



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 85 11 29 (P. 256536)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 12 14

Opis patentowy opublikowano: 1990 03 05

Int. Cl.⁴

A01N 33/04//
A01N 55/02

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sandoz AG.,
Bazylea (Szwajcaria)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający nowe homopropargiloaminy jako substancję czynną.

Nowe homopropargiloaminy przedstawione są wzorem ogólnym 1, w którym n oznacza 2 lub 3, R_1 oznacza grupę o wzorze 2a, 2b lub 2c, w których to grupach R_6 oznacza atom wodoru, R_7 oznacza atom wodoru, chlorowca lub grupę C_{1-5} -alkilową, s oznacza liczbę całkowitą 3—5, a X oznacza atom tlenu lub siarki, R_2 oznacza atom wodoru lub grupę C_{1-5} -alkilową, R_3 i R_4 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru lub grupy C_{1-5} -alkilowe, albo R_3 i R_4 razem tworzą grupę $-(CH_2)_u$, gdzie u oznacza liczbę całkowitą 3—5, a R_5 oznacza atom wodoru, grupę C_{1-5} -alkilową, C_{3-5} -cykloalkilową, C_{2-5} -alkenylową, tri- $(C_{1-5}$ -alkilo)sylilową, di- $(C_{1-5}$ -alkilo)fenylosylilową, fenylo- C_{1-5} -alkilową, przy czym grupy fenylo- C_{1-5} -alkilowe i alkilowe mogą być podstawione grupą hydroksylową, C_{1-5} -alkoksylo-
wą lub chlorowcem. Środek zawiera również sole addycyjne z kwasami tych związków.

Stanowiące substancję czynną środka według wynalazku związki o wzorze 1 otrzymuje się w ten sposób, że a) związek o wzorze 3, w którym R_1 — R_4 mają znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze 4, w którym R_5 i n mają znaczenie wyżej podane, a A oznacza grupę odszczepialną, albo b) w przypadku wytwarzania związków o wzorze 1a, w którym R_1 — R_4 i n mają

2

znaczenie wyżej podane, a R_1 oznacza grupę dialkilofenylo-sylilową, trialkilosylilową lub α -hydroksyalkilową, związek o wzorze 5, w którym R_1 — R_4 i n mają znaczenie wyżej podane, metalizuje się i poddaje reakcji z odpowiednim związkiem karbonylowym, dialkilofenylosylilochlorowcowym lub trialkilosylilochlorowcowym, albo c) w przypadku wytwarzania związków o wzorze 1b, w którym R_1 — R_4 i n mają znaczenie wyżej podane, a R^{II} oznacza grupę alkenylową, od związków o wzorze 1a, w którym R_1 oznacza grupę α -hydroksyalkilową, odszczepia się wodę, przy czym grupy funkcyjne przed reakcją ewentualnie chroni się odpowiednimi grupami ochronnymi, która po zakończeniu reakcji znowu odszczepia się, a otrzymane związki o wzorze 1 ewentualnie przeprowadza się w sole addycyjne z kwasami.

Proces według wariantu a) prowadzi się na przykład w rozpuszczalniku obojętnym w warunkach reakcji, takim jak niższy alkohol, np. etanol, ewentualnie w mieszaninie z wodą, węglowodór aromatyczny, np. benzen lub toluen, cykliczny eter, np. dioksan, albo dwualkiloamid kwasu karboksylowego, np. dwumetyloformamid. Reakcję prowadzi się w temperaturze od pokojowej do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Proces prowadzi się korzystnie w obecności środka wiążącego kwas, takiego jak węglan metalu alkalicznego, np. węglan sodu.

Proces według wariantu b) można na przykład prowadzić w rozpuszczalniku obojętnym w warunkach reakcji, takim jak cykliczny eter, np. czterowodorofuran, bez dostępu wilgoci, korzystnie w niskiej temperaturze.

