

(19)



(10) **LT 3710 B**

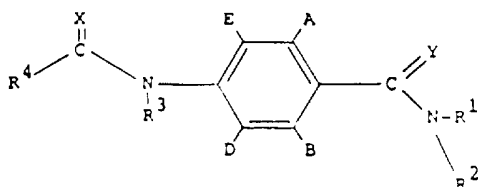
(12)

PATENTO APRAŠYMAS

- (11) Patento numeris: **3710**
- (51) Int. Cl.⁵: **C07C 237/28**
A01N 37/18
- (21) Paraiškos numeris: **IP933**
- (22) Paraiškos padavimo data: **1993 09 03**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 03 27**
- (45) Patento paskelbimo data: **1996 02 26**
- (60) SU duomenys: **SU 4743176, 1990 02 01**
- (31, 32, 33) Prioritetas: **8902323, 1989 02 02, GB**
8923366, 1989 10 17, GB
- (72) Išradėjas:
Patrick Jelf Crowley, GB
Alasdair Thomas Glen, GB
Rosamund Alison Lansdown, GB
- (73) Patento savininkas:
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, Imperial Chemical House,
Millbank, London SW1P 3JF, GB
- (74) Patentinis patikėtinis:
Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company,
Rūdninkų g. 18/2-12, 2001 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Fungicidiniai junginiai, jų gavimo būdas, kompozicija jų pagrindu ir kovos su grybeliais būdas
- (57) Referatas:

Junginys, kurio formulė yra (I):



(I),

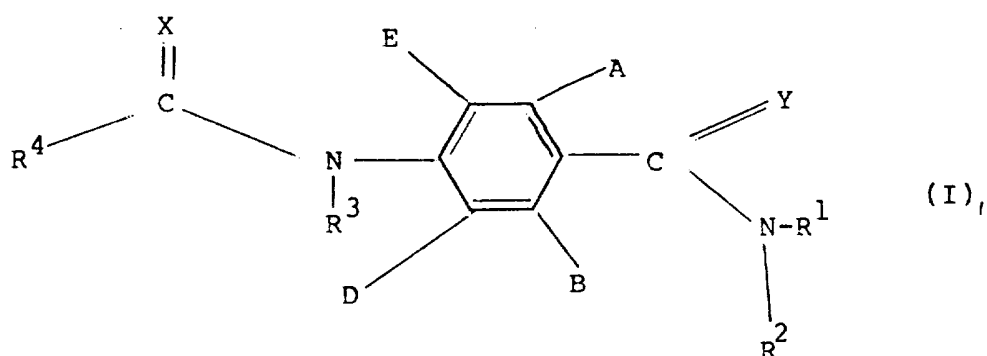
LT 3710 B

kurioje A ir B nepriklausomai yra H, fluoras, chloras, bromas, C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksi arba halo(C_{1-4}) alkilo grupė, su sąlyga, kad A ir B kartu nėra H; D ir E nepriklausomai yra H arba fluoras; R^1 yra H, C_{1-4} alkilas arba C_{1-4} alkoksi; R^2 yra C_{1-4} alkilas, C_{1-4} alkoksi arba galimai pakeistas fenilas, arba R^1 ir R^2 kartu su azoto atomu, prie kurio jie yra prijungti, jungiasi sudarydami morfolino, piperidino, pirolidino arba azetidino žiedą, kuris yra galimai pakeistas C_{1-4} alkilu; R^3 yra H; R^4 yra trichlormetilas, C_{2-8} alkilas (galimai pakeistas halogenu, C_{1-8} alkoksi arba $R'S(O)_n$, kur R' yra C_{1-4} alkilas, C_{2-4} alkenilas arba C_{2-4} alkinilas ir n yra 0,1 arba 2), ciklopropilas (galimai pakeistas halogenu arba C_{1-4} alkilu), C_{2-8} alkenilas, C_{2-8} alkinilas, C_{2-8} alkoksi, mono- arba di(C_{1-4}) alkilaminas arba grupė $R''ON=C(CN)$, kurioje R'' yra C_{1-4} alkilas, arba R^3 ir R^4 kartu su grupe $C(O)N$, prie kurios jie yra prijungti, jungiasi sudarydami azetidin-2-ono žiedą, kuris galimai yra pakeistas halogenu arba C_{1-4} alkilu; ir X bei Y nepriklausomai yra deguonis arba siera.

Išradimas skirtas naujiems fungicidiniams acilaminobenzamidams, jų gavimo būdams, fungicidinėms kompozicijoms, kurių sudėtyje yra šių acilaminobenzamidų, ir jų panaudojimo kovai su grybeliais, ypač grybelinėmis augalų infekcijomis, būdams.

Žinoma Anglijos patento paraiška Nr. 42454/77, pagal kurią buvo gautas JAV patentas Nr. 4282218 ir EP-A-0127990. Pirmasis aprašo acilanilidus, kurie pasižymi antiandrogeninėmis savybėmis, o pastarasis aprašo anilino darinius, kurie pasižymi fungicidinėmis savybėmis.

Pagal šį išradimą pateikiamas junginys, kurio formulė (I):



kurioje A ir B nepriklausomai yra H, fluoro, chloro, bromo, C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksi arba halo(C_{1-4})alkilo grupė, su sąlyga, kad A ir B kartu nėra H; D ir E nepriklausomai yra H arba fluoras; R^1 yra H, C_{1-4} alkilas arba C_{1-4} alkoksi; R^2 yra C_{1-4} alkilas, C_{1-4} alkoksi arba galimai pakeistas fenilas, arba R^1 ir R^2 kartu su azoto atomu, prie kurio jie prijungti, jungiasi sudarydami morfolino, piperidino, pirolidino arba azetidino žiedą, kuris galimai pakeistas C_{1-4} alkilu; R^3 yra H; R^4 yra trichlormetilas, C_{2-8} alkilas (galimai pakeistas halogenu, C_{1-8} alkoksi arba $R'S(O)_n$, kur R' yra C_{1-4} alkilas, C_{2-4} alkenilas arba C_{2-4} alkinilas ir n yra 0, 1 arba 2), ciklopropilas (galimai pakeistas halogenu arba C_{1-4} alkilu), C_{2-8} alkenilas, C_{2-8} alkinilas, C_{2-8} alkoksi, mono- arba di(C_{1-4})-alkilaminas arba grupė $R''ON=C(CN)$, kurioje R'' yra C_{1-4} alkilas, arba R^3 ir R^4 kartu su grupe $C(O)N$, prie kurios jie yra prijungti, jungiasi sudarydami azetidin-2-ono žiedą, kuris galimai yra pakeistas halogenu arba C_{1-4} alkilu; ir X ir Y nepriklausomai yra deguonis arba siera.

Alkilo grupės ir kitų alkilo turinčių grupių alkilo dalys gali būti linijinių arba šakotų grandinių pavidalo. Pavyzdžiai yra metilas, etilas, propilas (n ir izo-propilas), butilas (n-, sek, ir izo- ir t-butilas), 1,1-dimetilpropenilas ir 1,1-dimetilbutilas. Alkenilo ir alkinilo grupės taip pat gali būti linijinių arba šakotų grandinių pavidalo. Pavyzdžiai yra 1,1-dimetilbut-3-enilas ir 1,1-dimetilprop-2-inilas.

Halogenas apima fluorą, chlorą ir bromą.

Galimi fenilo pakaitai apima: halogeną, C_{1-4} alkilą (pavyzdžiui, metilą), C_{1-4} alkoksi (pavyzdžiui, metoksi), C_{1-4} alkiltio (pavyzdžiui, metiltio), trifluormetilą, trifluormetoksi, nitro, ciano, C_{1-4} alkoksikarbonilą, aminą bei mono- ir di(C_{1-4})

alkilaminą.

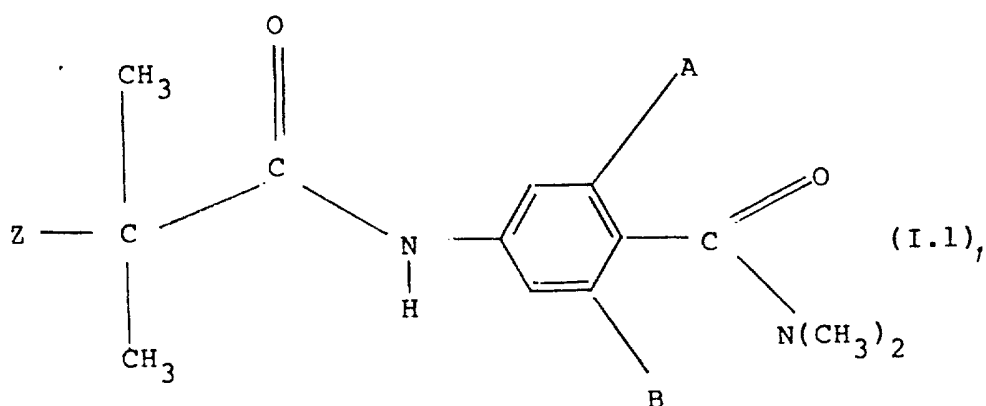
Pagal vieną aspektą šis išradimas pateikia junginį, kurio formulė (I), kurioje A ir B nepriklausomai yra H, fluoras, chloras arba bromas, su sąlyga, kad A ir B kartu nėra H; D ir E abu yra H; R^1 yra vandenilis arba C_{1-4} alkilas; R^2 yra C_{1-4} alkilas, C_{1-4} alkoksi arba fenilas, arba R^1 ir R^2 kartu su azoto atomu, prie kurio jie yra prijungti, jungiasi sudarydami morfolino, piperidino, pirolidino arba azetidino žiedą; R^3 yra vandenilis; R^4 yra C_{3-6} alkilas (galimai pakeistas halogenu, metoksi, metiltio arba metilsulfonilu), ciklopropilas (galimai pakeistas metilu), C_{3-6} alkenilas, C_{3-6} alkinilas, C_{1-4} alkoksi arba grupė $CH_3ON=C(CN)$; ir X bei Y abu yra deguonis.

Pagal kitą aspektą šis išradimas pateikia junginį, kurio formulė (I), kurioje A yra chloras; B, D ir E visi yra H; R^1 yra vandenilis, metilas arba etilas; R^2 yra metilas, etilas arba fenilas; arba R^1 ir R^2 kartu su azoto atomu, prie kurio jie yra prijungti, jungiasi sudarydami morfolino arba piperidino žiedą; R^3 yra vandenilis; R^4 yra C_{3-4} alkilas (pavyzdžiui, izo-propilas arba t-butilas) arba ciklopropilas; ir X ir Y abu yra deguonis.

Pagal dar kitą išradimo aspektą pateikiamas junginys, kurio formulė (I), kurioje A yra chloras; B, D ir E visi yra H; R^1 ir R^2 nepriklausomai yra metilas arba etilas (geriau, kai abu yra metilas arba abu yra etilas) arba kartu su azoto atomu, prie kurio jie yra prijungti, jungiasi sudarydami morfolino arba piperidino žiedą; R^3 yra vandenilis; R^4 yra izo-propilas, t-butilas arba ciklopropilas; ir X bei Y abu yra deguonis.

Pagal dar kitą aspektą išradimas pateikia junginį, kurio formulė yra (I.1):

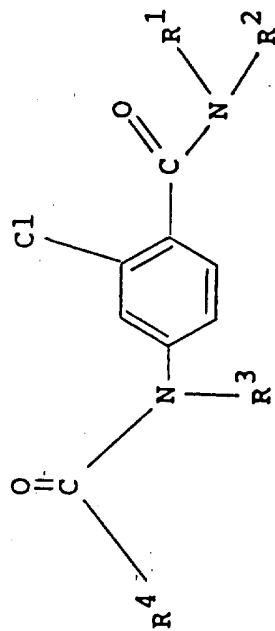
LT 3710 B



kurioje A ir B nepriklausomai yra chloras, bromas ar metilas , arba B yra vandenilis; ir Z yra fluoras, chloras, bromas, metilas, etilas arba metoksi. Tarp šių junginių reikia pažymėti tuos junginius, kuriems B yra H, ir tuos junginius, kuriems A ir B abu yra chloras arba abu yra metilas. Ypač svarbūs yra tie junginiai, kuriems A yra chloras; B yra H; ir Z įgyja bet kurią aukščiau nusakytą reikšmę; ir taip pat tie junginiai, kuriems A yra chloras arba bromas; B yra H, arba A ir B abu yra chloras; ir Z yra metilas.

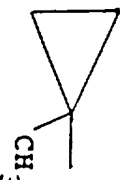
Išradimą iliustruoja junginiai, išvardinti toliau pateikiamose 1, 2 ir 3 lentelėse.

1 lentelė

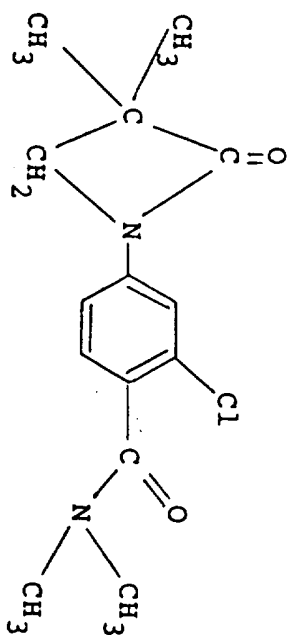


Junginio No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Lyd. temp. (°C)
1	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ CH	182-184
2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	(CH ₃) ₂ CH	154-157
3	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -	H	(CH ₃) ₂ CH	180-182
4	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	H	(CH ₃) ₂ CH	182-184
5	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	202-203
6	CH ₃	CH ₃	H		179-180
7	C ₂ H ₅	H	H	(CH ₃) ₂ CH	189-190
8	H	C ₆ H ₅	H	(CH ₃) ₂ CH	223-224

1 lentelė (tęsin.)

Junginio No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Lyd. temp. (°C)
9	CH ₃	CH ₃	H	Cl ₃ C	185-186
10	CH ₃	CH ₃	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	179-181
11 *	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -		122-123
12	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ S(CH ₃)CH	158-161
13	CH ₃	CH ₃	H		155-156
14	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	155-156
15	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	125-126
16	CH ₃	CH ₃	H	Br(CH ₃) ₂ C	181.5-182

* 11 junginio formulė:



1 lentelė (tęsin.)

Junginio No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Lyd. temp. (°C)
17	CH ₃	CH ₃	H	Cl(CH ₃) ₂ C	168-169
18	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CHCH ₂ (CH ₃) ₂ C	120-121.5
19	CH ₃	CH ₃	H	(Cl) ₂ CH(CH ₃) ₂ C	180-181
20	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ CO	206-207
21	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	141-143
22	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ S(CH ₃) ₂ C	133.5-135
23	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ SO ₂ (CH ₃) ₂ C	169-170
24	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ N	125-126
25	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ CCH ₂	194-195.5
26	CH ₃	CH ₃	H	HC≡C(CH ₃) ₂ C	179-181
27	CH ₃	CH ₃	H	BrCH ₂ (Br) ₂ C	192.5-193.3
28	CH ₃	CH ₃	H	BrCH ₂ (Br)(CH ₃)C	190
29	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	151-153
30	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	161-163

1. lентелė (тґsin.)

Junginio No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Lyd. temp. (°C)
31	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	(CH ₃) ₃ C	139-141
32	-(CH ₂) ₄ -		H	(CH ₃) ₃ C	173-174
33	-(CH ₂) ₃ -		H	(CH ₃) ₃ C	185-187
34	CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	175-176
35	CH ₃	CH ₃ O	H	(CH ₃) ₃ C	Aliejus
36	CH ₃	CH ₃	H	(Cl) ₂ (CH ₃)C	154.5-156.5
37	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ ON=C CN	128-129
38	CH ₃	CH ₃	H	F(CH ₃) ₂ C	125-128
39	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	137-139
40	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ OCH ₂ (CH ₃) ₂ C	101-103
41	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ SCH ₂ (CH ₃) ₂ C	
42	CH ₃	CH ₃	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	152-154
43	CH ₃	CH ₃	H	F ₂ CH(CH ₃) ₂ C	
44	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH=CH(CH ₃) ₂ C	

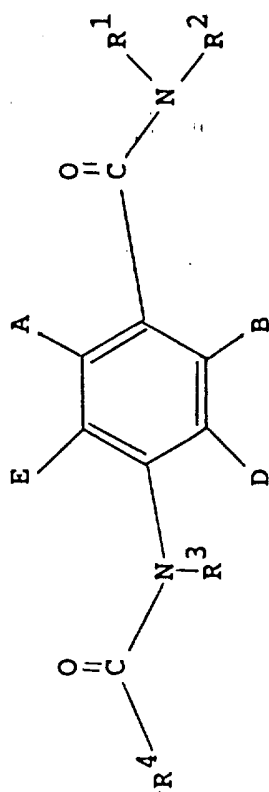
1 lentelė (tęsin.)

Junginio No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Lyd. temp.-(°C)
45	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	Cl(CH ₃) ₂ C	108-111
46	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	Br(CH ₃) ₂ C	133-135
47	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	Aliejus
48	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	136-138
49	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	
50	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	
51	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H		
52	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	130-132
53	CH ₃	CH ₃ CH ₂	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -		
54	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ N	
55	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₂ =CHCH ₂ (CH ₃) ₂ C	
56	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ CO	
57	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	Cl(CH ₃) ₂ C	

1 lentele (tęsin.)

Junginio No.	R ¹ .	R ²	R ³	R ⁴	Lyd. temp. (°C)
58	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	Br(CH ₃) ₂ C	
59	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	F(CH ₃) ₂ C	
60	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	
61	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	
62	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	(CH ₃) ₂ CH	
63	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H		
64	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	
65	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	111-113
66	CH ₃	CH ₃	H	HC≡CCH ₂ (CH ₃) ₂ C	154-155
67	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH=CHCH ₂ (CH ₃) ₂ C	120 (skil.)
68	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	95-96

2 lentelė.



Junginys	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	Lyd. temp. (°C)
1	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃ O	H	H	H	143-144
2	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	H	H	183-185
3	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Br	H	H	H	219-222
4	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	F	H	H	H	125-130
5	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Cl	Cl	H	H	187-188
6	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	F	F	F	F	187-189
7	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CF ₃	H	H	H	198.7-199.6
8	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	F	H	H	H	110-113
9	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	F	H	H	H	! Derva

2 lентелė (тэsin.)

