



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

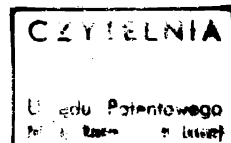
Zgłoszono: 83 09 26 (P. 243907)

Pierwszeństwo: 82 09 27 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 84 10 22

Opis patentowy opublikowano: 1987 08 15

Int. Cl.³ A01N 43/40
A01N 43/54
A01N 43/60



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Haga (Holandia)

**Środek grzybobójczy zawierający pochodne etenu
i sposób wytwarzania pochodnych etenu**

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający pochodne etenu i sposób wytwarzania pochodnych etenu.

Wiadomo z publikacji J. Org. Chem. 20, 937—9 i J. Med. Chem. 8, 583—8, że pewne pochodne etenu mogą służyć jako półprodukty do otrzymywania związków fizjologicznie aktywnych. W J. Org. Chem. 27, 553—6 wymienia się dalsze podobne pochodne etenu. Jednakże nie ma żadnych sugestii, że związki te mogłyby mieć zastosowanie w rolnictwie. Obecnie nieoczekiwanie stwierdzono, że niektóre pochodne etenu tego typu wykazują cenną aktywność grzybobójczą.

Wynalazek zatem obejmuje środek grzybobójczy zawierający substancję aktywną oraz nośnik, charakterystyczny tym, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze ogólnym 1, N-tlenek tego związku, sól albo sól kompleksową z metalem, w którym to wzorze jeden z symboli Ar¹ i Ar² oznacza ewentualnie podstawiony 6-członowy pierścień heteroaromatyczny zawierający 1 lub 2 atomy azotu, drugi z symboli Ar¹ i Ar² oznacza ewentualnie podstawiony 5 lub 6-członowy pierścień heterocykliczny posiadający 1 lub 2 heteroatomy albo ewentualnie podstawioną grupę fenylową, R¹ oznacza atom wodoru albo ewentualnie podstawioną grupę alkilową, a R² oznacza grupę cyjanową, grupę -COOH albo ester lub tioester tej grupy, grupę o wzorze 2 lub o wzorze 3, w których R³ i R⁴ niezależnie oznaczają atom wodo-

2

ru lub ewentualnie podstawioną grupę alkilową lub fenylową, albo R³ i R⁴ razem z atomem azotu, z którym są połączone, tworzą pierścień heterocykliczny, a Y oznacza atom chlorowca.

W niniejszym opisie, jeśli nie zaznaczono inaczej, grupa alkilowa korzystnie zawiera do 6 atomów węgla, w szczególności do 4 atomów węgla.

Odpowiednimi podstawnikami, które mogą ewentualnie występować w grupie alkilowej, są atomy chlorowca, grupy alkoksy, alkiotio, cyjanowa, karboksylowa, alkoksykarbonylowa, hydroksy, aminowa i cykloalkilowa, a także ewentualnie podstawione grupy fenylowa i fenoksy. Odpowiednimi podstawnikami, które mogą występować w grupie fenylovej lub fenoksy, są atomy chlorowca, grupy hydroksy, metylenodioksy, aminowa, cyjanowa, alkilosulfonylowa i nitro, a także ewentualnie podstawiona grupa alkilowa, alkenylova, alkinylowa, alkoksy, alkiotio, alkoksykarbonylowa, fenylova i fenoksy.

Grupa fenylova Ar¹ lub Ar² korzystnie jest niepodstawiona lub podstawiona jednym podstawnikiem lub więcej podstawnikami, które mogą być takie same lub różne, wymienione wyżej.

Jak wspomniano, jeden lub obydwa symbole Ar¹ i Ar² mogą oznaczać ewentualnie podstawiony 6-członowy pierścień heteroaromatyczny posiadający 1 lub 2 atomy azotu. Są to ewentualnie pod-

stawione grupy pirydylowe, pirazynylowe, pirydazyńlowe i pirymidynylowe.

Drugi z symboli Ar^1 i Ar^2 może oznaczać ewentualnie podstawiony 5- lub 6-członowy pierścień heterocykliczny z jednym lub dwoma heteroatomami. Odpowiednimi heteroatomami są azot, tlen i siarka. Odpowiednimi grupami heterocyklicznymi są wyżej wymienione a także tiofen, furan, pirol, pirazol, pirolidyna, imidazol i odpowiadające im analogi częściowo lub w pełni nasycone. Szczególnie korzystnymi grupami są tiofen i furan.

Heterocykliczna grupa Ar^1 lub Ar^2 może posiadać jeden lub więcej podstawników wymienionych wyżej dla grupy fenyłowej. Korzystnie jednak grupa heterocykliczna jest niepodstawiona lub posiada jedną lub więcej grup alkilowych lub atomów chlorowca. Najkorzystniejsza jest grupa niepodstawiona.

Jak wspomniano, związek aktywny w środku grzybobójczym według wynalazku może występować w postaci soli kompleksowej z metalem. Do odpowiednich soli należą sole związku o wzorze 1 z kwasami sulfonowymi, np. z kwasem benzeno- lub tolueno-sulfonowym, z kwasami karboksylowymi, np. z kwasem winowym lub octowym, albo z kwasami nieorganicznymi, np. z kwasem chlorowcowym lub siarkowym. Jeśli R^2 we wzorze 1 oznacza grupę $-COOH$, związek aktywny może występować w postaci soli z metalem, np. w postaci soli z metalem alkalicznym lub z metalem ziem alkalicznych albo w postaci podstawionej soli amoniowej np. alkilopodstawionej soli amoniowej. Odpowiednimi metalami tworzącymi kompleksy ze związkami o wzorze 1 są metale ciężkie, np. żelazo, miedź, cynk i mangan, w których anionami mogą być np. aniony pochodzące od wyżej wymienionych kwasów.

Związki o wzorze 1 występują w postaci izomerów geometrycznych. Mogą być obecne izomery optyczne, przy czym możliwa ich liczba zależy od konkretnych grup występujących w związku o wzorze 1. Zatem wzór ogólny 1 obejmuje także wszystkie możliwe izomery i ich mieszaniny.

Korzystne są te związki o wzorze ogólnym 1, a także ich N-tlenki, sole i kompleksy, w którym jeden z symboli Ar^1 i Ar^2 oznacza niepodstawioną grupę pirazynową a jeszcze lepiej niepodstawioną grupę pirydylową, a drugi z tych symboli oznacza niepodstawioną grupę pirydylową lub ewentualnie podstawioną grupę fenyłową, w szczególności jeden z Ar^1 i Ar^2 może oznaczać niepodstawioną grupę 3-pirydylową, a drugi oznacza niepodstawioną grupę 3-pirydylową lub chlorowco-podstawioną grupę fenyłową, np. mono- lub di-chloro lub fluorofenyłową, zwłaszcza dichlorofenyłową. R^1 korzystnie oznacza grupę metylową lub korzystnie atom chlorowca.

Jeśli R^2 oznacza grupę $-COOH$ w postaci estru lub tioestru, grupy te mogą np. pochodzić od ewentualnie podstawionego alkilu lub fenylen alkoholu lub tiolu. Korzystnymi podstawnikami są np. podane wyżej dla grupy alkilowej i fenyłowej. Szczególnie korzystne są niepodstawione al-

kanole i alkanotiole posiadające do 8, a zwłaszcza do 6, atomów węgla.