Odszczepianie wody według wariantu c) można prowadzić według znanych metod np. za pomocą kwasu p-toluenosulfonowego albo drogą traktowania chlorkiem mezyli, w obecności zasady, takiej jak trietyloamina, w rozpuszczalniku obojętnym w warunkach reakcji, takim jak dwuchlorometan.

Związki o wzorze 1 można przeprowadzać w sole addycyjne z kwasami i na odwrót.

W przypadku wytwarzania związków o wzorze 1b można otrzymywać mieszaniny izomerów cis/trans, które można rozdzielać znanymi metodami.

Grupy alkilowe mogą być proste lub rozgałęzione. Grupy alkilowe występujące jako podstawniki zawierają korzystnie 1–4 atomy węgla i oznaczają zwłaszcza rodnik metylowy lub etylowy. Grupa alkenylowa zawiera korzystnie 3–6, zwłaszcza 3 lub 4 atomy węgla i oznacza np. rodnik alkilowy lub propenylowy.

W związku o wzorze 4 podstawnik A oznacza np. atom chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu, albo organiczną grupę sulfonyloksylową o 1–10 atomach węgla, taką jak grupa alkilosulfonyloksylowa, korzystnie o 1–4 atomach węgla, np. grupa metylosulfonyloksylowa albo grupa alkilofenylosulfonyloksylowa, korzystnie o 7–10 atomach węgla, np. grupa tozylloksylowa.

Związki o wzorze 1 wykazują korzystne działanie przeciwgrzybicze. Związki o wzorze 1 można stosować w postaci wolnych zasad albo dopuszczalnych soli addycyjnych z kwasami, przy czym sole wykazują na ogół taką samą aktywność, jak odpowiednie wolne zasady. Jako sole addycyjne z kwasami stosuje się np. chlorowodorki, wodorofumarany i naftaleno-1,5-dwusulfoniany.

Związki o wzorze 1 w postaci wolnej lub w postaci dopuszczalnych w rolnictwie soli addycyjnych z kwasami nadają się do zwalczania fitopatogennych grzybów. Dobre działanie grzybobójcze stwierdzono między innymi w testach *in vivo* przeciwko *Uromyces appendiculatus* na fasoli, jak również przeciwko innym rodzajom rdzy (*Puccinia*) na pszenicy i przeciwko *Erysiphe cichoracearum* na ogórkach, jak również przeciwko mączniakom właściwym (*E. Graminis* f. sp., *tritici*, *Podosphaera leucotricha*, *Uncinula necator*) na pszenicy, jabłkach i winorośli w stężeniach 0,5–500 ppm. W testach tych stwierdzono również dobrą tolerancję przez rośliny. W związku z powyższym nowe związki nadają się do zwalczania fitopatogennych grzybów, np. do zwalczania *Basidiomycetes* z rzędu *Uredinales* (rdza), jak *Puccinie* spp., *Hemileia* spp., *Uromyces* spp., oraz *Ascomycetes* z rzędu *Brisiphales* (mączniaki właściwe), jak *Erysiphe* spp., *Podosphaera* spp. i *Uncinula* spp.

Ilość stosowanego związku zależy od różnych czynników, takich jak rodzaj związku, przedmiot traktowania (roślina, gleba, nasiona), rodzaj traktowania (rozpylanie, opylanie), cel traktowania

(profilaktycznie lub leczniczo), rodzaj traktowanych grzybów i czas stosowania.

Na ogół zadowalające wyniki uzyskuje się, w przypadku traktowania roślin lub gleby, stosując około 0,005–2, korzystnie około 0,01–1 kg/hektar. Traktowanie można ewentualnie powtarzać, np. po 8–30-dniowej przerwie. W przypadku traktowania nasion zadowalające wyniki uzyskuje się na ogół stosując około 0,05–0,5, korzystnie 0,1–0,3 g/kg nasion.

Określenie „gleba” obejmuje każde środowisko hodowlane, czyli rodzaj podłoża, czy to naturalne czy sztuczne.