Junginys	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	Lyd. temp. (°C)
10	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	CH ₃	H	H	
11	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	F	F	H	H	
12	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Cl	F	H	H	
13	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	F	H	H	
14	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	Cl	H	H	
15	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Br	F	H	H	
16	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Cl	Br	H	H	
17	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Cl	H	F	H	
18	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Cl	H	H	F	
19	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Br	H	F	H	
20	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CF ₃	F	H	H	
21	CH ₃	CH ₃	H	Cl(CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
22	CH ₃	CH ₃	H	Br(CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
23	CH ₃	CH ₃	H	F(CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
24	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
25	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
26	CH ₃	CH ₃	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	

2 lentelė (tęsin.)

Junginys	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	Lyd. temp. (°C)
27	CH ₃	CH ₃	H	Cl(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	188-189
28	CH ₃	CH ₃	H	Br(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	184.5-187
29	CH ₃	CH ₃	H	F(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	160-163
30	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	158-160
31	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	159-161
32	CH ₃	CH ₃	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	186-188
33	CH ₃	CH ₃	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
34	CH ₃	CH ₃	H	Cl(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
35	CH ₃	CH ₃	H	Br(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
36	CH ₃	CH ₃	H	F(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
37	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
38	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
39	CH ₃	CH ₃	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
40	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
41	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
42	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	

LT 3710 B

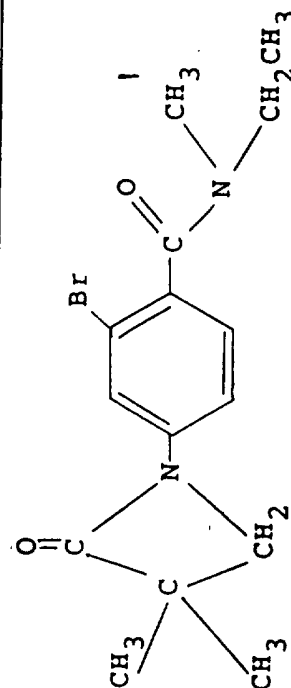
2 lентелė (тэsin.)

Junginsys	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	lyd. temp(°C)
43	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	Cl	Cl	H	H	149-150
44	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	Cl	Cl	H	H	139-142
45	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	H	H	148-150
46	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	Br	H	H	H	
47	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	F	F	H	H	
48	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	CH ₃	H	H	
49	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	97-100
50	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
51	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
52	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	F	F	H	H	
53	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	Br	H	H	H	144-147
54	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	H	H	H	
55	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	F	F	H	H	
56	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
57	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
58	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	(CH ₃) ₃ C	Br	H	H	H	
59	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	H	H	

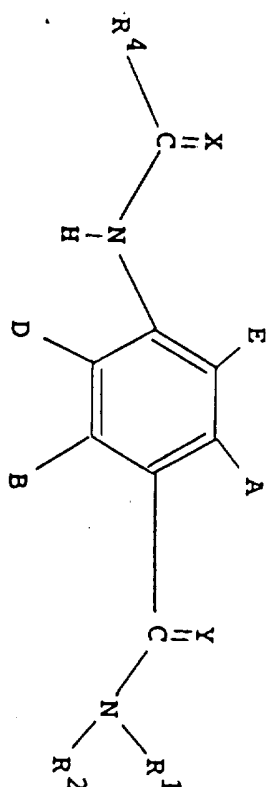
2 lentelė (tęsin.)

Junginys	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	Lyd. temp. (°C)
60	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	108-110 119-121 154-155 133-134 Derva 185-188
61	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
62	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
63	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	Br(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
64	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	Cl(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
65	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
66	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
67	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
68	CH ₃	CH ₃	H		Br	H	H	H	
69*	CH ₃	CH ₃ CH ₂	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -		Br	H	H	H	Derva

* 69 junginio formulė



3 lentelė



Junginys	R ¹	R ²	R ⁴	A	B	D	E	X	Y	Lyd. temp. (°C)
1	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	Cl	H	H	H	O	S	164-167
2	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	Cl	H	H	H	S	O	120 (skilf...)
3	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	Cl	H	H	H	S	S	154-156

Išradimo junginiai gali būti gauti, pavyzdžiui, būdais, iliustruojančiais 1-11 schemomis. Šiose schemose R^1 , R^2 , R^4 , A, B, D ir E yra tokie, kaip apibrėžta anksčiau.

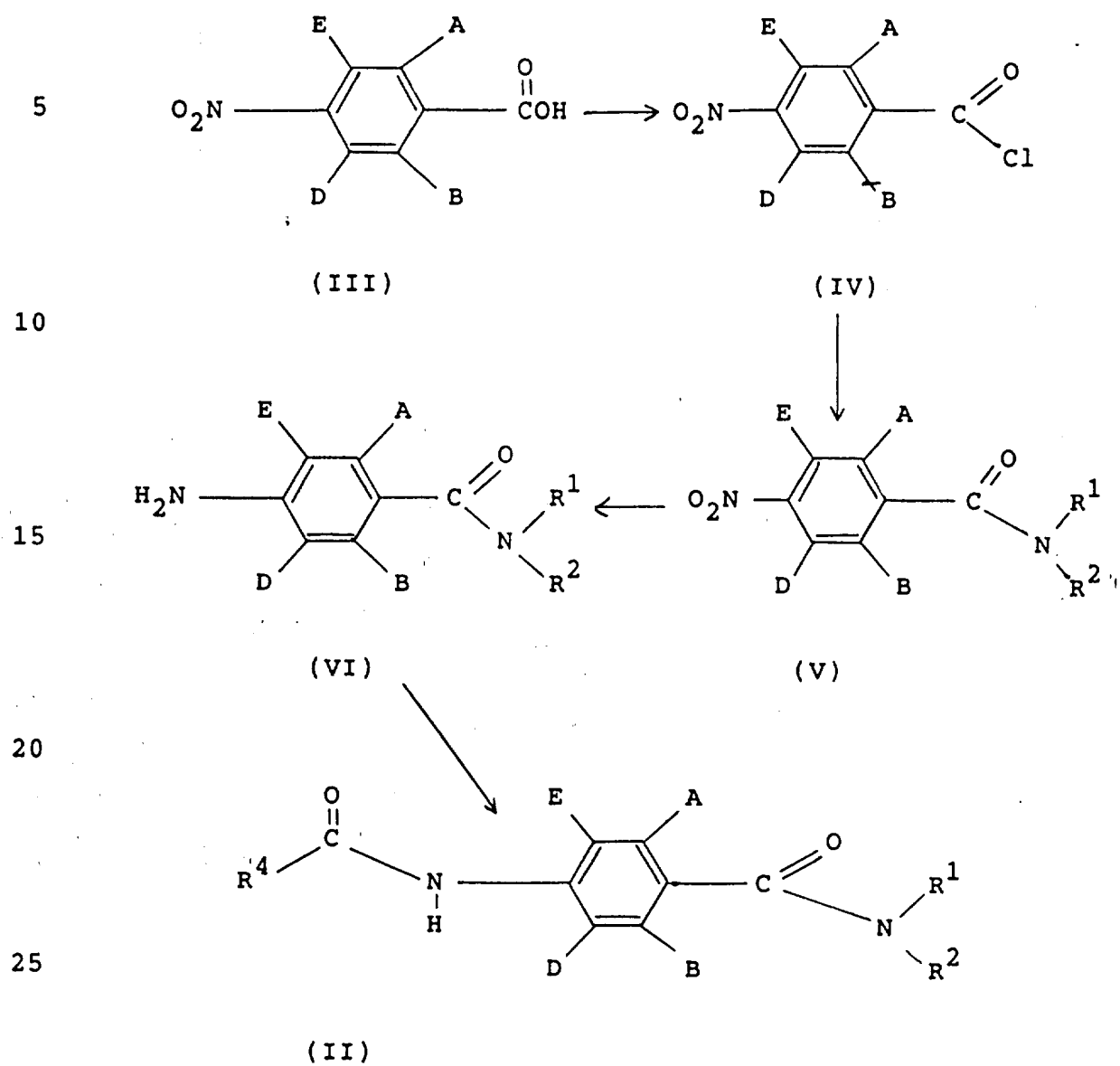
Pagal 1 schemą (II) formulės junginiai gali būti gauti, paveikiant (VI) formulės junginius chloranhidridu $R^4\text{COCl}$ tinkamame organiniame tirpiklyje, tokiame kaip metilo chloridas arba toluolas, dalyvaujant bazei, tokiai kaip tretinis aminas (pavyzdžiui, trietilaminas) arba šarminio metalo karbonatas ar hidroksidas (pavyzdžiui, natrio bikarbonatas arba natrio hidroksidas).

(VI) formulės junginiai gali būti gauti (V) formulės azoto junginių redukcija, panaudojant standartinius būdus, žinomus iš literatūros, pavyzdžiui, miltelių pavidalo geležimi vandeniniame etanolio tirpale.

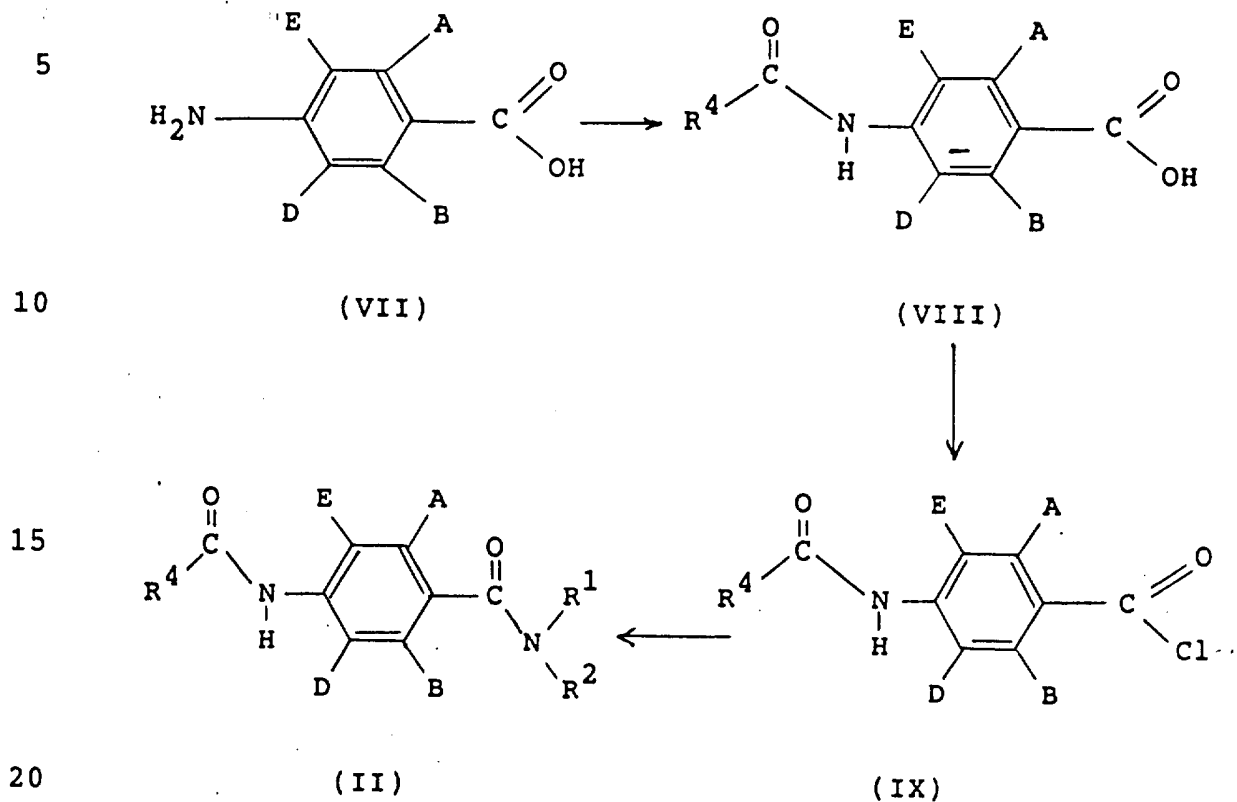
(V) formulės amidai gali būti gauti iš (III) formulės junginių, pirmiausiai paverčiant (III) junginį (IV) formulės chloranhidridu apdirbant standartiniu reagentu, tokiu kaip tionilo chloridas arba oksalilo chloridas. Po to (IV) formulės chloranhidridas yra paveikiamas aminu $R^1R^2\text{NH}$ tinkamame organiniame tirpiklyje (tokiame kaip metileno chloridas arba toluolas) arba vandenyje, dalyvaujant bazei (tokiai kaip trietilaminas ar natrio bikarbonatas arba amino $R^1R^2\text{NH}$ perteklius).

Pagal 2 schemą (II) formulės junginiai gali būti gauti iš (IX) formulės junginių, paveikiant aminu $R^1R^2\text{NH}$ tinkamame organiniame tirpiklyje, tokiame kaip metileno chloridas arba tetrahidrofuranas (THF), dalyvaujant bazei, tokiai kaip trietilaminas, natrio bikarbonatas arba $R^1R^2\text{NH}$ perteklius.

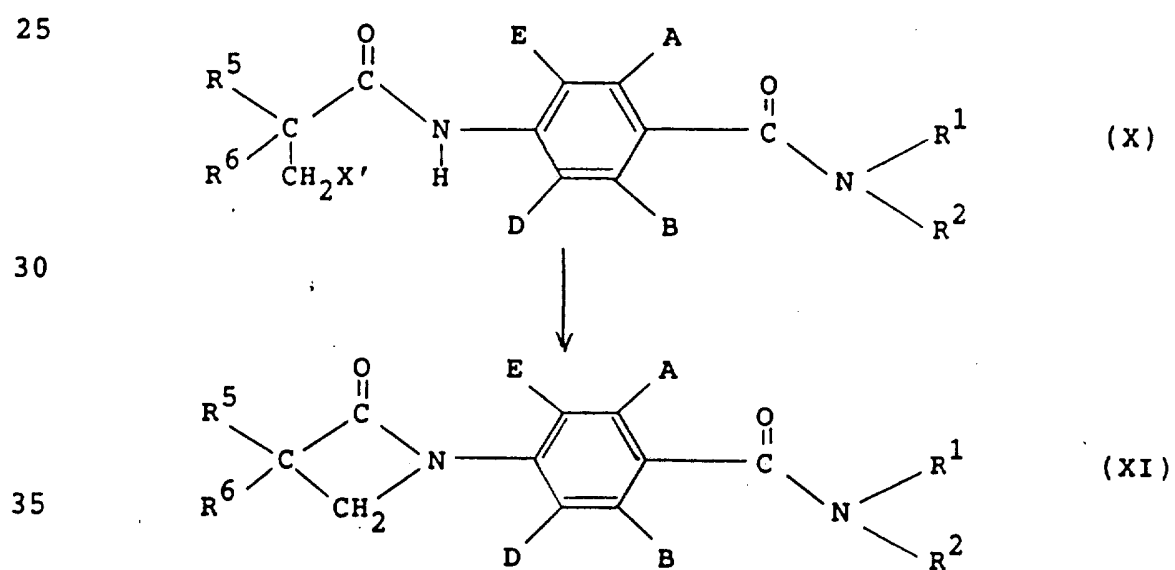
1 Scheme



2 Scheme



3 Scheme



LT 3710 B

(IX) formulės chloranhidridai gali būti gauti iš (VIII) formulės karboninių rūgščių, reakcija su standartiniu reagentu, tokiu kaip oksalilo chloridas tinkamame sausame tirpiklyje, tokiame kaip THF arba metileno chloridas, pridedant katalizacinį kiekį DMF, jeigu reikia.

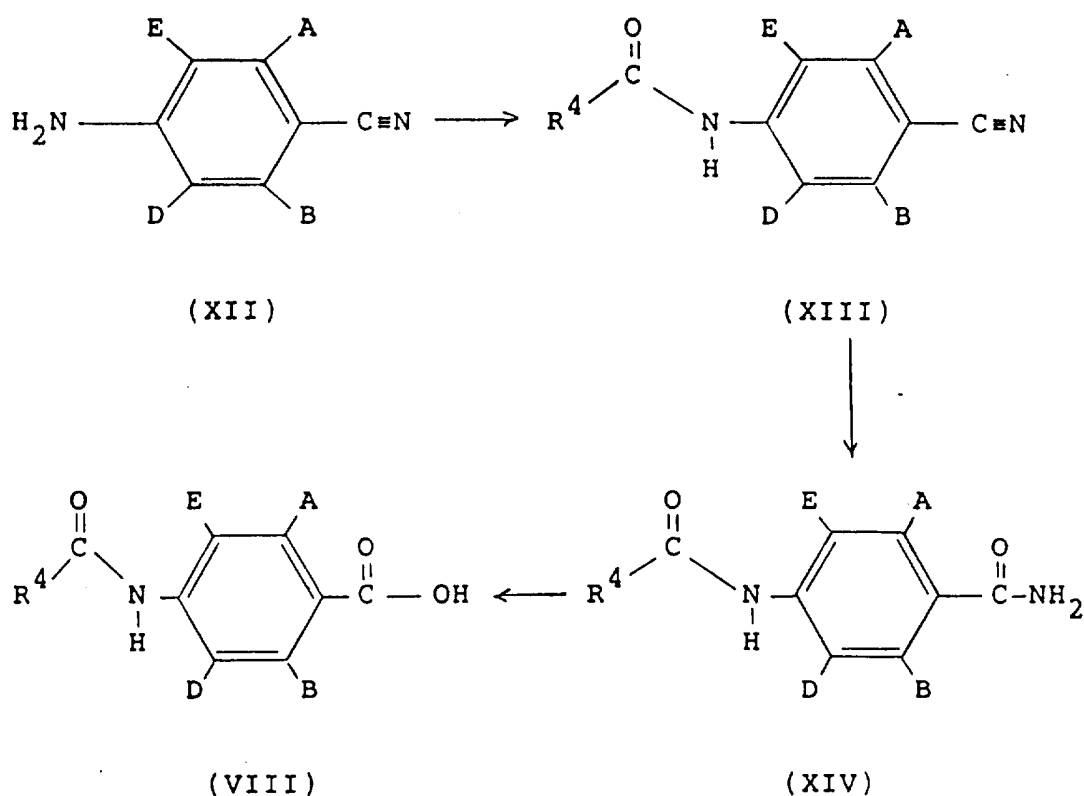
(VIII) formulės karboninės rūgštys gali būti gautos iš tinkamai pakeistos 4-aminobenzoinės rūgšties (VII) reakcija su chloranhidridu R^4COCl vandenyje, dalyvaujant bent dviem bazėms, tokios kaip šarminio metalo karbonatas ar hidroksidas (pavyzdžiui, natrio bikarbonatas), ekvivalentams. Pakeistos 4-aminobenzoinės rūgštys (VII) apskritai gali būti gautos būdais, aprašytais literatūroje.

