



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.04.80 (P. 223221)

Pierwszeństwo: 04.04.79
Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.81

Opis patentowy opublikowano: 13.01.1984

Int. Cl.³

A01N 33/08
C07C 103/46

CZYTELNOŚĆ

Urzędu Patentowego
Polskiej Republiki Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen
(Republika Federalna Niemiec)

Środek grzybobójczy oraz sposób wytwarzania (tiolo) estrów N-dwuchloroacetylo-N-fenylo-alaniny

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy oraz sposób wytwarzania nowych /tiolo/estrów N-dwuchloroacetylo-N-fenylo-alaniny stanowiących substancję czynną środka.

Wiadomo, że chlorowcoacetanilidy, na przykład ester alkilowy N-chloroacetylo-N-/2,6-dwualkilofenylo/-alaniny, można stosować z dobrym skutkiem do zwalczania grzybic roślinnych (opis RFTN DOS nr 23 50 944). Działanie ich jednak, zwłaszcza w niższych dawkach i stężeniach, szczególnie w przypadku zwalczania rodzajów Phytophthora, nie zawsze jest w pełni zadowalające.

Stwierdzono, że lepsze działanie grzybobójcze wykazują nowe /tiolo/estry N-dwuchloroacetylo-N-fenylo-alaniny o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy, hydroksyalkilowy, cyjanoalkilowy, alkenyloowy, alkinyloowy, chlorowcoalkilowy, cykloalkilowy, cykloalkiloalkilowy, alkoksyalkilowy, alkoksyalkoksyalkilowy, acyloksyalkilowy, alkitioalkilowy, alkilosulfinyloalkilowy, alkilosulfonyloalkilowy, dwualkiloaminoalkilowy lub ewentualnie podstawiony rodnik aralkilowy, R¹ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, grupę alkoksylową lub atom chlorowca, R² oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, grupę alkoksylową lub atom chlorowca, R³ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy, a Y oznacza atom tlenu lub siarki.

Sposobem według wynalazku nowe /tiolo/estry N-dwuchloroacetylo-N-fenylo-alaniny o wzorze 1

2

otrzymuje się w ten sposób, że a) /tiolo/estry N-fenylo-alaniny o wzorze 2, w którym R, R¹, R², R³ i Y mają znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji z chlorkami lub bromkami względnie bezwodnikami o wzorze 3a lub 3b w obecności rozcieńczalnika i ewentualnie w obecności środka wiążącego kwas, albo poddając N-dwuchloroacetylo-N-fenylo-alaninę o wzorze 4, w którym R¹, R² i R³ mają znaczenie wyżej podane, reakcji z alkoholami względnie tiolami o wzorze 5, w którym R i Y mają znaczenie wyżej podane, w obecności środka kondensującego i ewentualnie w obecności rozcieńczalnika, albo poddając chlorki N-dwuchloroacetylo-N-fenylo-alaniny o wzorze 6, w którym R¹, R² i R³ mają znaczenie wyżej podane, reakcji z alkoholami względnie tiolami o wzorze 5 w obecności rozcieńczalnika i ewentualnie w obecności zasady.

Stwierdzono, że nowe /tiolo/estry N-dwuchloroacetylo-N-fenylo-alaniny o wzorze 1 wykazują silne właściwości grzybobójcze.

Niespodziewanie nowe /tiolo/estry N-dwuchloroacetylo-N-fenylo-alaniny wykazują znacznie wyższą aktywność, zwłaszcza przeciwko Phytophthora, niż znane estry alkilowe N-chloroacetylo-N-/2,6-dwualkilofenylo/-alaniny, które są związkami najbardziej zbliżonymi pod względem budowy chemicznej i kierunku działania. Substancje te stanowią więc wzbogacenie stanu techniki.

Nowe /tiolo/estry N-dwuchloroacetylo-N-feny-

lo-alaniny są ogólnie określone wzorem 1. We wzorze tym R korzystnie oznacza prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, grupę hydroksy, i cyjano-alkilową o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, rodnik alkenyloowy i alkinyloowy o 2—4 atomach węgla i rodnik chlorowcoalkilowy o 1—4 atomach węgla i do 5 atomów chlorowca, zwłaszcza zawierający do 2 atomów węgla i do 3 jednakowych lub różnych atomów chlorowca, przy czym jako chlorowce wymienia się zwłaszcza fluor i chlor, R oznacza ponadto korzystnie rodnik cykloalkiloalkilowy o 3—7 atomach węgla w części cykloalkilowej i 1—4 atomach węgla w części alkilowej, dalej rodnik alkoksyalalkilowy, alkoksyalalkoksyalalkilowy, alkilotioalkilowy, alkilosulfinyloalkilowy, alkilosulfonyloalkilowy i dwualkiloaminoalkilowy o 1—4 atomach węgla w każdej grupie alkilowej, oraz korzystnie rodnik acyloksyalalkilowy o 1—4 atomach węgla w części alkilowej, przy czym symbol R^4 w grupie acylowej o wzorze R^4-CO- oznacza korzystnie rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, rodnik chlorowcoalkilowy zawierający 1—4 atomów węgla i do 5 atomów chlorowca, zwłaszcza zawierający do 2 atomów węgla i do 3 jednakowych lub różnych atomów chlorowca, przy czym jako chlorowce korzystnie występują fluor i chlor, ponadto ewentualnie podstawiony w części aryłowej rodnik aryłowy lub aryloalkilowy o 6—10 atomach węgla w części aryłowej i 1—4 atomach węgla w części alkilowej, zwłaszcza rodnik fenyłowy lub benzyłowy, przy czym jako podstawniki korzystnie wymienia się atomy chlorowca, zwłaszcza fluoru, chloru i bromu, grupę cyjanową, nitrową, alkilową o 1—2 atomach węgla oraz rodnik chlorowcoalkilowy zawierający do 2 atomów węgla i do 3 jednakowych lub różnych atomów chlorowca, przy czym jako atomy chlorowca występują zwłaszcza atomy fluoru lub chloru, na przykład grupa trójfluorometylowa, R oznacza poza tym korzystnie ewentualnie podstawiony w części aryłowej rodnik aralkilowy o 6—10 atomach węgla w części