Nowe związki można stosować w przypadku wielu roślin uprawnych, takich jak soja, kawa, rośliny ozdobne (np. pelargonie, róże), warzywa (np. groch, ogórki, seler, pomidory, fasola), buraki cukrowe, trzcina cukrowa, orzech ziemny, kukurydza, winorośl, owoce (jabłka, gruszki, śliwki, banany) oraz zboża (np. pszenica, owies, jęczmień).

Sposób zwalczania fitopatogennych grzybów polega na tym, że grzyby lub ich środowisko traktuje się grzybobójczo aktywną ilością związku o wzorze 1 w postaci wolnej lub w postaci dopuszczalnej w rolnictwie soli addycyjnej z kwasami.

Środki grzybobójcze według wynalazku zawierają jako substancję czynną związki o wzorze 1 w postaci wolnej lub w postaci dopuszczalnej w rolnictwie soli addycyjnej z kwasami obok dopuszczalnych w rolnictwie rozcieńczalników i ewentualnie innych dodatków, np. substancji powierzchniowo-czynnych. Na ogół środki zawierają około 0,0005–90, np. 0,001–70% wagowych substancji czynnej.

Jako rozcieńczalniki stosuje się ciekłe lub stałe substancje dopuszczalne w rolnictwie, które służą do tego, aby substancję czynną przeprowadzić w postać dającą się łatwiej lub lepiej aplikować, względnie rozcieńczyć ją dożądanego stężenia użytkowego. Jako takie rozcieńczalniki wymienia się talk, kaolin, ziemię okrzemkową, ksylen i wodę.

Preparaty, zwłaszcza do stosowania w postaci cieczy do rozpylania (spray), takie jak np. koncentraty dyspergujące w wodzie lub proszki zwilżalne, mogą zawierać związki powierzchniowo-czynne (np. do 20% wagowych), takie jak środki zwilżające lub dyspergatory, np. produkt kondensacji formaldehydu z naftalenosulfonianem, alkilarylosulfonian, ligninosulfonian, siarczan alkilowy szeregu tłuszczowego, etoksyloany alkilofenol lub etoksyloany alkohol tłuszczowy.

Poniżej podaje się przykłady kompozycji grzybobójczych, przy czym części stanowią części wagowe.

a) Proszek zwilżalny

60 części związku o wzorze 1, 2 części siarcznanu laurylowego, 3 częściami ligninosulfonianu sodu i 35 częściami subtelnie rozdrobnionego kaolinitu tak długo, aż średnia wielkość cząstek wynosi poniżej 5 mikrometrów.

b) Granulat

Na 94,5 części piasku kwarcowego w mieszarce bębnowej rozpyla się 0,5 części środka wiążącego (niejonowy środek powierzchniowo-czynny) i ca-

łość energicznie miesza. Następnie dodaje się 5 części związku o wzorze 1 i miesza energicznie, uzyskując granulát o wielkości cząstek 0,3–0,7 mm.

c) Koncentrat emulsyjny

25 części związku o wzorze 1 miesza się z 30 częściami eteru izooktylofenylo-oktaglikolowego i 45 częściami frakcji ropy naftowej o temperaturze wrzenia 210–280° ($D_{20} = 0,92$).

d) Środek do powlekania nasion

45 części związku o wzorze 1 miesza się z 1,5 częściami produktu przyłączenia tlenku etylenu do eteru dwuamylfenolo-dekaglikolowego, 2 częściami oleju wrzecionowego, 51 częściami drobno zmielnego talku i 0,5 częściami rodaminu B. Mieszanie mie się w młynie o 10 000 obrotów na minutę do osiągnięcia średniej wielkości cząstek mniejszej niż 20 mikrometrów. Tak otrzymany suchy proszek ma dobrą przyczepność i można go dodawać do nasion lub materiału siewnego np. drogą mieszania w ciągu 2–5 minut w powoli obracającym się kotle.