Pagal 3 schemą (XI) formulės junginiai, kuriems R^5 ir R^6 yra vandenilis, C_{1-4} alkilas arba halogenas, yra gaunami iš (X) formulės junginių, kuriems X' yra chloras, bromas arba jodas, apdirbant bazę, tokia kaip šarminio metalo hidroksidas (pavyzdžiui, natrio hidroksidas) dvifazėje sistemoje, susidedančioje iš organinio tirpiklio, tokio kaip metileno chloridas, ir vandens, dalyvaujant fazės pernešimo katalizatoriui (pavyzdžiui, tetrabutilamonio bromidui).

Pagal 4 schemą (VIII) formulės tarpiniai produktai gali būti gauti (XIV) formulės junginių hidrolize standartiniais literatūroje aprašytais būdais, tokiais kaip apdirbimas vandenine mineraline rūgštimi (pavyzdžiui, vandenine sieros rūgštimi) arba vandeniniu šarmu (pavyzdžiui, vandeniniu natrio hidroksidu su arba be antro tirpiklio, tokio kaip etanolis) arba diazotinimas vandens terpėje (pavyzdžiui, su natrio nitritu vandeninėje sieros rūgštyje). (XIV) formulės junginiai gali būti gauti iš (XIII) formulės junginių hidrolize, panaudojant standartinius

literatūroje aprašytus būdus, tokius kaip apdirbimas vandenine mineraline rūgštimi (pavyzdžiui, vandenine sieros rūgštimi) arba vandeniniu šarmu (pavyzdžiui, vandeniniu natrio hidroksidu su arba be antro tirpiklio, tokio kaip etanolis) arba apdirbimu su vandeniniu šarminiu peroksidu (pavyzdžiui, vandeniniu vandenilio peroksidu), turinčiu natrio hidroksido su arba be antro tirpiklio, tokio kaip etanolis. (XIII) formulės junginiai gali būti gauti iš (XII) formulės junginių reakcija su chloranhidridu R^4COCl tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, metileno chloride arba toluole), dalyvaujant bazei, tokiai kaip tretinis aminas (pavyzdžiui, trietilaminas) arba šarminio metalo karbonatas arba hidroksidas (pavyzdžiui, natrio bikarbonatas arba natrio hidroksidas).

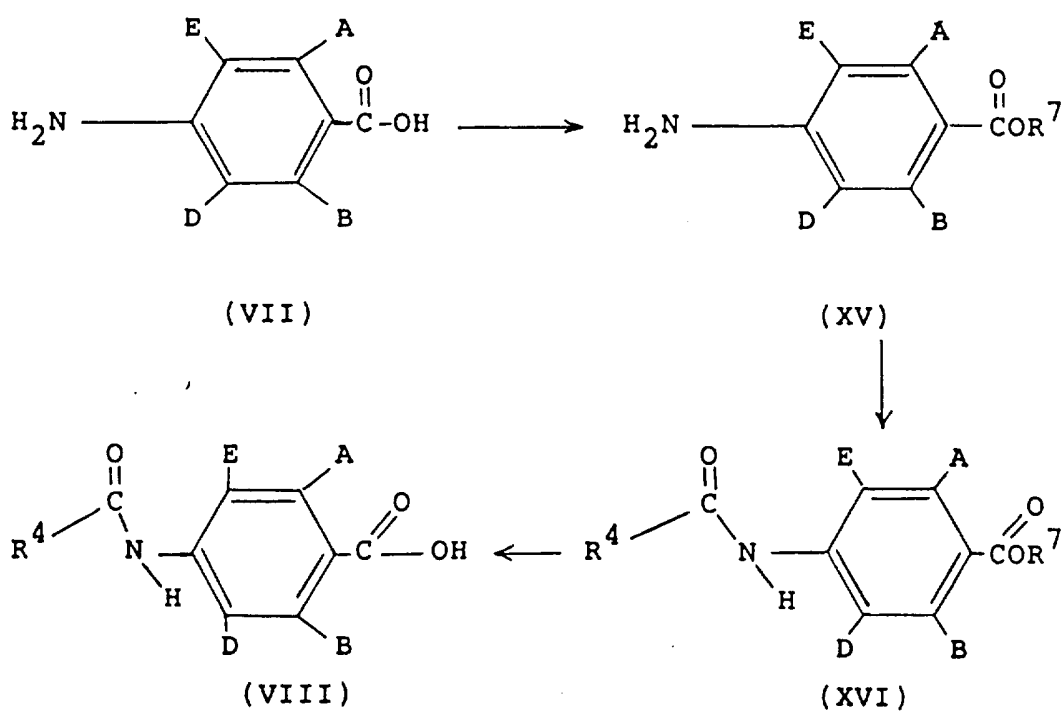
4 Schema



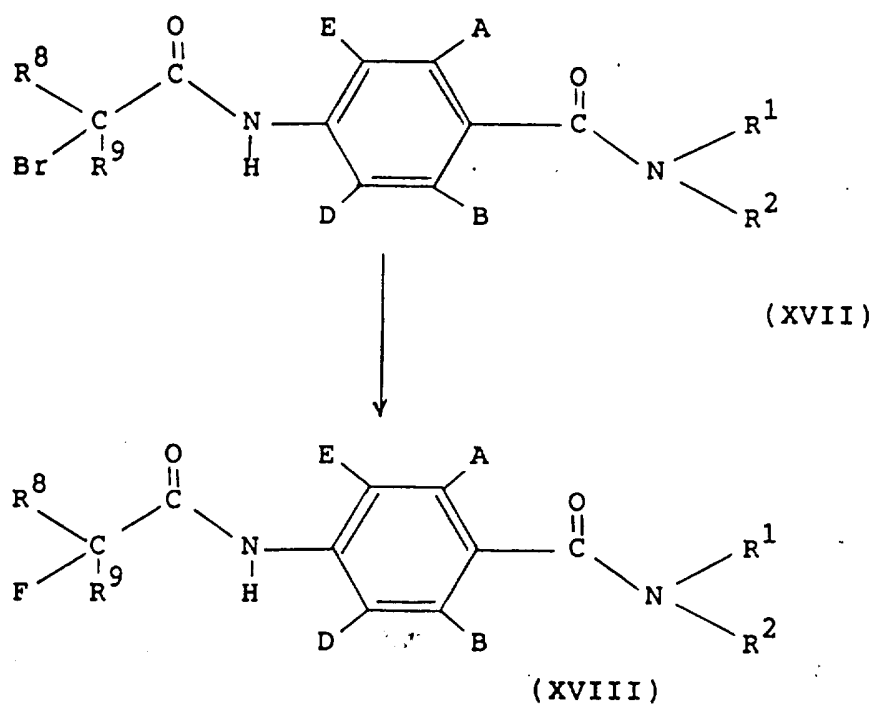
Pagal 5 schemą bendros (VIII) formulės tarpiniai produk - tai gali būti gauti (XVI) formulės esterio, kur R^7 yra C_{1-4} al - kilas, hidrolize su šarminio metalo hidroksidu (pavyzdžiui, nat - rio hidroksidu) tinkamame tirpiklyje, tokiame kaip vanduo arba etanolis arba jų mišiniai. (XVI) bendros formulės esteris gali būti gautas iš (XV) bendros formulės aminobenzoinės rūgšties esterio keliais būdais. Pirmiausiai reakcija su chloranhidridu R^4COCl tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, metileno chloride ar - ba toluole), dalyvaujant bazei, tokiai kaip tretinis aminos (pavyzdžiui, trietilaminas) arba šarminio metalo karbonatas ar - ba hidroksidas (pavyzdžiui, natrio bikarbonatas arba natrio hi - droksidas). Alternatyviai, kada bet kuris iš pakaitų A, B, D ir E yra stiprus elektronų akceptorius, (XV) formulės amino esteris gali būti deprotonuotas stipria baze (pavyzdžiui, natrio hid - ridu arba ličio diizopropilamidu) inertiniame organiniame tir - piklyje (pavyzdžiui, tetrahidrofurane arba dimetoksietane), pa - skui paveiktas chloranhidridu R^4COCl . Kad būtų gautos pakanka - mos išeigos, gali reikėti dviejų stiprios bazės ekvivalentų . (XV) bendros formulės junginiai gali būti gauti iš (VII) bend - ros formulės junginių reakcija su R^7OH , kur R^7 yra C_{1-4} alki - las, dalyvaujant rūgštiniam katalizatoriui (pavyzdžiui, konce - ntruotai sieros rūgščiai arba chloro vandenilio dujoms).

Pagal 6 schemą (XVIII) bendros formulės junginiai, kuriems R^8 ir R^9 nepriklausomai yra H, C_{1-4} alkilas arba C_{1-4} haloalki - las, gali būti gauti, apdirbant (XVII) formulės junginius fluo - rido pernešimo reagentu (pavyzdžiui, sidabro tetrafluoroboratu) tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, acetonitrile).

5 Schema

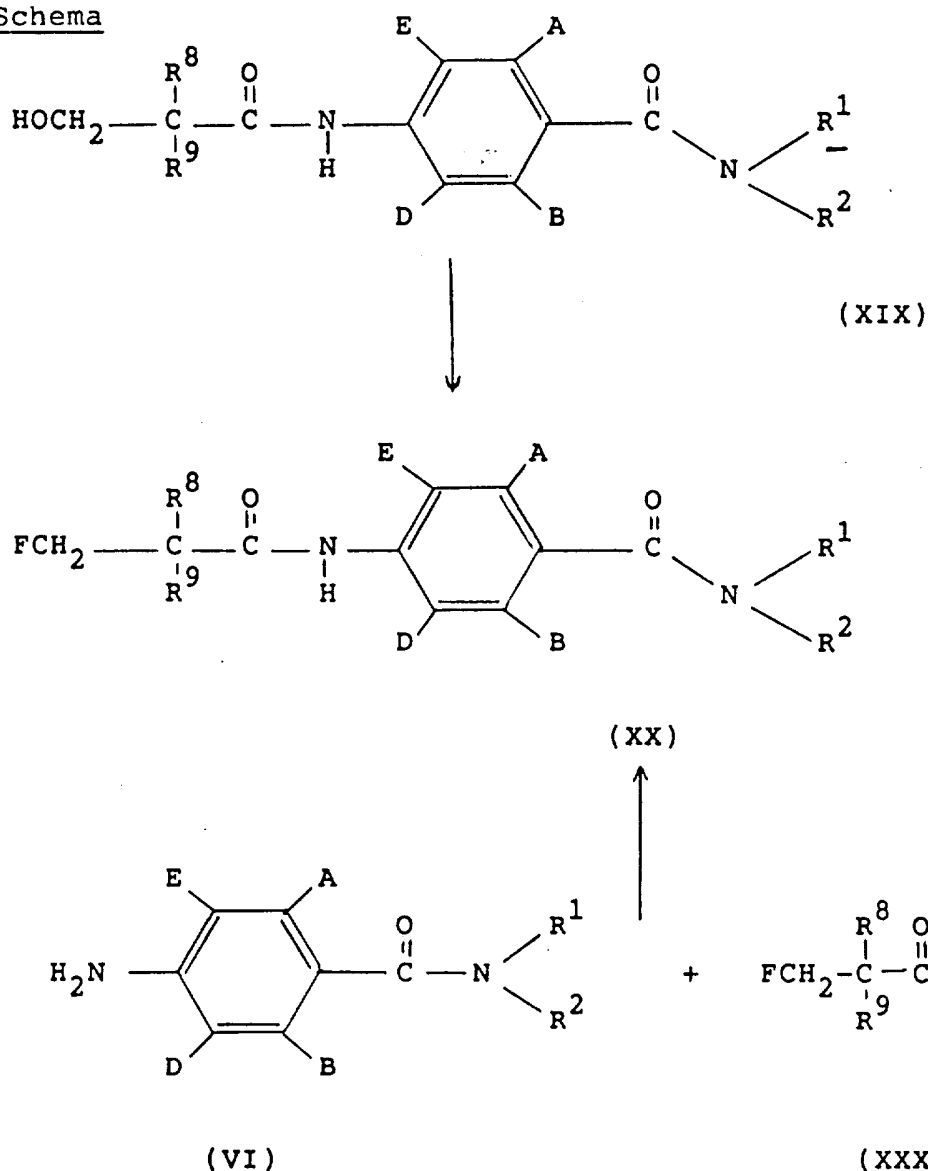


6 Schema



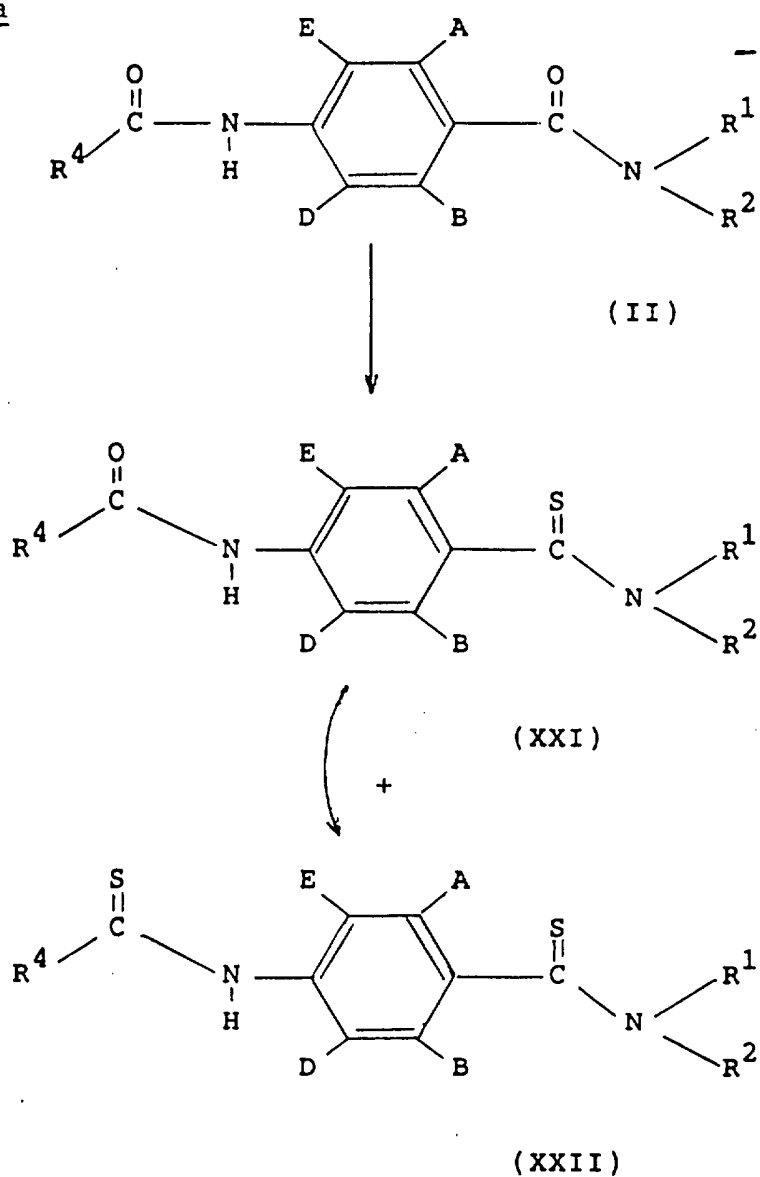
Pagal 7 schemą (XX) formulės junginiai, kuriems R^8 ir R^9 yra tokie, kaip nusakyti 6-tai schemai, gali būti gauti iš (XIX) bendros formulės hidroksi junginių, apdirbant fluorinančia medžiaga (pavyzdžiui, dietilaminosieros trifluoridu) tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, metileno chloride). (XX) bendros formulės junginiai gali būti gauti (VI) bendros formulės junginių reakcija su (XXXV) bendros formulės chloranhidridais tinkamame tirpiklyje (tokiame kaip metileno chloridas arba etileno acetatas), dalyvaujant bazei (tokiai kaip trietilaminas arba kalio karbonatas).

7 Schema

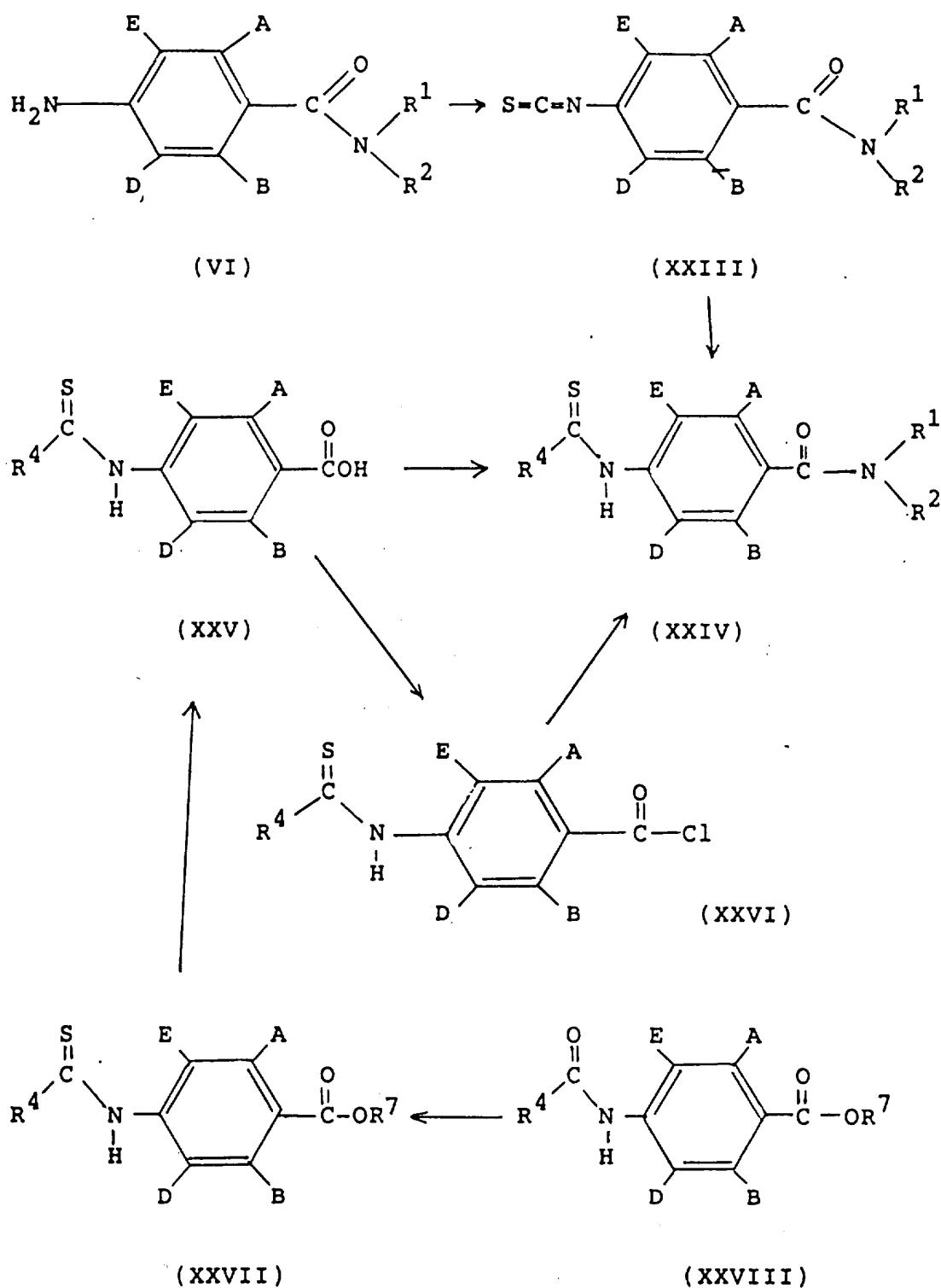


Pagal 8 schemą (XXI) ir (XXII) bendros formulės junginiai gali būti gauti, apdirbant (II) bendros formulės junginius tioninimo reagentu (pvz., fosforo pentasulfidu arba Lawesson reagentu) tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, toluole arba acetonitrile). (XXI) ir (XXII) junginiai gali būti gauti arba kartu kaip mišinys, kuris gali būti išskirtas chromatografija arba kristalizacija, arba (XXI) junginys gali būti gautas atskirai ir po to gali būti paverstas (XXII) junginiu.

