



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.03.1970 (P. 144986)

Pierwszeństwo: 19.03.1969 dla zastrz. 6—8
02.04.1969 dla zastrz. 9 i 10
11.04.1969 dla zastrz. 11—13
19.04.1969 dla zastrz. 14—16
09.05.1969 dla zastrz. 17—19
27.05.1969 dla zastrz. 20—22
Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1976

MKP C07d 27/10

Int. Cl.²
C07D 207/40

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sumitomo Chemical Company Ltd. Osaka (Japonia)

Sposób wytwarzania nowych N-/3,5-dwuchlorowcofenylo/-imidów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imidów o ogólnym wzorze 1, w którym X i X' oznaczają atomy chlorowca, a A oznacza podstawiony rodnik etylenowy o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, atom chlorowca, grupę alkilotio o 1—10 atomach węgla, niższą grupę alkenylo- lub acylo-, grupę aralkilotio, fenylotio, chlorowcofenylo-, metylofenylo-, nitrofenylo-, grupę dwualkiloaminową, w której rodnik alkilowy zawiera 1—6 atomów węgla, cykliczną drugorzędową grupę aminową o 4—5 atomach węgla, grupę morfolinową, grupę alkilosulfinylo- lub o 1—10 atomach węgla lub grupę aralkilosulfinylo-, a R₂ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla albo atom chlorowca, przy czym jeżeli R₂ oznacza rodnik alkilowy, to R₁ oznacza rodnik alkilowy, a gdy R₂ oznacza atom chlorowca, wówczas R₁ również oznacza atom chlorowca, zaś gdy R₂ oznacza atom wodoru, wówczas R₁ oznacza podstawnik inny niż rodnik alkilowy, albo A we wzorze 1 oznacza rodnik cyklopropylenowy o ogólnym wzorze 3, w którym R₃, R₄, R₅ i R₆ oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla, lub też A oznacza rodnik trójmetylenowy, cykloheksylen-1,2-owy, cykloheksylen-1,2-owy, cykloheksadienyl-1,2-owy lub o-fenylenowy.

Jako podstawnik chlorowcowy w związkach wytwarzanych sposobem według wynalazku wystę-

2

puje chlor, brom, jod i fluor, a przykładami drugorzędowych grup aminowych są grupy takie jak grupa pirolidynowa i piperidynowa.

Związki o wzorze 1 przejawiają bardzo silne 5 właściwości mikrobójcze w stosunku do wielu mikroorganizmów również grzybów powodujących choroby roślin i pasożytów żyjących na wielu produktach przemysłowych, a niektóre związki o wzorze 1 mają silne właściwości mikrobójcze w sto- 10 sunku do mikroorganizmów chorobotwórczych. Stwierdzenie to jest nieoczekiwane, ponieważ analogiczne związki nie podstawione w pozycjach 3 i 5 nie przejawiają wyraźnych właściwości mikrobójczych, natomiast niektóre z tych analogów mają 15 silne właściwości chwastobójcze, podczas gdy związki o wzorze 1 nie mają wcale właściwości chwastobójczych.

Sposobem według wynalazku, związki o ogólnym wzorze 1, w którym X i X' mają wyżej podane 20 znaczenie, a A ma również wyżej podane znaczenie, za wyjątkiem grupy alkilosulfinyloetylenowej lub aralkilosulfinyloetylenowej, wytwarza się przez odwadnianie związków o ogólnym wzorze 4, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie, a A' 25 oznacza grupę o ogólnym wzorze 2a, w którym R'₁ oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, atom chlorowca, grupę alkilotio o 1—10 atomach węgla, niższą grupę alkenylo- lub acylo-, grupę aralkilotio, grupę fenylotio, chlorowcofenylo-, metylofenylo- lub nitrofenylo-, grupę dwualkilo- 30

aminową, w której rodnik alkilowy ma 1–6 atomów węgla, cykliczną drugorzędową grupę aminową o 4 lub 5 atomach węgla lub grupę morfolinową, a R_2 ma wyżej podane znaczenie, przy czym gdy R_2 oznacza rodnik alkilowy to i R'_1 oznacza rodnik alkilowy, a gdy R_2 oznacza atom chlorowca to i R_1 oznacza atom chlorowca, zaś gdy R_2 oznacza atom wodoru to R'_1 ma wyżej podane znaczenie za wyjątkiem rodnika alkilowego, albo A' oznacza grupę o ogólnym wzorze 3, w którym R_3 , R_4 , R_5 i R_6 mają wyżej podane znaczenie, lub też A' oznacza rodnik trójmetylenowy, cykloheksylen-1,2-owy, cykloheksylen-1,2-owy, cykloheksadienylen-1,2-owy lub o-fenylenowy. Proces odwadniania prowadzi się przez ogrzewanie w temperaturze 20–250°C, ewentualnie w obecności środka odwadniającego. Przy użyciu środka odwadniającego, reakcję prowadzi się w temperaturze 20–150°C, korzystnie 60–100°C, zaś bez użycia środka odwadniającego ogrzewa się produkt wyjściowy w temperaturze 150–250°C, korzystnie 180–200°C.

Jako środek odwadniający stosuje się na przykład bezwodnik kwasowy, taki jak bezwodnik kwasu octowego, pięciochlorek, tlenochlorek lub pięciotlenek fosforu, chlorek acetylu lub chlorek tionylu, przy czym najkorzystniej jest stosować bezwodnik kwasu octowego. Środek odwadniający stosuje się w ilości większej niż równomolowej w stosunku do związku o wzorze 4. Reakcja przebiega wprawdzie bez stosowania rozpuszczalnika, ale korzystnie jest stosować czynnik grzejny, na przykład taki jak ksylen, ciekłe węglowodory parafinowe, nitrobenzen, dwuchlorobenzen itp., albo rozpuszczalnik taki jak benzen, toluen, ksylen, chloroform, czterochlorek węgla itp. Reakcja trwa przeważnie $\frac{1}{2}$ –10 godzin.

W przypadku, gdy we wzorze 4 symbole X i X' są identyczne a grupa A' nie jest symetryczna, wyjściowe mono-N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-amidy kwasów dwukarboksylowych o wzorze 4 występują w postaci dwóch izomerów strukturalnych. Niezależnie jednak od tego, który izomer stosuje się jako produkt wyjściowy, otrzymany N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imid o wzorze 1 ma jednakową budowę.

Związki o ogólnym wzorze 4 są związkami nowymi. Otrzymuje się je łatwo, na przykład przez reakcję 3,5-dwuchlorowcoaniliny o ogólnym wzorze 5, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie z bezwodnikiem kwasowym o ogólnym wzorze 6, w którym A' ma wyżej podane znaczenie.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku oczyszcza się w razie potrzeby znanymi sposobami, na przykład przez przekrystalizowanie z odpowiedniego rozpuszczalnika.

Jak wyżej wspomniano, N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imidy o wzorze ogólnym 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, mają silne zdolności zwalczania różnych mikroorganizmów, a między innymi chorobotwórczych grzybów, na przykład *Pyricularia oryzae*, *Cochlioholous miyabeanus*, *Xanthomonas oryzae*, *Sphaerotheca fulginea*, *Pellicularia sasakii*, *Pellicularia filamentosa*, *Fusarium oxysporum*, *Corticium rolfsii*, *Botrytis cinerea*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Alternaria*

kikuchiana, *Alternaria mali*, *Glomeralla cingulata* i *Pythium aphanidermatum* oraz pasożytów produktów przemysłowych, na przykład *Aspergillus niger* i mikroorganizmów chorobotwórczych, na przykład *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Trichophyton rubrum*.

Stwierdzono, że te właściwości występują tylko wtedy, gdy atom azotu jest podstawiony grupą 3,5-dwuchlorowcofenylową, natomiast nie występują wcale, jeżeli rodniki fenyłowe znajdują się w innych pozycjach. Twierdzenie to jest poparte wynikami niżej opisanych prób.

Próba 1. Preparat w postaci proszku, zawierający badaną substancję, rozcieńcza się wodą do określonego stężenia i opryskuje nim rośliny ryżu hodowane w doniczkach i mające po 3 liście. Na 1 doniczkę stosuje się po 7 ml roztworu. Po upływie 1 dnia rośliny zakaża się przez opryskanie zawiesziną zarodników *Pyricularia oryzae* i po upływie dalszych 5 dni oblicza się plamy chorobowe na 10 liściach. Wyniki podane w tablicach I–V świadczą o tym, że N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imidy o wzorze 1 mają właściwości grzybobójcze znacznie silniejsze niż związki analogiczne, na przykład odpowiadające im izomery.

Tablica I

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Liczba plam na 10-ciu liściach
1	wzór 7	1000	28
2	wzór 8	1000	0
3	wzór 9	1000	8
4	wzór 10	1000	36
5	wzór 11	1000	12
6	związek porównawczy — wzór 12 bez związku badanego	1000	256 286

Tablica II

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Liczba plam na 10-ciu liściach
1	wzór 13	1000	38
2	wzór 14	1000	56
3	związek porównawczy — wzór 15	1000	312
4	związek porównawczy wzór 16	1000	264
5	związek porównawczy — wzór 17 bez związku badanego	1000 —	281 285

Tablica III

Nu- mer ko- lejny	Związek badany	Stężenie związku części/ /milion	Liczba plam na 10-ciu liściach
1	wzór 18	500	2,8
2	wzór 19	500	3,7
3	wzór 20	500	36,7
	bez badanego związku	—	38,9

Tablica IV

Nu- mer ko- lejny	Związek badany	Stężenie związku części/ /milion	Liczba plam na 10-ciu liściach
1	wzór 21	500	0,6
2	wzór 22	500	1,4
3	wzór 23	500	1,2
4	związek porównaw- czy — wzór 24	500	33,8
5	związek porównaw- czy — wzór 25	500	30,3
6	związek porównaw- czy — wzór 26	500	35,1
	bez badanego związku	—	34,5

Tablica V

Nu- mer ko- lejny	Związek badany	Stężenie związku części/ /milion	Liczba plam na 10-ciu liściach
1	wzór 27	500	1,4
	bez badanego związku	—	38,8

Próba 2. Badanymi związkami w postaci prepa-
ratów do opylania, opyla się rośliny ryżu w sta-
dium 4 liści, stosując 100 mg preparatu na 1 do-
niczke o średnicy 9 cm. Następnego dnia rośliny
opryskuje się zawiesiną zarodników *Cochliobolus*
miyabeanus i po upływie 3 dni oblicza plamy
chorobowe. Wyniki podano w tablicach VI—XII,
przy czym wyniki te świadczą o tym, że właści-
wości grzybobójcze związków o wzorze 1 są sil-
niejsze niż odpowiednie właściwości związków ana-
logicznych, na przykład izomerów.