aryłowej, zwłaszcza w rodniku fenyłowym i 1—4 atomach węgla w części alkilowej, przy czym jako podstawniki występują korzystnie atomy chlorowca, zwłaszcza fluoru, chloru i bromu, grupy cyjanowe, nitrowe, alkilowe o 1 lub 2 atomach węgla oraz rodniki chlorowcoalkilowe, zawierające do 2 atomów węgla i do 3 jednakowych lub różnych atomów chlorowca, przy czym jako chlorowce wymienia się zwłaszcza fluor i chlor, na przykład grupa trójfluorometylowa, R^1 i R^2 korzystnie oznaczają atomy wodoru, prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową lub alkoksylową o 1—4 atomach węgla, oraz atomy chlorowca, zwłaszcza fluoru, chloru lub bromu, R^3 oznacza korzystnie atom wodoru i prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a Y oznacza korzystnie atom tlenu lub siarki.

Szczególnie korzystne są związki o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butyłowy, izobutyłowy, II-rzęd.butylowy, III-rzęd.butylowy, hydroksyetyłowy, cyjanometylowy, alilowy, propargilowy, chloroetyłowy, cyklopropylowy, cyklopropylometylowy, cykloheksylowy, cykloheksylometylowy, metoksyetyłowy, etoksyetyłowy, metylotioetyłowy, etylotioetyłowy, metoksyetoksyetyłowy, chloroacetoksyetyłowy, metylosulfinyloetyłowy, etylosulfinyloetyłowy, metylosulfonyloetyłowy, etylosulfonyloetyłowy, ewentualnie podstawiony chlorem, rodnikiem metylowym i/lub etylowym rodnik benzyłowy oraz grupę dwumetyloaminoetyłową lub dwumetyloaminoetyłową, R^1 , R^2 i R^3 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, rodniki metylowe, etylowe, n-propylowe, izopropylowe, n-butyłowe, izobutyłowe, II-rzęd.butylowe lub III-rzęd.butylowe, R^1 i R^2 oznaczają ponadto też grupę metoksyłową, etoksyłową, izopropoksyłową, atom fluoru, chloru lub bromu a Y ma znaczenie wyżej podane.

Jako przykłady korzystnych związków o wzorze 1 wymienia się też, oprócz związków podanych w przykładach związki zebrane w tablicy 1.

Tablica 1
Związki o wzorze 1

R^1	R^2	R^3	Y	R
H	H	H	O	CH_3
H	H	H	O	C_2H_5
H	H	H	O	$n-C_3H_7$
H	H	H	O	$i-C_3H_7$
H	H	H	O	$n-C_4H_9$
H	H	H	O	$-CH_2CH_2Cl$
H	H	H	O	$-CH_2CH_2-OCH_3$
H	H	H	O	$-CH_2CH_2-O-C_2H_5$
H	H	H	O	$-CH_2CH_2-O-C_2H_4OCH_3$
H	H	H	O	$-CH_2CH_2-O-COCH_2Cl$
H	H	H	O	$-CH_2-CH=CH_2$
H	H	H	O	$-CH_2-C\equiv CH$
H	H	H	O	wzór 7
H	H	H	O	wzór 8
H	H	H	O	wzór 9
H	H	H	O	$-CH_2CH_2-S-CH_3$

Tablica 1 c.d.

R ¹	R ²	R ³	Y	R
H	H	H	O	—CH ₂ CH ₂ —SO—CH ₃
H	H	H	O	—CH ₂ CH ₂ —SO ₂ —CH ₃
H	H	H	O	—CH ₂ CH ₂ —N(CH ₃) ₂
H	H	H	O	wzór 10
H	H	H	O	wzór 11
CH ₃	6—CH ₃	H	O	C ₂ H ₅
CH ₃	6—CH ₃	H	O	n—C ₃ H ₇
CH ₃	6—CH ₃	H	O	i—C ₃ H ₇
CH ₃	6—CH ₃	H	O	n—C ₄ H ₉
CH ₃	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ Cl
CH ₃	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ —OCH ₃
CH ₃	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₅
CH ₃	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₄ —OCH ₃
CH ₃	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—COCH ₂ Cl
CH ₃	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ —CH=CH ₂
CH ₃	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ —C≡CH
CH ₃	6—CH ₃	H	O	wzór 7
CH ₃	6—CH ₃	H	O	wzór 8
CH ₃	6—CH ₃	H	O	wzór 9
CH ₃	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ —S—CH ₃
CH ₃	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ —SO—CH ₃
CH ₃	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ —SO ₂ —CH ₃
CH ₃	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ —N(CH ₃) ₂
CH ₃	6—CH ₃	H	O	wzór 10
CH ₃	6—CH ₃	H	O	wzór 11
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	n—C ₃ H ₇
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	i—C ₃ H ₇
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	n—C ₄ H ₉
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ CH ₂ Cl
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ CH ₂ —OCH ₃
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₅
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₄ —OCH ₃
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—COCH ₂ Cl
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ —CH=CH ₂
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ —C≡CH
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	wzór 7
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	wzór 8
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	wzór 9
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ CH ₂ —S—CH ₃
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ CH ₂ —SO—CH ₃
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ CH ₂ —SO ₂ —CH ₃
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ CH ₂ —N(CH ₃) ₂
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	wzór 10
CH ₃	6—C ₂ H ₅	H	O	wzór 11
C ₂ H ₅	6—C ₂ H ₅	H	O	n—C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	6—C ₂ H ₅	H	O	n—C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—CH ₃
C ₂ H ₅	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ —CH=CH ₂
C ₂ H ₅	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ —C≡CH
C ₂ H ₅	6—C ₂ H ₅	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₅
Cl	6—CH ₃	H	O	CH ₃
Cl	6—CH ₃	H	O	C ₂ H ₅
Cl	6—CH ₃	H	O	n—C ₃ H ₇
Cl	6—CH ₃	H	O	n—C ₄ H ₉
Cl	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—CH ₃
Cl	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ —CH=CH ₂
Cl	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ —C≡CH
Cl	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₅
Cl	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₄ OCH ₃
CH ₃	H	H	O	C ₂ H ₅
CH ₃	H	H	O	n—C ₃ H ₇
CH ₃	H	H	O	n—C ₄ H ₉

Tablica 1 c.d.