Gdy R^3 i/lub R^4 oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilową lub fenyłową, korzystnymi podstawnikami są np. podane wyżej. Na przykład grupa fenyłowa R^3 i/lub R^4 może być podstawiona jak wyżej podano dla Ar^1 lub Ar^2 .

Gdy R^3 i R^4 razem z sąsiadującym z nimi atomem azotu tworzą heterocykl, może on być nasycony lub nienasycony i korzystnie zawiera 5 lub 6 atomów, wśród których mogą znajdować się heteroatomy takie jak tlen lub azot, niezależnie od wspomnianego sąsiadującego atomu azotu.

R^1 korzystnie oznacza grupę cyjanową, grupę $-COOH$ albo ester lub tioester tej grupy karboksylowej, albo grupę o wzorach 2 lub 4, w których R^3 i R^4 niezależnie oznaczają atom wodoru, niepodstawioną grupę alkilową do 6 atomów węgla albo ewentualnie podstawioną grupę fenyłową, albo R^3 i R^4 razem z sąsiadującym z nimi atomem azotu tworzy pierścień pirolidynowy lub piperidynowy.

Przypuszcza się, że większość związków o wzorze 1 to związki nowe. Wynalazek obejmuje zatem także sposób wytwarzania tych związków o wzorze 1, które są nowe.

Według wynalazku sposób wytwarzania związków o wzorze ogólnym 1 ewentualnie w postaci N-tlenków, soli lub soli kompleksowych z metalami, w którym Ar^1 , Ar^2 , R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenia, lecz z tym ograniczeniem, że gdy Ar^1 oznacza niepodstawioną grupę pirydylową i R^1 oznacza atom wodoru, R^2 nie oznacza grupy cyjanowej gdy Ar^2 oznacza niepodstawioną grupę fenyłową albo 2-chloro-, 4-chloro-, 4-amino-, 4-dimetyloamino-, 4-acetamido-, 4-nitro-, 4-metoksylub 3,4-dimetoksyfenylową, R^2 nie oznacza grupy $-CONH_2$ gdy Ar^2 oznacza niepodstawioną grupę fenyłową albo 4-chloro- lub 4-dimetyloaminofenyłową, R^2 nie oznacza grupy $-COOH$ gdy Ar^2 jest niepodstawioną grupą fenyłową albo 4-nitrofenylową oraz R^2 nie oznacza grupy $-COCl$, gdy Ar^2 jest niepodstawioną grupą fenyłową, a poza tym gdy Ar^2 oznacza niepodstawioną grupę pirydylową i R^1 oznacza atom wodoru, R^2 nie oznacza grupy cyjanowej gdy Ar^1 jest niepodstawioną grupą fenyłową lub 4-dimetyloaminofenyłową i R^2 nie oznacza grupy $-COOH$, $-COCl$ lub $-CONH_2$ gdy Ar^1 jest niepodstawioną grupą fenyłową, znanym tym, że poddaje się reakcji związek o wzorze 5 ze związkiem o wzorze 6, przy czym we wzorach tych Ar^1 , Ar^2 , R^1 i R^2 mają znaczenia jak we wzorze 1 określonym wyżej dla związków nowych, po czym w razie potrzeby wytworzony związek przeprowadza się w inny związek objęty wzorem 1 dla związków nowych.

Na ogół sposobem według wynalazku można otrzymywać mieszaninę izomerów geometrycznych związków o wzorze 1. Gdy we wzorze tym R^2 oznacza grupę cyjanową, przeważającym izomerem jest zwykle związek o wzorze 1, w którym Ar^1 i Ar^2 są izomerami trans, natomiast gdy R^2 ma inne znaczenie niż cyjano, wówczas przeważają izomery cis. Dokładny stosunek wytworzonych pro-

duktów zależy oczywiście od warunków procesu. Stosunek molowy reagentów w sposobie według wynalazku nie musi być ściśle określony i może na przykład być w zakresie od 5:1 do 1:5, zwłaszcza w zakresie 2:1 do 1:2. Często dogodnie jest użyć reagenty w stosunku mniej więcej stechiometrycznym.

Reakcję dogodnie prowadzi się w obecności rozpuszczalnika, którym może być np. alkohol, jak metanol lub etanol, eter, jak dimetoksyetan lub tetrahydrofuran, alkohol chlorowany jak chlorek metylenu, bezwodnik jak np. bezwodnik octowy, ester jak octan etylu, amid, np. dimetyloformamid lub dimetyloacetamid, keton, np. aceton, dimetyloketon i metyloeteroketon, a także nitroalkan, np. nitrometan.

Reakcję korzystnie prowadzi się w obecności zasady. Do odpowiednich zasad do tego celu należą aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe, np. tryetyloamina lub piperydyna, wodoroki metali alkalicznych, amidy i alkoholany, np. etanolan sodu, albo wodorotlenki metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, np. wodorotlenek potasu. Korzystnie temperatura reakcji jest w zakresie 0°C do 180°C. W pewnych przypadkach może się okazać korzystne prowadzenie reakcji pod chłodnicą zwrótną w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

Związki o wzorach 5 i 6 można otrzymać znanymi metodami.

Jak stwierdzono wyżej, wytworzony związek o wzorze 1 można w razie potrzeby przeprowadzić w znany sposób w inny związek objęty tym wzorem. Tak, na przykład, związek o wzorze 1, w którym R^2 oznacza grupę cyjanową, można poddać hydrolizie lub alkoholizacji otrzymując odpowiedni kwas, ester lub amid. Związek o wzorze 1, w którym R^2 oznacza grupę $-COOH$, można przeprowadzać w ester lub tioester w reakcji z odpowiednim alkoholem lub tiolem, lub w halogenek kwasowy w reakcji ze środkiem chlorowującym. Halogenek kwasowy można również przeprowadzić w ester lub tioester poddając go reakcji z odpowiednim alkoholem lub tiolem, lub w amid w reakcji z odpowiednią aminą.

Ze względów praktycznych, np. dostępności surowców wyjściowych, często może się okazać dogodne stosowanie wyjściowego związku o wzorze 6, w którym R^2 oznacza grupę $-CN$ lub $-COOH$ i wytworzony związek przekształcić w żądany produkt końcowy. Sposób ten można również stosować w celu otrzymania innego izomeru, gdy podczas wyjściowej reakcji związku o wzorze 5 ze związkiem o wzorze 6 otrzymuje się w przeważającej ilości jeden izomer. Na przykład, jeśli, jak wyjaśniono wyżej, reakcja związku o wzorze 6, w którym R^2 oznacza grupę $-COOH$, prowadzi do otrzymania głównie produktu o wzorze 1, w którym Ar^1 i Ar^2 są względem siebie w pozycji cis, podczas gdy z odpowiedniego związku z grupą $-CN$ ($R^2 = CN$) otrzymuje się głównie izomer trans, produkt w postaci izomeru trans związku o wzorze 1, w którym R^2 oznacza grupę $-COOH$ otrzymuje się dogodnie przez hydrolizę odpowiedniego izomeru trans CN -związku.

