



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.³ A01N 37/18

Zgłoszono: 17.05.80 (P. 224310)

Pierwszeństwo: 19.05.79 Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.81

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1983

CZYTELNIA

Urząd Patentowy

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu tymczasowego: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen (Republika Federalna Niemiec)

Środek grzybobójczy

Przedmiotem omawianego wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający jako substancję czynną nowe 2-(N-arylo-N-acylo)-aminopropanaloacetale.

Wiadomo, że N-tróchlorometylotioctero-wodoroftalimid jest dobrym środkiem grzybobójczym do zwalczania grzybowych chorób roślin, zwłaszcza do zwalczania mączniaka rzekomego winorośli, Chemical Week 1972, czerwiec 21, strona 63. Jednakże działanie jego przeciw innym Phycomyceten, np. Phytophthora infestans na pomidorach albo ziemniakach, jest niezadawalające. Poza tym z opisu patentowego RFN nr DOS 2 405 510 wiadomo, że działanie grzybobójcze wykazują podstawione chloroacetanilidy zawierające grupę 1,3-dioksoalan-2-ylometylową.

Stwierdzono, że silne działanie grzybobójcze wykazują nowe 2-(N-arylo-N-acylo)-aminopropanaloacetale o wzorze ogólnym I, w którym X^1 , X^2 oraz X^3 niezależnie od siebie oznaczają atom tlenu albo siarki, Y oznacza atom tlenu albo siarki lub grupę NR^7 , n oznacza liczbę 0 albo 1, R^1 oznacza grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, R^2 atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, albo grupę alkoksylową o 1-4 atomach węgla, R^3 oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, R^4 i R^5 niezależnie od siebie oznaczają ewentualnie podstawione grupy alkilowe albo aryloalkilowe, albo razem jako grupa alkilenowa są częścią ewentualnie podstawionego przez grupę alkilową albo aryłową 5- albo 6-członowego pierścienia heterocyklicznego, R^6 oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilową, alkenylową, cykloalkilową, cykloalkenylową, heteroaryłową albo grupę azoliloalkilową z wyjątkiem grupy chlorometylowej i grupy acetylo-metylowej, a w przypadku, gdy $n=1$, R^6 oznacza dodatkowo do wymienionych wyżej oznaczeń ewentualnie podstawioną grupę alkinyłową, aryłową, aryloalkilową albo heteroaryloalkilową, a R^7 oznacza atom wodoru, grupę alkilową albo alkoksylową.

We wzorze ogólnym I R^1 oznacza grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, np. grupę metylową, etylową, n-propylową, izopropylową albo butylową. R^2 oznacza atom wodoru lub chlorowca, np. fluoru, chloru albo bromu, grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, np. grupę metylową, etylową, propylową albo butylową, albo grupę alkoksylową o 1-4 atomach węgla, np. grupę metoksylową, etoksylową, propoksylową albo butoksylową. R^3 oznacza atom wodoru lub chlorowca, np. fluoru, chloru lub bromu albo grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, np. grupę metylową, etylową,

n-propylową, izopropylową, n-butyłową albo tert.-butylową. R^4 i R^5 oznaczają przeważnie ewentualnie podstawione nierozgałęzione albo rozgałęzione grupy alkilowe zawierające do 4 atomów węgla, np. grupę metylową, etylową, n-propylową, izopropylową, n-butyłową albo izobutyłową, albo ewentualnie podstawione grupy aryloalkilowe, np. grupę benzylową, albo 2-feniloetylową-1. R^4 i R^5 oznaczają szczególnie także grupę alkilenową o 2 albo 3 atomach węgla, która jest ewentualnie podstawiona przez grupę aryłową, np. fenyłową, albo przez grupę alkilową zawierającą do 4 atomów węgla, np. metylową, etylową albo propylową. R^6 oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilową nierozgałęzioną o 1–20 atomach węgla, np. grupę metylową, etylową, n-butyłową, n-decylową albo n-heptadecylową, albo rozgałęzioną o 3–15 atomach węgla, np. grupę izopropylową, tert.-butylową, 2-metylobutyłową-1 albo 2-etyloheksylową-1. R^6 oznacza także prostą albo rozgałęzioną grupę alkenylową o 2–15 atomach węgla, np. grupę winylową, propen-1-ylową, 2-metylopropen-1-ylową, heksen-1-ylową albo undecen-3-ylową, albo oznacza cykliczną grupę alkilową albo alkenylową o 3–10 atomach węgla w pierścieniu, np. grupę cyklopropylową, cyklobutyłową, cykloheksylową albo cykloheksen-2-ylową, poza tym R^6 oznacza ewentualnie podstawioną grupę heteroaryłową o 5–6 atomach w pierścieniu i 1–3, zwłaszcza 1–2 heteroatomach w pierścieniu, które są jednakowe albo różne i oznaczają przeważnie atom tlenu, azotu albo siarki, jak np. w grupie furanowej, tiofenowej, izoksazolowej albo pirydynowej. Poza tym R^6 oznacza korzystnie ewentualnie podstawioną grupę azoliloalkilową o 1–2 atomach węgla w części alkilowej i grupie pirazolilowej, imidazolilowej albo triazolilowej jako grupie azolilowej. W przypadku, gdy $n=1$, R^6 oznacza dodatkowo także ewentualnie podstawioną grupę alkinyłową o 3–6 atomach węgla, np. grupę propyn-2-ylową-1 albo 1,1-dwumetylo-propyn-2-ylową-1. R^6 oznacza poza tym korzystnie ewentualnie podstawioną grupę aryłową, jak np. grupę fenyłową albo naftyłową, albo ewentualnie podstawioną grupę aryloalkilową albo heteroaryloalkilową o 1–2 atomach węgla w części alkilowej względnie o 5–6 atomach w pierścieniu heteroarylowym, z których 1–3, zwłaszcza 1 i 2, heteroatomy oznaczają atom tlenu, azotu albo siarki, jak np. w pierścieniu tiofenowym, izoksazolowym albo pirydynowym. Jako wyróżniające się podstawniki objaśnionych wyżej grup oznaczających R^6 wymienia się przykładowo takie jak atom chlorowca, szczególnie fluoru, chloru albo bromu; grupa nitrowa; prosta grupa alkilowa o 1–4 atomach węgla; rozgałęzioną albo cykliczną grupą alkilową o 3–6 atomach węgla; grupa alkoksylowa, alkoksyaloksylowa albo alkilotio o 1–8 atomach węgla, np. grupa metoksylowa, etoksylowa albo izopropoksylowa albo grupa metylootio, etylootio albo n-butylootio; grupa chlorowcoalkilowa, chlorowcoalkoksylowa, chlorowcoalkilotio albo chlorowcoalkilosulfenyłowa zawierające do 4 atomów węgla i do 9 atomów chlorowca, szczególnie fluoru albo chloru, np. grupa trójklorometylowa, trójfluorometylowa albo czterofluoroetoksylowa; grupa formylowa, cyjanowa albo tiocyjanato; grupa alkoksykarbonyłowa, alkoksylsulfonyłowa, alkilokarbonyłowa, alkilokarbamyłowa, aminowa, acyloaminowa albo grupa alkiloaminosulfonyłowa zawierające 2–10 atomów węgla, np. grupa metoksykarbonyłowa, acetyłowa, propionyłowa, N,N-dwu-metylokarbamyłowa albo grupa butyryloaminowa; grupa alkiloaminowa, dwualkiloaminowa albo azolilowa, np. grupa metyloaminowa, dwuetyloaminowa, pirazolilowa, imidazolilowa albo triazolilowa; ewentualnie podstawiona grupa fenyłowa albo fenylokarbonyłowa o 6–11 atomach węgla; ewentualnie szczególnie w pozycji 4 podstawiona grupa aryloksylowa albo aryloalkoksylowa, np. grupa 4-chlorofenoksylowa albo 2,4-dwuchlorofenoksylowa; ewentualnie podstawiona grupa arylootio, arylosulfinyłowa albo arylosulfonyłowa. R^7 oznacza atom wodoru albo grupę alkilową lub alkoksylową o 1–4 atomach węgla.

Nowe 2-(N-arylo-N-acylo)-aminopropanaloacetale posiadają w 2 atomie węgla propanalu centrum asymetrii i zależnie od rodzaju R^6 dalsze centra asymetrii. Zwykłymi metodami można otrzymać optycznie czyste enancjomery względnie diastereoizomery. Omawiany wynalazek dotyczy także tych związków. Jako środki grzybobójcze można stosować zarówno czyste enancjomery względnie jednolite diastereoizomery, jak też mieszaniny otrzymywane zwykle z syntezy.

Potrzebne do wytwarzania nowych związków aniliny o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X^2 oraz X^3 mają wyżej podane znaczenia, są po części znane. M. Chastrette opisał w Ann. Chim. (Paris) 7 643–668 (1962) syntezę 2-(N-2'-metylofenylo)-aminopropanalodwuetyloacetatu (tamże, strona 654, Tablica II, 4. wiersz) przez reakcję 2-bromopropanalodwuetyloacetatu z 2-metyloaniliną (tamże strona 656, 657; wydajność 24% (albo przez reakcję jodku metlomagnezowego z N-fenyliminoglioksylodwuetyloacetalem) (tamże, strona 658; wydajność 72%).