R ¹	R ²	R ³	Y	R
CH ₃	H	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—CH ₃
CH ₃	H	H	O	—CH ₂ —CH=CH ₂
CH ₃	H	H	O	—CH ₂ C≡CH
CH ₃	H	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₅
CH ₃	H	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₄ OCH ₃
C ₂ H ₅	H	H	O	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	H	H	O	n—C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	H	H	O	n—C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	H	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—CH ₃
C ₂ H ₅	H	H	O	—CH ₂ —CH=CH ₂
C ₂ H ₅	H	H	O	—CH ₂ —C≡CH
C ₂ H ₅	H	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	H	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₄ —OCH ₃
(CH ₃) ₃ C	H	H	O	CH ₃
(CH ₃) ₃ C	H	H	O	C ₂ H ₅
(CH ₃) ₃ C	H	H	O	n—C ₃ H ₇
(CH ₃) ₃ C	H	H	O	n—C ₄ H ₉
(CH ₃) ₃ C	H	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—CH ₃
(CH ₃) ₃ C	H	H	O	—CH ₂ —CH=CH ₂
(CH ₃) ₃ C	H	H	O	—CH ₂ —C≡CH
(CH ₃) ₃ C	H	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₅
(CH ₃) ₃ C	H	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₄ —OCH ₃
CH ₃	4—CH ₃	6—CH ₃	O	C ₂ H ₅
CH ₃	4—CH ₃	6—CH ₃	O	n—C ₃ H ₇
CH ₃	4—CH ₃	6—CH ₃	O	n—C ₄ H ₉
CH ₃	4—CH ₃	6—CH ₃	O	—CH ₂ CH ₂ —O—CH ₃
CH ₃	4—CH ₃	6—CH ₃	O	—CH ₂ —CH=CH ₂
CH ₃	4—CH ₃	6—CH ₃	O	—CH ₂ —C≡CH
CH ₃	4—CH ₃	6—CH ₃	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₅
CH ₃	4—CH ₃	6—CH ₃	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₄ —OCH ₃
CH ₃ O	6—CH ₃	H	O	CH ₃
CH ₃ O	6—CH ₃	H	O	C ₂ H ₅
CH ₃ O	6—CH ₃	H	O	n—C ₃ H ₇
CH ₃ O	6—CH ₃	H	O	n—C ₄ H ₉
CH ₃ O	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—CH ₃
CH ₃ O	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH=CH ₂
CH ₃ O	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ —C≡CH
CH ₃ O	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₅
CH ₃ O	6—CH ₃	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₄ —OCH ₃
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—CH ₃	O	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—CH ₃	O	n—C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—CH ₃	O	n—C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—CH ₃	O	—CH ₂ CH ₂ —O—CH ₃
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—CH ₃	O	—CH ₂ —CH=CH ₂
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—CH ₃	O	—CH ₂ —C≡CH
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—CH ₃	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—CH ₃	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₄ —OCH ₃
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—C ₂ H ₅	O	CH ₃
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—C ₂ H ₅	O	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—C ₂ H ₅	O	n—C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—C ₂ H ₅	O	n—C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—C ₂ H ₅	O	—CH ₂ —CH=CH ₂
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—C ₂ H ₅	O	—CH ₂ —C≡CH
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—C ₂ H ₅	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	4—CH ₃	6—C ₂ H ₅	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₄ —OCH ₃
i—C ₃ H ₇	6—i—C ₃ H ₇	H	O	CH ₃
i—C ₃ H ₇	6—i—C ₃ H ₇	H	O	C ₂ H ₅
i—C ₃ H ₇	6—i—C ₃ H ₇	H	O	n—C ₃ H ₇
i—C ₃ H ₇	6—i—C ₃ H ₇	H	O	n—C ₄ H ₉
i—C ₃ H ₇	6—i—C ₃ H ₇	H	O	—CH ₂ —CH=CH ₂
i—C ₃ H ₇	6—i—C ₃ H ₇	H	O	—CH ₂ —C≡CH
i—C ₃ H ₇	6—i—C ₃ H ₇	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₅
i—C ₃ H ₇	6—i—C ₃ H ₇	H	O	—CH ₂ CH ₂ —O—C ₂ H ₄ —OCH ₃

Tablica 1 c.d.

