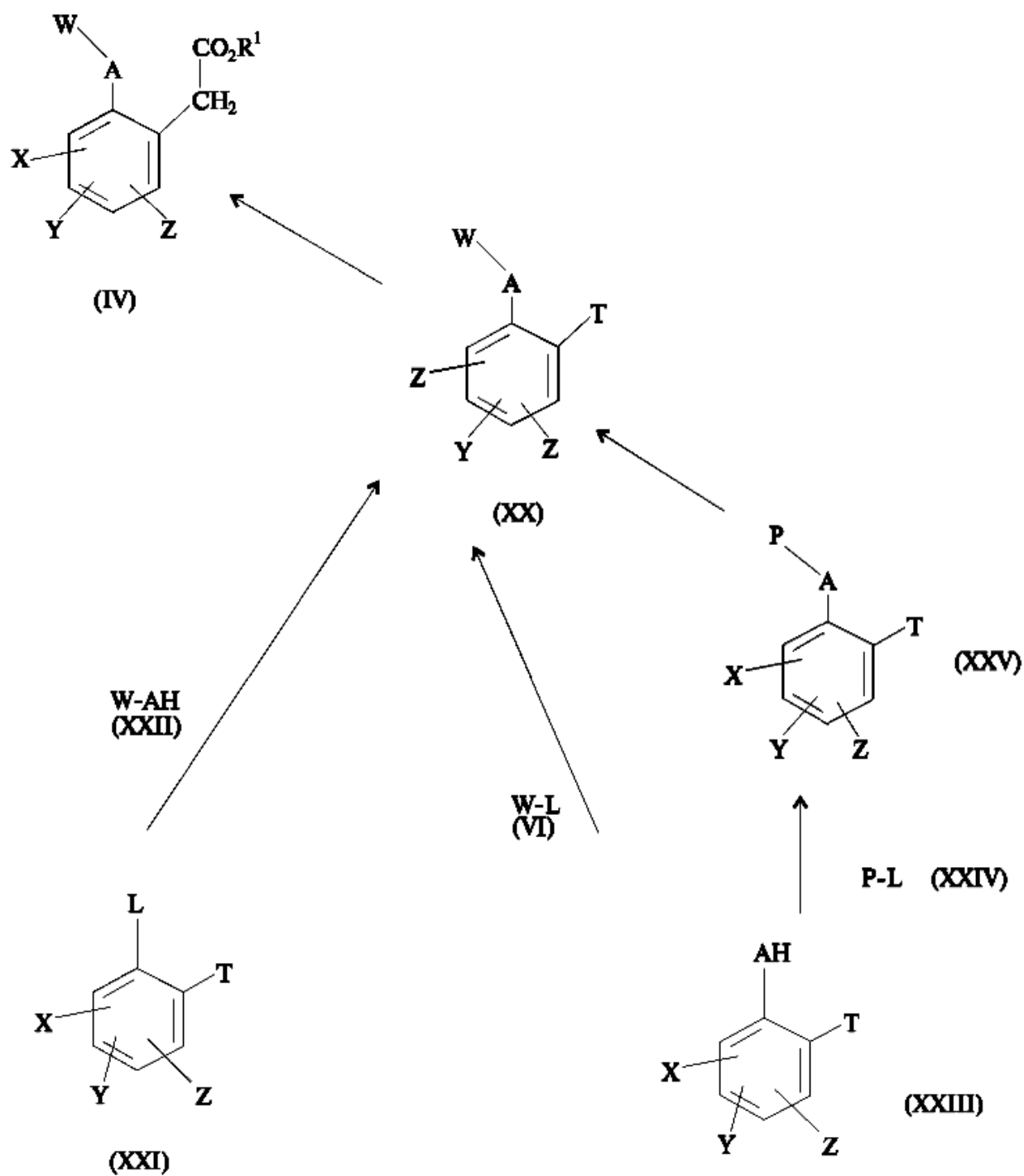
Фиг. 1

Схема III



Фиг. 2

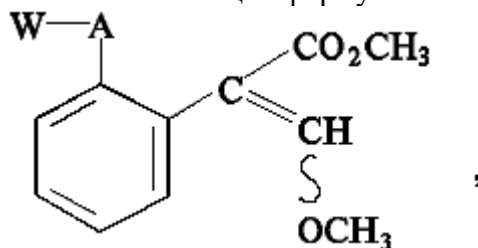
Схема IV



Фиг. 3

Формула изобретения

Производные акриловой кислоты общей формулы



где w - представляет собой пиридил, однократно замещенный: галогеном, C₁-C₄ - алкилом, возможно замещенным галогеном; фенилом, C₁-C₄ - алкокси; фенокси, возможно замещенным 1-метоксикарбонил-2-метоксиэтилом; амино-, формамидо-, нитро-, циано- или N - оксидной группой; двукратно замещенный заместителями, выбранными из группы: галоген, трифторметил, C₁-C₄ - алкил, циано-, нитрогруппа, C₁-C₄ - алкокси, фенокси; трехкратно-заместителями, выбранными из: галогена, трифторметила, цианогруппы; четырехкратно-заместителями, выбранными из: фтора, трифторметила, цианогруппы; или w - пиримидинил, однократно замещенный: галогеном, C₁-C₄ - алкилом, возможно замещенным галогеном; C₁-C₄ - алкокси; фенилом, фенокси, возможно замещенным: галогеном, нитро- или цианогруппой; двукратно замещенный заместителями, выбранными из: галогена, трихлорметила, C₁-C₄ - алкила; или хинолинил, или галогенхиназолинил, связанные с А с помощью одного из кольцевых атомов углерода; А представляет собой кислород или S(O)_n, где n = 0, 1 или 2, при условии, что, когда w представляет собой 5-трифторметилпиридин-2-ил, А отличен от кислорода.

Приоритет по приЗНакам:

17.04.1986 при w - все значения пиридила, кроме замещенного N - оксидной группой, все значения пиримидинила, А - кислород.

23.12.1986 А-S(O)_n, n - 0, 1, 2.

Ответственный за выпуск

Ногай С.А.

Кыргызпатент, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41, факс: (312) 68 17 03