Tablica VI

Nu- mer ko- lejny	Związek badany	Stężenie związku części/ /milion	Liczba plam na 10-ciu liściach
1	wzór 28	500	3
2	wzór 7	500	0
3	wzór 8	500	0
4	wzór 9	500	6
5	wzór 29	500	8
6	wzór 30	500	19
7	wzór 31	500	26
8	wzór 10	500	25
9	wzór 11 — związek porównawczy	500	0
10	wzór 12 — związek porównawczy	500	48
	bez badanego związku	—	76

Tablica VII

Nu- mer ko- lejny	Związek badany	Stężenie związku części/ /milion	Liczba plam na 10-ciu liściach
1	wzór 32	100	0,8
2	wzór 33	100	1,2
3	wzór 34	100	1,0
4	wzór 35	100	0
5	wzór 36	100	1,9
6	wzór 37	100	3,4
7	wzór 38	100	3,8
8	wzór 39 — związek porównawczy	100	50,1
	bez badanego związku	—	52,3

Tablica VIII

Nu- mer ko- lejny	Związek badany	Stężenie związku części/ /milion	Liczba plam na 1 liściu
1	wzór 40	2	0
2	wzór 41	2	4,2
3	wzór 42 — związek porównawczy	2	55,3
	bez związku badanego	—	52,9

Tablica IX

Numer kolejny	Związek badany	Stężenie związku części/ /milion	Liczba plam na 1 liściu
1	wzór 13	2	7,1
2	wzór 43	2	5,6
3	wzór 44	2	9,2
4	wzór 45	2	8,5
5	wzór 14	2	4,3
6	wzór 15 — związek porównawczy	2	78,1
7	wzór 16 — związek porównawczy	2	59,8
8	wzór 17 — związek porównawczy	2	73,2
9	wzór 46 — związek porównawczy	2	70,4
	bez związku badanego	—	76,9

Tablica X

Numer kolejny	Związek badany	Stężenie związku części/ /milion	Liczba plam na 1 liściu
1	wzór 18	2,0	0
2	wzór 19	2,0	0,9
3	wzór 47	2,0	1,8
4	wzór 48	2,0	0,3
5	wzór 20 — związek porównawczy	2,0	68,4
6	wzór 49 — związek porównawczy	2,0	56,2
7	wzór 50 — związek porównawczy	2,0	60,1
	bez badanego związku	—	67,3

Tablica XI

Numer kolejny	Związek badany	Stężenie związku części/ /milion	Liczba plam na 1 liściu
1		3	4
1	wzór 21	2,0	0
2	wzór 22	2,0	0,8
3	wzór 51	2,0	2,4
4	wzór 23	2,0	1,1
5	wzór 52	2,0	1,9
6	wzór 53 — związek porównawczy	2,0	60,9
7	wzór 54 — związek porównawczy	2,0	54,6
8	wzór 55 — związek porównawczy	2,0	53,2

1	2	3	4
9	wzór 24 — związek porównawczy	2,0	70,7
10	wzór 25 — związek porównawczy	2,0	58,1
11	wzór 26 — związek porównawczy	2,0	63,2
	bez badanego związku	—	69,4

Tablica XII

Numer kolejny	Związek badany	Stężenie związku części/ /milion	Liczba plam na 1 liściu
1	wzór 27	2,0	0
2	wzór 56	2,0	3,5
3	wzór 57	2,0	1,8
4	wzór 58	2,0	0,3
	bez badanego związku	—	66,7

Próba 3. Rośliny ryżu wyhodowane w doniczkach o średnicy 9 cm, mające wysokość 50—60 cm traktuje się badanymi związkami w postaci koncentratów dających się emulgować, przy czym na 1 doniczkę stosuje się 10 ml emulsji. Po upływie 3 godzin łodygi roślin zaszczepia się grzybnia *Pellicularia sasakii* i po 5 dniach ustala stopień uszkodzenia roślin, posługując się następującym wzorem:

$$\text{Stopień uszkodzenia} = \frac{\sum (\text{wskaźnik zakażenia} \times \text{liczba łodyg})}{\text{całkowita liczba łodyg} \times 3} \times 100$$

przy czym wskaźnik zakażenia określa się liczbami 0—3, które mają następujące znaczenie:

0 oznacza brak plam chorobowych na pochwie rośliny

1 oznacza występowanie plam chorobowych ni-
kłych

2 oznacza występowanie plam o średnicy mniej-
szej niż 3 cm

3 oznacza występowanie plam o średnicy więk-
szej niż 3 cm.

Wyniki prób podane w tablicach XIII—XVIII świadczą o tym, że związki o wzorze 1 mają właściwości grzybobójcze silniejsze niż odpowiednie właściwości związków analogicznych.

Tablica XIII

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Stopień uszkodzenia
1		3	4
1	wzór 28	200	2,7
2	wzór 7	200	0

c.d. tablicy XIII

1	2	3	4
3	wzór 8	200	0
4	wzór 9	200	1,8
5	wzór 29	200	3,9
6	wzór 10	200	18,9
7	wzór 11	200	0
8	wzór 12 — związek porównawczy	200	86,9
9	preparat TUZ bez związku badanego	200 —	3,6 100

Preparat TUZ zawiera w stosunku wagowym 40% dwusiarczku czterometylokarbamylu, 20% bis-(dwumetylodwutiokarbaminianu) metyloarsyny i 20% dwumetylodwutiokarbaminianu cynku.

Tablica XIV

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Stopień uszkod- zenia
1	wzór 32	200	8,9
2	wzór 34	200	5,2
3	wzór 35	200	0
4	wzór 37	200	13,4
5	wzór 39	200	100
6	TUZ	200	4,7
—	bez związku badanego	—	100

Tablica XV

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Stopień uszkod- zenia
1	wzór 40	1000	14,5
2	wzór 42	1000	100
—	bez związku badanego	—	100

Tablica XVI

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Stopień uszkod- zenia
1	wzór 18	200	0,8
2	wzór 19	200	0
3	wzór 48	200	2,8
4	wzór 20 — związek porównawczy	200	100
5	wzór 50 — związek porównawczy	200	100
6	TUZ bez związku badanego	200 —	4,3 100

Tablica XVII

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Stopień uszkod- zenia
1	wzór 21	500	0
2	wzór 22	500	3,6
3	wzór 51	500	4,5
4	wzór 53 — związek porównawczy	500	100
5	wzór 54 — związek porównawczy	500	100
6	wzór 24 — związek porównawczy	500	100
7	wzór 26 — związek porównawczy	500	100
8	TUZ bez badanego związku	500 —	3,7 100

Tablica XVIII

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Stopień uszkod- zenia
1	wzór 27	500	0
2	wzór 57	500	3,6
3	wzór 58	500	0,4
4	TUZ bez badanego związku	500 —	3,8 100

Próba 4. Glebę z pola uprawnego umieszcza się w doniczkach o średnicy 9 cm i zakaża dodając na powierzchnię po 10 ml gleby zakażonej *Pellicularia filamentosa*, po czym do każdej doniczki dodaje się 15 ml emulsji, otrzymanej przez rozcieńczenie wodą koncentratów zawierających badane związki. Po upływie 2 godzin zasiewa się 10 nasion ogórków i po 5 dniach obserwuje się stan zakażenia roślin i oblicza procent wejścia z następującego równania:

$$\text{procent wejścia} = \frac{\text{liczba roślin zdrowych weszłych w doniczkach zakażonych}}{\text{liczba roślin wykiełkowanych bez zakażenia i traktowania badanym związkiem}} \times 100$$

Wyniki podane w tablicach XIX—XXV świadczą o tym, że związki o wzorze 1 mają właściwości dezynfekcyjne silniejsze niż znane związki analogiczne.

Tablica XIX

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Procent wzej- ścia
1	wzór 28	500	98,0
2	wzór 8	500	100
3	wzór 9	500	97,6
4	wzór 29	500	83,4
5	wzór 30	500	78,8
6	wzór 11	500	91,0
	gleba zakażona, bez badanego związku	—	0
	gleba nie zakażona, bez badanego związku	—	100

Tablica XXII

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Procent wzej- ścia
1	wzór 43	500	87,8
2	wzór 45	500	87,3
3	wzór 14	500	90,2
4	wzór 46 — związek porównawczy	500	0
5	wzór 59 — znany związek grzybobójczy	500	86,4
	gleba zakażona, bez badanego związku	—	0
	gleba nie zakażona, bez badanego związku	—	100

Tablica XXIII

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Procent wzej- ścia
1	wzór 18	500	100
2	wzór 19	500	97,3
3	wzór 48	500	98,4
4	wzór 20 — związek porównawczy	500	0
5	wzór 59 — znany środek grzybobójczy	500	88,6
	gleba zakażona, bez badanego związku	—	0
	gleba nie zakażona, bez badanego związku	—	100

Tablica XX

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Procent wzej- ścia
1	wzór 33	1000	93,8
2	wzór 35	1000	100,0
3	wzór 38	1000	90,1
4	wzór 39 — związek porównawczy	1000	0
5	wzór 59 — znany związek grzybobójczy	1000	93,7
	gleba zakażona, bez badanego związku	—	0
	gleba nie zakażona, bez badanego związku	—	100,0

Tablica XXIV

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Procent wzej- ścia
1	wzór 21	500	98,5
2	wzór 23	500	74,3
3	wzór 52	500	91,2
4	wzór 54 — związek porównawczy	500	5,6
5	wzór 24 — związek porównawczy	500	0,8
6	wzór 26 — związek porównawczy	500	0
7	wzór 59 — znany środek grzybobójczy	500	96,6
	gleba zakażona, bez badanego związku	—	0
	gleba nie zakażona, bez badanego związku	—	100

Tablica XXI

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Procent wzej- ścia
1	wzór 40	500	92,5
2	wzór 41	500	88,7
3	wzór 42 — związek porównawczy	500	0
4	wzór 59 — znany związek grzybobójczy	500	90,4
	gleba zakażona, bez badanego związku	—	0
	gleba nie zakażona, bez badanego związku	—	100

Tablica XXV

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Procent wzej- ścia
1	wzór 27	500	92,4
2	wzór 57	500	87,3
3	wzór 58	500	98,6
4	wzór 59 — znany związek grzybobójczy	500	94,3
	gleba zakażona, bez badanego związku	—	0
	gleba nie zakażona, bez badanego związku	—	100

Próba 5. Każdy z badanych związków w postaci proszku dającego się zwilżać, rozcieńcza się wodą do określonego stężenia badanej substancji i roztworem tym zrasza sadzonki dyni hodowane w doniczkach o średnicy 12 cm i mające 3—4 liście. Na 1 doniczkę stosuje się 7 ml roztworu. Po upływie 1 dnia rośliny zrasza się zawiesiną zarodników *Sphaerotheca feliginea* i po upływie dalszych 10 dni obserwujemy objawy chorobowe na 4 górnych liściach roślin, ustalając stopień uszkodzenia na podstawie wzoru:

$$\text{Stopień uszkodzenia} = \frac{\sum(\text{wskaźnik zakażenia} \times \text{liczba liści})}{\text{całkowita liczba liści} \times 5} \times 100$$

Wskaźnik zakażenia określa się liczbami 0, 1, 3, 5 przy czym 0 oznacza brak objawów chorobowych, 1 — nikielne objawy, 3 — średnie objawy i 5 oznacza duże plamy chorobowe. Wyniki podano w tablicach XXVI—XXX, przy czym wyniki te dowodzą że aktywność grzybobójcza związków o wzorze 1 jest większa niż analogicznych związków.

Tablica XXVI

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Stopień uszkod- zenia
1	wzór 18	1000	9,1
2	wzór 39	1000	41,7
	bez badanego związku	—	52,9

Tablica XXVII

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Stopień uszkod- zenia
1	wzór 43	500	2,3
2	wzór 44	500	6,7
3	wzór 14	500	14,6
4	wzór 46 — związek porównawczy	500	45,8
	bez badanego związku	—	42,3

Tablica XXVIII

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Stopień uszkod- zenia
1	wzór 18	1000	2,3
2	wzór 20 — związek porównawczy	1000	48,2
	bez badanego związku	—	56,3

Tablica XXIX

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Stopień uszkod- zenia
1	wzór 21	1000	0,8
2	wzór 51	1000	2,3
3	wzór 24 — związek porównawczy	1000	40,2
	bez badanego związku	—	43,3

Tablica XXX

Nu- mer ko- lejny	Badany związek	Stężenie związku części/ /milion	Stopień uszkod- zenia
1	wzór 58	1000	6,3
	bez badanego związku	—	58,4

Próba 6. Metodą roztworu agarowego bada się właściwości hamowania rozwoju różnych grzybów bakteriobójczych przez N-(3,5-dwuchlorowocofenylo)-imidu o wzorze 1 na przykładzie N-(3', 5'-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu cyklopropanodwukarboksylowego. Wyniki podano w tablicy XXXI.