Związek o wzorze 1 można przeprowadzić w N-tlenek, sól lub sól kompleksową z metalem znanymi metodami, np. przez reakcję ze środkiem utleniającym, z odpowiednim kwasem, zasadą lub solą. Otrzymaną sól można przeprowadzić w wolny związek poddając ją reakcji odpowiednio ze środkiem wiążącym kwas lub z kwasem.

Zwalczanie grzybów polega na stosowaniu środka według wynalazku na miejsca zagrzybione. Odpowiednia dawka środka wynosi np. od 0,05 kg do 4 kg, w przeliczeniu na składnik aktywny, na hektar. Środek według wynalazku nadaje się zwłaszcza do zwalczania lub przeciwdziałania rozwijania się grzybów w ziarnie, glebie lub roślinach. Na przykład, można nim traktować uprawy podatne na mączniaki, takie jak zboża lub jabłka.

Nośnikiem w środku według wynalazku może być dowolny materiał, z którym można składnik aktywny zestawiać, tak aby ułatwić jego stosowanie na dane miejsca, którymi mogą być np. rośliny, nasiona lub gleba, a także magazynowanie i transport. Nośnik może być stały lub ciekły, w tym substancje, które w normalnych warunkach są w postaci gazowej lecz dają się łatwo sprężyć w ciecz. Dowolny nośnik zwykle stosowany w produkcji środków grzybobójczych nadaje się do środka według wynalazku. Środek według wynalazku zwykle zawiera od 0,5 do 95% wagowych składnika aktywnego.

Do odpowiednich nośników stałych należą naturalne i syntetyczne gliny i krzemiany, jak naturalna krzemionka, np. ziemia okrzemkowa, krzemiany magnezowe, np. talk, krzemiany magnezowo-glinowe, np. attapulgit i wermikulit, krzemiany glinowe np. kaolinit, montmorylonit i milka, węglan wapnia, siarczan wapnia, siarczan amonu, syntetyczne uwodnione tlenki krzemu i syntetyczne krzemiany wapnia lub glinu, pierwiastki, np. węgiel lub siarka, żywice naturalne i syntetyczne, np. żywice kumaronowe, polichlorek winylu, polimery i kopolimery styrenu, stałe polichlorofenole, bitum, woski, np. wosk pszczoły, wosk parafinowy, chlorowane woski mineralne, a także stałe nawozy sztuczne, np. superfosfat.

Odpowiednimi nośnikami ciekłymi są woda, alkohole, np. izopropanol i glikole, ketony, np. aceton, keton metylowo-etylowy, keton metylowo-izobutyłowy i cykloheksanon, etery, węglowodory aromatyczne lub alifatyczne, np. benzen, toluen i ksylen, frakcje ropy naftowej, np. nafta i lekkie oleje mineralne, chlorowane węglowodory, np. czterochlorek węgla, czterochloroetylen i trójchloroetan. Często korzystne jest stosowanie mieszanin różnych cieczy.

Środki przeznaczone dla rolnictwa często wytwarza się i sprzedaje w postaci koncentratów, które użytkownik przed aplikowaniem odpowiednio rozcieńcza. Obecność w nich niewielkich ilości nośnika typu powierzchniowo czynnego rozcieńczanie to znacznie ułatwia. Zatem środek grzybobójczy według wynalazku korzystnie zawiera co najmniej jeden nośnik, który jest środkiem powierzchniowo czynnym. Tak np. środek według wynalazku może zawierać co najmniej dwa nośni-

ki, z których co najmniej jeden jest środkiem powierzchniowo czynnym.

Jako środek powierzchniowo czynny może występować środek emulgujący, środek dyspergujący czy środek zwilżający, przy czym może on mieć charakter niejonowy lub jonowy. Do odpowiednich środków powierzchniowo czynnych należą, na przykład, sole sodowe lub wapniowe polikwasów akrylowych i kwasów lignosulfonowych, produkty kondensacji kwasów tłuszczowych, amin lub amidów alifatycznych, zawierających w cząsteczce co najmniej 12 atomów węgla, z tlenkiem etylenu i/lub tlenkiem propylenu, estry kwasów tłuszczowych z gliceryną, sorbitem, sacharozą lub pentaerytrytem, produkty kondensacji tych związków z tlenkiem etylenu i/lub tlenkiem propylenu, produkty kondensacji alkoholi tłuszczowych lub alkilofenoli, np. p-oktylofenolu lub p-oktylokrezolu, z tlenkiem etylenu i/lub tlenkiem propylenu, siarczany lub sulfoniany tych produktów kondensacji, sole metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, korzystnie sole sodowe, estrów siarczanowych lub sulfonowych zawierających co najmniej 10 atomów węgla w cząsteczce, np. laurylosiarczan sodowy, sec-alkilosiarczan sodowy, sole sodowe sulfonowanego oleju rącznikowego a także alkilooarylosulfoniany sodowe, np. dodecylobenzenosulfonian sodowy, oraz polimery tlenku etylenu i kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu.

Środek grzybobójczy według wynalazku może być np. w postaci proszku zawiesinowego, pyłu, granulatu, roztworu, roztworu do emulgowania, emulsji, koncentratu zawiesinowego i aerozolu.

Proszek zawiesinowy zwykle zawiera 25,50 lub 75% składnika aktywnego i zwykle zawiera oprócz stałego nośnika również 3–10% środka dyspergującego i w razie potrzeby 0–10% stabilizatora (ów) i/lub innych dodatków, jak środek ułatwiający przenikanie czy środek ułatwiający przylepność. Pył zwykle wytwarza się w postaci stężonej o składzie podobnym jak w przypadku proszku zawiesinowego lecz bez środka dyspergującego i rozcieńcza się go bezpośrednio przed użyciem dodatkowym stałym nośnikiem, tak aby gotowy środek grzybobójczy zawierał na ogół 0,5–10% składnika aktywnego.

Granulat zwykle posiada wielkość ziarna 10–100 BS mesh (1,676–0,152 mm) i można go wytwarzać metodą aglomeracji lub nasycania. Granulat na ogół może zawierać 0,5–75% składnika aktywnego i 0–10% dodatków takich jak stabilizatory, środki powierzchniowo czynne, modyfikatory do powolnego uwalniania składnika aktywnego i środki wiążące. Tak zwany suchy proszek przepływny („dry flowable powder”) posiada stosunkowo małe cząstki o stosunkowo dużym stężeniu składnika aktywnego. Roztwór do emulgowania zwykle oprócz rozpuszczalnika i w razie potrzeby korozjirozpuszczalnika zawiera 10–50% wag.-obj. składnika aktywnego, 2–20% wag. obj. emulgatora i 0–20% wag. obj. innych dodatków, jak stabilizatory, środki ułatwiające przenikanie i inhibitory korozji.

Koncentrat zawiesinowy zwykle wytwarza się

w postaci trwałego nie sedymentującego produktu przepływnego, który zwykle zawiera 10–75% wag. składnika aktywnego, 0,5–15% wag. środka dyspergującego, 0,1–10% wag. środka zapewniającego otrzymanie trwałej zawiesiny, takiego jak koloid ochronny czy środek tiksotropowy, 0–10% wag. innych dodatków jak środek przeciw pienieniu, inhibitor korozji, stabilizator, środek ułatwiający przenikanie, środek zwiększający przylepność do podłoża, oraz wodę lub ciecz organiczną, w których składnik aktywny jest zasadniczo nie rozpuszczalny. Mogą być również rozpuszczone pewne stałe substancje organiczne lub sole nieorganiczne, które zapobiegają sedymentacji lub zamarzaniu.