8 Schema



9 Schema



Pagal 9 schemą (XXIV) bendros formulės junginiai gali būti gauti (XXIII) bendros formulės izotiocianatų reakcija su me -

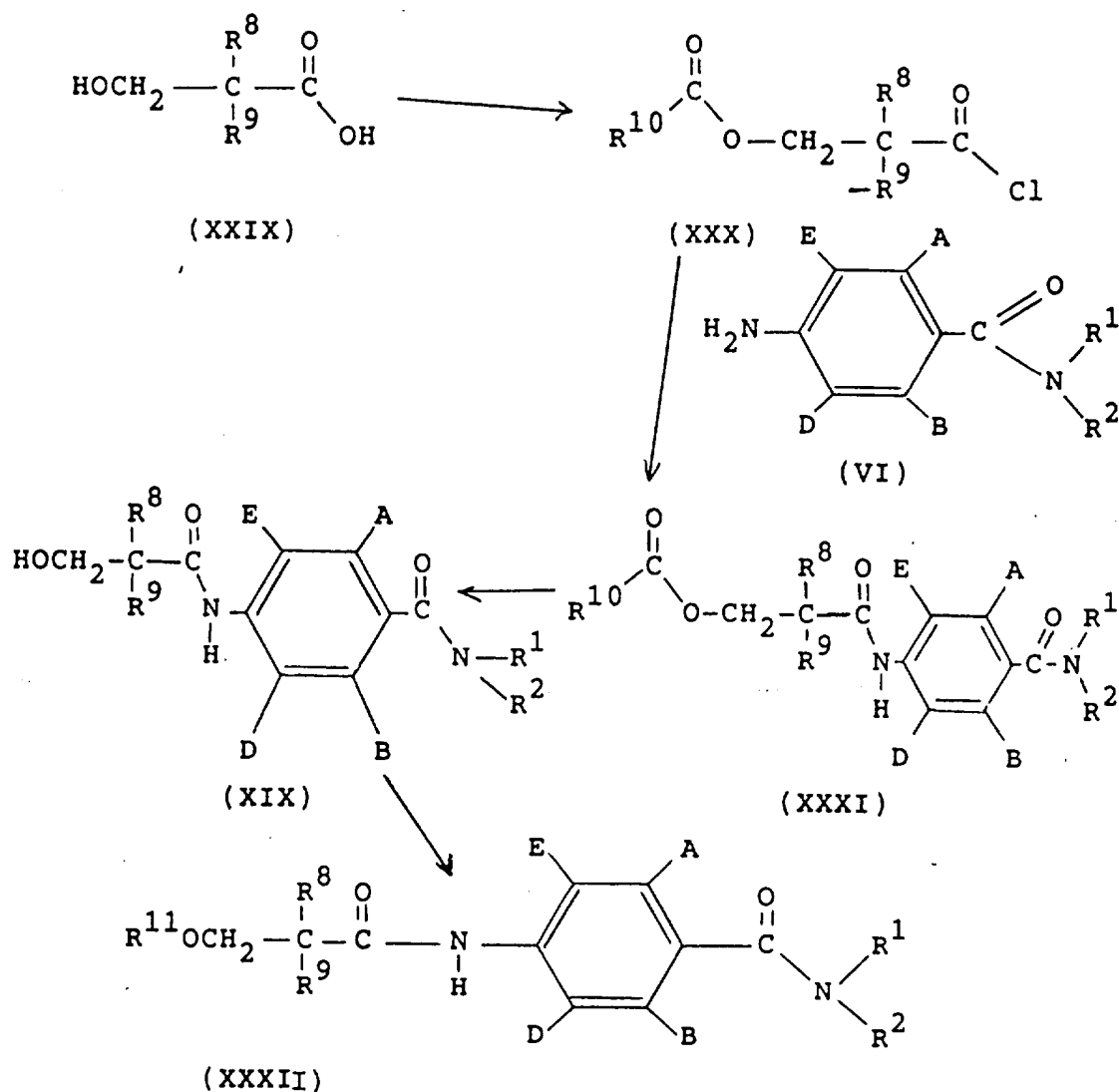
taloorganiniais reagentais, kaip R^4Li arba R^4MgHal , kur hal yra halogenas, toks kaip chloras arba bromas, tinkamame tirpiklyje (tokiame kaip tetrahidrofuranas), temperatūrai esant tarp $-78^{\circ}C$ ir $+25^{\circ}C$.

(XXIII) bendros formulės izotiocianatai gali būti gauti iš (VI) bendros formulės junginių standartiniais būdais, pavyzdžiui, apdirbant (VI) bendros formulės junginius tiofosgenu.

(XXIV) bendros formulės junginiai taip pat gali būti gauti iš (XXV) bendros formulės junginių standartiniais amidų gavimo būdais. Pavyzdžiui, (XXV) formulės junginys gali būti paverstas (XXVI) bendros formulės chloranhidridu, apdirbant chlorinimo reagentais (pavyzdžiui, oksalilo chloridu ir tionilo chloridu), (XXVI) formulės chloranhidridas gali būti paveiktas aminu R^1R^2NH , dalyvaujant bazei (pavyzdžiui, trietilaminui arba kalio karbonatui). (XXV) formulės karboninės rūgštys gali būti gautos iš (XXVII) bendros formulės eterių hidrolize, panaudojant standartinius būdus (pavyzdžiui, natrio hidroksidą metanolyje). (XXVII) formulės eteriai gali būti iš eilės gauti iš (XXVIII) bendros formulės junginių reakcija su tioninimo reagentu (pavyzdžiui, fosforo pentasulfidu arba Lawesson reagentu) tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, toluole arba acetonitrile).

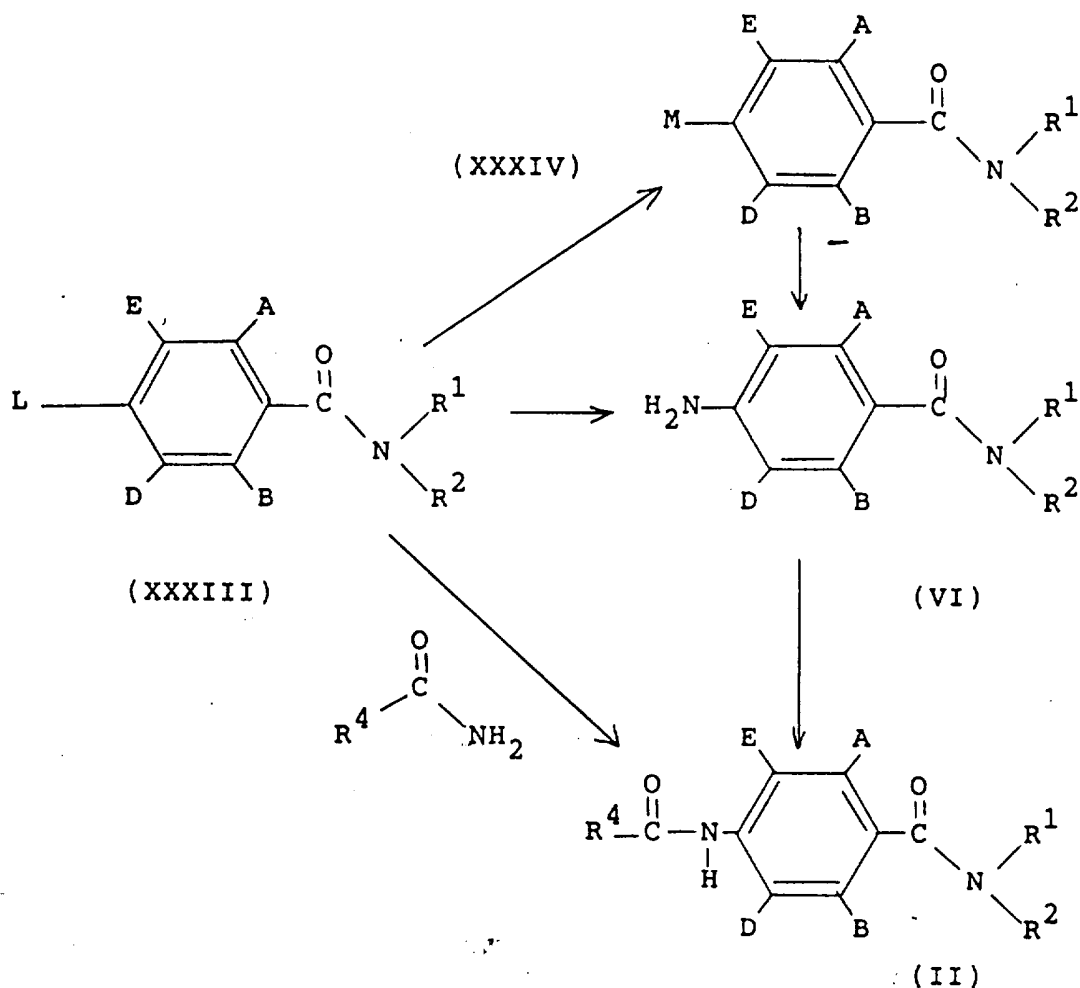
Pagal 10 schemą (XXXII) formulės junginiai, kur R^{11} yra C_{1-4} alkilas, gali būti gauti iš (XIX) bendros formulės junginių reakcija su halogenidu $R^{11}-Hal$, kur hal yra chloras, bromas arba jodas, dalyvaujant bazei, tokiai kaip šarminio metalo karbonatas arba oksidas ar hidroksidas (pavyzdžiui, bario oksidas) tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, metanolyje). (XIX) bendros formulės junginiai gali būti gauti iš (XXXI) formulės junginių hidrolize su šarminio metalo hidroksidu (pavyzdžiui, natrio hidroksidu) tinkamame tirpiklyje (pav., vandeniniame metanolyje).

10 Schema



(XXXI) bendros formulės junginiai gali būti gauti iš (VI) bendros formulės junginių reakcija su (XXX) bendros formulės chloranhidridais tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, metileno chloride), dalyvaujant bazei (pavyzdžiui, trietilaminui). (XXX) bendros formulės chloranhidridai gali būti gauti, apdirbant (XXIX) bendros formulės oksirūgštis formulės $(\text{R}^{10}\text{CO})_2\text{O}$ rūgšties anhidridais, po to chloranhidridą generuojančiu reagentu (pavyzdžiui, tionilo chloridu arba oksalilo chloridu).

11 Schema



Pagal 11-tą schemą (II) formulės junginiai gali būti gauti iš (XXXIII) formulės junginių, kuriems L yra paliekanti grupė, pavyzdžiui, fluoras, chloras, bromas, jodas, metansulfoniloksi, p-toluolsulfoniloksi arba trifluormetansulfoniloksi, reakcija su bendros formulės $\text{R}^4-\text{CO}-\text{NH}_2$ junginiu ir baze (pavyzdžiui, natrio hidridu, ličio diizopropilamidu, šarminio metalo alkoksidaais arba šarminio metalo karbonatais). (II) formulės junginiai taip pat gali būti gauti iš (VI) bendros formulės anilinų, kaip parodyta 1-oje schemeje. (VI) bendros formulės anilinai gali būti gauti (XXXIII) bendros formulės junginių reakcija su amoniaku tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, etanolyje arba piridine). (VI) bendros formulės junginiai taip pat gali būti gauti iš (XXXIV) bendros formulės junginių, kuriems M yra azido arba hidroazido, apdirbant re-

LT 3710 B

duktoriumi (pavyzdžiui, dalyvaujant katalizatoriui). (XXXIV) bendros formulės junginiai gali būti gauti iš (XXXIII) bendros formulės junginių reakcija su šarminio metalo azidais (pavyzdžiui, natrio azidu) arba hidrazinu tinkamuose tirpikliuose (pavyzdžiui, dimetilformamide arba etanolyje).

Išradimas taip pat pateikia čia aprašytus išradimo junginių gavimo būdus.

Išradimo junginiai yra aktyvūs fungicidai ir gali būti naudojami kovai su vienu ar daugiau iš šių patogeninių organizmų:

Kviečių Puccinia recondita, miežių Erysiphe graminis (tikroji miltligė), obuolių Venturia inaequalis (rauplės), žemės riešutų Cercospora arachidicola, vynuogių Plasmopara viticola ir bulvių Phytophthora infestans. Atskiru atveju jie gana aktyvūs prieš Plasmopara viticola ir Phytophthora infestans sisteminiame apdorojime.

Tuo būdu išradimas pateikia kovos su grybeliais būdą, į kurį įeina čia aukščiau aprašyto junginio ar kompozicijos, kurio sudėtyje yra šio junginio, fungicidiškai aktyvaus kiekio panaudojimas augalui, augalo sėkloms arba augalo ar sėklų pažeidimo vietoms.

Patys junginiai gali būti tiesiai naudojami žemės ūkio tikslams, bet patogiau juos įjungti į kompozicijas, panaudojant nešėją ar skiediklį. Tuo būdu išradimas pateikia fungicidines kompozicijas, į kurių sudėtį įeina čia aukščiau aprašytas junginys ir priimtinas nešėjas arba skiediklis.

Junginiai gali būti naudojami įvairiais būdais. Pavyzdžiui, jie gali būti naudojami vieni arba kompozicijos sudėtyje tiesiai augalo lapijai, sėkloms arba kitai terpei, kurioje au -

galai auga ar turi būti pasodinti, arba jie gali būti purškiami, dulkinami arba naudojami kaip kremas ar pasta, arba jie gali būti naudojami kaip garai ar lėto atpalaidavimo granulės.

Gali būti apdorojamos bet kurios augalo dalys, įskaitant lapus, stiebą, šakas arba šaknis, arba gali būti apdorojamas dirvožemis apie šaknis, arba sėklos prieš sodinimą, arba dirvožemis apskritai, arba vanduo laistymui, arba hidroponinės sistemos. Išradimo junginiai taip apt gali būti išvirkščiami į augalus arba apipurkšti ant augmenijos, panaudojant elektrodinaminio purškimo arba kitus mažo tūrio būdus.

Čia naudojamas terminas "augalas" apima augalų daigus, krūmus ir medžius. Be to, išradimo fungicidinis būdas apima profilaktinį, apsauginį ir naikinantį apdorojimą.

Geriau, kai išradimo junginiai žemės ūkio ir sodininkystės tikslams naudojami kompozicijos pavidalo. Kompozicijos tipas bet kuriuo atveju priklausys nuo konkretaus apdorojimo uždavinio.

Kompozicijos gali būti dusto arba granulių pavidalo, sušildančių iš aktyvaus ingrediento (išradimo junginio) ir kieto skiediklio arba nešėjo, pavyzdžiui užpildų, tokių kaip kaolinas, bentonitas, infuzorinė žemė, dolomitas, kalcio karbonatas, talakas, magnio oksidas (magnezija), fullerio žemė, gipsas, diatomitas ir kietietiškas molis. Tokios granulės gali būti suformuotos iš anksto ir tinkamos naudoti dirvožemiui be tolesnio apdirbimo. Šios granulės gali būti pagamintos impregnuojant užpildo granulės aktyviu ingredientu arba padarant granules iš aktyvaus ingrediento ir miltelių pavidalo užpildo mišinio. Į kompozicijos, skirtos sėklų beicavimui, gali įeiti medžiaga (pavyzdžiui, mineralinis aliejus) kompozicijos sukibimo su sėklomis padidinti

mui, alternatyviai aktyvus ingredientas sėklų beicavimo tikslu gali būti įjungtas, panaudojant organinį tirpiklį (pavyzdžiui, N-metilpiralidoną, propileno glikolį arba dimetilformamidą) . Kompozicijos taip pat gali būti drėkinamų miltelių arba vandenyje disperguojamų granulių pavidalo, kurių sudėtyje yra drėkinančių arba disperguojančių medžiagų, lengvinančių dispergavimą skysčiuose. Miltelių ir granulių sudėtyje taip pat gali būti užpildų ir suspendatorių.

Emulguojami koncentratai arba emulsijos gali būti gauti, ištirpinant aktyvų ingredientą organiniame tirpiklyje, galimai turinčiame drėkinančios arba emulguojančios medžiagos, paskui sudedant mišinį į vandenį, kuriame taip pat yra drėkinančios arba emulguojančios medžiagos. Tinkami organiniai tirpikliai yra aromatiniai tirpikliai, tokie kaip alkilbenzoliai ir alkilnaftalinai, ketonai, tokie kaip cikloheksanas ir metilcikloheksanas, chlorinti angliavandeniliai, tokie kaip chlorbenzolas ir trichloretanai, ir alkoholiai, tokie kaip benzilo alkoholis, furfurilo alkoholis, butanolio ir glikolio eteriai.

Labai netirpių kietų junginių suspensiniai koncentratai gali būti pagaminti rutuliniu malūnu su disperguojančia medžiaga ir suspendatoriumi, kad stabdytų kietos medžiagos nusėdimą.