Tablica XXXI

Badany grzyb	Minimalne stężenie związku hamujące rozwój w częściach na milion
<i>Pyricularia oryzae</i>	200
<i>Pellicularia filamentosa</i>	40
<i>Botrytis cinerea</i>	8
<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	40
<i>Alternaria kikuchiana</i>	40
<i>Alternaria mali</i>	40
<i>Glomerella cingulata</i>	200

Próba 7. W sposób podany w próbie 6 bada się zdolność N-(3', 5'-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu cyklopropanodwukarboksylowego hamowania wzrostu *Aspergillus niger* ATCC 9642. Wyniki podano w tablicy XXXII.

Tablica XXXII

Numer kolejny	Badany związek	Minimalne stężenie związku w częściach na milion hamujące rozwój grzyba
1	wzór 32	2000
2	wzór 39 — związek porównawczy	2000<

Określenie 2000< oznacza, że przy stężeniu związku wynoszącym 2000 części/milion nie stwierdza się żadnej aktywności tego związku.

Próba 8. Metodą roztworu agarowego bada się zdolność hamowania rozwoju różnych grzybów chorobotwórczych przez N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imid kwasu glutarowego. Wyniki podano w tablicy XXXIII.

Tablica XXXIII

Badany grzyb	Minimalne stężenie związku w częściach/milion hamujące rozwój grzyba
<i>Cochliobolus miyabeanus</i>	200
<i>Pellicularia filamentosa</i>	200
<i>Botrytis cinerea</i>	40
<i>Alternaria kikuchiana</i>	200
<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	40
<i>Alternaria mali</i>	200

Próba 9. Metodą podaną w próbie 9 bada się zdolność hamowania rozwoju *Aspergillus niger*

ATCC 96 42 przez N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imid kwasu glutarowego. Wyniki podano w tablicy XXXIV.

Tablica XXXIV

Numer kolejny	Badany związek	Minimalne stężenie związku w częściach/milion hamujące rozwój grzyba
1	wzór 40	5000
2	wzór 41	5000
3	wzór 42	5000<

Określenie 5000 < oznacza, że przy stężeniu związku wynoszącym 5000 części na milion nie stwierdzono żadnej aktywności związku.

Próba 10. Metodą roztworu agarowego bada się zdolność hamowania wzrostu chorobotwórczych grzybów przez N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imid kwasu α -chlorobursztynowego. Wyniki podano w tablicy XXXV.

Tablica XXXV

Badany grzyb	Minimalne stężenie związku w częściach/milion hamujące rozwój grzyba
<i>Pyricularia oryzae</i>	200
<i>Pellicularia filamentosa</i>	200
<i>Corticium rolfsii</i>	200
<i>Botrytis cinerea</i>	200
<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	200
<i>Glomerella cingulata</i>	200

Próba 11. Metodą roztworu agarowego bada się zdolność hamowania wzrostu *Aspergillus niger* przez N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imid kwasu α -chlorobursztynowego. Wyniki podano w tablicy XXXVI.

Tablica XXXVI

Badany związek	Minimalne stężenie związku w częściach/milion hamujące rozwój grzyba
Wzór 21	1000

Próba 12. Metodą roztworu agarowego bada się zdolność hamowania rozwoju chorobotwórczych bakterii i grzybów przez N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imid kwasu etylosulfinylobursztynowego (związek 1) i przez N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imid kwasu n-butylosulfinylobursztynowego. Wyniki podano w tablicy XXXVII.

Tablica XXXVII

Badany mikroor- ganizm	Minimalne stężenie związku w częściach/milion, hamujące rozwój	
	związek 1	związek 2
Pyricularia oryzae	200	200
Xantomonas oryzae	200	200<
Pellicularia fila- mentosa	200	200
Pythium aphanider- matum	200	200<
Botrytis cinerea	200	40
Sclerotinia scle- rotiorum	200	200
Alternaria kiku- chiana	200	40
Glomerella cingulata	200	40
Cochliobolus miyabeanus	200	200
Helminthosporium sigmoideum	200	
Fasarium piri	200	
Xantomonas pruni	200	200<
Xantomonas citri	200	200
Erwinia aroidae	200	200<

Próba 13. Metodą roztworu agarowego bada się zdolności hamowania rozwoju grzyba *Aspergillus niger* ATCC 96 42 przez N-(3,5-dwuchlorofenilo)-amid kwasu etylosulfinylobursztynowego i przez N-(3,5-dwuchlorofenilo)-imid kwasu n-butylosulfinylobursztynowego. Wyniki podano w tablicy XXXVIII.

Tablica XXXVIII

Badany związek	Minimalne stężenie związku w częściach/milion hamujące rozwój
wzór 27	200
wzór 57	200

Wyniki podanych wyżej prób świadczą o tym, że związki o ogólnym wzorze 1 są cennymi środkami zwalczającymi mikroorganizmy szkodliwe dla rolnictwa, wyrobów przemysłowych, a niektóre z tych związków mogą być stosowane jako środki farmakologiczne. Jako środki do zwalczania grzybów i bakterii związki o wzorze 1 stosuje się korzystnie zmieszane ze znanymi nośnikami w postaci preparatów takich, jak proszek do opylania, proszek dający się zwilżać, preparaty olejowe do rozpylania, aerozole, tabletki, koncentraty dające się emulgować, preparaty granulowane, maście itp.

Oprócz związków o wzorze 1, preparaty te mogą zawierać jeden lub kilka znanych związków grzybobójczych, owadobójczych i chwastobójczych takich, jak blastocydyna S, kasugamycyna, polioksyn, cellocydyna, chloramfenikol, 0,0-dwuetylo-S-benzylfosforotiolan, S,S-dwufenylofosforodwutiolan 0-etylowy, S-benzylfosforotiolan, 0,0-dwuizopropylowy, S-benzylfenylofosfonian 0-etylowy, pięciochlorobenzaldoksym, alkohol pięciochlorobenzylowy, nitryl kwasu pięciochloromigdałowego, octan pięciochlorofenyli, metyloarsonian żelaza, metyloarsonian amonowo-żelazowy, γ -1,2,3,4,5,6-sześciochlorocykloheksan, 1,1,1-trójchloro-2,2-bis-(p-chlorofenilo)-octan, fosforotioan 0,0-dwumetylo-0(p-nitrofenylo), fosforodwutioan S-[1,2-bis-(etoksykarbonylo)-etylo]-0,0-dwumetylu, fenylfosfonotioan 0-etylo-0-p-nitrofenylo, N-metylokarbaminian α -naftyli, fosforotioan 0,0-dwumetylo-0-(p-nitro-m-metylofenylo), chryzantemian 3,4,5,6-czterowodoroftalimidometylu, N-metylokarbaminian 3,4-dwumetylofenylo, tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-(2-izopropyl-6-metylo-4-pirymidynyli), fosforan 0,0-dwumetylo-2,2-dwuchlorowinyli, 1,1-bis-(p-chlorofenilo)-2,2,2-trójchloroetanol, 1,2-dwubromoetan, 1,2-dwubromo-2-chloropropan, etyleno-bis-(dwutiokarbaminian) cynku, etyleno-bis-(dwutiokarbaminian) manganu, 2,3-dwuchloro-1,4-naftochinon, imid kwasu N-(trójchlorometylo)-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksylowego, imid kwasu N-(1,1,2,2-czterochloroetylo)-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksylowego, nitryl kwasu czterochloroizoftalowego, sól sodowa kwasu p-dwumetyloaminobenzeno-dwuazosulfonowego, 2,4-dwuchloro-6-(2-chloroanilino)-S-triazyna, kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy, kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy, anilid kwasu 3,4-dwuchloropropionowego, eter 2,4-dwuchlorofenilo-4'-nitrofenylo i 2-chloro-4, 6-bis(etyloamino)-S-triazyna. Preparaty te mogą także zawierać jeden lub kilka znanych związków o właściwościach niceniobójczych, roztoczobójczych, związków dezynfekujących, nawozów sztucznych, dodatków spulchniających glebę i środków regulujących wzrost roślin.

Przykłady I—XIII. Technika postępowania jest we wszystkich tych przykładach jednakowa. Mianowicie, mieszaninę 0,1 mola kwasu N-(3,5-dwuchlorowocofenilo)-amidobursztynowego, 50 ml bezwodnika octowego i 1 g bezwodnego octanu sodowego umieszcza się w czteroszylnej kolbie o pojemności 100 ml i w ciągu 1 godziny ogrzewa w temperaturze 100°C. Następnie z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem kwas octowy i bezwodnik kwasu octowego a pozostałość przemycza wodą i suszy, otrzymując z dobrą wydajnością żądany N-(3,5-dwuchlorowocofenilo)-imid kwasu bursztynowego. W razie potrzeby produkt oczyszcza się przez przekrystalizowanie z etanolu.

Stosowane tu jako produkty wyjściowe pochodne kwasu N-fenylamidobursztynowego można wytwarzać znaną metodą z odpowiedniej pochodnej bezwodnika kwasu bursztynowego i pochodnej aniliny. Typowymi przykładami tych związków są bezwodniki takich kwasów jak kwas 2-metylotiobursztynowy, 2-etylotiobursztynowy, 2-n-propylo-

bursztynowy, 2-izopropylotiobursztynowy, 2-n-butylotiobursztynowy, 2-izobutylotiobursztynowy, 2-II-rzęd.butylotiobursztynowy, 2-III-rzęd.butylotiobursztynowy, 2-n-amylotiobursztynowy, 2-izoamylotiobursztynowy, 2-heksylotiobursztynowy, 2-heptylotiobursztynowy, 2-oktylotiobursztynowy, 2-nonylotiobursztynowy, 2-decylotiobursztynowy, 2-fenylotiobursztynowy, 2-(o-chlorofenylotio)-bursztynowy, 2-(m-chlorofenylotio)-bursztynowy, 2-(p-chlorofenylotio)-bursztynowy, 2-(o-metylofenylotio)-bursztynowy, 2-(m-metylofenylotio)-bursztynowy, 2-(p-nitrofenylotio)-bursztynowy, 2-benzylotiobursztynowy, 2-dwumetyloaminobursztynowy, 2-(dwu-n-propyloamino)-bursztynowy, 2-(dwu-izopropyloamino)-bursztynowy, 2-(dwu-n-butylamino)-bursztynowy, 2-(dwu-izobutylamino)-bursztynowy, 2-(dwu-n-amylamino)-bursztynowy, 2-(dwuizoamylamino)-bursztynowy, 2-dwuheksyloaminobursztynowy, 2-pirolidynobursztynowy, 2-piperidynobursztynowy i 2-morfolinobursztynowy. Przykładami

pochodnych aniliny są: 3,5-dwufluoroanilina, 3,5-dwuchloroanilina, 3,5-dwubromoanilina i 3,5-dwujodoanilina.