W korzystnych związkach o wzorze 1 (patrz dane biologiczne tablica 1) podstawniki mają jedno lub więcej następujących znaczeń:

R_1 = grupa o wzorze 2a lub 2b

X = O lub S

benzotiofenylowa, niepodstawiona albo jednopodstawiona chlorowcem lub grupą C_{1-4} -alkilową

R_2 i R_3 = H

R_4 = CH_3 lub C_2H_5 , zwłaszcza CH_3

R_5 = H, rodnik C_{3-6} -cykloalkilowy albo związane trzeciorzędowym atomem węgla z grupą homopropargilową grupą taką, jak rodnik C_{1-4} -alkoksy- $-C_{3-5}$ -alkilowy, chlorowcofenylo- $-C_{3-5}$ -alkilowy, fenyl- $-C_{3-5}$ -alkilowy, hydroksy- $-C_{3-5}$ -alkilowy i C_{3-5} -alkilowy.

W tablicy 1 podano dane biologiczne ilustrujące właściwości grzybobójcze środka według wynalazku.

Związki wyjściowe są znane albo można je wytwarzać znanymi metodami, analogicznie do znanych metod lub analogicznie do metod opisanych w przykładach.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają sposób wytwarzania substancji, czynnej środka, przy czym temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. N-metylo-N-(1-naftylometylo)-5,5-dwumetylo-3-heksynoamina (wariant a) (związek nr 1)

Do roztworu 540 mg 5,5-dwumetylo-3-heksyn-1-olu w dwumetyloformamidzie dodaje się w temperaturze 0° 1,2 ml trójetylaminy, po czym, mie-

Tablica 1

Związek nr **		EC 90 * mg/litr							
		4	5	14	15	18	19	26	27
Grzyb	Roślina								
Erysiphe	ogórek	2	12	8	11	<0,5	1	4	4
Podosphaera	jabłko	6	11	8	11	33	3	8	9
Erysiphe	pszenica	11	11	103	11	3	3	10	9
Uncinula	winorośl	9	11	6	9	8	3	11	10
Uromyces	fasola	<0,5	0,7	<0,5	0,8	36	<0,5	4	0,9
Puccinia trit.	pszenica	6	33	2	10	27	5	11	9

* EC 90 stężenie w mg/litr zapewniające 90% zwalczania grzybobójczego

** stosowany jako rozcieńczony wodą koncentrat emulsyjny według przykładu c)
Numery związków odpowiadają numerom z tablicy 2.

R_7 = H, chlorowiec (zwłaszcza Cl lub Br), rodnik C_{1-4} -alkilowy (zwłaszcza CH_3)

R_2 = H lub rodnik C_{1-4} -alkilowy

R_3 = H lub razem z R_4 oznacza $(CH_2)_4$

R_4 = rodnik C_{1-4} -alkilowy

R_5 = H, rodnik C_{1-5} -alkilowy, C_{3-6} -cykloalkilowy, C_{3-5} -alkenylowy, C_{1-4} -alkoksy- $-C_{1-5}$ -alkilowy, fenyl- $-C_{1-5}$ -alkilowy, chlorowcofenylo- $-C_{1-5}$ -alkilowy, hydroksy- $-C_{1-5}$ -alkilowy, trój- $(C_{1-5}$ -alkilo)-sylilowy, dwu- $(C_{1-5}$ -alkilo)-fenylosylilowy.

W szczególnie korzystnych związkach o wzorze 1 podstawniki mają następujące znaczenie:

R_1 = grupa 1-naftylowa, benzofuranylowa lub

szając, wkrapla się 0,395 ml chlorku metanosulfonilu. Następnie miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej, dodaje 740 mg N-metylo-1-naftylometanoaminy i ogrzewa przez noc do temperatury 80°. Następnie rozpuszczalnik usuwa w dużym stopniu pod obniżonym ciśnieniem, pozostałość rozdziela pomiędzy nasycony wodny roztwór $NaHCO_3$ i octan etylu, fazę organiczną przemymwa się, suszy i odparowuje. Surowy produkt chromatografuje się na żelu krzemionkowym za pomocą toluenu/octanu etylu 9:1 i otrzymuje związek tytułowy w postaci oleju.