Poza tym część anilin o wzorze ogólnym 2 stosowanych jako substancje wyjściowe jest przedmiotem opisu patentowego RFN nr DOS 2 802 211. Opisana jest tam anilina o cyklicznej strukturze acetalowej, a mianowicie acetal glikolu etylenowego i 2-(N-metylo-6-etylofenylo)—aminopropanalu. Stwierdzono, że aniliny o wzorze ogólnym 3, w którym R^1 , R^2 , R^3 , X^2 oraz X^3 mają wyżej podane znaczenia, a R^9 i R^{10} niezależnie od siebie oznaczają ewentualnie podstawione grupy alkilowe albo aryloalkilowe; korzystnie otrzymuje się w ten sposób, że metylogliksoacetal o wzorze ogólnym 4 poddaje się reakcji z aniliną o wzorze ogólnym 5 i otrzymaną jako produkt reakcji zasadę Schiff'a poddaje się wodorowaniu, np. kompleksowymi wodorkami albo na drodze katalitycznej.

We wzorze ogólnym 3 R^9 i R^{10} oznaczają przeważnie ewentualnie podstawione nierozgałęzione grupy alkilowe zawierające do 4 atomów węgla, np. grupę metylową, etylową n-propylową, izopropylową, n-butyłową albo izobutyłową, albo ewentualnie podstawione grupy aryloalkilowe, np. grupę benzylową albo 2-fenylotetylową-1.

W sposobie wytwarzania według wynalazku unika się powstawania nieorganicznych soli, które powstają w dużych ilościach jako produkty uboczne w znanej reakcji chlorowcopropanaloacetalu z anilinami przez reakcję wydzielanego chlorowco-wodoru z nieorganicznymi zasadami pomocniczymi. Poza tym proces nowym sposobem prowadzi się prościej, gdyż można zrezygnować z absolutnie suchych warunków reakcji, jakie są wymagane przez znaną reakcję Grignard'a. Z tego względu sposób według wynalazku jest korzystniejszy dla otoczenia i prostszy niż znane sposoby.

Dalszą korzyścią nowego sposobu jest to, że przedstawionym niżej sposobem pracy wytwarza się aniliny o wzorze 3 w skali większej od laboratoryjnej.

1. Wytwarzanie zasady Schiff'a o wzorze ogólnym 6 przez ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną z usuwaniem wody z obiegu i następne wodorowanie.

Pierwszy etap reakcji, a mianowicie wytwarzanie zasady Schiff'a przeprowadza się przykładowo tak, że 1 mol aniliny o wzorze ogólnym 5 poddaje się reakcji w rozpuszczalniku ewentualnie z dodatkiem katalizatora z 0,9–1,5 mola metylogliksoabacetalu o wzorze ogólnym 4 i reakcję prowadzi się w temperaturze 40–200°C, zwłaszcza 50–120°C, pod ciśnieniem normalnym albo zwiększonym, w sposób ciągły albo periodyczny. Korzystnie stosuje się obojętne w warunkach reakcji rozpuszczalniki, np. takie jak aromatyczne węglowodory, np. benzen, toluen, etylobenzen, o-, m- i p-ksylen, izopropylbenzen, metylonaftalen; alifatyczne albo cykloalifatyczne węglowodory, np. heptan, pinan, nonan, frakcje benzyny o temperaturze wrzenia 70–190°C, cykloheksan, metylocykloheksan, dekalina, heksan, ligroina, 2,2,4-trójmetylopentan, 2,2,3-trójmetylopentan, 2,3,3-trójmetylopentan, oktan; oraz odpowiednie mieszaniny. Rozpuszczalniki stosuje się korzystnie w ilości 150–10 000% wagowych, zwłaszcza 300–600% wagowych, w odniesieniu do substancji wyjściowej o wzorze 5.

Reakcję prowadzi się w następujący sposób: mieszaninę substancji wyjściowych o wzorach 4 i 5 oraz rozpuszczalnik utrzymuje się w ciągu 2–15 godzin w temperaturze reakcji. Powstającą wodę korzystnie jeszcze podczas reakcji usuwa się w sposób ciągły, np. drogą destylacji azeotropowej odpowiednim rozpuszczalnikiem, jak cykloheksanem. Następnie zasadę Schiff'a wydziela się z mieszaniny w zwykły sposób, np. przez frakcjonowaną destylację i wyodrębnioną, oczyszczoną zasadę Schiff'a poddaje się drugiemu etapowi reakcji. Tego sposobu pracy z reguły ze względów ekonomicznych nie dobiera się, lecz korzystnie po wytworzeniu zasady Schiff'a oddestylowuje się rozpuszczalnik i dodaje rozpuszczalnik odpowiedni do wodorowania i przeprowadza wodorowanie w temperaturze reakcji.

Wodorowanie prowadzi się zarówno drogą redukcji kompleksowymi wodorkami jak wodorkiem sodowo-borowym albo litowo-glinowym jak też przez katalityczne wodorowanie.

Redukcję wodorkiem sodowo-borowym prowadzi się na ogół w ten sposób, że w rozpuszczalniku zasadę Schiff'a poddaje się reakcji z 0,2–1 molem, zwłaszcza 0,25–0,5 molem, wodorku sodowo-borowego na mol zasady Schiff'a, w temperaturze -20 — +20°C, pod ciśnieniem normalnym albo zwiększonym w sposób ciągły albo periodyczny.

Przy katalitycznym wodorowaniu do mieszaniny reakcyjnej na początku i w czasie przebiega reakcji doprowadza się także ilości wodoru, że w temperaturze reakcji stale utrzymywane jest odpowiednie ciśnienie reakcji, zwłaszcza 15–30 MPa. Reakcję prowadzi się na ogół w temperaturze

20–200°C, zwłaszcza 25–160°C, w sposób periodyczny albo ciągle. Do ustawienia odpowiedniego ciśnienia stosuje się ewentualnie także gazy obojętne jak azot.

Do obydwu wariantów procesu odpowiednie są rozpuszczalniki obojętne w warunkach reakcji jak alkanole i cykloalkanole, np. n-butanol, izobutanol, tert.-butanol, glikol, gliceryna, n-propanol, izopropanol, alkohol amyłowy, cykloheksanol, 2-metylo-4-pentanol, eter monoetylowy glikolu etylenowego, 2-etyloheksanol, metyloglikol, a zwłaszcza etanol i metanol, dalej cykliczne etery jak czterowodorofuran albo dioksan. W rachubę wchodzi również rozpuszczalniki wymienione już w pierwszym etapie reakcji. Rozpuszczalniki stosuje się korzystnie w ilościach podanych w pierwszym etapie reakcji.

Do katalitycznego wodorowania stosuje się katalizatory z reguły w ilości 5–30% wagowych, w odniesieniu do zasady Schiff'a. Stosuje się ewentualnie mieszaninę z odpowiednim do reakcji nośnikiem, np. dwutlenkiem krzemu, przy czym korzystnie ilość katalizatora wynosi 10–40% wagowych mieszaniny katalizatora i nośnika.

Korzystnie jako katalizatory stosuje się chromity miedzi, np. odpowiednie katalizatory miedziowochromotlenkowe jak stosowane przez H. Adkins'a chromity miedzi. Zawierają one przykładowo spinel miedź-chrom (CuCr_2O_4) albo mieszaniny w stosunku 5 CuO :4 Cr_2O_3 , względnie pochodzą od tych związków i mogą jeszcze zawierać inne tlenki, głównie tlenki metali ziem alkalicznych jak baru, wapnia albo magnezu.

O wytwarzaniu katalizatorów typu chormitu miedzi traktują Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tom 4/2, strony 180–183 oraz Journal of Applied Chemistry, tom 5 (1955), strony 289–295.

Następujący opis sposobów objaśnia wytwarzanie anilin o wzorze 3:

1. Etap reakcji zgodnie ze schematem 1

121 części (części wagowe) 2,6-dwumetyloaniliny, 118 części metyloglioksalodwumetyloacetalu i 0,2 części kwasu p-toluenosulfonowego w 500 częściach cykloheksanu ogrzewa się przez 4 godziny do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, aż oddestyluje azeotropowe 18 części wody, którą oddziela się z destylatu. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik i pozostałość poddaje bezpośrednio dalej reakcji. Wydajność: 212 części — co stanowi 96% wydajności teoretycznej, zasady Schiff'a.