W tablicy XXXIX podano wzory pochodnych kwasu amidobursztynowego o ogólnym wzorze 4 oraz wzory i właściwości fizyczne związków o wzorze 1, otrzymanych w sposób wyżej opisany. Wydajność reakcji podano w procentach wydajności teoretycznej a w rubryce „właściwości fizyczne” podano temperaturę topnienia otrzymanego imidu w °C, zaś w przypadku gdy produkt jest w temperaturze pokojowej cieczą, podano jego temperaturę wrzenia, zaznaczając to w skrócie „t.w.”. W ostatniej rubryce tabeli, oznaczonej symbolem X, podano zawartość procentową chlorowca w otrzymanym związku, przy czym obok danej liczby podano symbol tego chlorowca. Górne liczby w rubrykach dolnych analizy elementarnej oznaczają wartości obliczone z wzoru a dolne oznaczają wartości znalezione.

Tablica XXXIX

Numer przykłądu	Związek wyjściowy	Związek otrzymany						
		wzór związku	wydajność %	właściwości fizyczne	analiza elementarna			
					% C	% H	% N	% X
I	wzór 60 lub 60a	wzór 28	95	104—106	47,38 47,25	3,64 3,70	4,60 4,53	23,31 Cl 23,25
II	wzór 61 lub 61a	wzór 7	93	60—61,5	50,61 50,52	4,55 4,43	4,22 4,25	21,34 Cl 21,44
III	wzór 62 lub 62a	wzór 63	96	47—51	55,67 55,60	5,97 5,90	3,61 3,72	18,26 Cl 18,50
IV	wzór 64 lub 64a	wzór 8	95	105—151	54,56 54,70	3,15 3,20	3,98 3,85	20,13 20,03
V	wzór 65 lub 65a	wzór 9	90	119—120	49,70 49,54	2,61 2,50	3,62 3,75	27,51 Cl 27,85
VI	wzór 66 lub 66a	wzór 67	91	145—147	55,75 55,82	3,58 3,35	3,82 3,78	19,36 Cl 19,51
VII	wzór 68 lub 68a	wzór 29	94	t.w. 0,1 mm Hg 197—200	55,74 55,60	3,58 3,43	3,82 3,90	19,36 Cl 19,55
VIII	wzór 69 lub 69a	wzór 30	95	95—96,5	53,35 53,23	5,12 5,05	8,89 8,93	22,50 Cl 22,64
IX	wzór 70 lub 70a	wzór 71	93	89—91	58,22 58,15	6,52 6,67	7,54 7,42	19,10 Cl 19,00
X	wzór 72 lub 72a	wzór 31	97	85—87	53,69 53,80	4,51 4,40	8,95 8,78	22,64 Cl 22,76

Nu- mer przy- kładu	Związek wyjściowy	Związek otrzymany						
		wzór związku	wydaj- ność %	właściwości fizyczne	analiza elementarna			
					% C	% H	% N	% X
XI	wzór 73 lub 73a	wzór 74	90	118—121	55,06 55,22	4,93 5,05	8,56 8,42	21,67 Cl 21,32
XII	wzór 75 lub 75a	wzór 10	95	209—210	54,08 51,19	4,29 4,13	8,51 8,27	21,54 Cl 21,31
XIII	wzór 76 lub 76a	wzór 11	95	159,5— 161	43,56 43,26	2,51 2,47	3,18 3,30	36,23 Br 36,44

Przykład XIV—XX. Mieszaninę 0,1 mola pochodnej monoamidu kwasu N-fenylocyklopropanodwukarboksylowego, 50 g bezwodnika kwasu octowego i 1 g bezwodnego octanu sodowego umieszcza się w czteroszyjnej kolbie o pojemności 100 ml i mieszając ogrzewa w temperaturze 100°C w ciągu 30 minut, po czym oddestylowuje się kwas octowy i bezwodnik octowy pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość przemywa wodą i suszy, otrzymując z dobrą wydajnością imid o wzorze 1. W razie potrzeby produkt oczyszcza się przez krystalizację z etanolu.

Wyjściowe monoamidy wytwarza się w znany sposób z bezwodnika odpowiedniego kwasu cyklopropanodwukarboksylowego i pochodnej aniliny,

na przykład z bezwodnika takiego kwasu jak kwas cyklopropanodwukarboksylowy, 1-metylocyklopropanodwukarboksylowy, 3-metylocyklopropanodwukarboksylowy, 1,2-dwumetylocyklopropanodwukarboksylowy, 1,3-dwumetylocyklopropanodwukarboksylowy, 3,3-dwumetylocyklopropanodwukarboksylowy, 1,3,3-trójmetylocyklopropanodwukarboksylowy i 1,2,3,3-czterometylocyklopropanodwukarboksylowy i pochodnych aniliny takich jak 3,5-dwuchloroanilina, 3,5-dwubromoanilina, 3,5-dwujodoanilina i 3,5-dwufluoroanilina.

W tablicy XL podano zestawienie produktów wyjściowych o wzorze 4, wzory otrzymanych imidów i charakterystykę otrzymanych produktów.

Tablica XL

Numer przy- kładu	Związek wyjściowy	Związek otrzymany						
		wzór związ- ku	wy- daj- ność %	tempera- tura topnienia °C	analiza elementarna			
					% C	% H	% N	% X
XIV	monoamid kwasu N-3',5'- -dwuchlorofenylo-cyklo- propanodwukarboksylo- wego	wzór 32	96	130,5—132	51,59 51,38	2,76 2,41	5,47 5,38	27,69 Cl 27,61
XV	monoamid kwasu N-3',5'dwu- bromofenylo/-cyklopropano- dwukarboksylowego	wzór 33	93	133,5—135	38,29	2,05	4,06	43,38 Br
XVI	monoamid kwasu 1,2-dwume- tylo-N-3',5'-dwuchlorofeny- lo/-cyklopropanodwukar- boksylowego	wzór 34	98	165—167	54,95	3,90	4,93	24,96 Cl

Numer przy- kładu	Związek wyjściowy	Związek otrzymany						
		wzór związ- ku		tempera- tura topnienia °C	analiza elementarna			
					% C	% H	% N	% X
XVII	monoamid kwasu 1,3- lub 2,3-dwumetylo-N-/3',5'-dwuchlorofenylo/-cyklopropanodwukarboksylowego	wzór 35	97	127,5—129,5	54,95 55,00	3,90 3,81	4,93 4,74	24,96 Cl 24,99
XVIII	monoamid kwasu 3,3-dwumetylo-N-/3',5'-dwuchlorofenylo/-cyklopropanodwukarboksylowego	wzór 36	97	134,5—137	54,95 54,83	3,90 3,76	4,93 5,12	24,96 Cl 25,14
XIX	monoamid kwasu 1,3- lub 2,3-dwumetylo-N-/3',5'-dwubromofenylo/-cyklopropanodwukarboksylowego	wzór 37	95	161—162,5	41,85 41,92	2,97 3,04	3,76 3,65	42,84 Br 42,93
XX	monoamid kwasu 1,3- lub 2,3-dwumetylo-N-/3',5'-dwujodo/-cyklopropanodwukarboksylowego	wzór 38	98	170—172	33,43 33,58	2,37 2,15	3,00 2,92	54,34 J 54,61

Przykład XXI. Mieszaninę 27,6 g monoamidu kwasu N-(3,5-dwuchlorofenylo)-glutarowego, 50 g bezwodnika kwasu octowego i 1 g bezwodnego octanu sodowego ogrzewa się mieszając w temperaturze 80—90°C w ciągu 1 godziny, po czym oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem kwas octowy i bezwodnik kwasu octowego, a pozostałość przemywa się wodą i suszy. Otrzymuje się 24,8 g imidu kwasu N-(3,5-dwuchlorofenylo)-glutarowego w postaci kryształów o barwie białej i o temperaturze topnienia 172,5—174,5°C. Wzorowi $C_{11}H_9O_2NCl_2$ odpowiada skład: 51,19% C, 3,51% H, 5,43% N i 27,47% Cl, zaś analiza produktu wykazuje: 51,22% C, 3,24% H, 5,49% N i 27,47% Cl.

Przykład XXII. 36,5 g monoamidu kwasu N-(3,5-dwubromofenylo)-glutarowego ogrzewa się w kolbie Claisena w temperaturze 170—180°C w ciągu 30 minut i oddestylowuje powstającą wodę. Otrzymany produkt przekrystalizowuje się z mieszaniny etanolu z benzenem, otrzymując 28,4 g imidu kwasu N-(3,5-dwubromofenylo)-glutarowego w postaci kryształów o barwie białej i o temperaturze topnienia 151,5—153,5°C. Wzorowi $C_{11}H_9O_2NBr_2$ odpowiada skład: 38,07% C, 2,62% H, 4,06% N i 46,06% Br, zaś analiza produktu wykazuje skład: 37,94% C, 2,66% H, 4,13% N i 46,09% Br.

Przykład XXIII. Mieszaninę 23,0 g monoamidu kwasu N-(3,5-dwujodofenylo)-glutarowego, 50 g bezwodnika octowego i 1 g bezwodnego octanu sodowego ogrzewa się mieszając w temperaturze 80—90°C w ciągu 1 godziny, a następnie oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem kwas octowy i bezwodnik kwasu octowego i pozostałość płucze

wodą i suszy. Otrzymuje się 21,2 g imidu kwasu N-(3,5-dwujodofenylo)-glutarowego w postaci kryształów o barwie białej i o temperaturze topnienia 177—178,5°C. Wzorowi $C_{11}H_9O_2NJ_2$ odpowiada skład: 29,96% C, 2,06% H, 3,18 N i 57,55% J, zaś w produkcji analiza wykazuje: 29,81% C, 2,32% H, 3,16% N i 57,39% J.

Przykład XXIV—XXVIII. 0,1 mola pochodnej monoamidu kwasu N-fenylotfaleowego, 50 g bezwodnika octowego i 1 g bezwodnego octanu sodowego ogrzewa się mieszając w czteroszyjnej kolbie o pojemności 100 ml w temperaturze 80—100°C w ciągu 1 godziny, po czym oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem kwas octowy i bezwodnik octowy a pozostałość przemywa wodą i suszy. Otrzymuje się z dobrą wydajnością imid o wzorze 1. W razie potrzeby produkt oczyszcza się przekrystalizowując go z etanolu.

Stosowane jako produkty wyjściowe monoamidy o wzorze 4 otrzymuje się z odpowiedniej pochodnej bezwodnika kwasu ftalowego i aniliny. Przykładami pochodnych tych są bezwodniki kwasów takich jak kwas 1,2-dwuwodoroftalowy, 1,4-dwuwodoroftalowy, 1,6-dwuwodoroftalowy, 3,4-dwuwodoroftalowy, 3,6-dwuwodoroftalowy, 4,5-dwuwodoroftalowy, 1,2,3,4-czterowodoroftalowy, 1,2,3,6-czterowodoroftalowy, 1,4,5,6-czterowodoroftalowy, 3,4,5,6-czterowodoroftalowy i sześciowodoroftalowy, a przykładami pochodnych aniliny są: 3,5-dwufluoroanilina, 3,5-dwuchloroanilina, 3,5-dwubromoanilina i 3,5-dwujodoanilina. W tablicy XLI podano związki o wzorze 4 i otrzymane z nich imidy o wzorze 1.