Wodne zawiesiny i emulsje, np. kompozycje używane przez rozcieńczenie proszku zawiesinowego lub koncentratu wodą, również wchodzi w zakres wynalazku. Emulsje te mogą być typu woda w oleju lub olej w wodzie i mogą być stosunkowo gęste jak majonez.

Środek grzybobójczy według wynalazku może zawierać i inne składniki, na przykład związki posiadające własności chwastobójcze, owadobójcze lub grzybobójcze.

Poniższe przykłady ilustrują wynalazek. Stosowane w nich określenia „cis” i „trans” określają zależność położenia Ar^1 i Ar^2 względem podwójnego wiązania.

Przykład I. Wytworzenie kwasu 2-/2,4-dichlorofenilo/-3-/3-pirydylo/propenowego (izomer cis)

Mieszaninę 21,4 g pirydyno-3-aldehydu, 40,1 g kwasu 2,4-dichlorofenilooctowego, 20 ml trójetyloaminy i 16 ml bezwodnika octowego mieszało i ogrzewano przez 5 godzin pod chłodnicą zwrotną utrzymując temperaturę 150°C. Po ochłodzeniu mieszaninę rozcieńczono 150 ml wody i odstawiono na noc. Kryształy, które w tym czasie się wytrąciły, odsączono, przemyto dokładnie wodą i wysuszono. Po przekrystalizowaniu w 600 ml etanolu otrzymano kwas cis-2-/2,4-dichloro-fenilo/-3-/3-pirydylo/propenowy w postaci jasnożółtych kryształów. Temperatura topnienia 208–211°C, wydajność 71%.

Analiza elementarna dała następujące wyniki:
wyliczone C 57,14 H 3,06 N 4,76
znalezione C 57,1 H 3,2 N 4,7

Przykład II. Wytworzenie chlorku 2-/2,4-dichlorofenilo/-3-/3-pirydylo/fenylu w postaci chlorowodoru (izomer cis)

Mieszaninę 32,1 g kwasu cis-2-/2,4-dichlorofenilo/-3-/3-pirydylo/propenowego i 150 ml chlorku tionylu mieszało i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny. Nadmiar chlorku tionylu usunięto pod próżnią a pozostałość roztało z suchym eterem etylowym. Stały chlorowodorek chlorku kwasowego odsączono, przemyto eterem etylowym i wysuszono w suszarce próżniowej. Wydajność produktu wynosiła 82%.

Wyniki analizy elementarnej:
wyliczone C 48,14 H 2,58 N 4,01
znalezione C 47,8 H 2,6 N 4,0

Przykład III. Wytworzenie estru n-butylo-

wego kwasu 2-/2,4-dichlorofenylo/-3-/3-pirydylo/-propenowego (izomer cis)

W 70 ml suchego n-butanolu, w atmosferze azotu, rozpuszczono 0,9 g sodu i otrzymany roztwór dodano podczas mieszania do zawiesiny 6,8 g chlorowodoru chlorku kwasu 2-/2,4-dichlorofenylo/-3-/3-pirydylo/-propenowego w suchym dimetoksyetanu. Całość mieszano i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 16 godzin, następnie schłodzono, przesączono i odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałość przeniesiono do chlorku metylenu, przemyto trzykrotnie wodą i wysuszono siarczanem magnezu.

Po przesączeniu i usunięciu rozpuszczalnika pod obniżonym ciśnieniem pozostałość w postaci oleju poddano chromatografii, przepuszczając przez kolumnę z krzemionką i stosując jako eluent eter etylowy/heksan w stosunku 2:1. Otrzymano ester n-butyloвого kwasu 2-/2,4-dichlorofenylo/-3-/3-pirydylo/-propenowego w postaci jasnożółtego oleju, wydajność 75%.

Wyniki analizy elementarnej:

wyliczone: C 61,71 H 4,86 N 4,00

znalezione: C 62,2 H 5,1 N 3,9

Przykład IV. Wytworzenie estru 1-metylopropylowego kwasu 2-/2,4-dichlorofenylo/-3-/3-pirydylo/-tiolopropenowego (izomer cis)

Mieszaną zawiesinę 6,35 g chlorowodoru chlorku 2-/2,4-dichlorofenylo/-3-/3-pirydylo/-propenolu w 50 ml suchego dimetoksyetanu, w atmosferze azotu, zadano 1,85 g suchej trietyloaminy. Następnie dodano zawiesinę 0,0182 mola soli sodowej 1-metylopropano-1-tiolu w 25 ml suchego dimetoksyetanu i całość przez 16 godzin mieszano i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaninę przesączono i z przesącza odzyskano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałość w postaci oleju zadano eterem etylowym, przemyto trzykrotnie wodą i wysuszono siarczanem magnezu. Po przesączeniu i usunięciu rozpuszczalnika pozostałość w postaci oleju poddano chromatografii w kolumnie z krzemionką, stosując do wymywania eter etylowy/heksan (2:1). Otrzymano z wydajnością 52% ester 1-metylopropyloвого kwasu 2-/2,4-dichlorofenylo/-3-/3-pirydylo/-tiolopropenowego w postaci jasnożółtego oleju.

Wyniki analizy elementarnej:

wyliczone C 59,02 H 4,64 N 3,83

znalezione C 58,5 H 4,7 N 3,8

Przykład V. Wytworzenie 1-/N-piperidylo/-karbonylo/-1,2,4-dichlorofenylo/-2-/3-pirydylo/-etenu

Do mieszaney zawiesiny 6,23 g chlorowodoru chlorku 3-/3-pirydylo/-2-/2,4-dichlorofenylo/-propenolu w 50 ml suchego dimetoksyetanu, ziebionej w kąpieli z lodem do 5°C, wkroplono roztwór 4,55 g piperidydy w 25 suchego dimetoksyetanu. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 20 godzin, a następnie przesączono, odzyskano rozpuszczalnik pod próżnią, a pozostałość zadano chlorkiem metylenu, przemyto trzykrotnie wodą i wysuszono siarczanem magnezu. Po przesączeniu i usunięciu rozpuszczalnika w próżni pozostałość wprowadzono na kolumnę chromatograficzną

z żelem krzemionkowym i eluowano eterem etylowym. Otrzymano z wydajnością 47% pożądany związek w postaci jasnożółtych kryształów o temperaturze topnienia 102–104°C.

Wyniki analizy elementarnej:

wyliczone C 63,16 H 4,90 N 7,76

znalezione C 62,9 H 5,1 N 7,7

Przykład VI. Wytworzenie 1-cyano-1-/4-chlorofenylo/-2-/3-pirydylo/-etenu (izomer trans)

Roztwór 7,58 g cyanku 4-chlorobenzylu i 5,33 g pirydyno-3-aldehydu w 50 ml etanolu absolutnego ogrzewano do 50°C, dodano 3,5 ml roztworu 2,74 g sodu w 32 ml etanolu absolutnego i całość pozostawiono bez dalszego ogrzewania. Po godzinie osad odsączono, przemyto etanolem, a następnie eterem etylowym i wysuszono. Po przekrystalizowaniu tego produktu ze 150 ml etanolu, z dodatkiem węgla drzewnego, otrzymano 1-cyano-1-/4-chlorofenylo/-2-/3-pirydylo/-eten w postaci jasnożółtych igieł o temperaturze topnienia 141–143°C. Wydajność 49%.