2. Etap reakcji

a) katalityczne wodorowanie według schematu 2

Autoklaw do wodorowania o objętości 1000 części objętościowych napełnia się 200 częściami zasady Schiff'a z 2,6-dwumetyloaniliny i metyloglioksalodwumetyloacetalu, którą rozpuszczono w 500 częściach czterowodorofuranu i 15 częściami katalizatora Adkin'a — chromit miedzi w sproszkowanej postaci. Następnie autoklaw ogrzewa się do temperatury 160°C i wprowadza pod ciśnieniem wodór aż do uzyskania ciśnienia 20 MPa. Po zakończeniu wchłaniania wodoru i uzyskania stałego ciśnienia, co trwa około 7 godzin, mieszaninę reakcyjną chłodzi się i przerabia. Katalizator oddziela się z mieszaniny reakcyjnej przez sączenie. Z przesączu otrzymuje się przez destylacyjne oczyszczenie 129 części 2-(N-2',6'-dwumetylofenylo)-amino-propanalodwumetyloacetalu o temperaturze wrzenia 90–91°C/0,4. Wydajność: 64% wydajności teoretycznej.

b) Redukcja wodorkiem sodowo-borowym

220 części zasady Schiff'a otrzymanej z 2,6-dwumetyloaniliny i metyloglioksalodwumetyloacetalu rozpuszcza się w 1000 częściach metanolu i w temperaturze 0°C dodaje porcjami 57 części wodorku sodowo-borowego. Po mieszanii przez noc oddestylowuje się rozpuszczalnik, pozostałość rozpuszcza się w 1000 częściach wody i roztwór ekstrahuje 4 razy 300 częściami chlorku metylenu. Po oddestylowaniu chlorku metylenu pozostaje 205 części surowego produktu, który destyluje w temperaturze 81°C/0,1 mm.

Wydajność: 182 części, czyli 81% wydajności teoretycznej.

Analogicznie wytwarza się aniliny o wzorze ogólnym 3, przedstawione szczegółowo w tablicy I.

Związek o wzorze ogólnym 7, którego podstawniki R^1 , R^2 i R^3 oraz temperatura wrzenia podane są w tablicy I. Nowe związki o wzorze ogólnym 1 wytwarza się w ten sposób, że anilinę o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X^2 oraz X^3 mają wyżej podane znaczenia, poddaje się reakcji

a) z halogenkiem kwasowym o wzorze ogólnym 8 albo
 b) z bezwodnikiem kwasowym o wzorze ogólnym $R^6-CO-O-CO-R^6$, albo
 c) z izocyjanianem o wzorze ogólnym $R^6-N=C=X^1$, przy czym X^1 , Y, n i R^6 mają wyżej podane znaczenia, z tym, że prowadzi się ewentualnie w obecności rozpuszczalnika albo rozcieńczalnika, ewentualnie z dodatkiem nieorganicznej albo organicznej zasady i ewentualnie z dodatkiem katalizatora, w temperaturze 0–120°C. Do korzystnych rozpuszczalników względnie rozcieńczalników należą chlorowco-węglowodory, np. chlorek metylenu, chloroform, 1,2-dwuchloroetan, chlorobenzen; alifatyczne albo aromatyczne węglowodory jak cykloheksan, eter naftowy, benzen, toluzen albo ksyleny; estry jak octan etylu; nityle jak acetonitryl; sulfotlenki jak dwumetylosulfotlenek; ketony jak aceton albo metyloetyloketon; etery jak eter dwuetylowy, czterowodorofuran lub dioksan, albo odpowiednie mieszaniny.

Rozpuszczalniki względnie rozcieńczalniki stosuje się korzystnie w ilości 100–200% wagowych, zwłaszcza 100–1000% wagowych, w stosunku do substancji wyjściowej o wzorze ogólnym 2 względnie 8, $R^6-CO-O-CO-R^6$ albo $R^6-N=C=X^1$.

Odpowiednimi zasadami nieorganicznymi albo organicznymi, które są stosowane w reakcji ewentualnie także jako środki wiążące kwas, są przykładowo węglany metali alkalicznych jak węglan potasowy albo sodowy; wodorki metali alkalicznych jak wodorek sodowy albo trzeciorzędowe aminy jak trójmetyloamina, trójetyloamina, N,N-dwumetyloanilina, N,N-dwumetylocykloheksyloamina, N-metylopiperydyna albo pirydyna, azole jak 1,2,4-triazol albo imidazol. Można stosować także inne zwykłe zasady.

Jako katalizatory wchodzi w rachubę halogenki metali jak bromek sodowy albo jodek potasowy, azole jak imidazol albo 1,2,4-triazol albo pirydyny jak 4-dwumetyloaminopirydyna, albo kombinacje tych katalizatorów.

Reakcję prowadzi się na ogół w temperaturze 0–120°C, w ciągu 1–60 godzin, pod ciśnieniem normalnym albo zwiększonym w sposób ciągły albo periodyczny.

Postępuje się na ogół w ten sposób, że na 1 mol związku o wzorze 2 stosuje się każdorazowo 0,9–1,3 mola związków o wzorze 8 względnie $R^6-CO-O-CO-R^6$ względnie $R^6-N=C=X^1$ oraz 0,5–2 moli zasady i ewentualnie 0,01–0,1 mola katalizatora.

Według korzystnej formy sposobu według wynalazku miesza się substancję wyjściową o wzorze 2 ewentualnie z zasadą i ewentualnie z rozcieńczalnikiem, potem dodaje się substancję wyjściową o wzorze 8 względnie $R^6-CO-O-CO-R^6$ względnie $R^6-N=C=X^1$ oraz ewentualnie katalizator i utrzymuje się mieszaninę reakcyjną przez 0,5–12, zwłaszcza 1–6 godzin w temperaturze reakcji wynoszącej 0–120°C.

W celu wyodrębnienia nowych związków ewentualnie usuwa się rozcieńczalnik, pozostałość rozpuszcza w odpowiednim rozpuszczalniku i przemywa wodnym, rozcieńczonym kwasem, potem wodnym rozcieńczonym ługiem oraz wodą, aby usunąć nadmiar zasady i substancji wyjściowych o wzorach 2, 8; $R^6-CO-O-CO-R^6$ i $R^6-N=C=X^1$.

Produkty pozostałe po oddestylowaniu rozpuszczalnika nie wymagają na ogół dalszego oczyszczania, ale w razie potrzeby można je oczyścić znanymi metodami jak przez przekrystalizowanie, ekstrakcję albo drogą chromatografii.

Stwierdzono dalej, że część związków o wzorze ogólnym 1 wytwarza się według wynalazku w ten sposób, że anilinę o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X^2 oraz X^3 mają wyżej podane znaczenia, poddaje się najpierw reakcji

a) z fosgenem o wzorze $X^1=CCl_2$, w którym X^1 ma wyżej podane znaczenie, do związku o wzorze ogólnym 9 albo

b) ze związkiem o wzorze ogólnym 10, w którym R^8 oznacza atom wodoru albo ma znaczenia podane dla R^6 , a Hal oznacza atom chlorowca, do związku o wzorze ogólnym 11, a potem związki o wzorach 9 względnie 11 poddaje się reakcji ze związkami nukleofilowymi o wzorze R^6-YH , w którym R^6 oraz Y mają wyżej podane znaczenia, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika albo rozcieńczalnika, ewentualnie w obecności nieorganicznej albo organicznej zasady, ewentualnie z dodatkiem katalizatora, w temperaturze -20–+100°C.

Korzystnie stosuje się wymienione wyżej rozpuszczalniki względnie rozcieńczalniki oraz nieorganiczne albo organiczne zasady.

Reakcję według wynalazku prowadzi się przykładowo w temperaturze -20–+100°C, pod ciśnieniem normalnym albo zwiększonym, w sposób ciągły albo periodyczny.

Wyodrębnienie produktów końcowych prowadzi się zgodnie z wyżej podanymi objaśnieniami.

Dalszą podgrupę związków o wzorze ogólnym I wytwarza się według wynalazku w ten sposób, że związki o wzorze ogólnym 12, w którym $R^1, R^2, R^3, R^6, R^9, R^{10}, X^1, X^2, X^3, Y$ oraz n mają wyżej podane znaczenia, przeacetalizowuje się 1,2- albo 1,3-diolami, -dwutiolami albo -merkptoalkoholami do cyklicznych acetalu, w temperaturze 0–120°C, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika albo rozcieńczalnika i ewentualnie z dodatkiem katalizatora.

Do wymienionych wyżej 1,2- albo 1,3-diolu, -dwutioli albo -merkptoalkoholi należą przykładowo glikol etylenowy, merkptoetanol, etanodwutiol-1,2, glikol propylenowy-1,2, propanodiol-1,3, propanodwutiol-1,3, 2-metylo-2-fenylpropanodiol 1,3-2-metylo-2-merkptoe-tanol-1, butanodiol-2,3, oraz neopentyloglikol.

Jako rozpuszczalniki albo rozcieńczalniki odpowiednie są wymienione wyżej ciecze albo 1,2- lub 1,3-diole, -dwutiole albo -merkptoalkohole przy stosowaniu w ilości stechiometrycznej albo w nadmiarze. Jako katalizator nadają się kwasy Lewisa albo kwasy protonowe, na przykład $ZnCl_2$, $AlCl_3$ albo BF_3 , albo kwasy mineralne lub sulfonowe. Wyodrębnianie produktów końcowych prowadzi się według powyższych objaśnień.

Dalsze podgrupy związków o wzorze ogólnym I wytwarza się według wynalazku w ten sposób, że zależnie od funkcjonalnego rodzaju R^6 prowadzi się zwykle chemiczne reakcje następne. Poniższe przykłady objaśniają wytwarzanie nowych związków.