Tablica XLI

Numer przy- kładu	Związek wyjściowy	Wzór związku	Właściwości fizyczne	Wy- daj- ność	Związek otrzymany			
					Analiza elementarna			
					% C	% H	% N	% X
XXIV	wzór 77	wzór 43	96—97	96	56,78 57,03	3,74 3,50	4,73 4,66	23,94 Cl 23,71
XXV	wzór 78	wzór 45	174—176	94	57,17 57,32	3,08 2,98	4,76 4,56	24,11 Cl 23,88
XXVI	wzór 79	wzór 13	204—205	97	57,56 57,52	2,42 2,30	4,80 4,42	24,27 Cl 23,41
XXVII	wzór 80	wzór 14	112,5—115	95	56,39 56,66	4,39 4,01	4,70 4,56	23,78 Cl 23,37
XXVIII	wzór 81	wzór 44	112—115	93	43,67 43,58	2,88 2,97	3,64 3,71	41,51 41,56

Przykład XXIX—XXXII. Mieszaninę 0,1 mola monoamidu kwasu N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-bursztynowego, 50 ml bezwodnika octowego i 1 g bezwodnego octanu sodowego ogrzewa się mieszając w temperaturze 80—100°C w ciągu 1 godziny, a następnie oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem bezwodnik octowy i kwas octowy, a pozostałość przemywa wodą i suszy. Otrzymuje się imid kwasu N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-bursztynowego o wzorze 1. W celu oczyszczenia produkt przekrystalizowuje się ewentualnie z etanolu. Amid stosowany jako produkt wyjściowy otrzymuje się

przez reakcję pochodnej bezwodnika kwasu bursztynowego, na przykład bezwodnika kwasu 2,3-dwumetylobursztynowego, 2-etylo-3-metylobursztynowego, 2,3-dwuetylobursztynowego 2-metylo-3-propylobursztynowego lub 2,3-dwupropylobursztynowego z pochodną aniliny taką, jak 3,5-dwufluoroanilina, 3,5-dwuchloroanilina, 3,5-dwubromoanilina lub 3,5-dwujodoanilina.

Wzory związków wyjściowych i otrzymanych produktów oraz właściwości fizyczne produktów podano w tablicy XLII.

Tablica XLII

Numer przy- kładu	Związek wyjściowy	Wzór związku	Temperatura topnienia °C	Wy- daj- ność	Związek otrzymany			
					Analiza elementarna			
					% C	% H	% N	% X
XXIX	wzór 82	wzór 18	110—116	96	52,96 53,04	4,07 4,14	5,15 5,24	26,06 Cl 26,03
XXX	wzór 83	wzór 19	125—132	93	39,92 39,88	3,07 2,89	3,88 4,00	44,27 Br 44,53
XXXI	wzór 84	wzór 47	137—140	95	31,67 31,28	2,44 2,71	3,08 3,23	55,78 J —
XXXII	wzór 85	wzór 48	99—102	92	54,56 54,29	4,58 4,51	4,90 4,78	24,78 Cl 24,85

Przykłady XXXIII—XXXVII. Mieszaninę 0,1 mola pochodnej monoamidu kwasu bursztynowego, 50 ml bezwodnika kwasu octowego i 1 g bezwodnego octanu sodowego ogrzewa się mieszając w temperaturze 80—100°C w ciągu 1 godziny, a następnie oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem kwas octowy i bezwodnik octowy a pozostałość przemywa wodą. Otrzymuje się pochodną imidu kwasu N-(3',5'-dwuchlorowcofenylo)-bursztynowego o wzorze 1. Wydajność procesu jest dobra a produkt ewentualnie oczyszcza się przez krystalizację z etanolu.

niem kwas octowy i bezwodnik octowy a pozostałość przemywa wodą. Otrzymuje się pochodną imidu kwasu N-(3',5'-dwuchlorowcofenylo)-bursztynowego o wzorze 1. Wydajność procesu jest dobra a produkt ewentualnie oczyszcza się przez krystalizację z etanolu.

Wyjściowy monoamid wytwarza się przez reakcję pochodnej bezwodnika kwasu takiego, jak kwas 2-fluorobursztynowy, 2-chlorobursztynowy, 2-bromobursztynowy, 2-jodobursztynowy, 2,3-dwufluorobursztynowy, 2,3-dwubromobursztynowy, 2,3-

nym wzorze 4, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie a A' oznacza podstawiony rodnik fenylenowy o ogólnym wzorze 2a, w którym R₁ oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, 5 atom chlorowca, grupę alkilotio o 1—10 atomach

Tablica XLIII

Numer przy- kładu	Związek wyjściowy	Wzór związku	Temperatura topnienia °C	Wy- daj- ność	Związek otrzymany			
					Analiza elementarna			
					% C	% H	% N	% X
XXXIII	wzór 86 lub 86a	wzór 21	128,5—129,5	94	43,12 42,98	2,17 2,04	5,03 5,17	38,19 Cl 37,97
XXXIV	wzór 87 lub 87a	wzór 22	132—136	93	37,19 37,25	1,87 2,01	4,34 4,26	
XXXV	wzór 88	wzór 51	188—190	90	38,38 38,31	1,61 1,50	4,48 4,32	45,31 Cl 45,57
XXXVI	wzór 89 lub 89a	wzór 23	153—156	90	32,69 32,53	1,65 1,53	3,81 3,51	
XXXVII	wzór 90	wzór 52	186—190	91	29,89 29,74	1,25 1,38	3,49 3,47	

-dwujodobursztynowy lub bursztynowy z pochodną aniliny taką, jak 3,5-dwufluoroanilina, 3,5-dwuchloroanilina, 3,5-dwubromoanilina i 3,5-dwujodoanilina.

Wyjściowe monoamidy i otrzymane imidy podano w tablicy XLIII.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imidów o ogólnym wzorze 1, w którym X i X' oznaczają atomy chlorowca, a A oznacza podstawiony rodnik etylenowy o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, atom chlorowca, grupę alkilotio o 1—10 atomach węgla, niższą grupę alkenylo-
40
45
50
55
60
65
tlio lub acylo-
tlio, grupę aralkilotio, fenylo-
tlio, chlorowcofenylo-
tlio, metylofenylo-
tlio, nitrofenylo-
tlio, grupę dwualkiloaminową, w której rodnik alkilowy zawiera 1—6 atomów węgla, cykliczną drugorzędową grupę aminową o 4 lub 5 atomach węgla, grupę morfolinową, grupę alkilosulfinylową o 1—10 atomach węgla, lub grupę aralkilosulfinylową, a R₂ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub atom chlorowca, przy czym R₁ oznacza rodnik alkilowy, jeżeli R₂ oznacza rodnik alkilowy, R₁ oznacza atom chlorowca, jeżeli R₂ oznacza atom chlorowca i R₁ nie oznacza rodnika alkilowego, gdy R₂ oznacza atom wodoru, albo A we wzorze 1 oznacza rodnik cyklopropylenowy o ogólnym wzorze 3, w którym R₃, R₄, R₅ i R₆ oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla, albo też A oznacza rodnik trójmetylenowy, cykloheksylen-1,2-owy, cykloheksenylen-1,2-owy, cykloheksadienylen-1,2-owy lub o-fenylenowy, **znamienny tym**, że związek o ogólnym

węgla, niższą grupę alkenylo-
tlio lub acylo-
tlio, grupę fenylo-
tlio, lub chlorowcofenylo-
tlio, metylofenylo-
tlio albo nitrofenylo-
tlio, grupę dwualki-
loaminową, w której rodnik alkilowy ma 1—6 atomów węgla, cykliczną drugorzędową grupę aminową o 4 lub 5 atomach węgla lub grupę morfolinową, a R₂ ma wyżej podane znaczenie, przy czym R₁ oznacza rodnik alkilowy, gdy R₂ oznacza rodnik alkilowy i R₁ oznacza atom chlorowca, gdy R₂ oznacza atom chlorowca, zaś R₁ nie oznacza rodnika alkilowego, gdy R₂ oznacza atom wodoru, albo A' oznacza rodnik cyklopropylenowy o ogólnym wzorze 3, w którym R₃, R₄, R₅ i R₆ mają wyżej podane znaczenie lub też A' oznacza rodnik trójmetylenowy, cykloheksylen-1,2-owy, cykloheksenylen-1,2-owy, cykloheksadienylen-1,2-owy, lub o-fenylenowy, ogrzewa się w temperaturze 20—250°, ewentualnie w obecności środka odwadniającego, otrzymując związek o wzorze 1, w którym X i X' mają znaczenie podane wyżej, a A ma znaczenie podane wyżej dla A'.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 4, w którym wszystkie symbole mają znaczenie podane w zastrz. 1, ogrzewa się w temperaturze 20—150°C w obecności środka odwadniającego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 4, w którym wszystkie symbole mają znaczenie podane w zastrz. 1, ogrzewa się w temperaturze 150—250°C bez użycia środka odwadniającego.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako środek odwadniający stosuje się bezwodnik kwasowy, pięciochlorok fosforu, tlenochlo-

rek fosforu, pięciotlenek fosforu, chlorek acetylu lub chlorek tionylu.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku otrzymywania związku o ogólnym wzorze 1, w którym X i X' mają znaczenie podane w zastrz. 1, a A oznacza grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ oznacza grupę alkilotio o 1—10 atomach węgla, grupę benzylotio, chlorowcofenylotio, metylofenylotio, nitrofenylotio, grupę dwualkiloaminową o 1—6 atomach węgla, drugorzędową cykliczną grupę aminową o 4 lub 5 atomach węgla lub grupę morfolinową, a R₂ oznacza atom wodoru, ogrzewa się związek o ogólnym wzorze 4, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie, a A' oznacza grupę o wzorze ogólnym 2a, w którym R'₁ i R₂ oznaczają atomy wodoru, grupy alkilotio o 1—10 atomach węgla, grupy benzylotio, fenylotio, chlorowcofenylotio, metylofenylotio, nitrofenylotio, grupy dwualkiloaminowe o 1—6 atomach węgla, drugorzędowe cykliczne grupy aminowe o 4 lub 5 atomach węgla albo grupy morfolinowe, przy czym gdy R'₁ nie oznacza atomu wodoru, wówczas R₂ oznacza atom wodoru, a gdy R'₁ oznacza atom wodoru, wówczas R₂ nie oznacza atomu wodoru.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności środka odwadniającego, zwłaszcza bezwodnika kwasu octowego, tlenochloru fosforu, pięciotlenku fosforu lub chlorku acetylu.

8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku obojętnego rozpuszczalnika.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku otrzymywania związku o wzorze ogólnym 1, w którym X i X' mają znaczenie podane w zastrz. 1, a A oznacza grupę o ogólnym wzorze 3, w którym R₃, R₄, R₅ i R₆ oznaczają atomy wodoru lub niższe rodniki alkilowe, związek o ogólnym wzorze 4, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie, a A' oznacza grupę o ogólnym wzorze 3, w którym R₃, R₄, R₅ i R₆ oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe, o 1—11 atomach węgla, ogrzewa się, ewentualnie w obecności środka odwadniającego.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako środek odwadniający stosuje się bezwodnik kwasu octowego, tlenochlorek fosforu, pięciotlenek fosforu, lub chlorek acetylu.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku otrzymywania związku o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza grupę o wzorze 3, w którym R₃, R₄, R₅ i R₆ oznaczają atomy wodoru, a X i X' mają znaczenie podane w zastrz. 1 związek o ogólnym wzorze 4, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie, a A' oznacza rodnik trójmetylenowy, ogrzewa się, ewentualnie w obecności środka odwadniającego.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że jako środek odwadniający stosuje się bezwodnik kwasu octowego, tlenochlorek fosforu, pięciotlenek fosforu, chlorek acetylu lub chlorek siarczyny.

13. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku obojętnego rozpuszczalnika.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku otrzymywania związku o wzorze ogólnym 1, w którym X i X' mają znaczenie podane w zastrz. 1, a A oznacza rodnik cykloheksylenowy-1,2, rodnik cykloheksadienylowy-1,2 lub rodnik o-fenylenowy, związek o ogólnym wzorze 4, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie a A' ma znaczenie podane wyżej dla A, ogrzewa się, ewentualnie w obecności środka odwadniającego.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że jako środek odwadniający stosuje się bezwodnik kwasu octowego, pięciochlorek lub tlenochlorek fosforu albo chlorek acetylu.

16. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności katalitycznych ilości octanu sodowego.

17. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku otrzymywania związku o ogólnym wzorze 1, w którym X i X' mają znaczenie podane w zastrz. 1, a A oznacza grupę o wzorze ogólnym 2, w którym R₁ i R₂ oznaczają niższe rodniki alkilowe, związek o ogólnym wzorze 4, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie, a A' oznacza grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ i R₂ oznaczają niższe rodniki alkilowe, ogrzewa się ewentualnie w obecności środka odwadniającego.

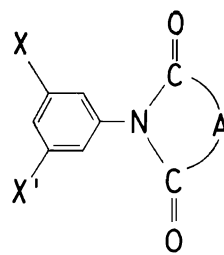
18. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 100—180°C, bez środka odwadniającego.

19. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że jako środek odwadniający stosuje się bezwodnik kwasu octowego, pięciotlenek lub tlenochlorek fosforu, chlorek acetylu lub chlorek tionylu.

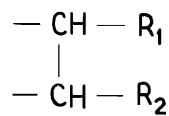
20. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku otrzymywania związku o ogólnym wzorze 1, w którym X i X' mają znaczenie podane w zastrz. 1, a A oznacza grupę o wzorze 2, w którym R₁ i R₂ oznaczają atomy wodoru, lub chlorowca, przy czym co najmniej jeden z tych symboli oznacza atom chlorowca, ogrzewa się związek o ogólnym wzorze 4, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie, a A' oznacza grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie.

21. Sposób według zastrz. 20, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności środka odwadniającego, takiego jak bezwodnik kwasu octowego, pięciotlenek lub tlenochlorek fosforu lub chlorek acetylu.

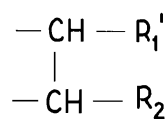
22. Sposób według zastrz. 20, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności katalitycznych ilości octanu sodowego.