Kompozicijos, skirtos purškimui, gali būti aerozolių pavidalo, kur kompozicijos turinys talpinamas konteineryje propelento, pavyzdžiui, flortrichlormetano arba dichlordifluormetano, slėgyje.

Išradimo junginiai gali būti sumaišyti sausi su pirotechniniu mišiniu, sudarant kompoziciją, tinkamą generuoti uždarose erdvėse dūmus, turinčius išradimo junginių.

Alternatyviai junginiai gali būti naudojami mikrokapsulių pavidalo. Jie taip pat gali būti įjungti į biosuskaidomas polimerines priemones, taip gaunant lėtą kontroliuojamą aktyvios medžiagos išskyrimą.

Įjungiant tinkamus priedus, pavyzdžiui, priedus pasiskirstymo, sukibimo jėgos ir apdoroto paviršiaus atsparumo lietai padidinimui, skirtingos kompozicijos gali būti geriau pritaikytos įvairiems tikslams. Kiti priedai gali būti įjungti įvairių kompozicijų biologinio efektyvumo pagerinimui. Tokie priedai gali būti paviršiaus aktyvios medžiagos, gerinančios drėkinimą ir išsilaikymą paviršiuje, apdorotame kompozicija, taip pat didinančios ingrediento judrumą, arba gali būti priedai aliejaus pagrindu, gerinantys purškimą. Pavyzdžiui, buvo nustatyta, kad tam tikras mineralinio aliejaus ir augalinio aliejaus (kaip sojos pupelių ir rapso aliejaus) priedai kelis kartus padidina apsauginę lapijos aktyvumą prieš, pavyzdžiui, Plasmopara viticola.

Išradimo junginiai gali būti naudojami kaip mišiniai su trąšomis (pavyzdžiui, azoto, kalio arba fosforo trąšomis). Kompozicijoms, susidedančioms vien iš trąšų granulių su, pavyzdžiui, šio išradimo junginio apvalkalu, teikiama pirmenybė. Tokios granulės paprastai turi iki 25 junginio svorio %. Tuo būdu išradimas taip pat pateikia trąšų kompoziciją, susidedančią iš trąšų ir (I) bendros formulės junginio ar jo druskos arba jo metalo komplekso.

Drėkinami milteliai, emulguojami koncentratai ir suspensiniai koncentratai paprastai turės paviršiaus aktyvią medžiagą, pavyzdžiui, drėkinančią, disperguojančią, emulguojančią arba suspenduojančią medžiagą. Tokios medžiagos gali būti kationinės,

anijoninės arba nejoninės medžiagos.

Tinkamos katijoninės medžiagos yra ketvirtiniai amonio junginiai, pavyzdžiui, cetiltrimetilamonio bromidas. Tinkamos anijoninės medžiagos yra muilai, sieros rūgšties alifatinių monoesterių druskos (pavyzdžiui, natrio laurilo sulfatas), sulfonuotų aromatinių junginių druskos (pavyzdžiui, natrio dodecilbenzolisulfonatas, natrio, kalcio arba amonio lignosulfonatas, butil-naftalino sulfonatas ir natrio diizopropil- bei triizopropil-naftalino sulfonatai).

Tinkamos nejoninės medžiagos yra etileno oksido kondensacijos su riebiaisiais alkoholiais, tokiais kaip oleilo arba cetilo alkoholis, arba alkilo fenoliais, tokiais kaip oktil- arba nonilfenilis ir oktilkrezolis, produktai. Kitos nejoninės medžiagos yra daliniai esteriai, gauti iš ilgos grandinės riebiųjų rūgščių ir heksitolio anhidridų, minėtų dalinių esterių kondensacijos su etileno oksidu produktai ir lecitinai. Tinkami suspendatoriai yra hidrofiliniai koloidai (pavyzdžiui, polivinilpirolidonas bei natrio karboksimetilceliuliozė) ir brinks-tantis molis, toks kaip bentonitas arba atapulgitas.

Kompozicijos, skirtos naudoti kaip vandeninės dispersijos arba emulsijos, paprastai yra pateikiamos koncentrato, kuriame didelę dalį sudaro aktyvus ingredientas, pavidalo, ir jis prieš naudojimą atskiedžiamas vandeniu. Šie koncentratai turėtų atlaikyti ilgalaikį saugojimą ir po to būti tirpūs vandenyje, kad būtų galima gauti vandeninius preparatus, kurie išlieka homogeniškai ilgą laiką, kad būtų galima atlikti apdorojimą, naudojant įprastus purškimo įrenginius. Koncentratuose gali būti iki 95%, geriau 10-85%, pavyzdžiui, 25-60 svorio % aktyvaus ingrediento. Po atskiedimo vandeniniai preparatai gali turėti

įvairius aktyvaus ingrediento kiekius, priklausomai nuo panaudojimo tikslo, bet gali būti naudojami vandeniniai preparatai, turintys nuo 0,0005 arba 0,01 iki 10 svorio % aktyvaus ingrediento.

Šio išradimo kompozicijų sudėtyje gali būti kitų junginių, pasižyminčių biologiniu aktyvumu, pavyzdžiui, junginių, pasižyminčių panašiu arba papildomu fungicidiniu aktyvumu, arba pasižyminčių augalų augimo reguliaciniu, herbicidiniu ir insekticidiniu aktyvumu.

Fungicidinis junginys, kuris gali būti įjungtas į šio išradimo kompoziciją, gali būti toks junginys, kuris pasižymi aktyvumu prieš grūdinių kultūrų (pavyzdžiui, kviečių) varpų ligas, tokias kaip Septoria, Gibberella ir Helminthosporium rūšys, sėklų ir dirvožemyje atsirandančios ligos bei vynuogių netikroji ir tikroji miltligės, obuolių rauplės ir t.t. Įjungiant į kompozicijas kitokį fungicidą, kompozicija gali turėti platesnį aktyvumo spektrą negu vienas (I) bendros formulės junginys. Be to, kitas fungicidas gali daryti sinergetinį poveikį fungicidui (I) bendros formulės aktyvumui. Fungicidinių junginių, kurie gali būti įjungti į išradimo kompozicijas, pavyzdžiai yra tetrakonazolas, (RS)-1-aminopropilfosfino rūgštis, (RS)-4-(4-chlorfenil)-2-fenil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)butironitriilas, (RS)-4-chloro-N-(ciano(etoksi)metil)benzamidai, (Z)-N-but-2-eniloksimetil-2-chloro-2',6'-dietilacetanilidas, 1-(2-ciano-2-metoksiiminoacetil)-3-etilo karbamidas, 1-|(2RS, 4RS; 2RS, 4RS)-4-bromo-2-(2,4-dichlorfenil)tetrahidrofurfuril|-1H-1,2,4-triazolas, 3-(2,4-dichlorfenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)chinazolin-4(3H)-onas, 3-chloro-4-|4-metil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-metil)-1,3-dioksolan-2-il|fenil-4-chlorfenilo eteris, 4-bromo-2-ciano-N,N-dimetil-6-trifluormetilbenzimidazol-1-sulfona-

midas, 4-chlorbenzilo N-(2,4-dichlorfenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)tioacetamidatas, 5-etil-5,8-dihidro-8-okso(1,3)-dioksolo (4,5-g)chinolin-7-karboninė rūgštis, α -|N-(3-chloro-2,6-ksi-
lil)-2-metoksiacetamido|- γ -butirolaktonas, anilazinas, BAS 454, benalaksilas, benomilas, biloksazolas, binapakrilas, biter-
tanolas, blasticidinas S, bupirimatas, butiobatas, kaptafolas, kaptanas, karbendazimas, karboksinas, chlorbenztiazonas, chlor-
onebas, chlorotalonilas, chlorozolinatas, vario turintys jungi-
niai, tokie kaip vario oksichloridas, vario sulfatas ir Bordo mišinys, cikloheksimidatas, cimoksanilas, ciprokonazolas, cipro-
furamas, di-2-piridilo disulfido 1,1'-dioksidatas, dichlofluani-
das, dichlonas, diklobutrazolis, diklomezinas, dikloranas, di-
metamorfatas, dimetirimolas, dinikonazolas, dinokapas, ditalimfo-
zas, ditianonas, dodemorfatas, dodinas, edifenfosas, etakonazolas, etirimolas, etilo (Z)-N-benzil-N-(|metil(metiltioetilidenamido-
oksikarbonil)amino|-tio)- β -alaninatas, etridiazolas, fenapani-
las, fenpropidinas, fenpropimorfatas, fentino acetatas, fentino
hidroksidas, flutolanilas, flutriafolas, fluzilazolas, folpetas, fozetil-aliuminis, fuberidazolas, furalaksilas, furkonazolas-
cis, guazatinas, heksakonazolas, hidroksiizoksazolas, imazali-
las, iprobenfosas, iprodionas, izoprotiolanas, kasugamicinas, mankozebas, manebas, mepronilas, metalaksilas, metfuroksamas, met-
sulfovaksas, miklobutanilas, N-(4-metil-6-prop-1-inilpirimi-
din-2-il)-anilinas, neoasozinas, nikelio dimetilditiokarbama-
tas, nitrotal-izopropilas, nuarimolas, ofurasas, gyvsidabrio organiniai junginiai, oksadiksilas, oksikarboksinas, penkonazo-
las, pensikuronas, pefurazoatas, fenazino oksidas, ftalidas, po-
lioksinas D, poliramas, probenazolas, prochlorazas, procimido-
nas, propamokarbas, propikonazolas, propinebas, protiokarbas, pirazofosas, pirifenoksas, pirochilonas, piroksifuras, pirolni-

trinas, chinometionatas, chintozenas, streptomycinas, siera, techloftalamas, teknazenas, tebuconazolas, tiabendazolas, tiofanatas-metilas, tiramas, tolklofosas-metilas, 1,1'-iminodi-(oktametilen)diguanidino triacetato druska, triadimefonas, triadimenolas, triazbutilas, triciklazolas, tridemorfos, triforinas, validamicinas A, vinklozolidas ir zinebas. (I) bendros formulės junginiai gali būti sumaišyti su dirvožemiu, durpėmis ar kita auginimo terpe augalų apsaugojimui nuo sėklų, dirvožemio arba lapų grybelinių susirgimų.

Tinkami insekticidai, kurie gali būti įjungti į išradimo kompoziciją, apima buprofenziną, karbarilą, karbofuraną, karbosulfaną, chlorpirifosą, cikloprotriną, demeton-s-metilą, diazinoną, dimetoatą, etofenproksą, fenitrothioną, fenobukarbą, fentioną, formotioną, izoprokarbą, izoksationą, monokrotofasą, fentoatą, pirimikarbą, propafosą ir XMC.

Augalų augimo reguliatoriai yra junginiai, kurie stabdo piktžolių augimą arba sėklų galvučių susidarymą arba selektyviai stabdo mažiau pageidaujamų augalų (pavyzdžiui, žolių) augimą.

Augalų augimą reguliuojančių junginių, tinkamų naudoti su šio išradimo junginiais, pavyzdžiai yra 3,6-dichlorpikolino rūgštis, 1-(4-chlorofenil)-4,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboninė rūgštis, metil-3,6-dichloranizatas, abscizo rūgštis, azulamas, benzoilprop-etilas, karbetamidas, daminozidas, difenzokvatas, dikegulakas, etefonas, fenpentezolas, fluoridamidas, glifozatas, glifozinas, hidroksibenzonitrilai (pavyzdžiui, bromoksinilas), inabenfidas, izopirimolas, ilgų grandinių riebieji alkoholiai ir rūgštys, maleino hidrazidas, mefluididas, morfaktinai (pavyzdžiui, chlorofluorekolas), paklobutrazolas, fenoksiacto rūgštys (pavyzdžiui, 2,4-D arba MCPA), pakeista benzoinė rūgštis

(pavyzdžiui, trijodobenzoinė rūgštis), pakeisto ketvirtinio amonio ir fosfonio junginiai (pavyzdžiui, chloromekvatas, chlorofonis arba mepikvatchloridas), teknazenas, auksinai (pavyzdžiui, indolacto rūgštis, indolsviesto rūgštis, naftilacto rūgštis arba naftoksiacto rūgštis), citokininai (pavyzdžiui, benzimidazolas, benziladeninas, benzilaminopurinas, difenilkarbamidas arba kine-
tinas), giberelinai (pavyzdžiui, GA_3 , GA_4 arba GA_7) ir triapen-
tenolas.

Toliau pateikiami pavyzdžiai iliustruoja išradimą. Visuose pavyzdžiuose terminas "eteris" reiškia dietilo eterį, magnio sulfatas buvo naudojamas tirpalų džiovinimui ir tirpalai buvo koncentruojami sumažintame slėgyje. Reakcijos, kuriose dalyvauja vandeniui jautrūs tarpiniai produktai, buvo atliekamos azoto atmosferoje ir tirpikliai buvo išdžiovinami prieš naudojimą, kur reikėjo. Kur pateikti, IR ir BMR duomenys yra selektyvūs; nebuvo bandyta išvardinti kiekvieną absorbciją visais atvejais.

¹HBMR spektrai buvo registruojami, panaudojant $CDCl_3$ tirpalus, jei nenurodyta kitaip.

Visur čia naudojami tokie sutrumpinimai:

THF	= tetrahidrofuranas	s = singletas
DMF	= <u>N,N</u> -dimetilformamidas	d = dubletas
BMR	= branduolių magnetinis rezonansas	t = tripletas
lyd.t.	= lydimosi temperatūra	m = multipletas
		p = platus

1 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 2-chloro-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimą (5 junginys 1 lentelėje).

1 stadija

2-chloro-4-nitro-N,N-dimetilbenzamido gavimas.

2-chloro-4-nitrobenzoinė rūgštis (25,0 g) buvo virinama su grįžtamu šaldytuvu tionilo chloride (80 g), turinčiame kelis lašus DMF, tris valandas. Tada tionilo chlorido perteklius buvo išgarintas ir nevalytas 2-chloro-4-nitrobenzoilo chloridas buvo sulašintas į 40% vandeninį dimetilaminą (70 ml) 0°-5° C temperatūroje. Pamašius 0,5 valandos nusėdę geltoni kristalai buvo nufiltruoti, perplauti vandeniu ir išdžiovinti, taip gaunant 2-chloro-4-nitro-N,N-dimetilbenzamidą kaip blyškiai geltoną kristalinę kietą medžiagą (24,97 g), lyd.t. 116-117°C.

BMR (CDCl₃, 90MHZ) δ : 2,90 (3H, s), 3,20 (3H, s), 7,49 (1H, d), 8,12 (1H, d), 8,27 (1H, m).

IR (nujolas): 3100, 1640 cm⁻¹.

2 stadija

4-amino-2-chloro-N,N-dimetilbenzamido gavimas.

Miltelių pavidalo geležis (iš anksto redukuota vandeniliu, 10,0 g) buvo suspenduota etanolyje (80 ml) bei vandenyje (10ml), ir smarkiai maišant buvo pridėta koncentruotos druskos rūgšties (4 ml). Tada 2-chloro-4-nitro-N,N-dimetilbenzamidą (7,50 g) buvo sudėtas mažomis porcijomis per 15 minučių, ir mišinys buvo šildomas iki 50-60°C ir maišomas 5 valandas. Mišinys buvo filtruotas per celitą ir etanolis buvo išgarintas. Buvo pridėta vandens (200 ml) ir koncentruotos druskos rūgšties (20 ml), ir reakcijos mišinys buvo perplautas etilo acetatu, paskui buvo šarminamas iki pH 8 natrio bikarbonatu ir ekstrahuotas metileno chloridu. Organiniai ekstraktai buvo išdžiovinti ir išgarinti, taip gaunant 4-amino-2-chloro-N,N-dimetilbenzamidą kaip pilką

kristalinę kietą medžiagą (5,21 g), kuri rekrystalizavosi iš chloroformo/etilo acetato, ir buvo gauti balkšvi kristalai (3,46 g, lyd. t. 170 - 173°C).

BMR (CDCl_3 , 270MHZ) : 2,89 (3H, s), 3,11 (3H, s), 3,87 (2H, ps), 6,57 (1H, dd), 6,67 (1H, s), 7,07 (1H, d).

IP (skysta plėvelė): 3440-3340, 1640 cm^{-1} .

3 stadija

2-chloro-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas.

4-Amino-2-chloro-N,N-dimetilbenzamidą (1,0 g) ir trietilaminą (1,21 g) buvo ištirpinti metileno chloride (20 ml) ir tirpalas atšaldytas iki 0-5°C. Buvo įlašinta 2,2-dimetilpropionilo chlorido (1,21 g), palaikant temperatūrą žemiau 10°C, ir gautas oranžinis tirpalas buvo maišomas 0-10°C temperatūroje 0,5 valandų. Tada organinis tirpalas buvo perplautas vandeniniu natrio bikarbonatu bei vandeniu, išdžiovintas ir išgarintas, taip gaudant oranžinę kietą medžiagą. Ji buvo rekrystalizuota iš 3:1 etilo acetato: chloroformo ir buvo gautas 2-chloro-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamidą kaip balkšva kristalinė kietą medžiaga (1,027 g), lyd.t. 202-203°C.

BMR (CDCl_3 , 270MHZ) : 1,32 (9H, s), 2,86 (3H, s), 3,13 (3H, s), 7,16 (1H, d), 7,34 (1H, d), 7,68 (1H, s), 7,72 (1H, ps).

IR (nujolas): 3340, 1690, 1630 cm^{-1} .

2 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 2-chloro-4-(2'-metilpropionamido)-N,N-dietilbenzamido (1 junginys 1 lentelėje) gavimą.

1 stadija

2-chloro-4-(2'-metilpropionamido)benzoinė rūgštis gavi -
mas.

4-Amino-2-chlorobenzoinė rūgštis buvo maišoma vandenyje (60 ml) ir 1,2-dimetoksietane (25 ml) su natrio bikarbonatu (5,04 g), ir gauta ruda suspensija buvo atšaldyta iki 0-5°C smarkiai maišant per 10 minučių buvo įlašinta 2-metilpropionilo chlorido (4,26 g), ir tada mišinys buvo maišomas 0-10°C temperatūroje 2 valandas. Gautas mišinys buvo supiltas į 2M druskos rūgštį ir gautos blyškiai rudos nuosėdos perplautos vandeniu, filtruotos ir išdžiovintos, taip gaunant 2-chloro-4-(2'-metilpropionamido)benzoinę rūgštį kaip blyškiai rudą kristalinę kietą medžiagą (6,30 g), lyd. t. 206-209°C.