R ¹	R ²	R ³	Y	R
i-C ₃ H ₇	6-i-C ₃ H ₇	H	O	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₄ -OCH ₃
CH ₃	3-CH ₃	H	O	C ₂ H ₅
CH ₃	3-CH ₃	H	O	n-C ₃ H ₇
CH ₃	3-CH ₃	H	O	n-C ₄ H ₉
CH ₃	3-CH ₃	H	O	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₃
CH ₃	3-CH ₃	H	O	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	3-CH ₃	H	O	-CH ₂ -C≡CH
CH ₃	3-CH ₃	H	O	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₅
CH ₃	3-CH ₃	H	O	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₄ -OCH ₃
CH ₃	5-CH ₃	H	O	C ₂ H ₅
CH ₃	5-CH ₃	H	O	n-C ₃ H ₇
CH ₃	5-CH ₃	H	O	n-C ₄ H ₉
CH ₃	5-CH ₃	H	O	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₃
CH ₃	5-CH ₃	H	O	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	5-CH ₃	H	O	-CH ₂ -C≡CH
CH ₃	5-CH ₃	H	O	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₅
CH ₃	5-CH ₃	H	O	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₄ -OCH ₃
i-C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃
i-C ₃ H ₇	H	H	O	C ₂ H ₅
i-C ₃ H ₇	H	H	O	n-C ₃ H ₇
i-C ₃ H ₇	H	H	O	n-C ₄ H ₉
i-C ₃ H ₇	H	H	O	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₃
i-C ₃ H ₇	H	H	O	-CH ₂ -CH=CH ₂
i-C ₃ H ₇	H	H	O	-CH ₂ -C≡CH
i-C ₃ H ₇	H	H	O	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₅
i-C ₃ H ₇	H	H	O	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₄ -OCH ₃
CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	O	C ₂ H ₅
CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	O	n-C ₃ H ₇
CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	O	n-C ₄ H ₉
CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	O	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₃
CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	O	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	O	-CH ₂ -C≡CH
CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	O	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₅
CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	O	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₄ -OCH ₃
sek.-C ₄ H ₉	H	H	O	C ₂ H ₅
sek.-C ₄ H ₉	H	H	O	n-C ₃ H ₇
sek.-C ₄ H ₉	H	H	O	n-C ₄ H ₉
sek.-C ₄ H ₉	H	H	O	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₃
sek.-C ₄ H ₉	H	H	O	-CH ₂ -CH=CH ₂
sek.-C ₄ H ₉	H	H	O	-CH ₂ -C≡CH
sek.-C ₄ H ₉	H	H	O	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₅
sek.-C ₄ H ₉	H	H	O	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₄ -OCH ₃
Br	6-CH ₃	H	O	CH ₃
Br	6-CH ₃	H	O	C ₂ H ₅
Br	6-CH ₃	H	O	-CH ₂ -CH=CH ₂
Br	6-CH ₃	H	O	-CH ₂ -C≡CH
Cl	6-CH ₃	H	O	CH ₃
Cl	6-CH ₃	H	O	C ₂ H ₅
Cl	6-CH ₃	H	O	-CH ₂ -CH=CH ₂
Cl	6-CH ₃	H	O	-CH ₂ -C≡CH
CH ₃ O	6-OCH ₃	H	O	CH ₃
CH ₃ O	6-OCH ₃	H	O	C ₂ H ₅
CH ₃ O	6-OCH ₃	H	O	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃ O	6-OCH ₃	H	O	-CH ₂ -C≡CH
H	H	H	S	CH ₃
H	H	H	S	C ₂ H ₅
H	H	H	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
H	H	H	S	-CH ₂ -C≡CH
CH ₃	6-CH ₃	H	S	CH ₃
CH ₃	6-CH ₃	H	S	C ₂ H ₅
CH ₃	6-CH ₃	H	S	n-C ₃ H ₇
CH ₃	6-CH ₃	H	S	i-C ₃ H ₇

Tablica 1 c.d.

R ¹	R ²	R ³	Y	R
CH ₃	6-CH ₃	H	S	n-C ₄ H ₉
CH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ CH ₂ Cl
CH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ CH ₂ -OCH ₃
CH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₅
CH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₄ -OCH ₃
CH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₂ Cl
CH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ -C≡CH
CH ₃	6-CH ₃	H	S	wzór 7
CH ₃	6-CH ₃	H	S	wzór 8
CH ₃	6-CH ₃	H	S	wzór 9
CH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ CH ₂ -S-CH ₃
CH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ CH ₂ -SO-CH ₃
CH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ CH ₂ -SO ₂ -CH ₃
CH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ CH ₂ -SO ₂ -CH ₃
CH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂
CH ₃	6-CH ₃	H	S	wzór 10
CH ₃	6-CH ₃	H	S	wzór 11
CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	S	CH ₃
CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	S	C ₂ H ₅
CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	S	-CH ₂ -C≡CH
C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	S	CH ₃
C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	S	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	S	-CH ₂ -C≡CH
Cl	6-CH ₃	H	S	CH ₃
Cl	6-CH ₃	H	S	C ₂ H ₅
Cl	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
Cl	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ -C≡CH
Cl	6-Cl	H	S	CH ₃
Cl	6-Cl	H	S	C ₂ H ₅
Cl	6-Cl	H	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
Cl	6-Cl	H	S	-CH ₂ -C≡CH
CH ₃	H	H	S	CH ₃
CH ₃	H	H	S	C ₂ H ₅
CH ₃	H	H	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	H	H	S	-CH ₂ -C≡CH
C ₂ H ₅	H	H	S	CH ₃
C ₂ H ₅	H	H	S	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	H	H	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
C ₂ H ₅	H	H	S	-CH ₂ -C≡CH
C(CH ₃) ₃	H	H	S	CH ₃
C(CH ₃) ₃	H	H	S	C ₂ H ₅
C(CH ₃) ₃	H	H	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
C(CH ₃) ₃	H	H	S	-CH ₂ -C≡CH
CH ₃	4-CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃
CH ₃	4-CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅
CH ₃	4-CH ₃	6-CH ₃	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	4-CH ₃	6-CH ₃	S	-CH ₂ -C≡CH
CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃
CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅
CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	S	-CH ₂ -C≡CH
OCH ₃	6-CH ₃	H	S	CH ₃
OCH ₃	6-CH ₃	H	S	C ₂ H ₅
OCH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
OCH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ -C≡CH
OCH ₃	6-CH ₃	H	S	CH ₃
OCH ₃	6-CH ₃	H	S	C ₂ H ₅
OCH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
OCH ₃	6-CH ₃	H	S	-CH ₂ -C≡CH

Tablica 1 c.d.

R ¹	R ²	R ³	Y	R
CH ₃	3-CH ₃	H	S	CH ₃
CH ₃	3-CH ₃	H	S	C ₂ H ₅
CH ₃	3-CH ₃	H	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	3-CH ₃	H	S	-CH ₂ -C≡CH
CH ₃	5-CH ₃	H	S	CH ₃
CH ₃	5-CH ₃	H	S	C ₂ H ₅
CH ₃	5-CH ₃	H	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	5-CH ₃	H	S	-CH ₂ -C≡CH
CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	S	CH ₃
CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	S	C ₂ H ₅
CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	S	-CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	S	-CH ₂ -C≡CH

W przypadku stosowania na przykład estru metylowego N-/2,6-ksylilo/-alaniny i chlorku dwuchloroacetylu jako związków wyjściowych, przebieg reakcji można przedstawić za pomocą schematu 1.