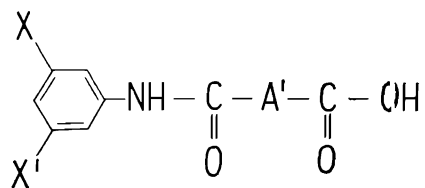
Wzór 1



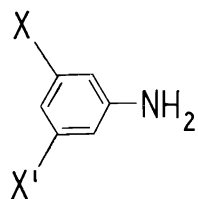
Wzór 2



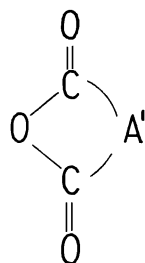
Wzór 2a



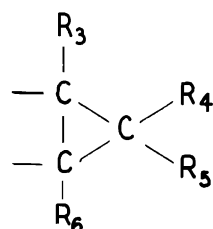
Wzór 4



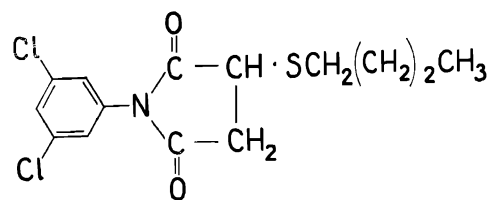
Wzór 5



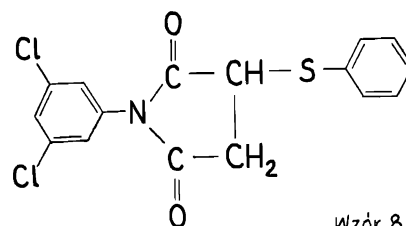
Wzór 6



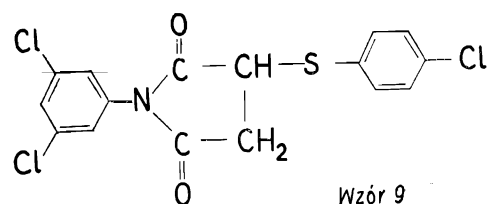
Wzór 3



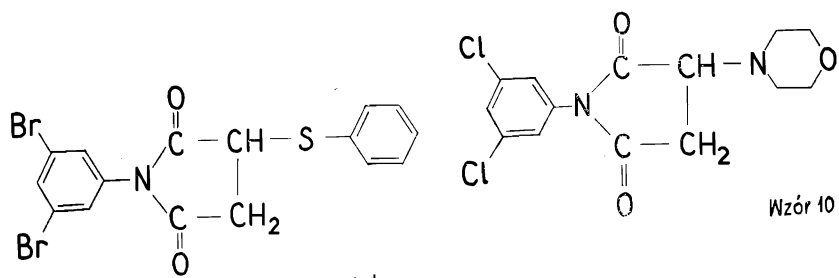
Wzór 7



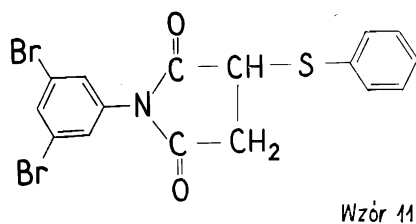
Wzór 8



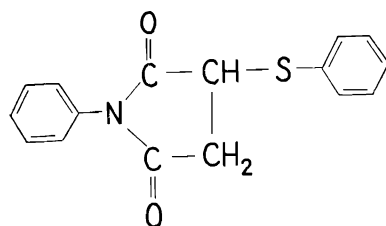
Wzór 9



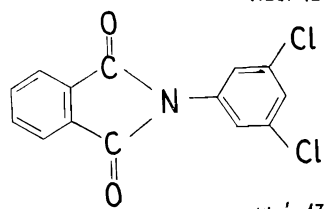
Wzór 10



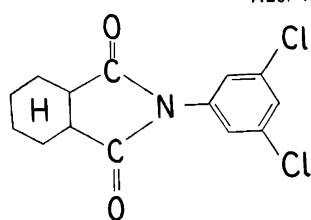
Wzór 11



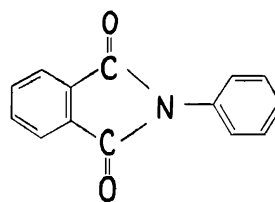
Wzór 12



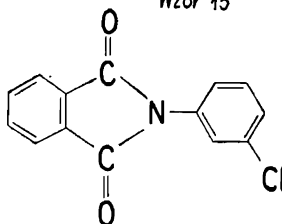
Wzór 13



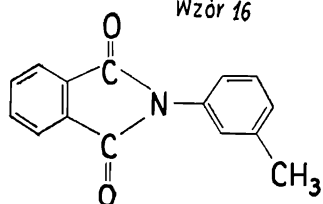
Wzór 14



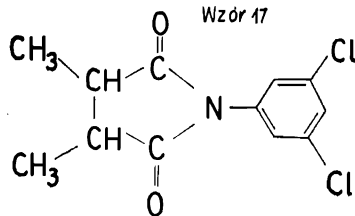
Wzór 15



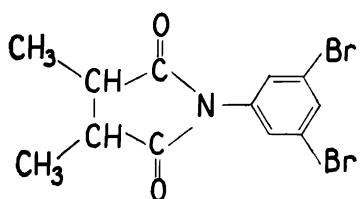
Wzór 16



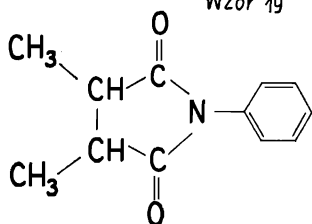
Wzór 17



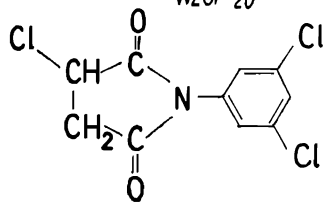
Wzór 18



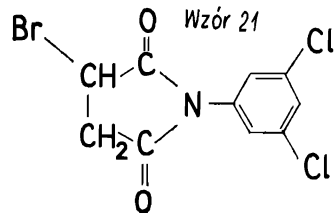
Wzór 19



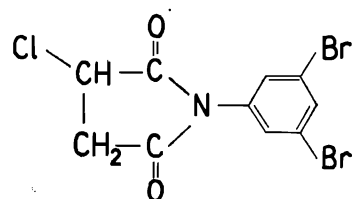
Wzór 20



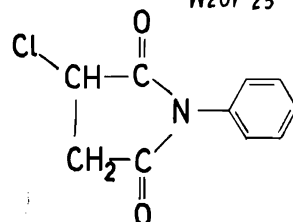
Wzór 21



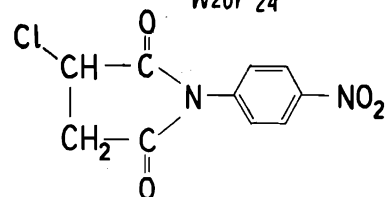
Wzór 22



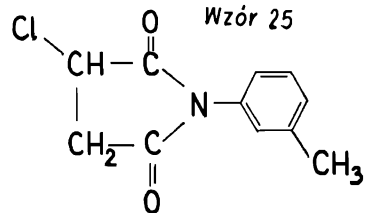
Wzór 23



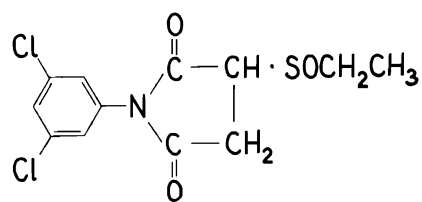
Wzór 24



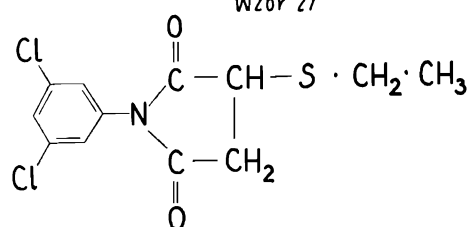
Wzór 25



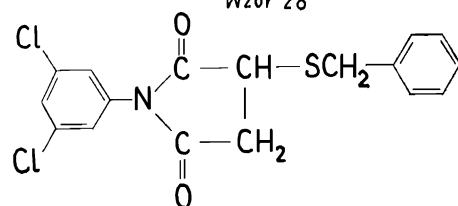
Wzór 26



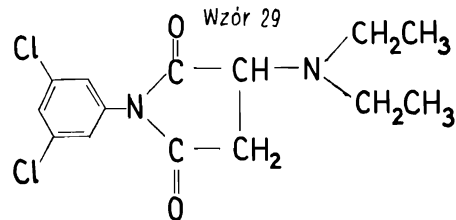
Wzór 27



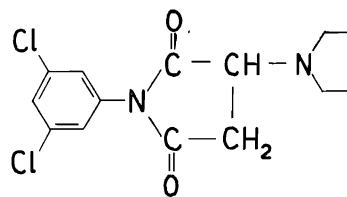
Wzór 28



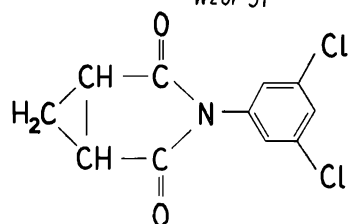
Wzór 29



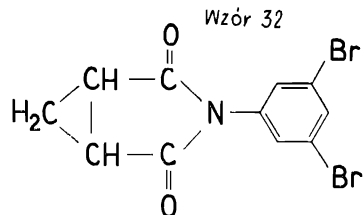
Wzór 30



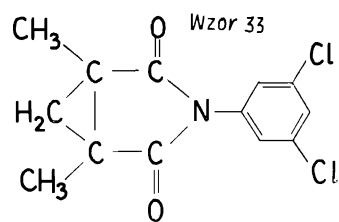
Wzór 31



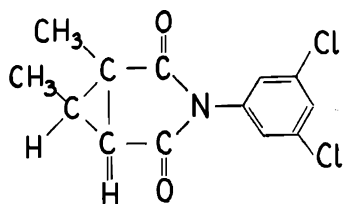
Wzór 32



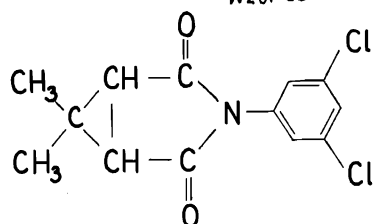
Wzór 33



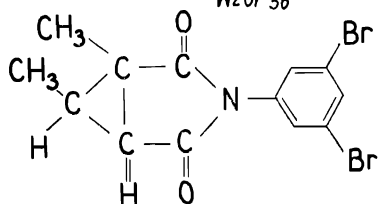
Wzór 34



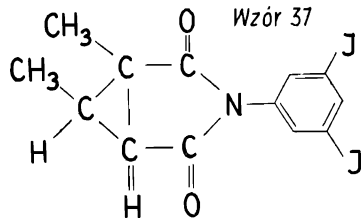
Wzór 35



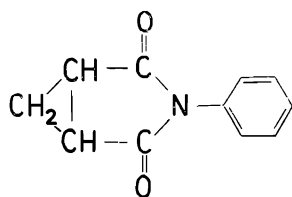
Wzór 36



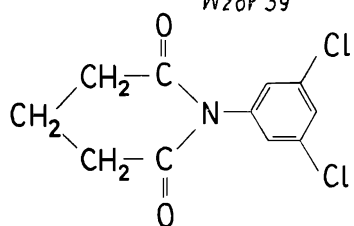
Wzór 37



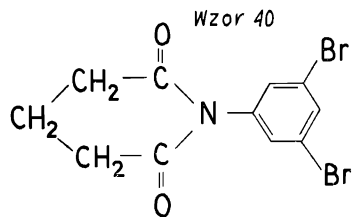
Wzór 38



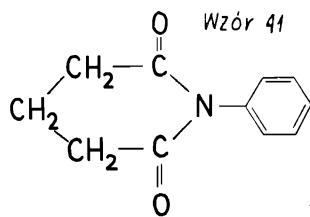
Wzór 39



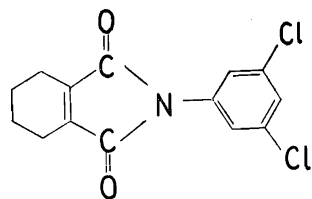
Wzór 40



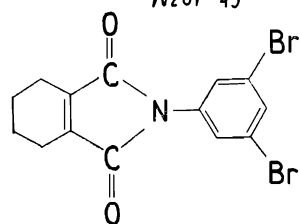
Wzór 41



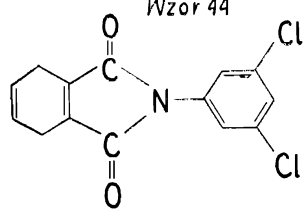
Wzór 42



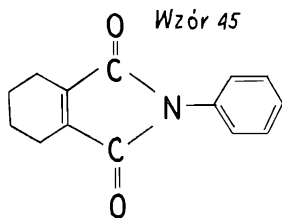
Wzór 43



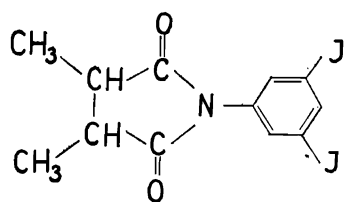
Wzór 44



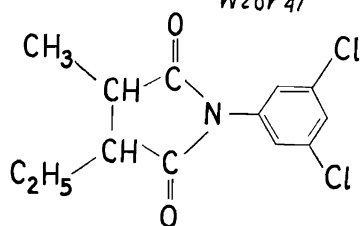
Wzór 45



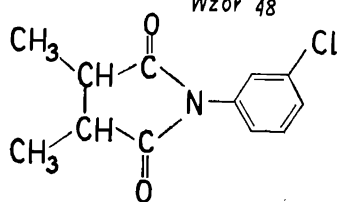
Wzór 46



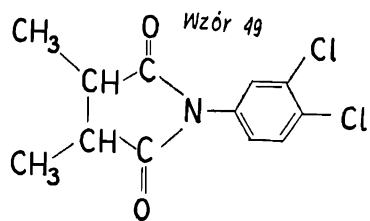
Wzór 47



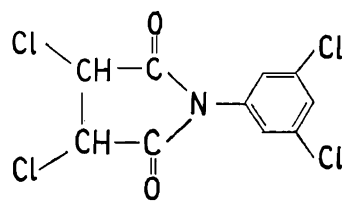
Wzór 48



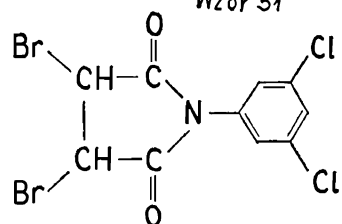
Wzór 49



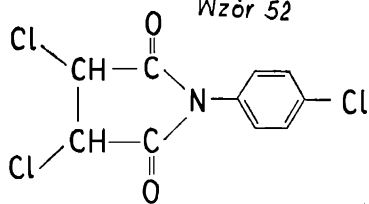
Wzór 50



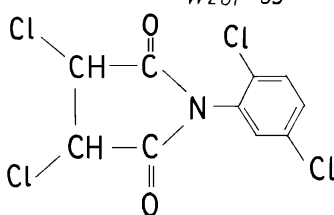
Wzór 51



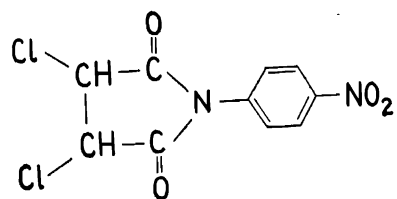
Wzór 52



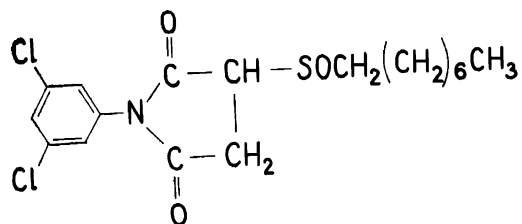
Wzór 53



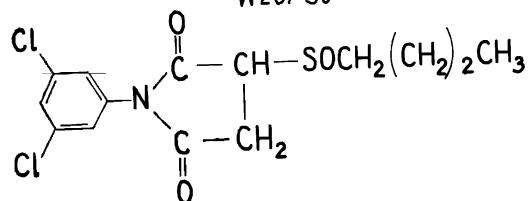
Wzór 54



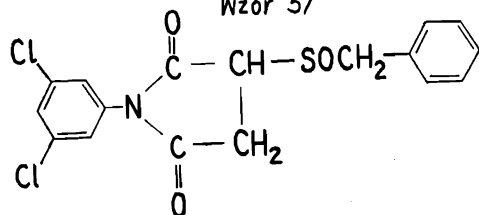
Wzór 55



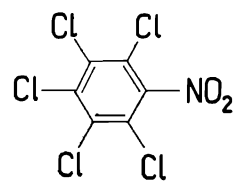
Wzór 56



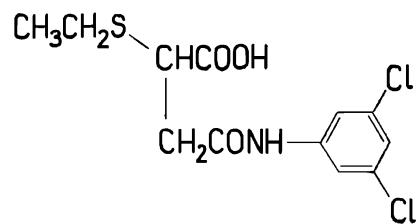
Wzór 57



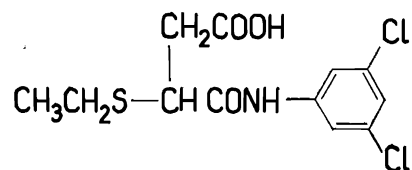
Wzór 58



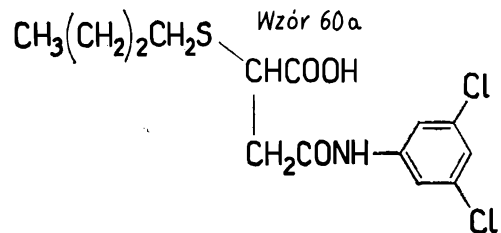
Wzór 59



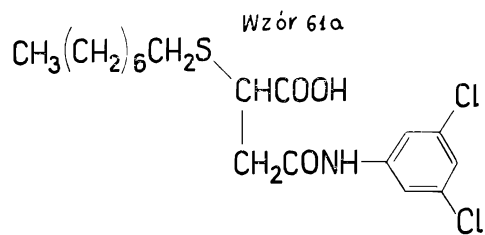
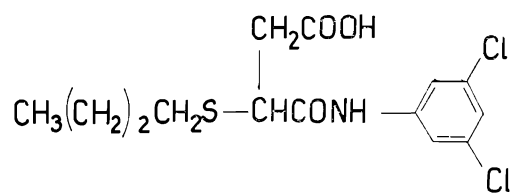
Wzór 60