BMR (d_6 -DMSO, 270 MHz) δ : 1,05 (6H, d), 2,53 (1H, septetas), 7,51 (1H, dd), 7,78 (1H, d), 7,86 (1H, s), 10,19 (1H, s), 14-12 (1H, labai ps).

IR (nujolas): 3320, 1705, 1670 cm^{-1} .

2 stadija

2-chloro-4-(2'-metilpropionamido)-benzoilo chlorido gavimas.

Oksalilo chloridas (0,63 g) sausame THF (5 ml) per 5 minutes buvo sulašintas į 2-chloro-4-(2'-metilpropionamido)benzoinės rūgštis (1,0 g) tirpalą sausame THF (5 ml) kambario temperatūroje. Po sulašinimo pridėta sauso DMF (1 lašas), ir tai sukėlė smarkų dujų išsiskyrimą bei nedidelį temperatūros padidėjimą. Po 4 valandų maišymo ir dar vieno lašo DMF pridėjimo THF buvo išgarintas, taip gaunant 2-chloro-4-(2'-metilpropionamido)benzoilo chloridą kaip klampią rudą dervą, kuri buvo nau -

dojama be tolesnio gryninimo.

IR (skysta plėvelė): 3320, 3260, 3160, 3070, 1780, 1710, 1680 cm^{-1} .

3 stadija

2-chloro-4-(2'-metilpropionamido)-N,N-dietilbenzamido gavimas.

Nevalytas 2-chloro-4-(2'-metilpropionamido)benzoilo chloridas iš priešėinančios stadijos sausame THF (10 ml) per 10-15 minučių maišant buvo sulašintas į dietilamino (1,46 g) tirpalą sausame THF (10 ml) 0-5°C temperatūroje. Pamaišius 0-10°C temperatūroje, reakcijos mišinys buvo paliktas stovėti per naktį kambario temperatūroje, išpiltas į šaltą vandenį ir ekstrahuotas etilo acetatu. Šis ekstraktas buvo išdžiovintas, taip gaunant klampią dervą, kuri lėtai kristalizavosi ir paskui buvo rekrystalizuota iš etilo acetato, taip gaunant 2-chloro-4-(2'-metilpropionamido)-N,N-dietilbenzamidą kaip baltus kristalus (0,507 g).

BMR (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1,04 (3H, t), 1,21 (6H, d), 1,26 (3H, t), 2,58 (1H, septetas), 3,15 (2H, kv), 3,39 (1H, pm), 3,74 (1H, pm), 7,04 (1H, d), 7,30 (1H, dd), 7,51 (1H, s), 8,58 (1H, ps).

IR (nujolas pasta): 3300, 3250, 3165, 1685 cm^{-1} .

3 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 1-[3'-chloro-4'-(N,N-dimetilkarbamoil)fenil]-3,3-dimetilazetidino-2-ono gavimą (11 junginys 1 lentelėje).

1 stadija

2-chloro-4-(3'-chloro-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-di-

metilbenzamido gavimas.

3-chloro-2,2-dimetilpropionilo chloridas (1,86 g) per 5 minutes buvo įlašintas į 4-amino-2-chloro-N,N-dimetilbenzamidą (2,00 g), suspenduotą sausame metileno chloride (40 ml) ir sausame trietilamine (1,21 g), maišant ir palaikant temperatūrą žemiau 10°C. Pamaišius 1 valandą ir sušildžius iki kambario temperatūros buvo pridėta metileno chlorido (40 ml) ir tirpalas perplautas 2M druskos rūgštimi, sočiuoju vandeniniu natrio bikarbonatu ir sočiuoju druskos tirpalu. Tada tirpalas buvo išdžiovintas ir išgarintas, gaunant lionią geltoną kietą medžiagą, kuri buvo rekrystalizuota iš etilo acetato/chloroformo, taip gaunant 2-chloro-4-(3'-chloro-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamidą kaip baltą kristalinę kietą medžiagą (2,349 g), lyd.t. 179-181°C.

BMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,42 (6H, s), 2,86 (3H, s), 3,14 (3H, s), 3,73 (2H, s), 7,06 (1H, d), 7,26 (1H, dd), 7,50 (1H, s), 8,48 (1H, ps),

IR (nujolas pasta): 3310, 1670, 1620 cm⁻¹.

2 stadija

1-[3'-chloro-4'-(N,N-dimetilkarbamoil)fenil]-3,3-dimetilazetidin-2-onas.

Natrio hidroksido (4,00 g) ir tetrabutilamonio bromido (0,10 g) tirpalas vandenyje (10 ml) buvo pridėtas į 2-chloro-4-(3'-chloro-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido (1,00 g) suspensiją metileno chloride (10 ml), ir dvifazė sistema buvo maišoma kambario temperatūroje 1 valandą. Tada buvo pridėta vandens (10 ml) bei metileno chlorido (10 ml), ir visas metileno chlorido sluoksnis buvo perplautas druskos tirpalu, išdžiovintas bei išgarintas, gaunant blyškiai geltoną kietą medžiagą.

Ji buvo rekristalizuota iš etilo acetato/heksano, taip gaunant 1-[3'-chloro-4'-(N,N-dimetilkarbamoil)fenil]-3,3-dimetilazeti-
din-2-oną kaip baltą kristalinę kietą medžiagą (0,516 g), lyd.
t. 122-123°C.

BMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,42 (6H, s), 2,87 (3H, s), 3,13 (3H,s),
3,46 (2H, s), 7,27 (2H, t), 7,39 (1H, s).

IR (nujolas, pasta) : 3600-3100, 1740, 1625 cm⁻¹.

4 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 2-metoksi-4-(2',2'-dimetilpropio-
namido)-N,N-dimetilbenzamido gavimą (1 junginys 11 lentelėje).

1 stadija

Metilo 2-metoksi-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoato
gavimas.

Metilo 2-metoksi-4-aminobenzoatas (3,03 g) ir trietilami-
nas (1,83 g) buvo maišomi 0-5°C temperatūroje sausame metileno
chloride (50 ml). Į šį tirpalą buvo įlašinta 2,2-dimetilpropio-
nilo chlorido (6,07 g) sausame metileno chloride (10 ml). Už-
baigus lašinimą mišinys buvo maišomas per naktį kambario tempe-
ratūroje ir išpiltas į atskiestą druskos rūgštį. Organinis sjuo-
ksnis buvo atskirtas ir perplautas atskiestu vandeniniu natrio
bikarbonatu, paskui vandeniu, išdžiovintas bei išgarintas, ir
buvo gautas aliejus, kuris kristalizavosi. Pašildžius su hekso-
nu produktas buvo nufiltruotas kaip balta kieta medžiaga(3,61g).

BMR (CDCl₃, 270 MHz) : 1,33 (9H, s), 3,86 (3H, s), 3,94
(3H, s), 6,79 (1H, dd), 7,45 (1H, s), 7,79 (1H, d), 7,82 (1H,d).

2 stadija

2-metoksi-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoinės rūgšties
gavimas.

Metilo 2-metoksi-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoatas (2 (2,98 g) buvo maišomas kambario temperatūroje su kalio hidrok-
sidu (0,725 g) metanolyje (50 ml) 3 valandas su grįžtamu šaldy-
tuvu 8 valandas, tada išpiltas į vandenį. Mišinys buvo ekstra-
huotas etilo acetatu, paskui parūgštintas druskos rūgštimi. Ši
parūgštinta frakcija buvo ekstrahuota etilo acetatu ir ekstrak-
tas išdžiovintas bei išgarintas, taip gaunant produktą kaip kie-
tą medžiagą (1,24 g).

BMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,36 (9H, s), 4,10 (3H, s), 6,78 (1H,
dd), 8,10 (2H, m), 10,61 (1H, s).

3 stadija

2-metoksi-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoilo chlori-
do gavimas.

Į 2-metoksi-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoinę rūgštį
(1,04 g), maišomą sausame eteri (25 ml), buvo lašinamas oksa-
lilo chloridas (1,4 g) sausame eteri (5 ml) kambario tempera-
tūroje, su DMF pėdsakais. Užbaigus lašinimą mišinys buvo maišo-
mas 4 valandas, po to paliktas stovėti per naktį. Buvo pridėta
metileno chlorido ir mišinys išgarintas, taip gaunant chloran-
hidridą kaip geltoną kietą medžiagą (1,12 g).

4 stadija

2-metoksi-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzami-
do gavimas.

2-Metoksi-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoilo chloridas
(1,12 g) sausame THF (10 ml) buvo per 30 minučių sulašintas į
maišomą dimetilamino (1,17 g 40% vandeninio tirpalo) tirpalą
THF (15 ml) 0-5°C temperatūroje. Užbaigus lašinimą tirpalas buvo
maišomas vieną valandą 5-10°C temperatūroje, stovėjo kambario

temperatūroje per naktį, buvo supiltas į vandenį ir ekstrahuotas etilo acetatu. Ekstraktas buvo išdžiovintas bei išgarintas, ir buvo gautas produktas kaip geltona kieta medžiaga (0,889 g), lyd. t. 143-144°C.

BMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,33 (9H, s), 2,85 (3H, s), 3,11 (3H, s), 6,75 (1H, dd), 7,15 (1H, d), 7,48 (1H, s), 7,65 (1H, d).

5 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 2-trifluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimą (7 junginys 2 lentelėje).

1 stadija

2-trifluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzonitrilo gavimas.

2,2-Dimetilpropionilo chloridas (3,79 g) sausame metileno chloride (5 ml) buvo lėtai lašinamas į 4-ciano-3-trifluormetil-aniliną (3,02 g) ir trietilaminą (3,34 g) sausame metileno chloride (50 ml) 0-5°C temperatūroje. Užbaigus lašinimą mišinys buvo maišomas kambario temperatūroje 1,5 valandos, tada supiltas į atskiestą druskos rūgštį. Organinė frakcija buvo perplauta atskiestu vandeniniu natrio bikarbonatu bei vandeniu, tada išdžiovinta ir išgarinta, taip gaunant oranžinę kietą medžiagą. Ji buvo rekristalizuota ir buvo gautas produktas kaip geltoni milte liai.

BMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,35 (9H, s), 7,61 (1H, s), 7,78 (1H, d), 7,93 (1H, dd), 8,03 (1H, d).

2 stadija

2-trifluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzamido gavimas.

Vandenilio peroksido (85 ml 30% vandeninio tirpalo) ir natrio hidroksido (8,5 ml 20% vandeninio tirpalo) buvo pridėta į 2-trifluormetil-4-(2',2'-dimetil-propionamido)-benzonitrilą (5,03 g) etanolyje (140 ml), ir reakcijos mišinys buvo maišomas 5 dienas kambario temperatūroje, per tą laiką dar pridedant etanolio (100 ml). Tada reakcijos mišinys buvo šildomas 50°C temperatūroje 24 valandas, supiltas į vandenį ir ekstrahuotas etilo acetatu. Organinis sluoksnis buvo išdžiovintas ir išgarintas, gaunant aliejų, kuris buvo chromatografuotas impulsine chromatografija ant silicio dioksido, ir buvo gautas reikalingas produktas (2,89 g).

BMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,35 (9H, s), 5,80 (2H, ps), 7,54 (1H, s), 7,59 (1H, s), 7,82 (1H, dd), 7,90 (1H, d).

3 stadija

2-trifluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoinės rūgšties gavimas

Koncentruota druskos rūgštis (15 ml) buvo pridėta į 2-trifluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzamidą (2,35 g) le - dinėje acto rūgštyje (35 ml) -5-0°C temperatūroje. Tada natrio nitrilo (1,807 g) tirpalas vandenyje (10 ml) buvo įlašintas į mišinį, ir mišinys buvo maišomas 1 valandą -5 -0°C temperatūroje. Pašildžius iki kambario temperatūros reakcijos mišinys buvo maišomas 24 valandas, ir tada išpiltas į vandenį ir ekstrahuotas metileno chloridu. Metileno chlorido frakcija buvo perplauta atskiestu vandeniniu natrio hidroksidu ir šarminis sluoksnis parūgštintas atskiesta druskos rūgštimi. Parūgštintas sluoksnis buvo ekstrahuotas metileno chloridu, o organinis sluoksnis išdžiovintas bei išgarintas, taip gaunant reikalingą rūgštį kaip baltą kietą medžiagą (0,926 g).

BMR (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1,20 (9H, s), 7,79 (1H, d), 8,02 (1H, dd), 8,19 (1H, d), 9,69 (1H, s).

4 stadija

2-trifluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas.

Oksalilo chloridas (0,64 g) sausame eteryje (7 ml) buvo įlašintas į maišomą 2-trifluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoinę rūgštį (0,926 g) sausame eteryje (40 ml) kambario temperatūroje. Lašinant buvo pridėtas 1 lašas DMF. Po dviejų valandų buvo pridėta dar oksalilo chlorido (0,257 g), ir reakcijos mišinys toliau buvo maišomas dvi valandas. Tada organinis tirpalas buvo dekantuotas nuo nuosėdų ir išgarintas, gaunant 2-trifluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoilo chloridą kaip skystį (1,136 g), kuris buvo naudojamas be gryninimo.

Tada per 30 minučių chloranhidridas (1,136 g) sausame THF (10 ml) buvo sulašintas maišant į dimetilaminą (1,0 g 40% vandens tirpalo) THF (15 ml) 0-5°C temperatūroje. Reakcijos mišiniui buvo leista sušilti iki kambario temperatūros, ir jis buvo paliktas stovėti 2,5 dienos, tada supiltas į vandenį ir ekstrahuotas etilo acetatu. Etilo acetato frakcija buvo perplauta vandeniniu natrio bikarbonatu, po to atskiesta druskos rūgštimi, tada vandeniu. Po išdžiovinimo organinis tirpalas buvo išgarintas, gaunant 2-trifluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamidą kaip baltą kietą medžiagą (0,576 g), lyd.t. 198,7- 199,6°C.

BMR (CDCl_3 , 270 MHz) : 1,35 (9H, s), 2,80 (3H, s), 3,12 (3H, s), 7,22 (1H, d), 7,72 (1H, s), 7,75 (1H, dd), 7,85 (1H, d).

6 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(2',2'-di -

metilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimą (6 junginys 2 lentelėje).

1 stadija

Metilo 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoato gavimas.

Metilo 2,3,5,6-tetrafluoro-4-aminobenzoatas (1,887 g) sausame THF (5 ml) buvo pridėtas į natrio hidrido (0,764 g 55% dispersijos aliejuje) suspensiją sausame THF (70 ml), maišomą kambario temperatūroje. Užsibaigus smarkiam dujų išsiskyrimui 2,2-dimetilpropionilo chloridas (1,127 g) sausame THF (5 ml) buvo lėtai įlašintas šaldant. Reakcijos mišinys buvo maišomas 10°C temperatūroje 1 valandą, tada supiltas į vandenį ir ekstrahuotas etilo acetatu. Etilo acetato frakcija buvo perplauta atskiesta druskos rūgštimi ir atskiestu vandeniniu natrio bikarbonatu, išdžiovinta bei išgarinta, ir buvo gautas produktas kaip balta kieta medžiaga (2,44 g).

BMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,36 (9H, s), 3,97 (3H, s), 7,05 (1H, s).

2 stadija

2,3,5,6-tetrafluoro-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoinės rūgšties gavimas.

Metilo 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoatas (1,83 g) buvo maišomas per naktį su kalio hidroksidu (0,669 g, ištirpintu minimaliame vandens kiekyje) dimetoksieta-
ne (DME) (60 ml), tada supiltas į vandenį. Mišinys buvo ekstrahuotas etilo acetatu. Vandeninė fazė buvo parūgštinta ir ekstrahuota etilo acetatu, ir šis etilo acetato ekstraktas buvo išdžiovintas bei išgarintas, taip gaunant rūgštį kaip blyškiai geltoną kietą medžiagą (1,538 g).

BMR (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1,19 (9H, s), 9,65 (1H, s).

3 stadija

2,3,5,6-tetrafluoro-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas.

Oksalilo chloridas (1,00 g) sausame eteryje (5 ml) buvo įlašintas maišant į 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoinę rūgštį (1,47 g) sausame eteryje (35 ml), į kurią buvo pridėtas 1 lašas DMF. Po dviejų valandų maišymo kambario temperatūroje eterio tirpalas buvo dekantuotas nuo netirpios medžiagos ir išgarintas, gaunant chloranhidridą kaip aliejų (1,494 g), kuris buvo naudojamas be gryninimo.

Chloranhidridas (1,494 g) sausame THF (10 ml) per 30 minučių buvo lėtai sulašintas į dimetilaminą (1,363 g) THF (10 ml) 0-5°C temperatūroje. Pamašius 10°C temperatūroje 1,5 valandos reakcijos mišinys buvo supiltas į vandenį ir ekstrahuotas etilo acetatu. Ekstraktas buvo perplautas vandeniniu natrio bikarbonatu, tada atskiestas druskos rūgštimi, išdžiovintas ir išgarintas, taip gaunant produktą kaip miltelių pavidalo kietą medžiagą (1,279 g), lyd.t. 187 - 189°C.

BMR (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1,35 (9H, s), 2,97 (3H, s), 3,17 (3H, s), 7,82 (1H, s).

7 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 2-chloro-4-(2'-fluoro-2'-metilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimą (38 junginys 1 lentelėje).

Sidabro tetrafluoroboratas (0,6 g) acetonitrile (5 ml) buvo pridėtas į 2-chloro-4-(2'-bromo-2'-metilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamidą (1,065 g) acetonitrile (150 ml), ir reak-

cijos mišinys buvo maišomas azoto atmosferoje, apsaugotas nuo šviesos 6,5 valandos. Tada buvo pridėta etilo acetato ir tirpalas buvo filtruotas per celitą bei išgarintas. Likutis buvo vėl ištirpintas etilo acetate ir filtruotas per celitą bei išgarintas. Likutis buvo gryninamas DESC (eliuentas metileno chloridas: acetonitrilas, 2:1), taip gaunant produktą kaip baltą kristalinę kietą medžiagą (0,319 g), lyd. t. 125-128°C.

BMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,67 (6H, d), 2,87 (3H, s), 3,13 (3H, s), 7,27 (1H, d), 7,45 (1H, dd), 7,80 (1H, d), 8,18 (1H, d).

8 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 2-chloro-4-(3'-fluoro-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimą (42 junginys 1 lentelėje).

1 stadija

2-chloro-4-(3'-acetoksi-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas.