W przypadku stosowania N-dwuchloroacetylo-N-/2,6-dwumetylofeno/-alaniny i alkoholu propargilowego jako substancji wyjściowych oraz DCC jako środka kondensującego, przebieg reakcji można przedstawić za pomocą schematu 2, przy czym w schemacie tym DCC oznacza dwucykloheksylokarbodiimid, a DCH oznacza dwucykloheksylo-mocznik.

W przypadku stosowania chlorku N-dwuchloroacetylo-N-/2,6-dwumetylofeno/-alaniny i O-metyloglikolu jako substancji wyjściowych, przebieg reakcji można przedstawić za pomocą schematu 3.

Stosowane w sposobie według wynalazku jako substancje wyjściowe /tio/estry N-feniloalaniny są ogólnie określone wzorem 2. We wzorze tym R, R¹, R², R³ i Y korzystnie oznaczają grupy wymienione już jako korzystne przy omawianiu wzoru 1.

/Tio/estry N-feniloalaniny o wzorze 2 są znane (np. opis RFN DOS nr 26 48 074 oraz opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 4 096 167). Nieznane dotychczas związki można otrzymywać opisanymi tam metodami, np. w ten sposób, że odpowiednie aniliny poddaje się reakcji z odpowiednimi /tio/estrami kwasu α-chlorowcopropionowego, takimi jak /tio/estry kwasu α-chloropropionowego, w obecności środka wiążącego kwas, na przykład węgla potasu i w obecności obojętnego rozpuszczalnika organicznego, na przykład dwumetyloformamidu i ewentualnie w obecności katalizatora, np. jodku potasu, w temperaturze 20–160°C.

/Tiolo/estry N-feniloalaniny o wzorze 2 można też otrzymać w ten sposób, że N-feniloalaninę estryfikuje się za pomocą odpowiednich alkoholi lub tioli w znany sposób, np. w obecności trójfluorku boru (porównaj również dane dotyczące wariantu wg schematu 2).

Stosowane ponadto w sposobie według wynalazku jako związki wyjściowe chlorki i bromki względnie bezwodniki kwasu dwuchlorooctowego o wzorze 3a i 3b są ogólnie znanymi związkami chemii organicznej.

Stosowane w sposobie według schematu 2 jako

substancje wyjściowe N-dwuchloroacetylo-N-feniloalaniny są ogólnie określone wzorem 4. We wzorze tym R¹, R² i R³ korzystnie oznaczają grupy wymienione już jako korzystne przy omawianiu związków o wzorze 1.

N-Dwuchloroacetylo-N-feniloalaniny o wzorze 4 nie są jeszcze znane. Można je jednak otrzymać w prosty sposób poddając N-feniloalaniny reakcji z chlorkiem dwuchloroacetylu w obecności środka wiążącego kwas, na przykład ługu sodowego i w obecności obojętnego rozpuszczalnika organicznego, na przykład chlorku metylenu w temperaturze 0–120°C.

Stosowane ponadto jako substancje wyjściowe alkohole względnie tiole są ogólnie określone wzorem 5. We wzorze tym R i Y oznaczają korzystnie grupy wymienione już jako korzystne przy omawianiu wzoru 1.

Alkohole względnie tiole o wzorze 5 są ogólnie znanymi związkami chemii organicznej.

Stosowane jako substancje wyjściowe chlorki N-dwuchloroacetylo-N-feniloalaniny są ogólnie określone wzorem 6. We wzorze tym R¹, R² i R³ oznaczają korzystnie grupy wymienione już jako korzystne przy omawianiu wzoru 1.

Chlorki N-dwuchloroacetylo-N-feniloalaniny o wzorze 6 nie są jeszcze znane. Można je otrzymywać w ten sposób, że N-dwuchloroacetylo-N-feniloalaninę o wzorze 4 poddaje się reakcji korzystnie z chlorkiem oksalilu w obecności dwumetyloformamidu lub pirydyny.

Jako korzystny rozpuszczalnik w sposobie według wynalazku stosuje się obojętne rozpuszczalniki organiczne. Korzystnie stosuje się ketony, takie jak dwuetyloketon, a zwłaszcza aceton i metyloetyloketon, nityle, takie jak propionitryl, a zwłaszcza acetonitryl, etery, takie jak czterowodorofuran lub dioksan, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, takie jak eter naftowy, benzen, toluen lub ksylen, węglowodory chlorowcowane, takie jak chlorek metylenu, czterochlorek węgla, chloroform lub chlorobenzen, oraz estry, takie jak octan etylu.

Sposób według wynalazku można przeprowadzić ewentualnie w obecności środków wiążących kwas (akceptor chloro/bromo/wodoru), przy czym można tu stosować wszelkie zwykłe używane środki wiążące kwas. Należą tu zasady organiczne, korzystnie aminy trzeciorzędowe, np. wodorotlenki metali

lioksyetyleny i kwasów tłuszczowych, etery polio-
ksyetyleny i alkoholi tłuszczowych, na przykład
etery alkiloarylopoliglikolowe, alkilosulfoniany,
siarczany alkilowe, arylosulfoniany oraz hydroliza-
ty białka. Jako dyspersjatory stosuje się na
przykład ligninowe ługi posulfidowe i metylocelu-
lozę.

Preparaty mogą zawierać środki zwiększające
przyczepność, takie jak karboksymetyloceluloza,
polieter naturalne i syntetyczne, sproszkowane,
ziarniste lub w postaci lateksu, takie jak guma
arabska, alkohol poliwinylowy i polioctan winylu.