Wzór 60a

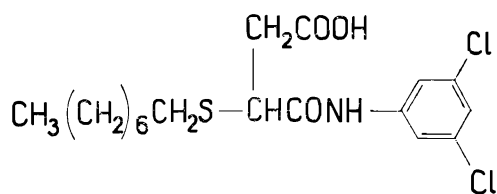


Wzór 61

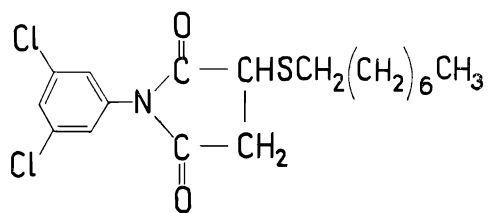


Wzór 61a

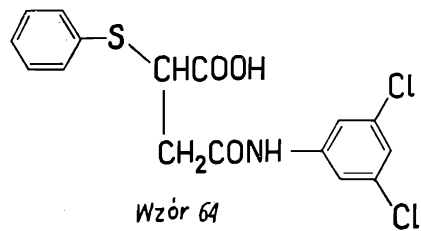
Wzór 62



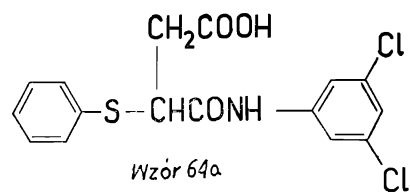
Wzór 62a



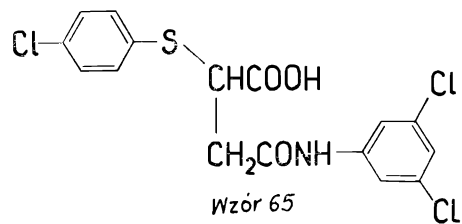
Wzór 63



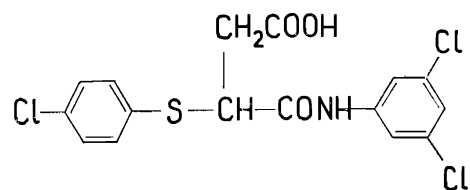
Wzór 64



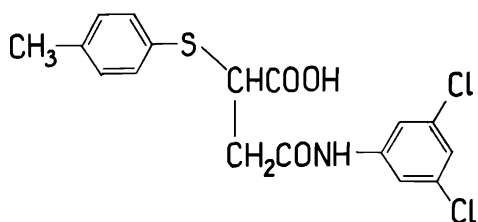
Wzór 64a



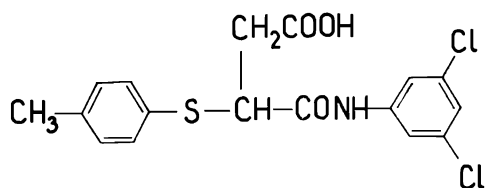
Wzór 65



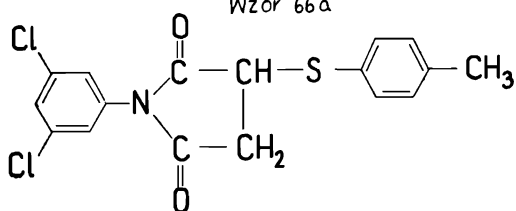
Wzór 65a



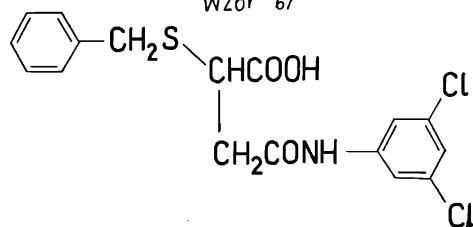
Wzór 66



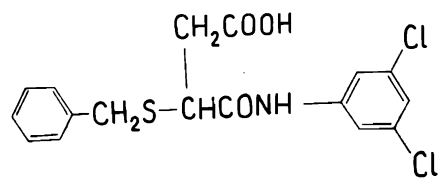
Wzór 66a



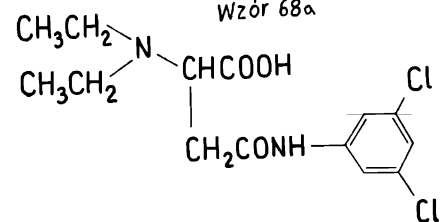
Wzór 67



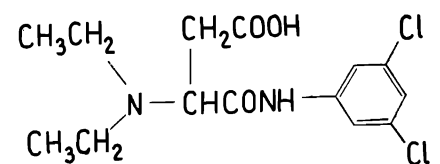
Wzór 68



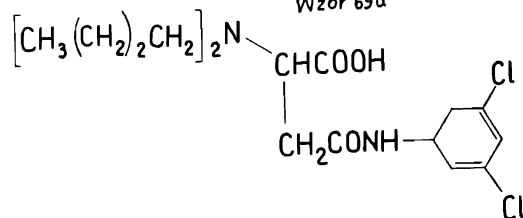
Wzór 68a



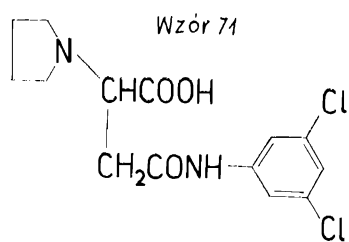
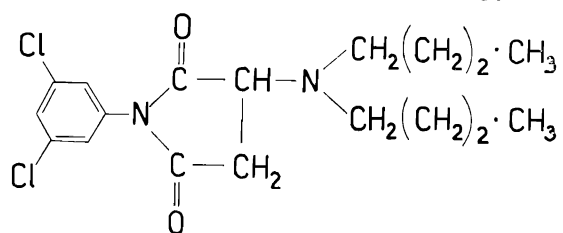
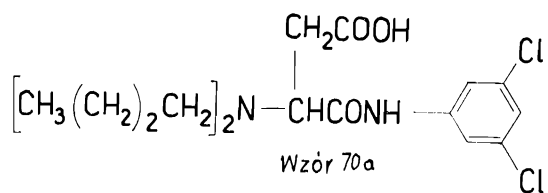
Wzór 69



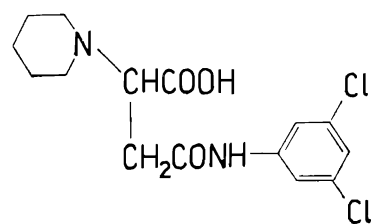
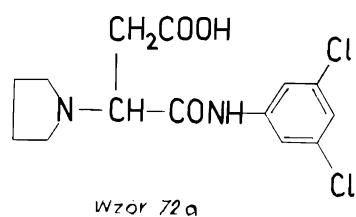
Wzór 69a



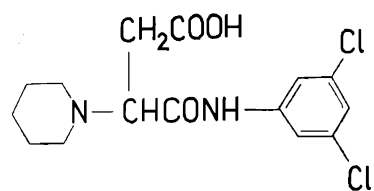
Wzór 70



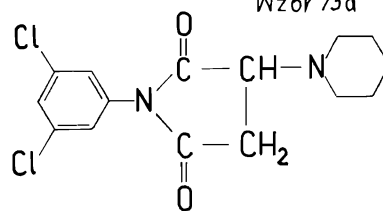
Wzór 72



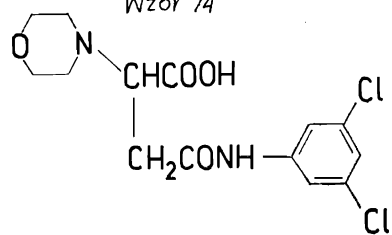
Wzór 73



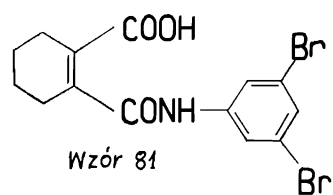
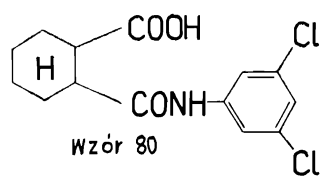
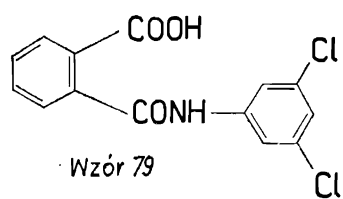
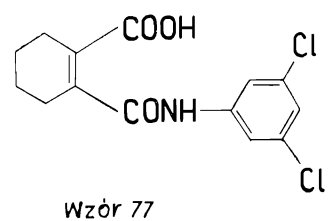
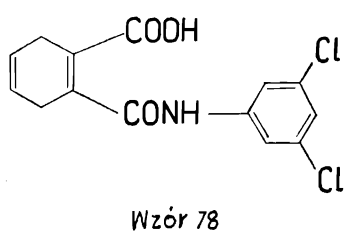
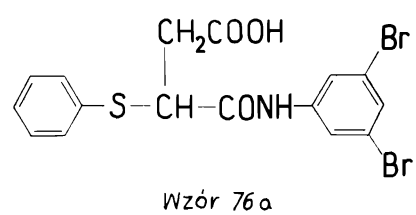
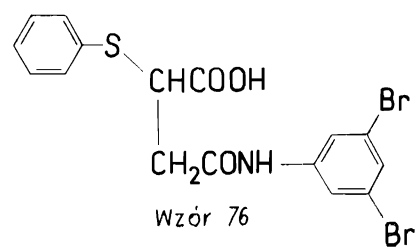
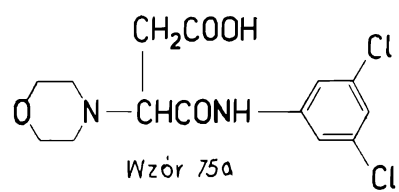
Wzór 73a

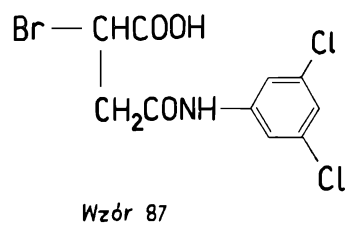
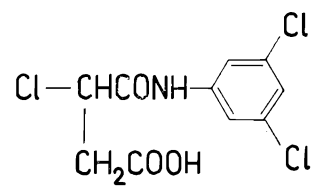
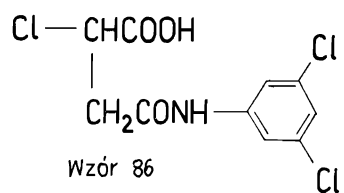
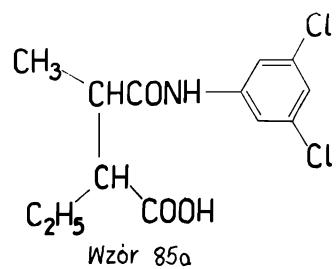
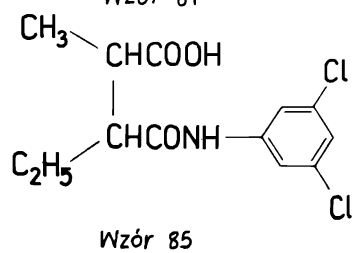
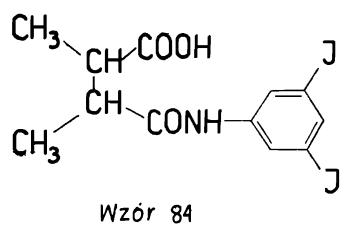
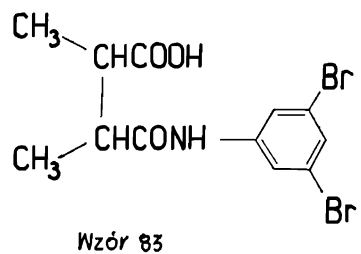
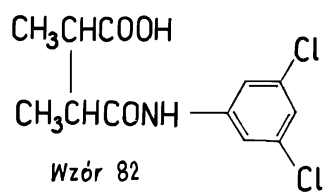


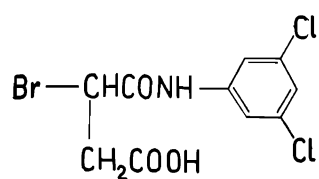
Wzór 74



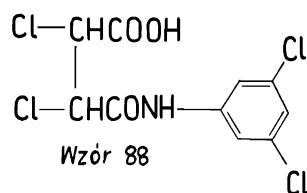
Wzór 75



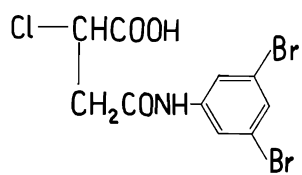




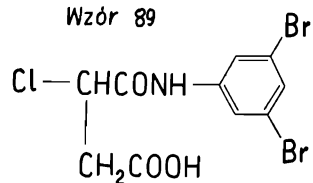
Wzór 87a



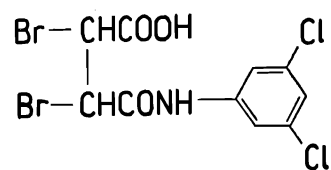
Wzór 88



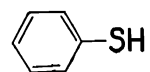
Wzór 89



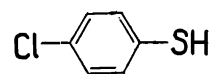
Wzór 89a



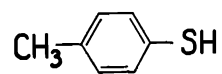
Wzór 90



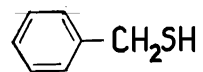
Wzór 94



Wzór 95



Wzór 96



Wzór 97