3-Acetoksi-2,2-dimetilpropionilo chloridas (7,84 g) buvo pridėtas į maišomą 4-amino-2-chloro-N,N-dimetilbenzamido (5,88g), ir trietilamino (5,99 g) tirpalą sausame metileno chloride (15 ml) 0-5°C temperatūroje. Pamaišius 30 minučių reakcijos mišinys buvo perplautas atskiestu natrio bikarbonatu, atskiestu natrio hidroksidu, atskiesta druskos rūgštimi, paskui vandeniu. Organinis sluoksnis buvo išdžiovintas ir išgarintas, taip gaunant oranžinę kietą medžiagą, kuri buvo sutrinta į miltelius su heksanu ir buvo gautas reikalingas produktas (9,08 g), lyd. t. 117-120°C.

BMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,33 (6H, s), 2,10 (3H, s), 2,86 (3H, s), 3,13 (3H, s), 4,20 (2H, s), 7,11 (1H, d), 7,29 (1H, dd),

7,60 (1H, d), 8,21 (1H, s).

IR (nujolas): 1740, 1680, 1630 cm^{-1} .

2 stadija

2-chloro-4-(3'-hidroksi-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas.

2-chloro-4-(3'-acetoksi-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamidą (8,14 g) buvo maišomas metanolyje (100 ml), turinčiame kalio hidroksido (2,68 g), kambario temperatūroje 2 valandas. Metanolis buvo išgarintas ir likutis ekstrahuotas etiloacetatu. Etilo acetatas buvo išdžiovintas bei išgarintas, ir buvo gautas reikalingas produktas, (5,03 g), lyd. t. 137-139°C.

BMR (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1,17 (6H, s), 2,89 (3H, s), 3,15 (3H, s), 3,56 (3H, d), 5,12 (1H, t), 7,17 (1H, d), 7,30 (1H, dd), 7,69 (1H, d), 9,49 (1H, s).

3 stadija

2-chloro-4-(3'-fluoro-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas.

2-chloro-4-(3'-hidroksi-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamidą (1,008 g) sausame metileno chloride (40 ml) 3 valandas buvo lašinamas į dietilaminosieros trifluoridą (DAST) (0,68 g) sausame metileno chloride (20 ml) -70°C temperatūroje. Po pusės valandos buvo dar pridėta DAST (0,128 g) ir tirpalas buvo maišomas -70°C temperatūroje pusę valandos, po to per naktį sušilo iki kambario temperatūros. Reakcijos mišinys buvo perplautas vandeniu, išdžiovintas ir išgarintas, taip gaunant produktą. Jos buvo sutrintos su heksanu, ir buvo gautas reikalingas produktas kaip blyškiai oranžiniai milteliai (0,269 g), lyd. t. 152-154°C.

BMR (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1,32 (6H, d), 2,86 (3H, s), 3,12 (3H, s), 4,48 (2H, d), 7,23 (1H, d), 7,39 (1H, dd), 7,75 (1H, d), 7,77 (1H, s).

9 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 2-chloro-4-(3'-metoksi-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimą (40 junginys 1 lentelėje).

Bario oksido (2,608 g) ir bario hidroksido (0,540 g) buvo pridėta į 2-chloro-4-(3'-hidroksi-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamidą (0,510 g) DMF (20 ml) 0°C temperatūroje. Pamašius 15 minučių 0°C temperatūroje buvo įlašinta metilo jodido (3,64 g). Leidus per dvi valandas sušilti iki kambario temperatūros, į reakcijos mišinį buvo pridėta metileno chlorido, tada mišinys buvo filtruojamas per celitą. Organinė frakcija buvo išdžiovinta bei išgarinta, taip gaunant judrų skystį, kuris buvo gryninamas DESC (eliuentas: etilo acetatas), ir buvo gautas reikalingas produktas kaip kieta medžiaga (0,101 g), lyd.t. 101-103°C.

BMR (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1,24 (6H, s), 2,86 (3H, s), 3,12 (3H, s), 3,43 (2H, s), 3,51 (3H, s), 7,21 (1H, d), 7,39 (1H, dd), 7,75 (1H, d), 9,05 (1H, s).

10 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 2-chloro-4-(2',2'-dimetil-tio-propionamido)-N,N-dimetil-tiobenzamido ir 2-chloro-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetil-tiobenzamido gavimą (atitinkamai 3 ir 1 junginiai 3 lentelėje).

2-Chloro-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetil-benzamidas (1,00 g) buvo suspenduotas sausame toluole (10 ml) ir per

5 minutes mažomis porcijomis buvo pridėta Lawesson reagento (0,73 g) kambario temperatūroje. Suspensija buvo virinama su grįžtamu šaldytuvu 1 valandą, taip gaunant skaidrą tirpalą, tada toluolas buvo išgarintas, ir buvo gauta klampi derva, kuri buvo chromatografuota, naudojant silikagelį (eliuentas: metileno chloridas), gauti du produktai:

1. 2-chloro-4-(2',2'-dimetil-tiopropionamido)-N,N-dimetil-tio - benzamidas (0,104 g), lyd. t. 154-156°C.

BMR (CDCl₃, 270 MHz) : 1,47 (9H, s), 3,14 (3H, s), 3,60 (3H, s), 7,29 (1H, d), 7,52 (1H, dd), 7,82 (1H, s), 8,85 (1H, ps).

2. 2-chloro-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetiltiobenzamidas (0,475 g), lyd.t. 164 - 167°C.

BMR (CDCl₃, 270 MHz) : 1,31 (9H, s), 3,11 (3H, s), 3,58 (3H, s), 7,25 (1H, d), 7,33 (1H, dd), 7,38 (1H, ps), 7,74 (1H, s).

11 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 2-chloro-4-(2',2'-dimetil-tio - propionamido)-N,N-dimetil-benzamido gavimą (2 junginys 3 lenteleje).

1 stadija

3-chloro-4-N,N-dimetilkarbamoilfenilo izotiocianato gavimas.

Tiofosgenas (1,15 g) per 3 minutes buvo sulašintas į natrrio bikarbonatą (1,68 g), suspenduotą ir maišomą vandenyje kambario temperatūroje. Tada porcijomis per 20 minučių buvo pridėta 4-amino-2-chloro-N,N-dimetilbenzamido (1,00 g), palaikant

LT 3710 B

temperatūrą apie 20-25°C. Dar po 15 minučių ruda suspensija buvo ekstrahuota metileno chloridu, organinis sluoksnis buvo išdžiovintas ir išgarintas, taip gaunant reikalingą produktą kaip oranžinę-geltoną kietą medžiagą (1,18 g), kuri buvo naudojama be tolesnio gryninimo.

BMR (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 2,86 (3H, s), 3,13 (3H, s), 7,17 (1H, dd), 7,26 (1H, s), 7,28 (1H, d).

IR (nujolas): 2140 - 2080 (ps), 1630 cm^{-1} .

2 stadija

2-chloro-4-(2',2'-dimetil-tiopropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas.

Tret-butillitis (3,2 ml 1,7M tirpalo pentane) per 20 minučių buvo pridėtas į maišomą 3-chloro-4-N,N-dimetilkarbamoilfenilo izotiocianatą (1,17 g) THF azoto atmosferoje -70°C temperatūroje. Pamašius 20 minučių šioje temperatūroje, atsargiai buvo pridėta vandens, po to koncentruotos druskos rūgštis. Mišinys buvo ekstrahuotas metileno chloridu, kuris paskui buvo išdžiovintas ir išgarintas, taip gaunant lipnią rudą kietą medžiagą (1,23 g). Ji buvo gryninama DESC (eliuentas: etilo acetatas), kad būtų gauta geltona derva (0,099 g). Sutrynus su eteriu/toluolu buvo gautas reikalingas produktas kaip geltona kieta medžiaga, lyd. t. 120°C (su skilimu).

BMR (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1,66 (9H, s), 2,88 (3H, s), 3,14 (3H, s), 7,25 (1H, d), 7,45 (1H, dd), 7,64 (1H, d), 8,82 (1H, ps).

12 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 2-chloro-4-(2',2'-dimetilpent-4'-inamido)-N,N-dimetil-benzamido gavimą (66 junginys 1 lentelėje).

1 stadija

Etilo 2,2-dimetilpent-4-inoato gavimas.

Ličio diizopropilamidas (13,7 ml 1,5M mono-THF komplekso tirpalas cikloheksane) per 20 minučių buvo sulašintas į maišomą etilo izobutirato (2,38 g) tirpalą sausame THF (10 ml) azoto atmosferoje, palaikant temperatūrą žemiau -60°C . Po valandos buvo įlašinta propargilo bromido (2,45 g) sausame THF (5 ml), palaikant temperatūrą žemiau -60°C . Reakcijos mišiniui buvo leista atšilti iki kambario temperatūros per 2 valandas ir tada jis buvo supiltas į vandenį bei ekstrahuotas etilo acetatu. Etilo acetato frakcija buvo išdžiovinta ir išgarinta, taip gaunant oranžinį-rudą skystį, kuris buvo distiliuotas (Kugelrohr, $115^{\circ}\text{C}/60\text{ mm}$) ir buvo gautas reikalingas produktas (1,39 g).

BMR (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1,19 (3H, t), 1,21 (6H, s), 1,93 (1H, t), 2,38 (2H, d), 4,08 (2H, q).

2 stadija

2,2-dimetilpent-4-inoinės rūgšties gavimas.

Etilo 2,2-dimetilpent-4-inoatas (1,39 g) buvo maišomas su kalio hidroksidu (1,07 g) metanolyje (20 ml) 7,5 valandų 40°C temperatūroje, tada paliktas stovėti per naktį. Po to reakcijos mišinys buvo supiltas į vandenį ir perplautas etilo acetatu. Vandeninis sluoksnis buvo parūgštintas ir ekstrahuotas etilo acetatu. Šis sluoksnis buvo išdžiovintas bei išgarintas ir buvo gauta reikalinga rūgštis kaip skystis (1,05 g).

BMR (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1,32 (6H, s), 2,04 (1H, t), 2,47 (2H, d).

IR (skysta plėvelė): 3300, 3000-2500, 1720 cm^{-1} .

3 stadija

2-chloro-4-(2',2'-dimetil-pent-4-inamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas.

2,2-Dimetilpent-4-inoinė rūgštis buvo maišoma sausame eteryje (15 ml) kambario temperatūroje ir maišant buvo įlašinta oksalilo chlorido (1,53 g) sausame eteryje (5 ml). Užbaigus lašinimą mišinys buvo maišomas pusę valandos.

Mišinys buvo dekantuotas bei eteris buvo išgarintas ir buvo gautas anhidridas (0,417 g) kaip blyškus skystis, kuris buvo naudojamas be tolesnio gryninimo.

Į maišomą 4-amino-2-chloro-N,N-dimetilbenzamido (0,524 g) ir trietilamino (0,534 g) tirpalą metileno chloride buvo pridėta 2,2-dimetilpent-4-inoinės karboninės rūgšties chloranhidrido (0,417 g) 0-5°C temperatūroje. Po $1\frac{1}{2}$ valandos maišymo reakcijos mišinys buvo perplautas atskiesta druskos rūgštimi, vandeniniu natrio bikarbonatu ir vandeniu. Metileno chlorido tirpalas buvo išdžiovintas ir išgarintas, taip gaunant putas, kurios kristalizavosi, ir buvo gautas reikalingas produktas kaip blyškiai oranžinė kieta medžiaga (0,606 g), lyd. t. 154-155°C.

BMR (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1,40 (6H, s), 2,17 (1H, t), 2,52 (2H, d), 2,87 (3H, s), 3,13 (3H, s), 7,05 (1H, d), 7,33 (1H, dd), 7,64 (1H, d).

Toliau pateikiami kompozicijų, tinkamų naudoti žemės ūkio ir sodininkystės tikslams, kurios gali būti sudarytos iš šio išradimo junginių, pavyzdžiai. Šios kompozicijos sudaro dar vieną šio išradimo aspektą. Procentai yra svorio procentai.

13 PAVYZDYS

Emulguojamas koncentratas yra gaunamas, sudedant ir mai-

šant ingredientus, kol jie visi ištirpsta.

1 junginys iš 1 lentelės	10%
Benzilo alkoholis	30%
Kalcio dodecilbenzolsulfonatas	5%
Nonilfenoletoksilatas (13 molių etileno oksido)	10%
Alkilbenzoliai	45%

14 PAVYZDYS

Aktyvus ingredientas buvo ištirpintas metileno dichloride ir gautu skysčiu buvo apipurkštos atapulgito molio granulės. Tirpikliui buvo leista išgaruoti, taip gaunant granulių pavidalo kompoziciją.

2 junginys 1 lentelėje	5%
Atapulgito granulės	95%

15 PAVYZDYS

Kompozicija, tinkama naudoti sėklų beicavimui, paruošiama sumalant ir sumaišant šiuos tris ingredientus.

3 junginys 1 lentelėje	50%
Mineralinis aliejus	2%
Kinietiškas molis	48%

16 PAVYZDYS

Dulkinami milteliai (dustas) gaunami, sumalant ir sumaišant aktyvų ingredientą su talku.

4 junginys 1 lentelėje	5%
Talkas	95%

17 PAVYZDYS

Suspensinis koncentratas gaunamas sumalant rutuliniu malū-

nu ingredientus ir pagaminant gautos maltos masės ir vandens suspensiją.

5 junginys 1 lentelėje	40%
Natrio lignosulfonatas	10%
Bentonito molis	1%
Vanduo	49%

Ši kompozicija gali būti naudojama kaip apipurškimo priemonė, atskiedžiant vandeniu arba tiesiai naudojant sėklų apdorojimui.

18 PAVYZDYS

Drėkinami milteliai gaunami, sumaišant kartu ir sumalant ingredientus, kol jie visi yra kruopščiai sumaišyti

6 junginys 1 lentelėje	25%
Natrio laurilo sulfatas	2%
Natrio lignosulfonatas	5%
Silicio dioksidas	25%
Kinietiškas molis	43%

19 PAVYZDYS

Junginiai buvo bandomi prieš įvairius augalų grybelinius susirgimus. Buvo naudojamas toks būdas.

Augalai buvo auginami John Innes komposte (Nr.1 ir 2) 4 cm diametro mažuose puodeliuose. Bandomi junginiai buvo naudojami arba kaip mišinys vandeniniame Dispersol T tirpale, arba kaip tirpalas acetone ar acetone/etanolyje, kurie prieš naudojimą buvo atskiesti iki reikiamos koncentracijos. Lapų ligoms priemonėmis (100 l./mil. aktyvaus ingrediento) buvo apipurškiami lapai ir taip pat augalų šaknų sistema dirvožemyje. Api-

purškimas buvo atliekamas iki maksimalaus išsilaikymo ir šaknys apdorojamos iki galutinės koncentracijos, ekvivalenčios apytikriai 40 dal./mil. aktyvaus ingrediento sausame dirvožemyje. Buvo pridėta Tween 20, norint gauti galutinę 0,05% koncentraciją, kai buvo apipurškiamos grūdinės kultūros.

Daugelyje bandymų junginiais buvo apdorojamas dirvožemis (šaknys) ir lapai (apipurškiant) vieną arba dvi dienas prieš augalų inokuliaciją susirgimu. Išimtis buvo bandymas su Erysiphe graminis, kuriame augalai buvo inokuliuoti 24 valandos prieš apdorojimą. Lapų patogeniniai organizmai buvo pernešami apipurškiant sporų suspensijomis bandomų augalų lapus. Po inokuliacijos augalai buvo patalpinami tinkamoje aplinkoje, kad infekcija galėtų vystytis, tada inkubuojami, kol susirgimą galima buvo įvertinti. Laikotarpis tarp inokuliacijos ir įvertinimo svyravo tarp 4 ir 14 dienų priklausomai nuo susirgimo ir aplinkos.

Susirgimo naikinimas buvo vertinamas pagal tokią skalę:

- 4 = susirgimo nėra
- 3 = pėdsakai-5% susirgimo, lyginant su neapdorotais augalais
- 2 = 6-25% susirgimo, lyginant su neapdorotais augalais
- 1 = 26-59% susirgimo, lyginant su neapdorotais augalais
- 0 = 60-100% susirgimo, lyginant su neapdorotais augalais.

Rezultatai pateikti 4, 5 ir 6 lentelėse.