Wyniki analizy elementarnej:

wyliczone C 60,85 H 3,74 N 11,67

znalezione C 60,9 H 3,7 N 11,6

Przykład VII. Wytworzenie kompleksu z chlorkiem miedzi (II) związku opisanego w przykładzie VI

Do mieszanego roztworu 2,4 g 1-cyano-1-/4-chlorofenylo/-2-/3-pirydylo/-etenu w 50 ml ciepłego etanolu dodano roztwór 0,6725 g chlorku miedzi (II) w 15 ml etanolu. Po pół godzinie odsączono niebiesko-zielony kompleks chlorku miedzi (II) (2 mole pochodnej etenu na 1 mol CuCl_2), przemyto etanolem, a następnie eterem i wysuszono. Wydajność wynosiła 89%, temperatura topnienia 290–292°C (roztwór).

Wyniki analizy elementarnej:

wyliczone C 54,59 H 2,92 N 9,1

znalezione C 53,8 H 2,7 N 9,0

Przykłady VIII–LX. Postępując podobnie jak opisano w przykładach I–VII otrzymano dalsze związki podane w tablicy 11. Tablica zawiera dane z analizy elementarnej i tam gdzie było możliwe dane fizyczne.

Przykład LXI. a) Aktywność przeciwko mączniakowi rzekomemu winorośli (*Plasmopara viticola*, Pva)

Jest to bezpośredni test przeciw zarodnikowaniu, z opryskiem liści. Na dwa dni przed opryskiem liści badanych związkiem, dolne powierzchnie liści całych winorośli zaraża się przez opryskanie zawiesiną wodną zawierającą 10^5 zoosporangii/ml. Zarażone rośliny przez 24 godziny utrzymuje się w pomieszczeniu o wysokiej wilgotności i 24 godziny w szklarni w normalnej temperaturze i wilgotności. Następnie rośliny suszy się i odrywa zarażone liście, których dolne powierzchnie opryskuje się badanym związkiem w roztworze woda/acetone 1:1, zawierającym 0,04% Tritonu X 155 (nazwa zastrzeżona). Oprysku dokonuje się przy użyciu opryskiwacza z przesuwaną taśmą (ang. moving track sprayer). Wydajność tego opryskiwacza wynosi 620 l/ha, a stężenie związku aktywnego dobiera się tak aby dawka wynosiła 1

Tablica 1

Przykład (izomer cis/trans)	Ar ¹	Ar ²	R ¹	R ²	Analiza elementarna			Dane fizyczne
					C	H	N	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
VIII /cis/	2,4-dichloro- rofenyl	3-pirydył	H	COOH	obl. 57,40 znal. 56,6	3,06 3,1	4,76 4,5	t.t.: 262—264°C
IX /cis/	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	wzór 13	obl. 65,19 znal. 65,2	6,42 6,9	6,91 6,8	olej
X /trans/	4-F-fenyl	3-pirydył	H	CN	obl. 75,00 znal. 75,6	4,00 4,1	12,50 12,5	t.t.: 145—147°C
XI /trans/	4-Cl-fenyl	3-pirydył	H	CN	obl. 69,85 znal. 70,3	3,74 3,7	11,64 11,6	t.t.: 112—114°C
XII /trans/	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	CN	obl. 61,1 znal. 60,9	2,91 2,8	10,18 9,9	t.t.: 114—116°C
XIII /cis/	3-pirydył	4-Cl-fenyl	H	COOH	obl. 64,74 znal. 64,7	3,85 3,9	5,39 5,4	t.t.: 221—224°C
XIV /cis/ sól HCl	2,4-dichloro- rofenyl	3-pirydył	H	COCl	obl. 48,14 znal. 46,4	2,59 2,9	4,01 4,0	
XV /cis/	2,4-dichloro- rofenyl	3-pirydył	H	wzór 7	obl. 61,71 znal. 61,5	4,00 4,8	4,00 3,9	olej
XVI /cis/	2,4-dichloro- rofenyl	3-pirydył	H	wzór 8	obl. 63,16 znal. 63,4	4,99 5,2	4,76 7,7	t.t.: 157—158°C
XVII /cis/	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	CONHCH ₃ /3	obl. 61,89 znal. 61,9	5,16 5,3	8,02 8,1	t.t.: 116—118°C
XVIII /cis/	2,4-dichloro- rofenyl	3-pirydył	H	COSeCH ₃ /3	obl. 59,02 znal. 59,2	4,64 4,8	3,83 3,8	t.t.: 87—89°C
XIX /cis/	2,4-dichloro- rofenyl	3-pirydył	H	COOCH ₃	obl. 58,44 znal. 58,3	3,57 3,7	4,55 4,5	olej
XX /cis/	2,4-dichloro- rofenyl	3-pirydył	H	COO/CH ₂ /3CH ₃	obl. 61,71 znal. 61,9	4,86 5,3	4,00 4,0	olej
XXI /trans/	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	COOCH ₃	obl. 58,44	3,57	4,55	olej
XXII /cis/	2,4-dichloro- rofenyl	3-pirydył	H	COOCH ₂ CH ₃	obl. 59,63 znal. 59,6	4,04 4,2	4,35 4,5	t.t.: 64—68°C
XXIII /trans/ sól kwasu winowego /2 mole kw. winowego na mol zw. pirydyno- wego/	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	wzór 8	obl. 49,02 znal. 49,2	4,54 4,8	4,24 4,3	t.t.: 124—125°C
XXIV /cis/	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	COOCH ₃	obl. 58,44 znal.	3,57	4,55	t.t.: 41—47°C
XXV /cis/	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	wzór 9	obl. 54,67 znal. 54,7	2,51 2,5	3,19 3,1	szkło
XXVI /cis/	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	wzór 7	obl. 61,71 znal. 61,7	4,86 4,9	4,00 4,0	olej
XXVII /cis/	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	wzór 10	obl. 59,02 znal. 59,0	4,64 5,1	3,83 3,8	olej
XXVIII /cis/	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	wzór 11	obl. 66,33 znal. 66,3	4,27 4,1	3,32 3,2	olej
XXIX /cis/	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	wzór 12	obl. 61,04 znal. 61,3	3,70 3,9	3,24 3,2	olej