Analogicznie można również otrzymywać związki o wzorze 1 zebrane w poniższej tablicy 2.

Tablica 2

Nr związku	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	n	Temperatura topnienia
1	2	3	4	5	6	7	8
2	wzór 6	H	H	CH ₃	wzór 9	2	olej
3	wzór 6	H	H	CH ₃	H	2	olej
4	wzór 6	H	H	CH ₃	wzór 10	2	olej
5	wzór 6	H	H	CH ₃	wzór 11	2	(HCl): 106—110°
6	wzór 7	H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	olej
7	wzór 8	H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	35—37°
8	wzór 6	H	-(CH ₂) ₄		-C(CH ₃) ₃	2	82—85°
9	wzór 12	H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	62—64°
10	wzór 12	H	H	CH ₃	H	2	olej
11	wzór 6	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	2	olej
12	wzór 6	H	H	CH ₃	wzór 18	2	olej
13	wzór 13	H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	olej
14	wzór 14	H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	olej
15	wzór 15	H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	(HCl): 205—208°
16	wzór 16	H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	(HCl): 185—190°
17	wzór 17	H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	olej
18	wzór 6	H	H	CH ₃	wzór 19	2	olej
19	wzór 6	H	H	C ₂ H ₅	-C(CH ₃) ₃	2	olej
20	wzór 6	CH ₃	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	olej
21	wzór 6	H	H	CH ₃	wzór 20	2	olej
22	wzór 6	H	H	H	-C(CH ₃) ₃	2	olej
23	wzór 6	H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	3	olej
24	wzór 6	H	H	CH ₃	wzór 21	2	olej
25	wzór 6	H	H	CH ₃	wzór 22	2	olej
26	wzór 6	H	H	CH ₃	wzór 23	2	olej
27	wzór 6	H	H	CH ₃	-Si(CH ₃) ₃	2	olej
28	wzór 6	H	H	CH ₃	wzór 24	2	olej

Przykład II. N-metylo-N-(1-naftylometylo)-5-etylo-5-hydroksy-3-heptynoamina (wariant b) (związek nr 24)

Do 2 g N-metylo-N-(1-naftylometylo)-3-butyloaminy w absolutnym czterowodorofuranie wkrapla się w temperaturze -70° 5,6 ml 15% roztworu n-Buli w heksanie, utrzymuje w ciągu pół godziny w tej temperaturze i zadaje 0,95 ml dwuetyloketonu. Mieszaninę miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej, po czym wylewa na lód i ekstrahuje eterem. Fazę organiczną przemycia się, suszy i zatacza w próżni. Po chromatografii na żelu krzemionkowym za pomocą toluenu/octanu etylu 3:1 otrzymuje się związek tytułowy w postaci oleju.

Analogicznie do przykładu II otrzymuje się też związki nr 25, 26 i 27.

Przykład III. N-metylo-N-(1-naftylometylo)-5-etylo-hepten-3-yno-amina (wariant c) (związek nr 28)

Do roztworu 630 mg N-metylo-N-(1-naftylometylo)-5-etylo-5-hydroksy-3-heptyno-amin w dwuchlorometanie wkrapla się w temperaturze -20° 0,5 ml trójetiloaminy i następnie 0,21 ml chlorku mezyłu rozpuszczonego w dwuchlorometanie. Mieszaninę miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej, po czym kilkakrotnie wytrząsa z wodą, suszy fazę organiczną i odparowuje. Pozostałość chromatografuje się na żelu krzemionkowym za

pomocą toluenu/octanu etylu 4:1 i otrzymuje związek tytułowy w postaci oleju.

Poniżej podano widma magnetycznego rezonansu jądrowego (CDCl₃, TMS) dla związków podanych w przykładach, przy czym liczba arabska na początku każdego widma oznacza nr związku.