Można również dodawać barwniki, takie jak
pigmenty nieorganiczne, na przykład tlenek że-
laza, tlenek tytanu, błękit żelazowy i barwniki
organiczne, takie jak barwniki alizarynowe, azo-
we i metalo-ftalocyjaninowe, a także substancje śla-
dowe, takie jak sole żelaza, manganu, boru, mie-
dzy, kobaltu, molibdenu i cynku. Preparaty zawie-
rają na ogół 0,1—95% wagowych substancji czyn-
nej, korzystnie 0,5—90%.

Nowe substancje czynne mogą występować w
preparatach w mieszaninie z innymi znanymi sub-
stancjami czynnymi, takimi jak substancje grzy-
bobójcze, bakterio-bójcze, owadobójcze, roztoczobój-
cze, nicieniobójcze, chwastobójcze, substancje chro-
niące przed żerowaniem ptaków, substancje wzro-
stowe, substancje odżywcze dla roślin oraz sub-
stancje polepszające strukturę gleby.

Substancje czynne można stosować same, w po-
staci koncentratów lub sporządzonych z nich po-
staci użytkowych, takich jak gotowe do użycia roz-
twory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granu-
lasy. Środki stosuje się w znany sposób, na przyk-
ład drogą podlewania, zanurzania, spryskiwania,
rozpylania, spryskiwania mgławicowego, odymlania,
wstrzykiwania, szlamowania, powlekania, posypy-
wania, opylania, zaprawiania na sucho, na wilgot-
no, na mokro, w zawiesinie albo przez inkrusto-
wanie.

Przy stosowaniu na części roślin stężenie sub-
stancji czynnej w preparatach może zmieniać się
w szerokich granicach. Na ogół stosuje się 1—
0,0001% wagowych, korzystnie 0,5—0,001%.

Do traktowania nasion stosuje się na ogół 0,001—
50 g na kg nasion, korzystnie 0,01—10 g.

Do traktowania gleby stosuje się substancję
czynną w stężeniu 0,00001—0,1% wagowych, ko-
rzystnie 0,0001—0,02% na miejscu działania.

W następujących przykładach stosuje się niżej
wymienione związki jako substancje porównaw-
cze.

A = związek o wzorze 12 /ester etylowy N-chlo-
roacetylo-N-/2,6-ksylilo/-alaniny

B = związek o wzorze 13 /ester etylowy N-chloro-
acetylo-N-/2-etylo-6-metylofenylo/-alaniny.

Przykład I. Testowanie Phytophthora (pomi-
dory) — działanie zapobiegawcze

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu

Emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkilo-ary-
lo-poliglikolowego

Woda: 95,0 części wagowych.

Substancję czynną w ilości niezbędnej do uzy-
skaniażądanego stężenia substancji czynnej w
cieczy do opryskiwania miesza się z podaną ilość-

cią rozpuszczalnika i koncentrat rozcieńcza poda-
ną ilością wody zawierającej wymienione dodatki.

Cieczą do opryskiwania spryskuje się do oro-
sienia młode rośliny pomidorów o 2—4 liściach
asymilacyjnych i rośliny pozostawia w cieplarni
w ciągu 24 godzin w temperaturze 20°C i przy
względnej wilgotności powietrza 70%. Następnie
rośliny pomidorów zakaża się wodną zawiesiną za-
rodników Phytophthora infestans, po czym prze-
trzymuje się w komorze wilgotnej o wilgotności
powietrza 100% i temperaturze 18—20°C. Po upły-
wie 5 dni określa się stopień zakażenia roślin po-
midorów. Otrzymane dane szacunkowe przelicza
się na wielkości procentowe, przy czym 0% ozna-
cza brak porażenia, a 100% oznacza, że rośliny są
całkowicie zakażone.

W teście tym np. związki o nr kodowych 1, 2,
12 i 16 wykazują działanie wyraźnie przewyższa-
jące działanie znanego związku. A. Wyniki do-
świadczenia zebrane są w tablicy 2.

Tablica 2

Testowanie Phytophthora na pomidorach
(działanie zapobiegawcze)

Substancja czynna	Nr kodowy związku	Stopień po- rażenia w % przy stę- żeniu sub- stancji czynnej 0,0005%
Związek o wzorze 12 (znany)	(A)	71
Związek o wzorze 14	(1)	5
Związek o wzorze 15	(2)	40
Związek o wzorze 16	(12)	63
Związek o wzorze 17	(16)	65

Przykład II. Testowanie Phytophthora (po-
midory) — działanie systemiczne

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu

Dyspersjator: 0,3 części wagowych eteru alkilo-
-arylo-poliglikolowego

Woda: 95,0 części wagowych.

Substancję czynną w ilości niezbędnej do uzy-
skaniażądanego stężenia substancji czynnej w
cieczy do podlewania miesza się z podaną ilością
rozpuszczalnika i koncentrat rozcieńcza podaną
ilością wody zawierającej wymienione dodatki.

Rośliny pomidorów o 2—4 liściach asymilacyj-
nych wyhodowanych w glebie standardowej pod-
lewa się 10 ml cieczy do podlewania o podanym
stężeniu substancji czynnej w przeliczeniu na 100
ml gleby. Tak traktowane rośliny zakaża się wod-
ną zawiesiną zarodników Phytophthora infestans, po-
czym przenosi do komory wilgotnej o wilgotności
powietrza 100% i temperaturze 18—20°C. Po
upływie 5 dni określa się stopień zakażenia roślin
pomidorów. Tak uzyskane wartości szacunkowe
przelicza się na wielkości procentowe, przy czym
0% oznacza brak porażenia, a 100% oznacza, że
rośliny są całkowicie zakażone.

W teście tym np. związki o nr kodowych 1, 4

i 16 wykazują działanie znacznie przewyższające działanie znanego związku B. Wyniki doświadczenia zebrane są w tablicy 3.