1	2	3	4	5	6	7	8	9
XXX /cis/	3-pirydył	fenyl	H	COOCH ₂ CH ₃	obl. 75,89 znal. 75,9	5,93 6,1	6,53 6,5	t.t.: 67—68°C
XXXI /cis/ kompleks z chlorkiem miedzi /II/ /2 mole zw. pirydyno- wego na mol CuCl ₂ /	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	wzór 13	obl. 55,90 znal. 55,6	5,51 5,5	5,93 6,0	t.t.: 169—170°C /rozkład/
XXXII /cis/ kompleks z chlorkiem miedzi /II/ /2 mole zw. pirydyno- wego na mol CuCl ₂ /	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	CONHC/CH ₃ /	obl. 51,89 znal. 51,7	4,32 4,6	6,73 6,5	t.t.: 127—130°C /rozkład/
XXXIII /cis/ kompleks z chlorkiem miedzi /II/ /2 mole zw. pirydyno- wego na mol CuCl ₂ /	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	COOCH ₃	obl. 47,97 znal. 46,5	2,93 3,1	3,73 3,5	t.t.: 176—178°C /rozkład/
XXXIV /trans/	3-pirydył	2,4-dichloro- fenyl	H	wzór 13	obl. 65,19 znal. 65,4	6,42 6,7	6,91 7,0	t.t.: 61—62°C
XXXV /cis/	3-pirydył	3-pirydył	H	COOH	obl. 69,03 znal. 68,1	4,42 4,8	12,39 11,6	t.t.: 200—201°
XXXVI /cis/ Sól HCl /2 mole HCl na mol poch. ety- leny/	3-pirydył	3-pirydył	H	COCl	obl. 49,13 znal. 50,3	3,46 5,6	8,82 8,7	
XXXVII /cis/	3-pirydył	3-pirydył	H	wzór 14	obl. 72,34 znal. 72,5	6,38 6,4	9,93 10,0	t.t.: 53—55°C
XXXVIII /cis/	3-pirydył	3-pirydył	H	COOCH ₃	obl. 70,0 znal. 69,8	5,0 5,0	11,67 11,6	t.t.: 100—103°C
XXXIX /trans/	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	H	CN	obl. 61,1 znal. 61,1	2,91 2,7	10,19 10,2	t.t.: 143—151°C
XL /cis/	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	CH ₃ CN		obl. 62,28 znal. 62,6	3,46 3,6	9,69 9,5	
XLI /trans/	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	CH ₃ CN		obl. 62,28 znal. 62,2	3,46 3,4	9,96 9,7	t.t.: 131—133°C
XLII /trans/	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	H	COOH	obl. 57,4 znal. 57,4	3,06 3,0	4,76 4,9	t.t.: 185—190°C
XLIII /trans/	3-pirydył	2,4-Cl ₂ -fenyl	H	CONH ₂	obl. 57,34 znal. 57,1	3,41 3,2	9,56 9,2	t.t.: 171—173°C
XLIV /trans/	2,4-Cl ₂ -fe- fenyl	3-pirydył	H	CONH ₂	obl. 57,34 znal. 57,3	3,41 3,2	9,56 9,4	t.t.: 222—223°C
XLV /cis/ kompleks CuCl ₂	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	H	COOCH ₃	obl. 47,97 znal. 47,5	2,93 2,8	3,73 3,4	t.t.: 162—164°C

Tablica 1 (cd.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
XLVI /trans/	3-pirydył	2,4-Cl ₂ -fenyl	H	H	obl. 62,4 znal. 62,0	3,6 3,5	5,6 5,5	t.t.: 86—89°C
XLVII /cis/	3-pirydył	2,4-Cl ₂ -fenyl	H	CN	obl. 61,1 znal. 61,1	2,91 2,9	10,18 9,9	t.t.: 66—67,5°C
XLVIII /cis/	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	H	CONHC/CH ₃ / ₃	obl. 61,89 znal. 61,5	5,16 5,2	8,02 7,9	t.t.: 114—116°C
XLIX /trans/ kompleks CuCl ₂	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	H	CN	obl. 49,09 znal. 48,5	2,34 2,3	8,18 8,0	t.t.: 305—307°C
L /cis/	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	H	CONHCH ₂ OH ₂ OH	obl. 56,97 znal. 56,3	4,15 4,1	8,31 7,7	t.t.: 120—124°C
LI /cis/	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	H	wzór 15	obl. 56,99 znal. 57,2	4,22 4,1	7,39 7,1	t.t.: 101—103°C
LII /trans/	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	H	CONHC/CH ₃ / ₃	obl. 61,89 znal. 60,2	5,16 5,2	8,02 7,5	t.t.: 181—186°C
LIII /cis/	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	H	wzór 16	obl. 56,99 znal. 56,8	4,22 4,4	7,39 7,4	t.t.: 105—106°C
LIV /nie określony/	3-pirydył	2,4-Cl ₂ -fenyl	OH	CN	obl. 57,73 znal. 57,8	2,75 2,7	9,62 9,8	t.t.: 189—191°C
LV /cis/	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	H	wzór 17	obl. 60,00 znal. 59,7	4,17 4,1	11,50 11,4	t.t.: 90—92°C
LVI /trans/	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	H	wzór 18	obl. 56,99 znal. 56,9	4,22 4,2	7,39 7,2	t.t.: 102—104°C
LVII /trans/	2,4-Cl ₂ - fenyl	3-pirydył	H	wzór 17	obl. 60,0 znal. 59,3	4,17 3,9	11,67 11,5	t.t.: 85—87°C
LVIII /nie określony/	2-OEt, -Cl- fenyl	3-pirydył	OH	CN	obl. 63,39 znal. 63,6	4,33 4,2	9,32 9,0	t.t.: 235°C
LIX /trans/ kompleks MnCl ₂	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	CH ₃	CN	obl. 51,14 znal. 51,2	2,84 2,7	7,96 7,8	t.t.: 242—244°C
LX /cis/ kompleks MnCl ₂	2,4-Cl ₂ -fe- nyl	3-pirydył	CH ₃	CN	obl. 51,14 znal. 51,6	2,84 2,9	7,96 7,9	t.t.: 245—248°C

kg/ha. Po wysuszeniu liści po oprysku końce ogonków zanurza się w wodzie i ponownie przenosi do wysokiej wilgotności na 96 godzin do dalszej inkubacji, po czym dokonuje się oceny. Ocena polega na porównaniu powierzchni w procentach liści objętych zarodnikowaniem z podobną powierzchnią na liściach roślin kontrolnych.

b) Aktywność przeciwko mączniakowi rzekomego winorośli (*Plasmopara viticola*, Pvt)

Jest to transaminarny test ochronny z opryskiem liści. Górne powierzchnie liści całych winorośli opryskuje się za pomocą opryskiwacza jak opisano w /a/ w ilości 1 kg badanego związku na hektar. Następnie spodnie powierzchnie tych liści, do 6 godzin po oprysku badanym związkiem, zaraża się przez opryskanie zawiesiną wodną zawierającą 10⁶ zoosporangii/ml. Tak zarażone rośliny przez 24 godziny trzyma się w pomieszczeniu o wysokiej wilgotności, 4 dni w szklarni o normalnej temperaturze i wilgotności i przenosi ponownie do wysokiej wilgotności na dalsze 24 godziny. Ocena polega na porównaniu procen-

45 towości powierzchni liści pokrytych zarodnikowaniem z odpowiednią powierzchnią liści kontrolnych.