Przykład I. Wytwarzanie związku o wzorze 13

33,5 części (części wagowe) 2-(N-2',6'-dwumetylofenylo)-aminopropanalodwumetyloacetalu rozpuszcza się w 300 częściach toluenu i zadaje 25 częściami trójetyloaminy. Przy dodaniu 20 części chlorku kwasu furanokarboksylowego-2 wzrasta temperatura do 30°C. Następnie całość miesza się przez 2 godziny w temperaturze 70°C. Po ochłodzeniu przemywa się mieszaninę reakcyjną 2 razy 100 częściami 2 N kwasu solnego, 2 razy 100 częściami 2 N ługu sodowego i 2 razy 100 częściami wody. Po wysuszeniu oddestylowuje się rozpuszczalnik, a otrzymaną pozostałość przekrystalizowuje z n-pentanu. Tak otrzymuje się 28 części, czyli 59% wydajności teoretycznej, 2-(N-2',6'-dwumetylofenylo-N-2''-furanokaronylo)-aminopropanalodwumetyloacetalu o temperaturze topnienia 75–77°C.

Przykład II. Wytwarzanie związku o wzorze 14

30 części 2-(N-2',6'-dwumetylofenylo-N-chloroacetylo)-aminopropanalodwumetyloacetalu, 20,4 części imidazolu, 50 części dioksanu i 20 części wody ogrzewa się przez 8 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Pozostałość po zateżeniu pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszcza się w 100 częściach chlorku metylenu, przemywa 3 razy wodą, stosując każdorazowo 50 części, suszy nad siarczanem sodowym i zateża. Po oczyszczeniu surowego produktu drogą sączenia roztworu w octanie etylu przez żel krzemionkowy wyodrębnia się 18,1 części jednolitego oleju.

Analiza:

obliczono: C 65,2 H 7,6 N 12,6

znaleziono: C 64,8 H 7,8 N 12,1

Przykład III. a) Wytwarzanie związku o wzorze 15.

Do roztworu 45 części wagowych fosgenu w 200 częściach toluenu wkrapla się w temperaturze -10°C roztwór 85 części 2-(N-2',6'-dwumetylofenylo)-aminopropanalodwumetyloacetalu w 150 częściach toluenu. Miesza się dalej przez 4 godziny, przy czym temperatura wzrasta do temperatury pokojowej. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się 120 części chlorku kwasu N-(2,6-dwumetylofenylo)-N-(1',1'-dwumetoksy-2'-propylo)-karbaminowego w postaci brunatnego oleju, którego widmo podczerwieni nie wykazuje pasm NH.

b) Wytwarzanie związku o wzorze 16

Do roztworu 30 części 4-chlorofenolanu sodowego w 200 częściach czterowodorofuranu wkrapla się roztwór 54 części chlorku kwasu N-(2,6-dwumetylofenylo)-N-(1',1,6-dwumetoksy-2'-propylo)-karbaminowego w 100 częściach czterowodorofuranu i miesza się dalej przez noc. Mieszaninę reakcyjną zateża się, rozpuszcza w chlorku metylenu, przemywa 2 razy wodą, suszy i zateża. Otrzymany olej oczyszcza się chromatograficznie na żelu krzemionkowym stosując jako eluent cykloheksan ze wzrastającym dodatkiem octanu etylu. Tak otrzymuje się 10 części 0-(4-

chlorofenylo)-N-(2',6'-dwumetylofenylo)-N-(1'',1''-dwumetoksy-2''-propylo)-karbaminianu w postaci analitycznie czystego oleju o $n_D^{20} = 1,5425$.

Przykład IV. Wytwarzanie związku o wzorze 17

Do roztworu 61,4 części 2,6-dwumetylo-N-(1',1'-dwumetoksy-2'-propylo)-acetoacetanilidu w 500 częściach metanolu dodaje się porcjami w temperaturze 0–+5°C 7,6 części wodoru sodowoborowego. Po mieszaniu przez noc dodaje się 40 części lodowatego kwasu octowego i mieszaninę reakcyjną zatęża się do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w 500 częściach eteru dwuetylowego i 400 częściach 10% roztworu wodnego węgla sodowego. Fazę organiczną oddziela się suszy i zatęża. Tak otrzymuje się 50,2 części, czyli 81% wydajności teoretycznej, 2,6-dwumetylo-N-(1',1'-dwumetoksy-2'-propylo)-3''-hydroksybutyroanilidu w postaci analitycznie czystego oleju.

Stosowany jako substancja wyjściowa 2,6-dwumetylo-N-(1',1'-dwumetoksy-2'-propylo)-acetoacetanilid wytwarza się w następujący sposób:

Do roztworu 111,5 części 2-(N-2',6'-dwumetylofenylo)-aminopropanalodwumetyloacetanu w 250 częściach toluenu wkrapla się 3 części trójetiloaminy i w temperaturze 80–90°C, przy mieszaniu, 39,5 części dwuketenu. Następnie miesza się dalej przez 3 godziny. Ochłodzoną mieszaninę reakcyjną przemywa się 1 raz 2 N kwasem solnym oraz 2 razy wodą, suszy i zatęża. Tak otrzymuje się 121,8 części, czyli 78,8% wydajności teoretycznej, 2,6-dwumetylo-N-(1',1'-dwumetoksy-2'-propylo)-acetoacetanilidu w postaci analitycznie czystego oleju.

Przykład V. Wytwarzanie związku o wzorze 18

Do roztworu 36,5 części 2-(N-2-metylo-6-chlorofenylo)-aminopropanalodwumetyloacetanu w 200 częściach chlorku metylenu dodaje się 16,5 części trójetiloaminy. Przy mieszaniu i chłodzeniu wkrapla się 29,4 części chlorku kwasu 3,6,9-trioksakaprynowego i miesza dalej przez noc. Osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, fazę organiczną przemywa 3 razy wodą, suszy i zatęża. Otrzymuje się 30 części 2-metylo-6-chloro-N-(1',1'-dwumetoksy-2'-propylo)-anilidu kwasu 2,6,9-trioksakaprynowego w postaci analitycznie czystego oleju o $n_D^{20} = 1,5042$.

Analogicznie wytworzono związki o wzorze ogólnym 19, przedstawione szczegółowo w tablicy II.

Przykład XCIX. Wytwarzanie związku o wzorze 39

31,7 części 2-(N-2',6'-dwumetylofenylo-N-furano-2''-karbonylo)-aminopropanalodwumetyloacetanu, wytworzonego według przykładu I miesza się z 9 częściami 2-merkaptioetanolu i 0,5 części kwasu p-toluensulfonowego przez 4 godziny w temperaturze 70°C. Następnie mieszaninę reakcyjną rozpuszcza się w 300 częściach chlorku metylenu i przemywa 2 razy nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego i 2 razy wodą. Po wysuszeniu i oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostaje 18 części oleju, który krystalizuje z eteru dwuizopropylowego. Otrzymuje się 10,2 części furano-2-karbonylo-N-1-(1,3-oksatiolan-2-yl)-etylo-2',6'-dwumetyloanilidu o temperaturze topnienia 128–132°C.

Odpowiednio wytworzone związki o wzorze ogólnym 40, które szczegółowo przedstawione są w tablicy III.

Środek według wynalazku wykazuje silne działanie grzybobójcze i stosowany w stężeniach potrzebnych do zwalczania grzybów i bakterii nie uszkadza roślin uprawnych. Z tych względów jest on odpowiedni jako środek ochrony roślin do zwalczania grzybów.

Środek wykazuje silne działanie grzybobójcze przeciw grzybom fitopatogennym, szczególnie z klasy Phycomyceten i dlatego jest on odpowiedni do zwalczania *Phytophthora infestans* na pomidorach i ziemniakach, *Phytophthora parasitica* na poziomkach, *Phytophthora cactorum* na jabłkach, *Pseudoperonospora cubensis* na ogórkach, *Pseudoperonospora hamuli* na chmielu, *Peronospora destructor* na cebuli, *Peronospora sparsa* na różach, *Peronospora tabacina* na tytoniu, *Plasmopara viticola* na winoroślach, *Plasmopara halstedii* na słonecznikach, *Sclerospora sacrospora* na kukurydzy, *Bremia lactucae* na sałacie, *Mucor mucedo* na zbożu, *Rhizopus nigricans* na burakach. Środki grzybobójcze zawierają 0,1–95, zwłaszcza 0,5–90% wagowych substancji czynnej. Zależnie od pożądanego efektu stosuje się 0,1–5 kg substancji czynnej na hektar. Część substancji czynnych środka według wynalazku wykazuje właściwości lecznicze, to znaczy w celu uzyskania pewnego skutku zwalczania stosuje się je jeszcze po zakażeniu roślin przez zarazki.

Poza tym duża liczba nowych substancji czynnych działa układowo tak, że przez traktowanie korzeni możliwa jest także ochrona nadziemnych części roślin. Nowymi substancjami czynnymi można ponadto zwalczać również grzyby wywołujące choroby kiełkowe i wschodowe, przykładowo gatunki *Pythium* i *Aphanomyces* na roślinach strączkowych i bawełnie. Na 100 kg ziarna siewnego stosuje się 10–200 g substancji czynnej w postaci środka do zaprawiania ziarna.