Tablica 3
Testowanie *Phytophthora* (pomidory)
działanie systemiczne

Substancja czynna	Nr kodowy związku	Stopień porażenia w % przy stężeniu substancji czynnej 100 ppm
Związek o wzorze 13 (znany)	(B)	36
Związek o wzorze 14	(1)	0
Związek o wzorze 18	(4)	19
Związek o wzorze 17	(16)	10

Następujący przykład bliżej wyjaśnia sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład III. Związek o wzorze 14 (nr kodowy 1).

Do roztworu 21,8 g (0,1 mola) 95% estru metylowego N-/2,6-ksylilo/-alaniny w 100 ml toluenu wprowadza się kilka kropli dwumetyloformamidu i w temperaturze pokojowej w ciągu 20 minut wkrapla 16,6 g (0,11 mola) 98% chlorku dwuchloroacetylu. Następnie miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 80°C. Po ochłodzeniu rozcieńcza się za pomocą 100 ml octanu etylu, przemywa rozcieńczonym kwasem solnym, wodą i roztworem wodorowęglanu sodowego, suszy nad siarczanem sodu, odparowuje i przekrystalizowuje z ligroiny. Otrzymuje się 26,3 g (82,6% wydajności teoretycznej) estru metylowego N-dwuchloroacetylo-N-/2,6-ksylilo/-alaniny o temperaturze topnienia 119–119,5°C.

W analogiczny sposób otrzymuje się też związki o wzorze 1 zebrane w tablicy 4.

Tablica 4

Nr kodowy związku	R ¹	R ²	R ³	Y	R	Stale fizyczne
2	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	0	C ₂ H ₅	n _D ^{20,5} : 1,5210
3	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	0	C ₂ H ₅	n _D ^{20,5} : 1,5222
4	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	0	CH ₃	n _D ¹⁹ : 1,5318
5	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	0	CH ₃	n _D ¹⁹ : 1,5300
6	CH ₃	3-CH ₃	H	0	CH ₃	83–86°C
7	CH ₃	5-CH ₃	H	0	CH ₃	102–103°C
8	CH ₃	4-CH ₃	6-CH ₃	0	CH ₃	113–114°C
9	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	0	CH ₃	119–120°C
10	i-C ₃ H ₇	6-i-C ₃ H ₇	H	0	-C ₂ H ₄ OCH ₃	n _D ¹⁹ : 1,5185
11	CH ₃	4-CH ₃	6-C ₂ H ₅	0	CH ₃	74–75°C
12	C ₂ H ₅	4-CH ₃	6-C ₂ H ₅	0	-C ₂ H ₄ OCH ₃	68–69°C
13	CH ₃	H	H	0	CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5232
14	H	4-CH ₃	H	0	CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5278
15	II-arz.-C ₄ H ₉	H	H	0	CH ₃	n _D ²² : 1,5251
16	C ₂ H ₅	H	H	0	CH ₃	n _D ²² : 1,5250

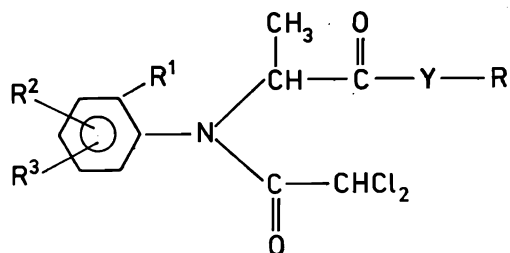
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera przynajmniej jeden /tiolo/ester N-dwuchloroacetylo-N-feniloalaniny o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy, hydroksyalkilowy, cyjanoalkilowy, alkenyloowy, alkinylowy, chlorowcoalkilowy, cykloalkilowy, cykloalkiloalkilowy, alkoksyalkilowy, alkoksylalkoksylalkilowy, acyloksyalkilowy, alkitioalkilowy, alkitiosulfonyloalkilowy, alkitiosulfonyloalkilowy, dwualkiloaminoalkilowy lub ewentualnie podstawiony rodnik aralkilowy. R¹ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, grupę alkoksylową lub atom chlorowca, R² oznacza atom wodoru, rodnik

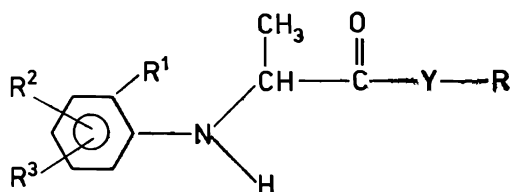
alkilowy, grupę alkoksylową lub atom chlorowca, R³ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy, a Y oznacza atom tlenu lub siarki.

2. Sposób wytwarzania /tiolo/estrów N-dwuchloroacetylo-N-feniloalaniny o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy, hydroksyalkilowy, cyjanoalkilowy, alkenyloowy, alkinylowy, chlorowcoalkilowy, cykloalkilowy, cykloalkiloalkilowy, alkoksyalkilowy, alkoksylalkoksylalkilowy, acyloksyalkilowy, alkitioalkilowy, alkitiosulfonyloalkilowy, alkitiosulfonyloalkilowy, dwualkiloaminoalkilowy lub ewentualnie podstawiony rodnik aralkilowy, R¹ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, grupę alkoksylową lub atom chlorowca, R² oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, grupę alkoksylową lub atom chlorowca, R³ oznacza atom wodoru lub

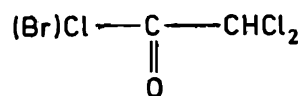
rodnik alkilowy, a Y oznacza atom tlenu lub siarki, **znamienny tym**, że /tiolo/estry N-fenylo-alaniny o wzorze 2, w którym R, R¹, R², R³ i Y mają znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji z