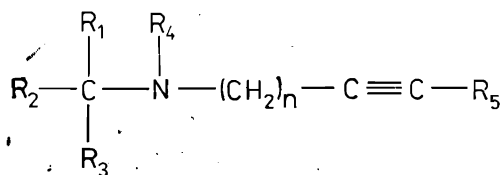
- 1 8,2—8,4 (m, 1H), 7,65—7,95 (m, 2H), 7,25—7,6 (m, 4H), 3,93 (s, 2H), 2,25—2,8 (m, 4H), 2,24 (s, 3H), 1,18 (s, 9H).
- 2 8,25—8,45 (m, 1H), 7,7—7,65 (m, 4H), 5,1—5,3 (m, 2H), 3,98 (s, 2H), 2,45—2,95 (m, 4H), 2,3 (s, 3H), 1,9 (m, 3H).
- 3 8,2—8,4 (m, 1H), 7,6—7,9 (m, 2H), 7,2—7,6 (m, 4H), 3,9 (s, 2H), 2,2—2,9 (m, 4H), 2,26 (s, 3H), 2,0 (t, J = 2Hz, 1H).
- 4 8,2—8,4 (m, 1H), 7,7—7,95 (m, 2H), 7,25—7,6 (m, 4H), 3,95 (s, 2H), 2,3—2,8 (m, 4H), 2,25 (s, 3H), 1,4 (pseudogua, 2H), 1,14 (s, 6H), 0,95 (t, J = 7Hz, 3H).
- 5 8,25—8,4 (m, 1H), 7,7—7,95 (m, 2H), 7,2—7,65 (m, 9H), 3,97 (s, 2H), 2,4—2,9 (m, 4H), 2,28 (s, 3H), 1,55 (s, 6H).
- 6 7,65—7,85 (m, 3H), 7,1—7,5 (m, 3H), 3,6 (s, 2H), 2,2—2,75 (m, 4H), 2,22 (s, 3H), 1,18 (s, 9H).
- 7 7,65—7,85 (m, 1H), 7,2—7,5 (m, 4H), 3,8 (s, 2H), 2,3—2,8 (m, 4H), 2,25 (s, 3H), 1,18 (s, 9H).
- 8 8,4—8,7 (br, 1H), 7,25—7,95 (m, 6H), 3,7—4,0 (m, 1H), 3,2—3,4 (dbr, J = 11Hz, 1H), 2,55—2,8 (m, 1H), 2,0—2,4 (m, 4H), 1,4—1,9 (m, 6H), 1,1 (s, 9H).
- 9 7,78 (dd, J = 7u, 2Hz, 1H), 7,46 (d, J = 7Hz, 1H), (s, 1H), 7,3 (d, J = 7Hz, 1H), 3,82 (s, 2H), 2,3—2,8 (m, 4H), 2,24 (s, 3H), 1,18 (s, 9H).
- 10 7,78 (dd, J = 7u, 2Hz, 1H), 7,46 (d, J = 7Hz, 1H), 7,3 (d, J = 7Hz, 1H), 7,3 (s, 1H), 3,8 (s, 2H), 2,3—2,8 (m, 4H), 2,24 (s, 3H), 1,96 (t, J = 2Hz, 1H).
- 11 8,25—8,45 (m, 1H), 7,7—7,95 (m, 2H), 7,2—7,6 (m, 9H), 3,98 (s, 2H), 2,5—3,0 (m, 4H), 2,3 (s, 3H).
- 12 8,2—8,4 (m, 1H), 7,7—7,95 (m, 2H), 7,3—7,6 (m, 4H), 3,95 (s, 2H), 3,58 (qua, J = 7Hz, 2H), 2,35—2,85 (m, 4H), 2,28 (s, 3H), 1,42 (s, 6H), 1,18 (t, J = 7Hz, 3H).
- 13 7,8—8,1 (m, 2H), 7,2—7,5 (m, 3H), 3,78 (s, 2H), 2,3—2,6 (m, 4H), 2,28 (s, 3H), 1,2 (s, 9H).
- 14 7,8—8,1 (m, 1H), 7,6—7,8 (m, 1H), 7,2—7,5 (m, 2H), 3,76 (s, 2H), 2,3—2,8 (m, 4H), 2,22 (s, 3H), 1,2 (s, 9H).
- 15 7,82 (m, 1H), 7,72 (dd, J = 5,5 u, 1Hz, 1H), 7,45 (d, J = 5,5 Hz, 1H), 7,32 (d, J = 5,5 Hz, 1H), 7,3 (m, 1H), 3,84 (s, 2H), 2,3—2,8 (m, 4H), 2,22 (s, 3H), 1,2 (m, 9H).
- 16 7,7—8,0 (m, 2H), 7,2—7,5 (m, 2H), 3,68 (s, 2H), 2,3—2,8 (m, 4H), 2,56 (s, 3H), 2,20 (s, 3H), 1,20 (s, 9H).
- 17 6,95—7,2 (m, 3H), 3,55 (s, 2H), 2,7—2,95 (m, 4H), 2,3—2,7 (m, 4H), 2,22 (s, 3H), 1,8—2,0 (m, 4H), 1,20 (s, 9H).
- 18 8,2—8,4 (m, 1H), 7,7—7,95 (m, 2H), 7,3—7,6 (m, 6H), 6,96 (t, J = 9 Hz, 2H), 3,96 (s, 2H), 2,4—2,9 (m, 4H), 2,28 (s, 3H), 1,52 (s, 6H).
- 19 8,25—8,45 (m, 1H), 7,7—7,95 (m, 2H), 7,25—7,6 (m, 4H), 4,02 (s, 2H), 2,2—2,8 (m, 4+2H), 1,16 (s, 9H), 1,06 (t, J = 7 Hz, 3H).