Środki według wynalazku stosuje się w ten sposób, że rośliny opryskuje się albo opyla, albo traktuje się nasiona roślin. Stosowanie prowadzi się przed albo po zakażeniu roślin albo nasion przez grzyby.

Nowe substancje czynne przeprowadza się w zwykłe preparaty jak roztwory, emulsje, zawiesiny, pyły, proszki, pasty, albo granulaty. Zastosowana postać zależy całkowicie od celu stosowania i w każdym przypadku powinna ona zapewniać subtelne i równomierne rozprowadzenie substancji czynnej środka. Preparaty wytwarza się w znany sposób, np. przez rozcieńczenie substancji czynnej rozpuszczalnikami i/albo nośnikami, ewentualnie przy zastosowaniu emulgatorów i dyspergatorów, przy czym w przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować także inne rozpuszczalniki organiczne jako środki ułatwiające rozpuszczanie. Jako substancje pomocnicze wchodzi tu w rachubę zasadniczo: rozpuszczalniki jak węglowodory aromatyczne, np. ksylen lub benzen, chlorowane węglowodory aromatyczne, np. chlorobenzeny, parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, np. metanol lub butanol, aminy, np. etanoloamina lub dwuetyloformamid i woda; nośniki jak naturalne mączki skalne, np. kaolin, tlenek glinowy, talk i kreda oraz syntetyczne mączki skalne, np. wysokodispersyjny kwas krzemowy i krzemiany; emulgatory jak niejonotwórcze i anionowe emulgatory, np. eter polioksyetylenu i alkoholu tłuszczowego, alkanosulfoniany i arylosulfoniany, oraz dyspergatory jak lignina, ługi posiarczynowe i metyloceluloza.

Środki względnie wytworzone z nich gotowe do użycia preparaty jak roztwory, emulsje zawiesiny, proszki, pyły, pasty albo granulaty stosuje się w znany sposób, np. przez opryskiwanie, rozpylanie mgławicowe, opylanie, posypywanie, zaprawianie albo polewanie.

Niżej podane są przykłady preparatów:

I. Miesza się 90 części wagowych związku z przykładu I z 10 częściami wagowymi N-metylo- α -prolidonu i tak otrzymuje roztwór odpowiedni do stosowania w postaci bardzo drobnych kropel.

II. 20 części wagowych związku z przykładu II rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 80 części wagowych ksyleny, 10 części wagowych produktu przyłączenia 8–10 moli tlenu etylenu do 1 mola N-monoetanoloamidu kwasu olejowego, 5 części wagowych soli wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego i 5 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne rozprowadzenie roztworu w 100 000 części wagowych wody otrzymuje się wodną dyspersję zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

III. 20 części wagowych związku z przykładu III rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 40 części wagowych cykloheksanonu, 30 części wagowych izobutanolu, 20 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne rozprowadzenie roztworu w 100 000 części wagowych wody otrzymuje się dyspersję wodną zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

IV. 20 części wagowych związku z przykładu I rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 25 części wagowych cykloheksanolu, 65 części wagowych frakcji oleju mineralnego o temperaturze wrzenia 210–280°C i 10 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne rozprowadzenie roztworu w 100 000 części wagowych wody otrzymuje się dyspersję wodną zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

V. 20 części wagowych związku z przykładu II miesza się dokładnie i miele w młynku młotkowym z 3 częściami wagowymi soli sodowej kwasu dwuizobutylo-naftaleno- α -sulfonowego, 17 częściami wagowymi soli sodowej kwasu ligninosulfonowego z ługu posiarczynowego i 60 częściami wagowymi sproszkowanego żelu krzemionkowego. Przez dokładne rozprowadzenie mieszaniny w 20 000 części wagowych wody otrzymuje się ciecz do opryskiwania zawierającą 0,1% wagowy substancji czynnej.

VI. 3 części wagowe związku z przykładu III miesza się dokładnie z 97 częściami wagowymi subtelnie sproszkowanego kaolinu. Tak otrzymuje się środek do opylania zawierający 3% wagowe substancji czynnej.

VII. 30 części wagowych związku z przykładu I miesza się dokładnie z mieszaniną złożoną z 92 części wagowych sproszkowanego żelu krzemionkowego i 8 części wagowych oleju parafinowego, którym opryskano powierzchnię tego żelu. W ten sposób otrzymuje się preparat substancji czynnej o dobrej przyczepności.

VIII. 40 części wagowych związku z przykładu II miesza się dokładnie z 10 częściami soli sodowej kondensatu kwas fenolosulfonowy-mocznik-formaldehyd, 2 częściami żelu krzemionkowego i 48 częściami wody. Tak otrzymuje się trwałą dyspersję wodną, przez rozcieńczenie której 100 000 części wagowych wody otrzymuje się dyspersję wodną zawierającą 0,04% wagowe substancji czynnej.

IX. 20 części związku z przykładu III miesza się dokładnie z 2 częściami soli wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego, 8 częściami eteru alkoholu tłuszczowego i poliglikolu, 2 częściami soli sodowej kondensatu kwas fenolosulfonowy-mocznik-formaldehyd i 68 częściami parafinowanego oleju mineralnego. W ten sposób otrzymuje się trwałą dyspersję olejową.

Środki według wynalazku w tych postaciach zastosowania mogą występować także razem z innymi substancjami czynnymi, np. środkami chwastobójczymi, owadobójczymi, regulatorami wzrostu i środkami grzybobójczymi albo także można je mieszać i nanosić razem z nawozami. Przy mieszaniu ze środkami grzybobójczymi otrzymuje się w wielu przypadkach rozszerzenie grzybobójczego spektrum działania. Poniższe zestawienie środków grzybobójczych, z którymi można łączyć substancje czynne środka według wynalazku, powinno wyjaśnić, ale nie ograniczyć możliwości kombinacji.

Środkami grzybobójczymi, z którymi można łączyć substancje czynne środka według wynalazku są przykładowo: dwutiokarbaminiany oraz ich pochodne jak dwumetylodwutiokarbaminian żelazowy, dwumetylodwutiokarbaminian cynkowy, etyleno-bis-dwutiokarbaminian manganawy, etyleno-dwuamino-bis-dwutiokarbaminian manganawo-cynkowy, etyleno-bis-dwutiokarbaminian cynkowy, dwusiarczek czterometylotioramu, N,N-etyleno-bis-dwutiokarbaminian cynkowo-amonowy i dwusiarczek N,N'-polietyleno-bis-tiokarbamylu, N,N'-propyleno-bis-dwutiokarbaminian cynkowy, N,N'-propyleno-bis-dwutiokarbaminian cynkowo-amonowy i dwusiarczek N,N'-polipropyleno-bis-tiokarbamylu; pochodne nitrowe jak dwunitro-(1-metyloheptylo)-fenylokrotonian, 2-sec.-butylo-4,6-dwunitrofenylo-3,3-dwumetyloakrylan, 2-sec.-butylo-4,6-dwunitrofenyloizopropylokarboksylan; związki o budowie heterocyklicznej jak N-tróchlorometyltio-czterowodoroftalimid, N-tróchlorometyltioftalimid, 2-heptadecylo-2-imidazolinooctan, 2,4-dwuchloro-6-(o-chloroanilino)-s-triazyna, 0,0-dwuetyloftalimidtiofosfonian, 5-amino-1-(bis/-/dwumetyloamino/-fosfinylo)-3-fenylo-1,2,4-triazol, 5-etoksy-3-tróchlorometylo-1,2,4-tiadiazol, 2,3-dwucyjano-1,4-dwtioantrachinon, 2-tio-1,3-dwtio-(4,5-b)-chinoksalina, ester metylowy kwasu 1-(butylokarbamyl)-2-benzimidazolokarbaminowego, 2-metoksykarbonyloaminobenzimidazol, 2-rodanometyltio-benzotiazol, 4-(2-chlorofenylohydrazono)-3-metylo-5-izoksazonon, 1-tlenek pirydyno-2-tiolu, 8-hydroksychinolina względnie jej sole z miedzią, 4,4-dwutlenek 2,3-dwuwodoro-5-karboksyanilido-6-metylo-1,4-oksatiiny, 2,3-dwuwodoro-5-karboksyanilido-6-metylo-1,4-oksatiina, 2-(furylo-2)-benzimidazol, piperazyndiolo-1,4-bis(1-/2,2,2-tróchloroetylo/-formamid), 2-(tiazolilo-4)-benzimidazol, 5-butylo-2-dwumetyloamino-4-hydroksy-6-metylopirymidyna, bis-(p-chlorofenylo)-3-pirydynometanol, 1,2-bis-(3-etoksykarbonylo-2-tioureido)-benzen, 1,2-bis(3-metoksykarbonylo-2-tioureido)-benzen oraz różne środki grzybobójcze jak octan dodecyloguanidyny, 3-(3-/3,5-dwumetylo-2-oksycykloheksylo/-2-hydroksyetylo)-glutarimid, sześciochlorobenzen, N-dwuchlorofluorometyltio-N, N'-dwumetylo-N-fenylo-dwuamid kwasu siarkowego, anilid kwasu 2,5-dwumetylofuranokarboksylowego-3, cykloheksyloamid kwasu 2,5-dwumetylofuranokarboksylowego-3, anilid kwasu 2-metylobenzoesowego, anilid kwasu 2-jodobenzoesowego, 1-(3,4-dwuchloroanilino)-1-formylo-amino-2,2,2-tróchloroetan, 2,6-dwumetylo-N-tridecylo-morfolina względnie jej sole, 2,6-dwumetylo-N-cykłododecylo-morfolina względnie jej sole, D,L-N-(2,6-dwumetylofenylo)-N-furoilo-2-alaninian metylu, D,L-N-(2,6-dwumetylofenylo)-N-(2'-metoksy-acetylo)-alaninian metylu, ester dwuizopropylowy kwasu 5-nitroizoftalowego, 1-(1',2',4'-triazol-1'-ilo/-/1-/4'-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylobutanon-2, 1-(1',2',4'-triazol-1',4'-triazol-1'-ilo /- / 1- /4'-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylobutanon-2, 1-(1',2',4'-triazol-1',4'-triazol-1'-ilo /- / 1- /4'-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylobutanol-2, N-(2,6-dwumetylofenylo)-N-chloro-acetylo-D,L-2-aminobutyrolakton, N-(n-propylo/-N-/2,4,6-tróchlorofenoksyetylo)-N'-imidazo-