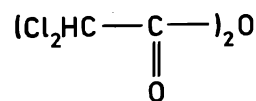
WZÓR 1



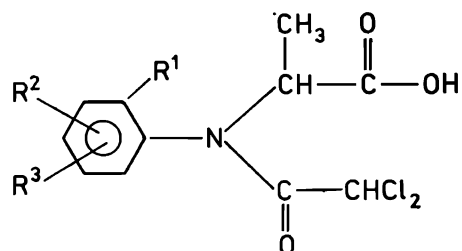
WZÓR 2



WZÓR 3a



WZÓR 3b

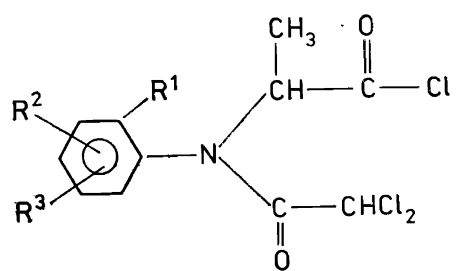


WZÓR 4



WZÓR 5

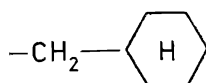
chlorkami, bromkami względnie bezwodnikami kwasu dwuchlorooctowego o wzorze 3a lub 3b w obecności rozcieńczalnika i ewentualnie w obecności środka wiążącego kwas.



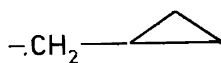
WZÓR 6



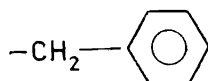
WZÓR 7



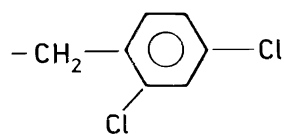
WZÓR 8



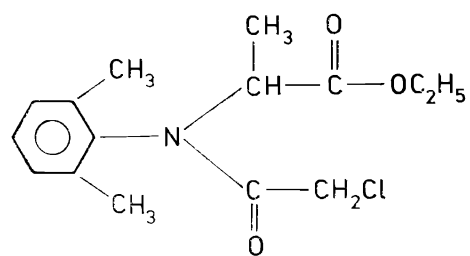
WZÓR 9



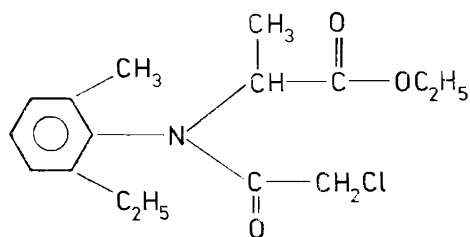
WZÓR 10



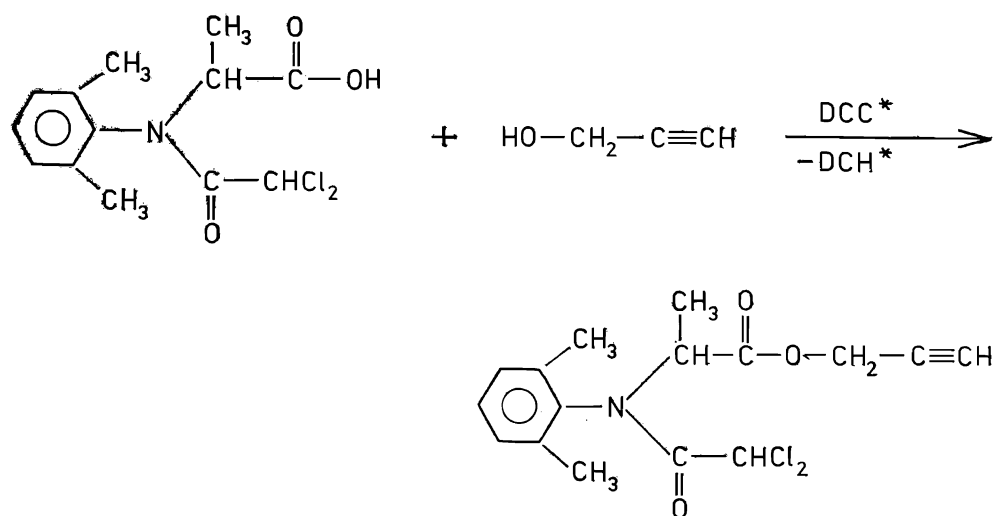
WZÓR 11



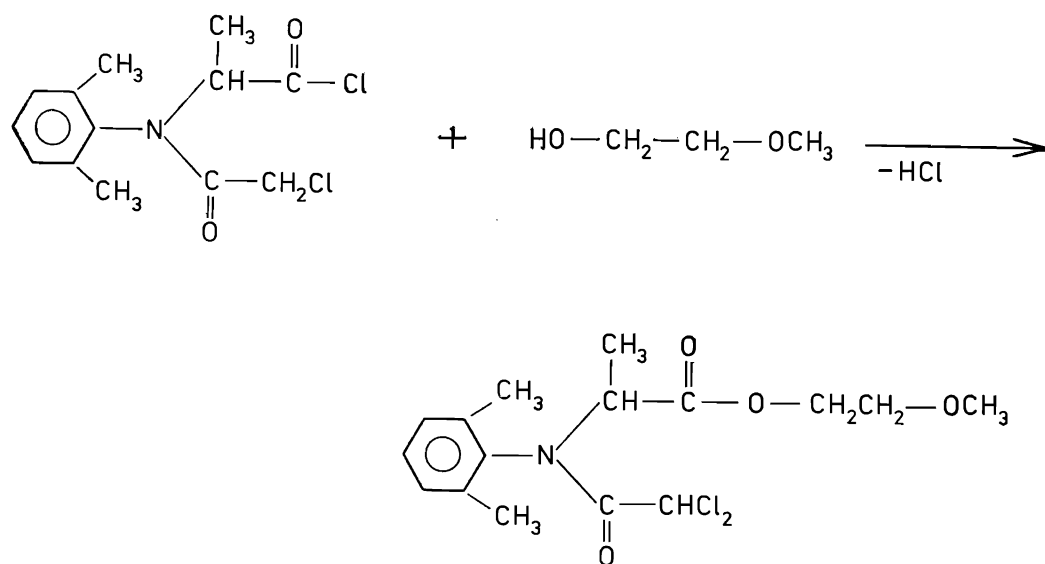
WZÓR 12



WZÓR 13



SCHEMAT 2



SCHEMAT 3