LT 3710 B

4 lentelė

Junginio Nr. (1 lentelė)	Puccinia Recondita (Kviečiai)	Erysiphe Graminis (Miežiai)	Venturia Inaequalis (Obelys)	Cercospora Arachidicola (Žemės riešutai)	Plasmopara Viticola (Vynuogės)	Phytophthora Infestans (Pomidorai)
1	2	0	0	0	4	3
2	2	0	1	0	4	4
3	0	0	0	0	0	4
4	3	1	4	-	4	3
5	4	0	4	2	4	4
6	3	2	4	0	4	2
7	3	4	-	0	3	0
8	2	0	4	4	3	1
9	0	0	0	1	4	1
10	0	0	0	0	4	4
11	0	0	3	0	4	4
12	0	0	0	0	4	4

4 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr. (1 lentelė)	Puccinia Recondita (Kviečiai)	Erysiphe Graminis (Miežiai)	Venturia Inaequalis (Obelys)	Cercospora Arachidicola (Žemės riešutai)	Plasmopara Viticola (Vynuogės)	Phytophthora Infestans (Pomidorai)
13	4	1	-	-	4	4
14	4	0	-	0	4	4
15	3	0	-	1	4	4
16	0	0	0	0	4	4
17	0	0	4	2	4	4
18	0	2	0	0	4	4
19	0	2	0	0	4	4
20	0	0	0	0	4	4
21	0	0	2	0	4	4
22	0	0	0	0	0	3
23	2	0	0	0	4	2
24	4	1	3	-	4	4

LT 3710 B

4 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr. (1 lentelė)	Puccinia Recondita (Kviečiai)	Erysiphe Graminis (Miežiai)	Venturia Inaequalis (Obelys)	Cercospora Arachidicola (Žemės riešutai)	Plasmopara Viticola (Vynuogės)	Phytophthora Infestans (Pomidorai)
25	0	1	4	0	-	3
26	0	0	0	3	4	3
27	0	0	0	2	4	0
28	0	0	0	3	4	0
29	3	0	4	0	4	4
30	2	0	0	2	4	4
31	0	0	0	0	4	4
32	1	0	2	0	3	4
33	2	1	4	0	4	4
34	0	0	0	3	4	4
35	0	0	4	3	4	3
36	0	3	0	0	3	0
37	0	0	4	0	4	0

4 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr. (1 lentelė)	Puccinia Recondita (Kviečiai)	Erysiphe Graminis (Miežiai)	Venturia Inaequalis (Obelys)	Cercospora Arachidicola (Žemės riešutai)	Plasmopara Viticola (Vynuogės)	Phytophthora infestans (Pomidorai)
38	0	0	0	-	4	4
40	0	0	2	-	3	3
56	0	0	0	-	4	4
67	0	0	0	0	3	3
68	3	2	-	3	3	3

LT 3710 B

5 lentelė

Junginio Nr. (2 lentelė)	Puccinia Recondita (Kviečiai)	Erysiphe Graminis (Miežiai)	Venturia Inaequalis (Obelys)	Cercospora Arachidicola (Žemės riešutai)	Plasmopara Viticola (Vynuogės)	Phytophthora Infestans (Pomidorai)
1	0	0	0	0	0	4
2	0	1	0	0	-	4
3	0	0	0	0	4	3
4	0	0	0	0	4	4
5	0	-	0	-	4	4
6	0	0	0	2	3	0
7	0	0	0	-	4	3

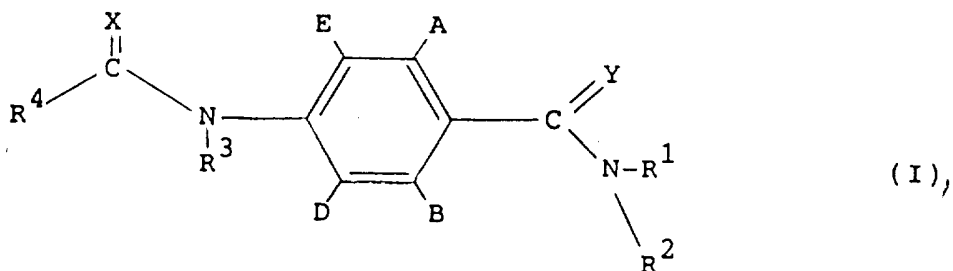
6 lentelė

Junginio Nr. (2 lentelė)	Puccinia Recondita (Kviečiai)	Erysiphe Graminis (Miežiai)	Venturia Inaequalis (Obelys)	Cercospora Arachnidicola (Žemės riešutai)	Plasmopara Viticola (Vynuogės)	Phytophthora Infestans (Pomidorai)
1 3	2 2	0 2	- -	- -	4 4	0 0

1990 m. sausio 4 d.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Junginys, kurio formulė yra (I):



kur A ir B nepriklausomai yra H, fluoro, chloro, bromo, C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksi arba halo(C_{1-4})alkilo grupė, su sąlyga, kad A ir B kartu nėra H; D ir E nepriklausomai yra H arba fluoras; R_1 yra H, C_{1-4} alkilas arba C_{1-4} alkoksi; R^2 yra C_{1-4} alkilas, C_{1-4} alkoksi arba galimai pakeistas fenilas, arba R^1 ir R^2 kartu su azoto atomu, prie kurio jie yra prijungti, jungiasi sudarydami morfolino, piperidino, pirolidino arba azetidino žiedą, kuris yra galimai pakeistas C_{1-4} alkilu; R^3 yra H; R^4 yra trichlormetilas, C_{2-8} alkilas (galimai pakeistas halogenu, C_{1-8} alkoksi arba $R'S(O)_n$, kur R' yra C_{1-4} alkilas, C_{2-4} alkenilas arba C_{2-4} alkinilas ir n yra 0,1 arba 2), ciklopropilas (galimai pakeistas halogenu arba C_{1-4} alkilu), C_{2-8} alkenilas, C_{2-8} alkinilas, C_{2-8} alkoksi, mono- arba di(C_{1-4})-alkilaminas arba grupė $R''ON=C(CN)$, kurioje R'' yra C_{1-4} alkilas, arba R^3 ir R^4 kartu su grupe $C(O)N$, prie kurios jie yra prijungti, jungiasi sudarydami azetidin-2-ono žiedą, kuris galimai yra pakeistas halogenu arba C_{1-4} alkilu; ir X bei Y nepriklausomai yra deguonis arba siera.

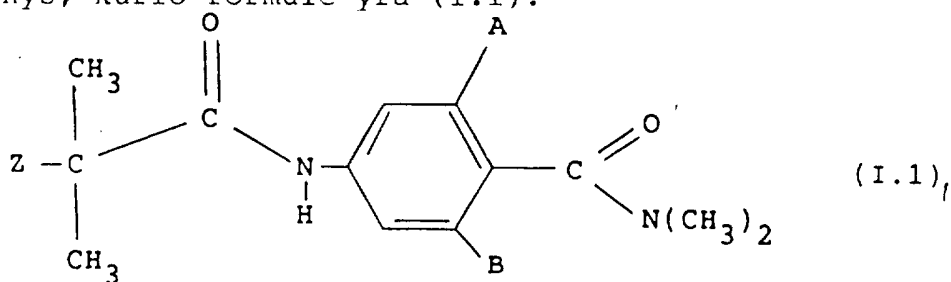
2. Junginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad A ir B nepriklausomai yra H, fluoras, chloras arba bromas, su sąlyga, kad abu A ir B kartu nėra H; D ir E abu yra H; R^1

yra vandenilis arba C_{1-4} alkilas; R^2 yra C_{1-4} alkilas, C_{1-4} alkoksi arba fenilas, arba R^1 ir R^2 kartu su azoto atomu, prie kurio jie yra prijungti, jungiasi sudarydami morfolino, piperidino, pirolidino arba azetidino žiedą, R^3 yra vandenilis; R^4 yra C_{3-6} alkilas (galimai pakeistas halogenu, metoksi, metiltio arba metilsulfonilu), ciklopropilas (galimai pakeistas metilu), C_{3-6} alkenilas, C_{1-4} alkoksi arba grupė $CH_3ON=C(CN)$; ir X bei Y abu yra deguonis.

3. Junginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad A yra chloras; B, D ir E visi yra H; R^1 yra vandenilis, metilas arba etilas; R^2 yra metilas, etilas arba fenilas, arba R^1 ir R^2 kartu su azoto atomu, prie kurio jie yra prijungti, jungiasi sudarydami morfolino arba piperidino žiedą; R^3 yra vandenilis; R^4 yra C_{3-4} alkilas arba ciklopropilas; ir X bei Y abu yra deguonis.

4. Junginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad A yra chloras; B, D ir E visi yra H; R^1 ir R^2 nepriklausomai yra metilas arba etilas, arba kartu su azoto atomu, prie kurio jie yra prijungti, jungiasi sudarydami morfolino arba piperidino žiedą; R^3 yra vandenilis; R^4 yra izo-propilas, t-butilas arba ciklopropilas; ir X bei Y abu yra deguonis.

5. Junginys, kurio formulė yra (I.1):



kur A ir B nepriklausomai yra chloras, bromas ar metilas, arba B yra H; ir Z yra fluoras, chloras, bromas, metilas, etilas arba metoksi.

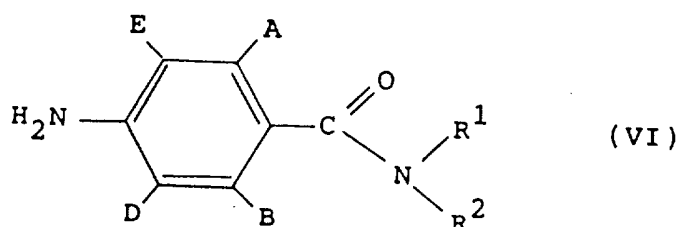
6. Junginys pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad B yra H arba A ir B abu yra chloras arba abu yra metilas.

7. Junginys pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad A yra chloras arba bromas; B yra H arba A ir B abu yra chloras; ir Z yra metilas.

8. Junginio pagal 1 punktą gavimo būdas:

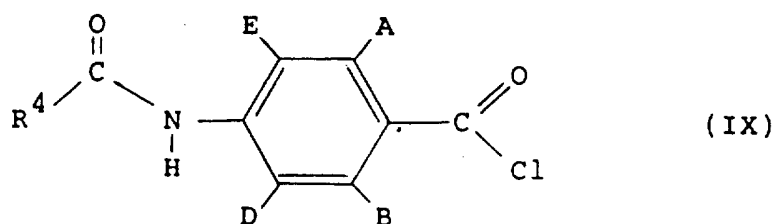
a) kai X ir Y abu yra deguonis ir R^3 yra H

i) vykdo junginio, kurio bendra formulė (VI):



reakciją su chloranhidridu R^4COCl tinkamame tirpiklyje, dalyvaujant bazei;

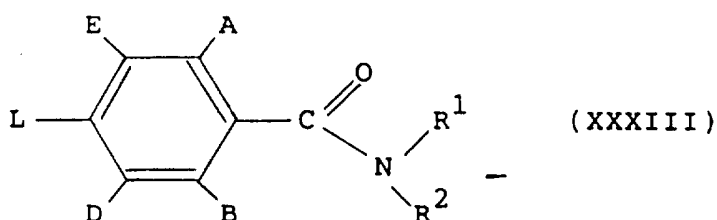
ii) vykdo junginio, kurio bendra formulė yra (IX):



reakciją su aminu R^1R^2NH tinkamame tirpiklyje, dalyvaujant bazei arba R^1R^2NH pertekliui;

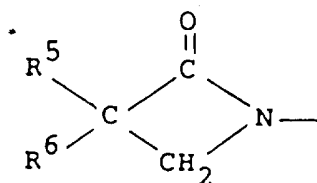
arba

iii) vykdo junginio, kurio bendra formulė (XXXIII):

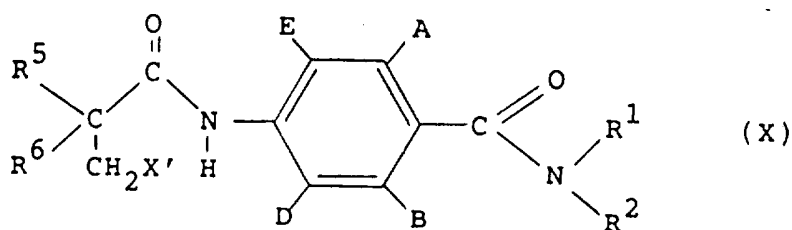


reakciją su bendros formulės $R^4\text{-CO-NH}_2$ junginiu ir ba -
ze;

- b) kai X ir Y abu yra deguonis ir R^3 bei R^4 kartu su grupe $C(O)N$ sudaro žiedą, kurio formulė yra

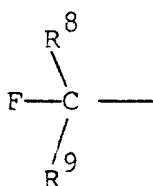


- i) junginį, kurio bendra formulė yra (X):

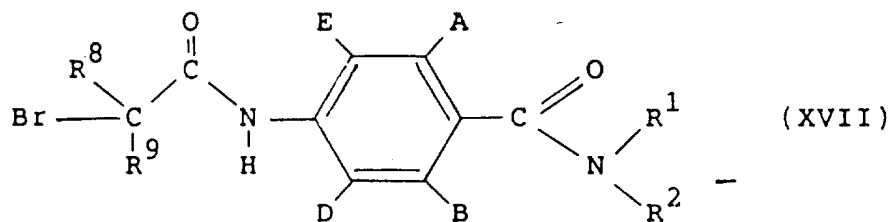


apdoroja baze dvifazėje sistemoje, susidedančioje iš or -
ganinio tirpiklio ir vandens, dalyvaujant fazės perne -
šimo katalizatoriui;

- c) kai X ir Y abu yra deguonis, R^3 yra H ir R^4 yra grupė

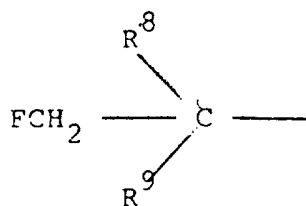


- i) vykdo junginio, kurio bendra formulė yra (XVII):

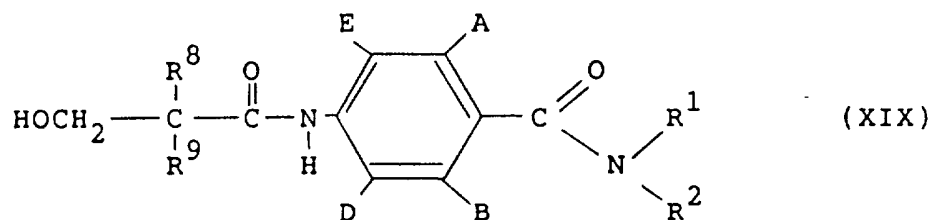


reakciją su fluorida pernešimo reagentu tinkamame tir -
piklyje;

d) kai X ir Y abu yra deguonis, R^3 yra H ir R^4 yra grupė



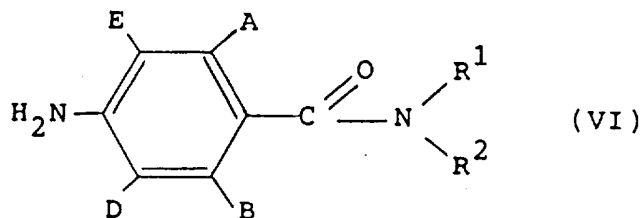
i) vykdo junginio, kurio bendra formulė yra (XIX):



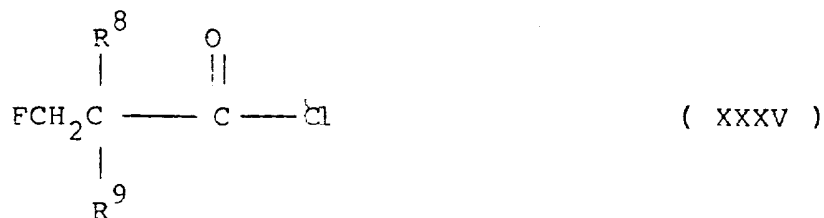
reakciją su fluorinančia medžiaga tinkamame tirpiklyje;

arba

ii) vykdo junginio, kurio bendra formulė yra (VI):



reakciją su chloranhidridu, kurio formulė yra (XXXV):

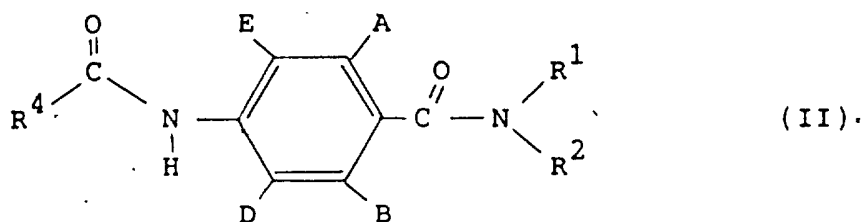


tinkamame tirpiklyje, dalyvaujant bazei,

e) kai X yra deguonis arba siera, Y yra siera ir R^3 yra H,

i) vykdo junginio, kurio bendra formulė yra (II):

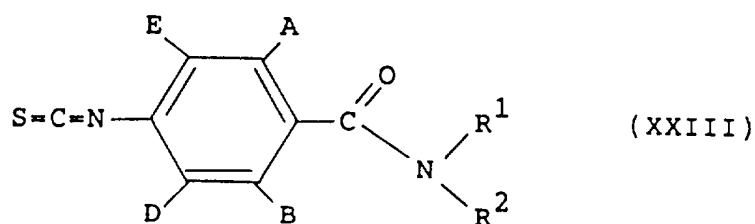
LT 3710 B



reakciją su tioninimo reagentu tinkamame tirpiklyje, kad būtų gautas arba (I) formulės junginys, kuriam X yra deguonis, Y yra siera ir R^3 yra vandenilis, arba bendros formulės junginio, kuriam X yra deguonis, Y yra siera ir R^3 yra vandenilis, ir (I) bendros formulės junginio, kuriam X bei Y abu yra siera ir R^3 yra vandenilis, mišinys;

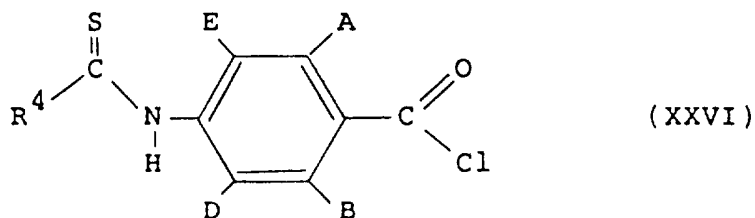
f) kai X yra siera, Y yra deguonis ir R^3 yra H,

i) vykdo izotiocianato, kurio bendra formulė (XXIII):



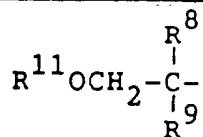
reakciją su metaloorganiniu reagentu R^4Li arba R^4MgHal tinkamame tirpiklyje $-78^{\circ}C$ - $+25^{\circ}C$ temperatūroje; arba

ii) vykdo chloranhidrido, kurio formulė yra (XXVI):

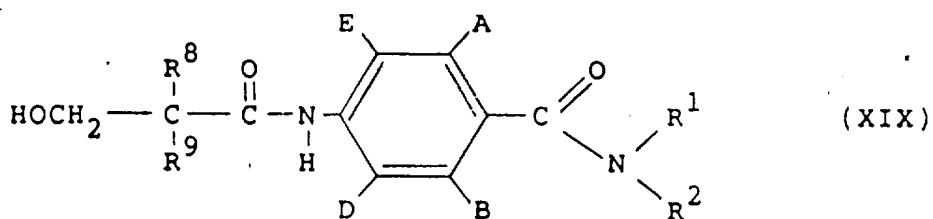


reakciją su aminu R^1R^2NH , dalyvaujant bazei; arba

g) kai X ir Y abu yra deguonis, R^3 yra H ir R^4 yra grupė



i) vykdo junginio, kurio bendra formulė yra (XIX):



reakciją su halogenidu $\text{R}''\text{-Hal}$, dalyvaujant bazei tinkamai tiroiklyje; kur A, B, D, E, R^1 , R^2 ir R^4 (išskyrus kur nurodyta kitaip) yra tokie, kaip nurodyta 1 punkte, R^5 ir R^6 yra H, C_{1-4} alkilas arba halogenas, R^8 ir R^9 yra H, C_{1-4} alkilas arba C_{1-4} haloalkilas, R^{11} yra C_{1-4} alkilas, X' yra chloras, bromas arba jodas, Hal yra halogenas ir L yra paliekanti grupė.

9. Fungicidinė kompozicija, susidedanti iš fungicidiškai aktyvaus kiekio aktyvaus komponento ir fungicidiškai priimtino nešiklio arba skiediklio, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad aktyvus komponentas yra junginys pagal 1-mąjį punktą.
10. Kovos su grybeliais būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad augalus, augalų sėklas arba augalų ir sėklų pažeidimo vietas apdoroja junginiu pagal 1 punktą arba kompozicija pagal 9 punktą.