lilo-mocznik, amid kwasu N-cykloheksylo-N-metoksy-2,5-dwumetylofuranokarboksylowego-3, anilid kwasu 2,4,5-trójmetylofuranokarboksylowego-3, 5-metylo-5-winylo-3-(3,5-dwuchlorofenylo)-2,4-dwuketo-1,3-oksazolina, 5-metoksymetylo-5-metylo-3-(3,5-dwuchlorofenylo)-2,4-dwuketo-1,3-oksazolidyna, N-(3-/p-tert.butylfenylo/-2-metylopropylo)-cis-2,6-dwumetylomorfolina.

Do poniższych badań jako substancje porównawcze zastosowano związek A o wzorze 44, znany z opisu patentowego RFN nr DOS 2 405 510 oraz związek B o wzorze 45, znany z Chem. Week 1972, czerwiec, strona 63.

Doświadczenie 1. Działanie grzybobójcze przeciw *Phytophthora infestans* na pomidorach.

Liście roślin pomidorów odmiany „Professor Rudloff” opryskano wodnymi zawiesinami zawierającymi w suchej masie 80% (wagowe) badanej substancji i 20% ligninosulfonianu sodowego. Stosowano 0,025 i 0,012% wagowo cieczy opryskowe, licząc na suchą substancję. Po przeschnięciu powłoki powstałej z opryskiwania zakażono liście zawiesiną zarodnika pływkowego grzyba *Phytophthora infestans*. Następnie rośliny ustawiono w komorze o nasyconej parze wodnej i temperaturze 16–18°C. Po upływie 5 dni na roślinach kontrolnych nie traktowanych, jednak zakażonych choroba rozwinęła się tak silnie, że można było dokonać oceny skuteczności grzybobójczej substancji.

Wyniki przedstawione są w tablicy IV, przy czym 0 oznacza brak porażenia grzybem stopniowo do 5, co oznacza całkowite porażenie (kontrola).

Doświadczenie 2. Skuteczność grzybobójczy przeciw chorobom wschodowym na grochu.

Próbki po 100 g nasion grochu odmiany „Senator” wytrząsano dokładnie w butelkach szklanych przez około 5 minut z 300 mg (=0,3% wagowe) preparatów do zaprawiania, zawierających 40% wagowych substancji czynnej w suchej masie. Następnie każdorazowo 100 nasion zasiano w skrzynkach na głębokość 3 cm i w odstępach 3–5 cm w ziemi kompostowej wykazującej silne naturalne zakażenie grzybami *Pythium spec.*, *Aphanomyces spec.* i *Fusarium oxysporum*. Skrzynki ustawiono w cieplarni w temperaturze 17–20°C. Po upływie 21 dni oceniono liczbę zdrowych roślin grochu. Wyniki doświadczenia przedstawione są w tablicy V.

Zastrzeżenie patentowe

Środek grzybobójczy zawierający stały albo ciekły nośnik oraz substancję czynną, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 2-(N-arylo-N-acylo)-aminopropanaloacetal o wzorze ogólnym I, w którym X^1 , X^2 oraz X^3 niezależnie od siebie oznaczają atom tlenu albo siarki, Y oznacza atom tlenu albo siarki lub grupę NR^7 , n oznacza liczbę 0 albo 1, R^1 oznacza grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, R^2 atom wodoru albo chlorowca, albo grupę alkilową o 1–4 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1–4 atomach węgla, R^3 oznacza atom wodoru lub chlorowca, albo grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, R^4 i R^5 niezależnie od siebie oznaczają ewentualnie podstawione grupy alkilowe albo aryloalkilowe, albo razem jako grupa alkilenowa są częścią ewentualnie podstawionego przez grupę alkilową lub aryłową 5- albo 6-członowego pierścienia heterocyklicznego, R^6 oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilową, alkenylową, alkinyłową, cykloalkilową, cykloalkenylową, aryłową, aryloalkilową, heteroaryłową albo grupę heteroaryloalkilową z wyjątkiem grupy chlorometylowej, a R^7 oznacza atom wodoru, grupę alkilową albo alkoksylową.

Tablica I

R ¹	R ²	R ³	Temperatura wrzenia °C/Pa
CH ₃	H	H	75/10
C ₂ H ₅	H	H	84/0,110
CH ₃	C ₂ H ₅	H	86–88/10
CH ₃	H	5-trzy-C ₄ H ₉	100–102/10
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	92–93/10
CH ₃	Cl	H	90–92/10
CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	115/10
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	94/40

Tablica II

Przykład nr	R ¹	R ²	R ³	X ¹	Y	n	R ⁶	Temperatura wrzenia/n _D ²⁰
1	2	3	4	5	6	7	8	9
VI	CH ₃	Cl	H	O	—	O	CH ₂ OCH ₃	1,5235
VII	CH ₃	H	5-tert- C ₄ H ₉	O	—	O	CH ₂ OCH ₃	żywica
VIII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	„	O	—	O	CH ₂ —OCH ₃	143/15 Pa
IX	CH ₃	H	H	O	—	O	CH ₂ —OCH ₃	1,5080
X	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₃	1,5000
XIV	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	CH ₂ —CH ₃	1,5055
XV	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	O	—	O	wzór 21	168–171/10 Pa
XVI	CH ₃	H	H	O	—	O	wzór 21	temperatura topnienia 88°C
XVII	CH ₃	H	5-tert- C ₄ H ₉	O	—	O	wzór 21	1,5208
XVIII	CH ₃	Cl	H	O	—	O	wzór 21	1,5445
XX	CH ₃	Cl	H	O	—	O	CH ₂ OC ₂ H ₄ OCH ₃	1,5045
XXIV	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	CH ₂ /OC ₂ H ₄ /OCH ₃	1,4982
XXVII	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	CH ₂ OC ₂ H ₄ OCH ₃	1,4990
XXX	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	wzór 24	165–170/1
XXXI	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	wzór 25	178–182/0,5 Pa
XXXII	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	wzór 26	167–168/0,5 Pa
XXXIII	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	wzór 27	temperatura topnienia 85°C
XXXIV	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	wzór 28	temperatura topnienia 67°C
XXXV	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	wzór 29	1,5640
XXXIX	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	CH ₂ —N/C ₂ H ₅ /2	n _D ²⁵ = 1,5050
XL	CH ₃	CH ₃	H	O	S	1	izo-C ₃ H ₇	1,4984
XLII	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	wzór 31	1,5130
XLIII	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	wzór 32	temperatura topnienia 46–52
XLIV	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	CH ₂ —Br	wosk
XLV	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	CH/CH ₃ /—/CH ₂ /2 —CH ₃	1,4910

1	2	3	4	5	6	7	8	9
XLVI	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	wzór 33	1,5385
XLVII	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	wzór 34	1,5440
XLVIII	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	—C/CH ₃ / ₃	1,4978
XLIX	CH ₃	CH ₃	H	O	N—	1	CH ₃	1,5025
					—OCH ₃			
LIII	CH ₃	C ₂ H ₅	H	O	—	O	wzór 21	1,5429
LIV	C ₂ H ₅	CH ₃	H	O	—	O	wzór 35	1,5280
LV	CH ₃	C ₂ H ₅	H	O	—	O	—C/CH ₃ / ₃	100–106/0,1
LVI	CH ₃	C ₂ H ₅	H	O	O	1	—C ₂ H ₅	1,4959
LVII	C ₂ H ₅	CH ₃	H	O	O	1	—CH ₃	1,5007
LX	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	CH ₃	1,5076
LXI	CH ₃	CH ₃	H	O	O	1	wzór 36	1,5303
LXII	CH ₃	CH ₃	H	O	S	1	C ₂ H ₅	1,5234
LXIII	CH ₃	CH ₃	H	O	O	1	CH ₃	1,5074
LXIV	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	CH ₂ —S—CH ₃	
LXV	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	O	—	O	CH ₂ —OCH ₃	1,5028
LXVI	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	wzór 37	1,5590
LXVII	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	wzór 23	temperatura topnienia 68–70
LXVIII	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	—/CH ₂ / ₁₆ —CH ₃	1,4900
LXIX	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	CH=CH—CH ₃	temperatura topnienia 72–80
LXX	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	wzór 38	1,4930
LXXI	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	wzór 37	1,5460
LXXII	CH ₃	H	H	O	—	O	wzór 30	żywica
LXXIV	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	O	—	O	wzór 21	temperatura topnienia 82–86
LXXVIII	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	CH ₂ —O—CH ₃	1,5071
LXXIX	CH ₃	C ₂ H ₅	H	O	—	O	CH ₂ —O—CH ₃	140–142/20 Pa
LXXXIII	C ₂ H ₅	CH ₃	H	O	—	O	C ₂ H ₅	1,5280
XCVII	CH ₃	CH ₃	H	O	—	O	CH/CH ₃ /OCH ₃	1,4992