c) Aktywność przeciwko szarej pleśni winorośli /*Botrytis cinerea*, Bc/

50 Jest to bezpośredni test niszczący, w którym stosuje się oprysk liści. Spodnie powierzchnie liści oderwanych od winorośli zaraża się przez odpiętywanie 10 dużych kropli zawiesiny wodnej zawierającej 5 × 10⁶ konidii/ml. Zarażone liście trzyma się nie przykryte przez noc i w tym czasie grzyb penetruje liść, co może być widoczne 55 w postaci martwiczych zmian w miejscu posadowienia kropli. Zarażone miejsca bezpośrednio opryskuje się badanym związkiem w dawce 1 kg/ha za pomocą opryskiwacza, jak opisano w /a/. Po wysuszeniu oprysku liście przykrywa się szkiełkami Petriego i pozostawia w tych wilgotnych 60 warunkach do rozwinięcia się choroby. Następnie porównuje się rozmiar martwiczych zmian poza obrębem kropli wraz ze stopniem zarodnikowania z podobnymi zjawiskami na liściach kontrolnych. 65

d/ Aktywność przeciwko rdzy ziemniaczanej /Phytophthora infestans, Pip/

Test ten mierzy bezpośrednią aktywność ochronną jaką daje aplikowanie związku w postaci oprysku liści. Do badania stosuje się rośliny pomidora odmiany Ailsa Craig wysokie na 1—15 cm, w pojedynczych doniczkach. Całą roślinę opryskuje się w dawce 1 kg/ha związku aktywnego przy użyciu opryskiwacza z ruchomą taśmą. Następnie, do 6 godzin po oprysku badanym związkiem, roślinę zaraża się przez opryskanie zawiesiną wodną zawierającą 5×10^5 zoosporangii/ml i przez 3 dni trzyma w wysokiej wilgotności. Oceny dokonuje się przez porównanie stopnia choroby na liściach traktowanych związkiem i na liściach rośliny kontrolnej.

e/ Aktywność przeciwko mączniakowi właściwemu jęczmienia /Erysiphe graminis, Eg/

Test mierzy bezpośrednią aktywność przeciw zarodnikowaniu związku aplikowanego na liście. Dla każdego związku przygotowuje się około 40 sadzonek jęczmienia w stadium jednego liścia, hodowanych na wyjałowionym kompoście w doniczkach plastikowych. Zarażenie roślin polega na opyleniu liści konidiami Erysiphe graminis, spp. hordei. Następnie, po 24 godzinach od zarażenia, sadzonki opryskuje się roztworem związku w mieszaninie 50% acetonu, 0,04% środka powierzchniowo czynnego i wody, przy użyciu opryskiwacza jak opisano w /a/. Dawka odpowiada 1 kg związku aktywnego na hektar. Pierwszej oceny dokonuje się po 5 dniach od oprysku, gdy dokonuje się ogólnego porównania stopnia zarodnikowania na roślinach opryskanych i na roślinach kontrolnych.

f/ Aktywność przeciwko mączniakowi jabłoni /Podosphaera leucotrica, Pl/

Jest to bezpośredni test przeciw zarodnikowaniu z opryskiem liści. Na dwa dni przed zaaplikowaniem badanego związku zaraża się górne powierzchnie liści całej sadzonki jabłoni przez opryskanie roztworem wodnym 10^5 konidii/ml. Po zarażeniu rośliny natychmiast się suszy i trzyma w szklarni w normalnej temperaturze i wilgotności. Następnie rośliny opryskuje się związkiem aktywnym stosując opryskiwacz z ruchomą taśmą w dawce 1 kg/ha, po czym, po wysuszeniu, ponownie przenosi do pomieszczenia z normalną temperaturą i wilgotnością, gdzie pozostają do 9 dni, zanim zostaną poddane ocenie. Ocena polega na porównaniu procentowości powierzchni liści pokrytych zarodnikowaniem u roślin traktowanych badanym związkiem i u roślin kontrolnych.

g/ Aktywność przeciwko skazie liści orzecha ziemnego /Cercospora arachidicola, Ca/

Jest to bezpośredni test wyniszczający, w którym stosuje się oprysk liści.

Na 4 godziny przed potraktowaniem badanym związkiem zaraża się górne powierzchnie liści orzecha ziemnego /rośliny o wysokości 12—20 cm, w pojedynczych doniczkach/ przez opryskanie zawiesiną wodną zawierającą 10^5 konidii/ml. Zarażone rośliny trzyma się w wysokiej wilgotności i pozostawia do wyschnięcia w okresie przed opry-

skaniem właściwym /badanym związkiem/, którego dawka wynosi 1 kg/ha i do tego celu stosuje się opryskiwacz z ruchomą taśmą. Następnie rośliny przenosi się do pomieszczenia o wysokiej wilgotności i temperaturze 25—28°C, gdzie pozostają do 10 dni. Ocena polega na porównaniu stopnia choroby u roślin traktowanych badanym związkiem i u roślin kontrolnych.

W powyższych testach uzyskane zwalczanie choroby zostało wyrażone w dwóch stopniach, 1 i 2, w tablicy 2 podane w nawiasach, przy czym zwalczanie zarazy powyżej 80% otrzymało stopień 2, a zwalczanie wynoszące od 50 do 80% stopień 1.

Tablica 2

Związek Zwalczanie choroby w stopniu powyżej 50% w poniższych testach z przykładu

20	I	Pvt /2/ Pl /2/
	III	Pva /1/ Eg /2/ Pl /2/
	IV	Eg /2/ Pl /2/
	V	Bc /2/ Eg /2/ Ca /2/
	VI	Pva /1/ Eg /2/ Pl /2/
25	VIII	Pip /2/ Eg /2/
	VIII	Eg /1/
	IX	Pva /1/ Pip /1/ Eg /1/ Pl /1/
	X	Pip /1/
	XI	Pvt /2/ Bc /2/ Pip /1/ Eg /1/
30	XII	Eg /2/ Pl /2/
	XIII	Eg /2/
	XV	Pvt /1/ Eg /2/
	XVI	Ca /1/
	XVII	Bc /1/ Eg /2/ Ca /2/
35	XVIII	Eg /2/ Pr /1/ Ca /1/
	XIX	Eg /2/
	XX	Pip /1/ Eg /2/
	XXI	Bc /2/ Pip /1/ Eg /2/
	XXII	Eg /2/
40	XXIII	Eg /1/
	XXIV	Pl /2/ Ca /2/
	XXV	Pva /1/ Eg /1/ Pl /2/
	XXVI	Pva /1/ Eg /2/ Pl /2/
	XXVII	Eg /2/ Pl /2/
45	XXVIII	Pl /1/
	XXIX	Pl /2/
	XXX	Pva /2/ Pl /2/
	XXXI	Pip /2/ Eg /2/
	XXXII	Pip /1/ Eg /1/ Pl /2/
50	XXXIII	Pip /1/ Eg /2/ Pl /2/
	XXXIV	Eg /2/
	XXXV	Pl /2/
	XXXIX	Pip /1/ Eg /1/ Pl /1/
	XL	Eg /2/ Pl /2/
55	XLI	Eg /2/ Pl /2/
	XLII	Pl /2/
	XLIII	Pl /1/
	XLV	Pip /1/ Eg /1/ Pl /2/
	XLVI	Eg /2/ Pl /2/
60	XLVII	Eg /2/ Pl /2/
	XLVIII	Eg /2/ Pl /1/
	XLIX	Bc /1/ Pip /1/ Eg /1/
	L	Pip /1/ Eg /2/ Pl /2/
	LI	Eg /1/
65	LII	Eg /2/ Pl /1/