- 20 8,3—8,5 (m, 1H), 7,3—7,95 (m, 6H), 4,35 (qua, J = 7 Hz, 1H), 2,2—2,8 (m, 4H), 2,3 (s, 3H), 1,48 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,18 (s, 9H).
- 21 8,2—8,4 (m, 1H), 7,7—7,95 (m, 2H), 7,25—7,6 (m, 4H), 3,94 (s, 2H), 2,2—2,8 (m, 5H), 2,26 (s, 3H), 1,1—2,0 (m, 10H).
- 22 8,1—8,3 (m, 1H), 7,7—8,0 (m, 2H), 7,2—7,65 (m, 4H), 4,25 (s, 2H), 2,2—3,0 (m, 4H), 1,8 (br, NH), 1,15 (s, 9H).
- 23 8,25—8,45 (m, 1H), 7,7—7,95 (m, 2H), 7,25—7,6 (m, 4H), 3,88 (s, 2H), 2,58 (t, J = 7 Hz, 2H), 2,18 (s, 3H), 2,16 (t, J = 7 Hz), 1,6—1,9 (m, 2H), 1,16 (s, 9H).
- 24 8,2—8,4 (m, 1H), 7,7—7,95 (m, 2H), 7,25—7,65 (m, 4H), 3,94 (s, 2H), 2,35—2,85 (m, 4H), 2,28 (s, 3H), 1,8 (br, OH), 1,65 (qua, J = 7,5 Hz, 4H), 1,0 (t, J = 7,5 Hz, 6H).
- 25 8,2—8,4 (m, 1H), 7,65—7,95 (m, 2H), 7,25—7,6 (m, 4H), 3,92 (s, 2H), 2,3—2,8 (m, 4H), 2,24 (s, 3H), 1,85 (br, OH), 1,44 (s, 6H).
- 26 8,2—8,4 (m, 1H), 7,2—7,95 (m, 11H), 3,95 (s, 2H), 2,4—2,9 (m, 4H), 2,26 (s, 3H), 0,4 (s, 6H).
- 27 8,2—8,4 (m, 1H), 7,7—8,0 (m, 2H), 7,3—7,65 (m, 4H), 3,90 (s, 2H), 2,25—2,8 (m, 4H), 2,25 (s, 3H), 0,2 (s, 9H).
- 28 8,2—8,4 (m, 1H), 7,65—7,95 (m, 2H), 7,2—7,6 (m, 4H), 5,5—5,9 (m, 1H), 3,95 (s, 2H), 2,45—2,9 (m, 4H), 2,27 (s, 3H), 2,1 (quam, J = 7 H, 2H), 1,8 (m, 3H), 1,04 (t, J = 7 Hz, 3H).