Tabela III

Przykład nr	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X ² X	R ⁶	Temperatura topnienia n _D ²⁰
1	2	3	4	5	6	7 8	9	10
C	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0 0	wzór 28	136–137
CL	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0 0	wzór 30	146
CII	CH ₃	C ₂ H ₅	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0 0	wzór 41	128–130
CI	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0 0	wzór 30	olej
CIV	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0 0	wzór 21	82–90
CV	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —		S 0	wzór 33	wosk
CVI	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0 0	wzór 33	1,5255
CVII	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0 0	CH ₂ —OCH ₃	1,4980
CVIII	CH ₃	CH ₃	H	wzór 42	wzór 42	0 0	wzór 21	1,5499
CIX	CH ₃	CH ₃	H	wzór 42	wzór 42	0 0	CH ₂ —OCH ₃	1,5370
CX	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —C/CH ₃ /—/C ₆ H ₅ /— —CH ₂ —		0 0	wzór 21	45–53

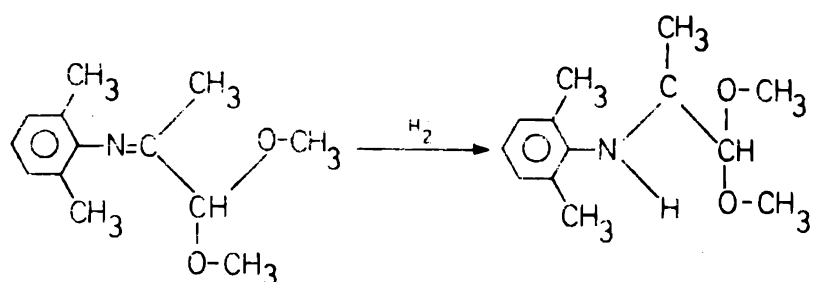
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CXI	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —C/CH ₃ /C ₆ H ₅ /— —CH ₂ —		0	0	CH ₂ —OCH ₃	1,5470
CXII	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —		0	0	wzór 21	112–114
CXIII	CH ₃	CH ₃	H	—CH/CH ₃ /—CH ₂ —		0	0	wzór 21	1,5300
CXIV	CH ₃	CH ₃	H	—CH/CH ₃ /—CH/CH ₃ /—		0	0	wzór 21	1,5320
CXV	CH ₃	CH ₃	H	—CH/CH ₃ /—CH ₂ —CH ₂ —		0	0	wzór 21	1,5255
CXVII	CH ₃	CH ₃	H	—CH/CH ₃ —CH ₂ —		0	0	CH ₂ —OCH ₃	1,5182
CXVIII	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —		0	0	CH ₂ —OCH ₃	85–90
CXIX	CH ₃	CH ₃	H	—CH/CH ₃ /—CH ₂ —CH ₂ —		0	0	CH ₂ —OCH ₃	1,4980
CXXI	CH ₃	CH ₃	H	—CH/CH ₃ /—CH/CH ₃ /—		0	0	CH ₂ —OCH ₃	1,5075
CXXII	CH ₃	Cl	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0	0	CH ₂ —OCH ₃	1,5298
CXXIV	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —C/CH ₃ /—CH ₂ —		0	0	wzór 21	103–105
CXXV	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —C/CH ₃ /—CH ₂ —		0	0	CH ₂ —OCH ₃	1,5121
CXXVI	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0	0	wzór 22	96–102
CXXIX	CH ₃	CH ₃	H	—CH/C ₂ H ₅ /—CH ₂ —		0	0	CH ₂ —O—CH ₃	1,5127
CXXX	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ C/C ₂ H ₅ /— /n-C ₄ H ₉ /—CH ₂ —		0	0	CH ₂ —O—CH ₃	105–109
CXXXI	CH ₃	H	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0	0	CH ₂ —OCH ₃	1,543
CXXXIII	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ —C/CH ₃ /—/n-C ₃ H ₇ /— —CH ₂ —		0	0	CH ₂ —OCH ₃	95–97
CXXXIV	CH ₃	Cl	H	—CH ₂ —C/CH ₃ /C ₆ H ₅ /CH ₂ —		0	0	CH ₂ —OCH ₃	1,5448
CXXXV	CH ₃	CH ₃	H	—CH—CH ₃		0	0	CH ₂ —OC ₂ H ₅	1,5145
CXXXVII	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0	0	C ₂ H ₅ —O—CH ₃	1,5130
CXXXVIII	CH ₃	Cl	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0	0	CH ₂ —/OC ₂ H ₅ /—/OCH ₃	1,5177
CXXXIX	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0	0	CH ₂ OC ₂ H ₅ —OCH ₃	1,5138
CXL	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0	0	CH/CH ₃ /OCH	1,5130
CXLI	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0	0	CH ₂ —/OC ₂ H ₅ /— —OCH ₃	1,5135
CXLII	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0	0	wzór 43	1,5386
CXLIII	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0	0	wzór 24	1,5362
CXLV	CH ₃								
CXLV	CH ₃	CH ₃	H	—CH ₂ —CH ₂ —		0	0	wzór 33	64–70°C

T a b l i c a I V

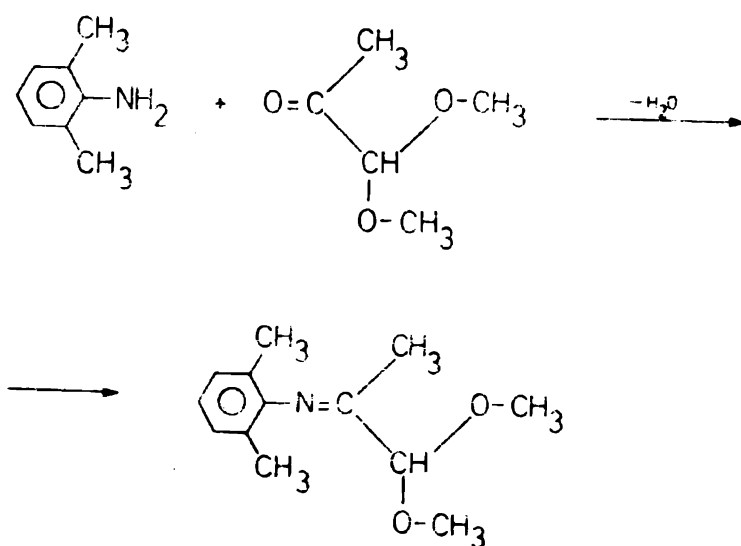
substancja czynna z przykładu nr	Porażenie liści po opryska- niu cieczą opryskową o stę- żeniu %	
	0,025	0,012
II	0	0
VI	0	2
IX	0	2
XXXIII	0	1
XXXIV	0	1
CIV	0	0
CXI	0	2
XX	1	2–3
XXIV	1	2
XXVII	1	2
LXXX	0	1
CL	1	2
CII	0	2
CXVII	0	2
CXVIII	1	2
CXIX	0	2–3
kontrola (nie traktowane)	5	

Tablica V

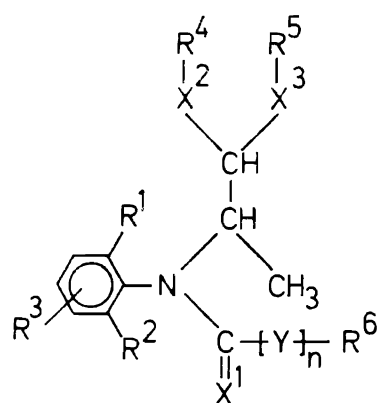
Substancja czynna z przykładu nr	% zdrowych roślin po 21 dniach w ziemi kompostowej
XX	96
XLII	96
LXXVIII	94
A znana	15
B znana	63
Kontrola nie traktowana	8
Kontrola sterylizowana ziemia kompostowa	98