Związek z przykładu	Zwalczanie choroby w stopniu powyżej 50% w poniższych testach
LIV	Eg /1/ Pl /2/
LV	Eg /1/ Pl /2/
LVI	Eg /1/ Pl /1/
LVII	Eg /1/ Pl /2/

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy zawierający substancję aktywną i co najmniej dwa nośniki, z których co najmniej jeden jest środkiem powierzchniowo czynnym, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną zawiera pochodną etenu o ogólnym wzorze 1, N-tlenek tej pochodnej, jej sól lub sól kompleksową z metalem, w którym to wzorze jeden z symboli Ar^1 i Ar^2 oznacza ewentualnie podstawiony 6-członowy pierścień heterocykliczny posiadający 1 lub 2 atomy azotu, a drugi z symboli Ar^1 i Ar^2 oznacza ewentualnie podstawiony 5- lub 6-członowy pierścień heterocykliczny posiadający 1 lub 2 heteroatomy, albo ewentualnie podstawioną grupę fenyłową, R^1 oznacza atom wodoru albo ewentualnie podstawioną grupę alkilową, a R^2 oznacza grupę cyjanową, grupę $-COOH$ albo ester lub tioester tej grupy, albo grupę o wzorze 2 lub o wzorze 3, w których R^3 i R^4 niezależnie oznaczają atom wodoru albo ewentualnie podstawioną grupę alkilową lub fenyłową, albo R^3 i R^4 razem z atomem azotu, do którego są przyłączone, tworzą pierścień heterocykliczny, a Y oznacza atom chlorowca.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym jeden z symboli Ar^1 i Ar^2 oznacza niepodstawioną grupę pirazynową lub pirydylową, a drugi z nich oznacza niepodstawioną grupę pirydylową lub ewentualnie podstawioną grupę fenyłową, a R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenia.

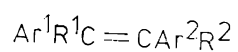
3. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym jeden z symboli Ar^1 i Ar^2 oznacza niepodstawioną grupę 3-pirydylową, a drugi z nich oznacza niepodstawioną grupę 3-pirydylową lub chlorowco-podstawioną grupę fenyłową, a R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenia.

4. Środek według zastrz. 3, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym jeden z symboli Ar^1 i Ar^2 oznacza niepodstawioną grupę 3-pirydylową a drugi z nich oznacza dichloro-

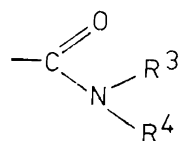
wco-podstawioną grupę fenyłową a R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenia.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R^2 oznacza grupę o wzorze 2, w którym R^3 i R^4 razem z atomem azotu, do którego są przyłączone, tworzą pierścień piperidynowy lub piperidynowy albo grupę o wzorze 4, a R^1 , Ar^1 i Ar^2 mają wyżej podane znaczenia.

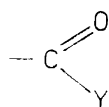
6. Sposób wytwarzania nowych pochodnych etenu o ogólnym wzorze 1, ewentualnie w postaci N-tlenków, soli lub soli kompleksowych z metalami, w którym to wzorze jeden z symboli Ar^1 i Ar^2 oznacza ewentualnie podstawiony 6-członowy pierścień heterocykliczny posiadający 1 lub 2 atomy azotu, a drugi z symboli Ar^1 i Ar^2 oznacza ewentualnie podstawiony 5- lub 6-członowy pierścień heterocykliczny posiadający 1 lub 2 heteroatomy albo ewentualnie podstawioną grupę fenyłową, R^1 oznacza atom wodoru albo ewentualnie podstawioną grupę alkilową, a R^2 oznacza grupę cyjanową, grupę $-COOH$ albo ester lub tioester tej grupy, albo grupę o wzorze 2 lub o wzorze 3, w których R^3 i R^4 niezależnie oznaczają atom wodoru albo ewentualnie podstawioną grupę alkilową lub fenyłową albo R^3 i R^4 razem z atomem azotu, do którego są przyłączone, tworzą pierścień heterocykliczny, a Y oznacza atom chlorowca, lecz z tymi ograniczeniami, że gdy Ar^1 oznacza niepodstawioną grupę pirydylową, a R^1 oznacza atom wodoru, R^2 nie oznacza grupy cyjanowej gdy Ar^2 stanowi niepodstawioną grupę fenyłową albo 2-chloro-, 4-chloro-, 4-dimetyloamino-, 4-acetamido-, 4-nitro-, 4-metoksy-, lub 3,4-dimetoksy-podstawioną grupę fenyłową, R^2 nie oznacza grupy $-CONH_2$ gdy Ar^2 stanowi niepodstawioną grupę fenyłową albo 4-chloro- lub 4-dimetyloamino-podstawioną grupę fenyłową, R^2 nie oznacza grupy $-COOH$ gdy Ar^2 stanowi niepodstawioną grupę fenyłową lub 4-nitrofenylową i R^2 nie oznacza grupy $-COCl$ gdy Ar^2 stanowi niepodstawioną grupę fenyłową, oraz z dalszym ograniczeniem, że gdy Ar^2 stanowi niepodstawioną grupę pirydylową a R^1 atom wodoru, R^2 nie oznacza grupy cyjanowej gdy Ar^1 stanowi niepodstawioną grupę fenyłową lub 4-dimetyloamino-fenyłową oraz R^2 nie oznacza grupy $-COOH$, $-COCl$ lub $-CONH_2$ gdy Ar^1 stanowi niepodstawioną grupę fenyłową, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji związek o wzorze ogólnym 5 ze związkiem o wzorze ogólnym 6, w których Ar^1 , Ar^2 , R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenia i ewentualnie wytworzony związek przeprowadza się w inny związek objęty wzorem 1.



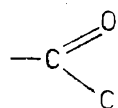
WZÓR 1



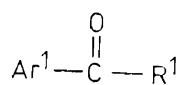
WZÓR 2



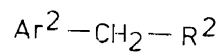
WZÓR 3



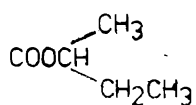
WZÓR 4



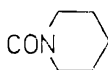
WZÓR 5



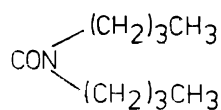
WZÓR 6



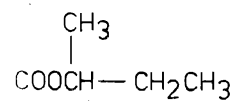
WZÓR 7



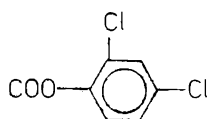
WZÓR 8



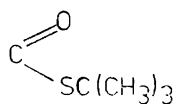
WZÓR 13



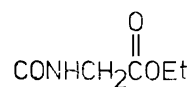
WZÓR 14



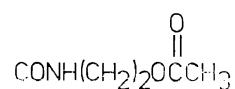
WZÓR 9



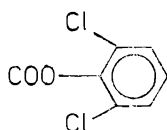
WZÓR 10



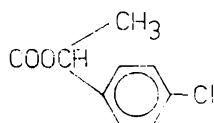
WZÓR 15



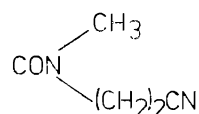
WZÓR 16



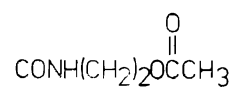
WZÓR 11



WZÓR 12



WZÓR 17



WZÓR 18