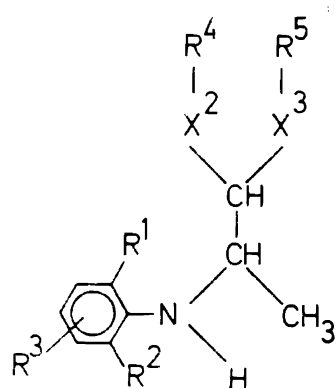
SCHEMAT 2



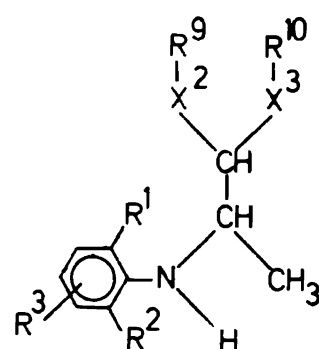
SCHEMAT 1



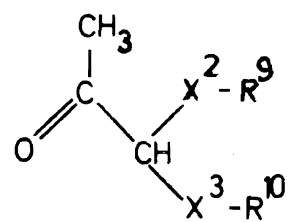
WZOR 1



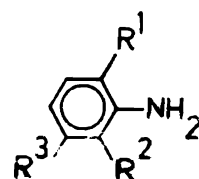
WZOR 2



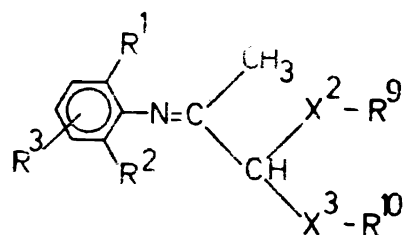
WZOR 3



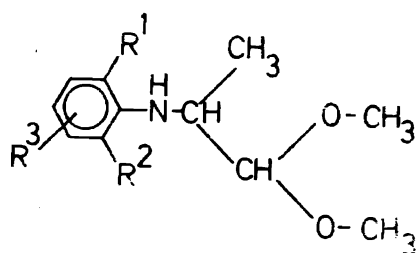
WZOR 4



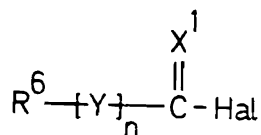
WZOR 5



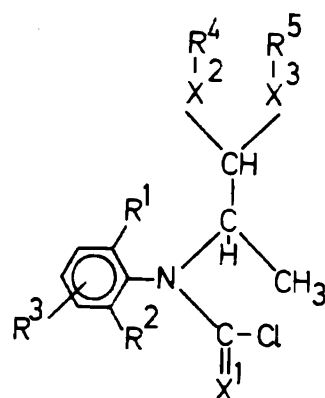
WZOR 6



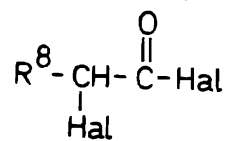
WZOR 7



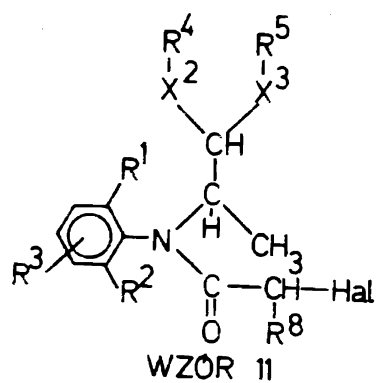
WZOR 8



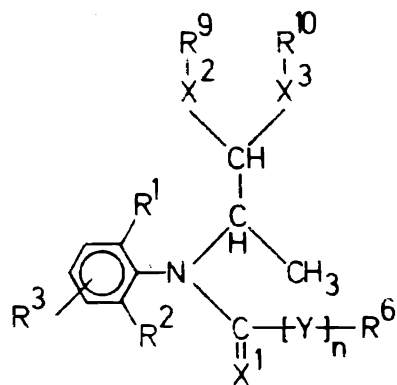
WZOR 9



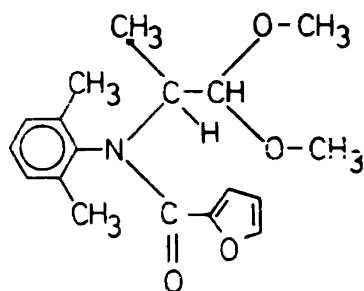
WZOR 10



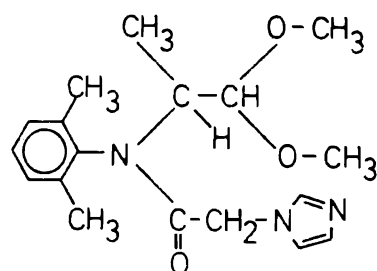
WZOR 11



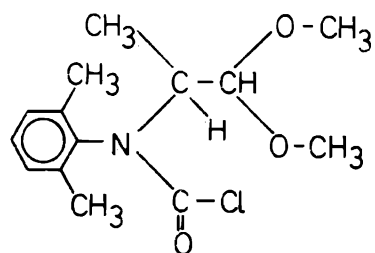
WZOR 12



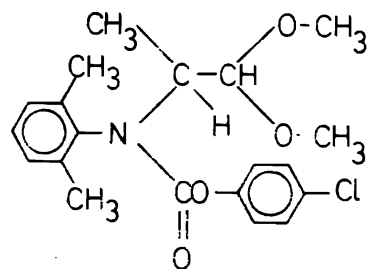
WZOR 13



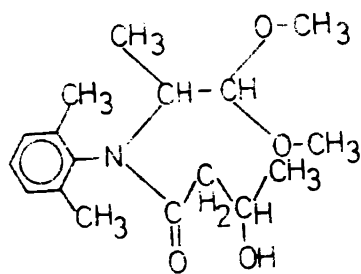
WZOR 14



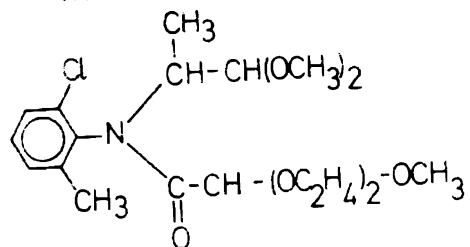
WZOR 15



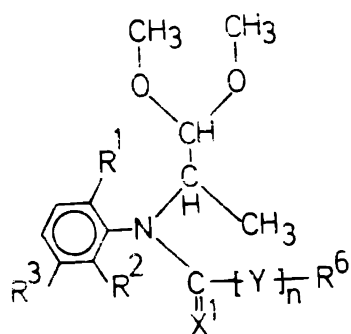
WZOR 16



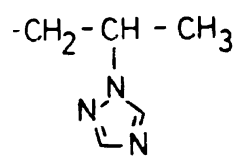
WZOR 17



WZOR 18



WZOR 19



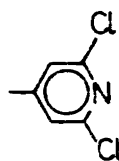
WZOR 20



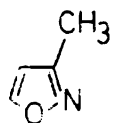
WZOR 21



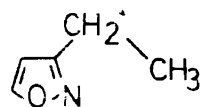
WZOR 22



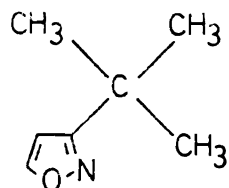
WZOR 23



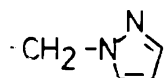
WZOR 24



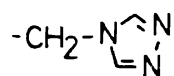
WZOR 25



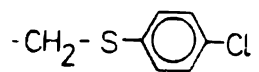
WZOR 26



WZOR 27



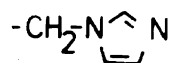
WZOR 28



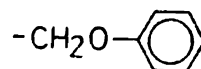
WZOR 29



WZOR 32



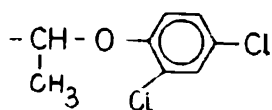
WZOR 30



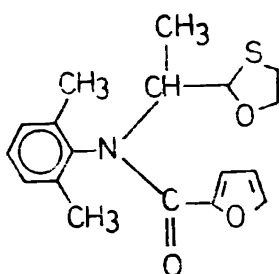
WZOR 33



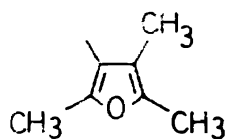
WZOR 31



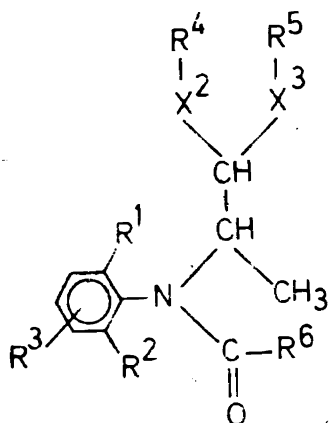
WZOR 34



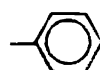
WZOR 39



WZOR 35



WZOR 40



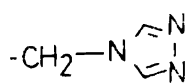
WZOR 36



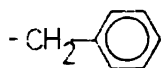
WZOR 37



WZOR 38



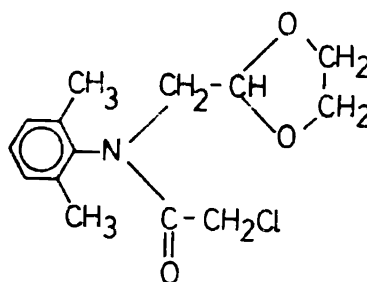
WZOR 41



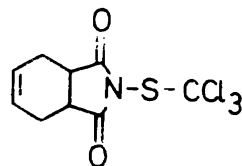
WZOR 42



WZOR 43



WZOR 44



WZOR 45