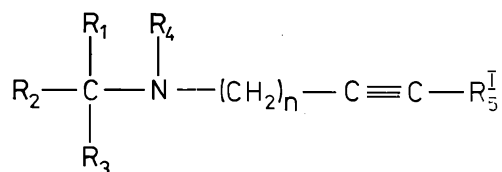
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy, zawierający substancję czynną i dodatkowe środki pomocnicze, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera nowe homopropargiloaminy o wzorze 1, w którym n oznacza 2 lub 3, R₁ oznacza grupę o wzorze 2a, 2b lub 2c, przy czym R₆ oznacza wodór, R₇ oznacza wodór, chlorowiec lub grupę C₁₋₅-alkilową, s oznacza liczbę całkowitą 3—5, a X oznacza atom tlenu lub siarki, R₂ oznacza atom wodoru lub grupę C₁₋₅-alkilową, R₃ i R₄ są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru lub grupy C₁₋₅-alkilowe, albo R₃ i R₄ razem oznaczają grupę -(CH₂)_u, gdzie u oznacza liczbę całkowitą 3—5, a R₅ oznacza atom wodoru, grupę C₁₋₅-alkilową, C₃₋₅-cykloalkilową, C₂₋₅-alkenylową, tri(C₁₋₅-alkilo)sylilową, di(C₁₋₅-alkilo)fenylosylilową, fenylołą lub fenylo/C₁₋₅-alkilową, przy czym grupy fenyłowe, cykloalkilowe i alkilowe mogą być podstawione grupą hydroksylową, C₁₋₅-alkoksylową, lub atomem chlorowca, i ich sole addycyjne z kwasami.

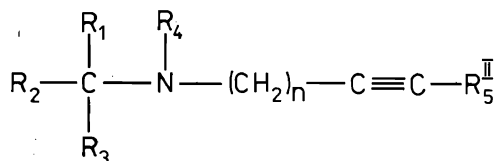
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupę 1-naftylową, benzofuranilową lub benzotiofenylołą, niepodstawioną lub jednopodstawioną chlorowcem lub rodnikiem C₁₋₄-alkilowym, R₂ i R₃ oznaczają atomy wodoru, R₄ oznacza rodnik C₁₋₄-alkilowy, a R₅ oznacza atom wodoru, rodnik C₃₋₅-cykloalkilowy albo związaną trzeciorzędowym atomem węgla z grupą homopropargilową grupę taką, jak grupa C₁₋₄-alkoksy-C₃₋₅-alkilowa, chlorowcofenylo-C₃₋₅-alkilowa, fenylo-C₃₋₅-alkilowa, hydroksy-C₃₋₅-alkilowa lub C₃₋₅-alkilowa.



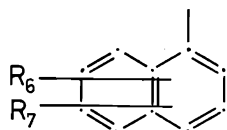
WZÓR 1



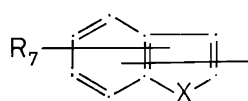
WZÓR 1a



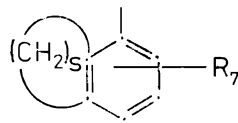
WZÓR 1b



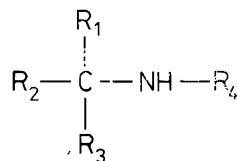
WZÓR 2a



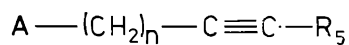
WZÓR 2b



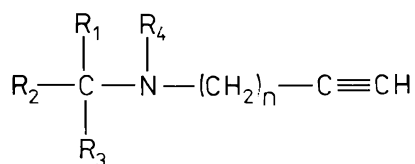
WZÓR 2c



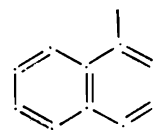
WZÓR 3



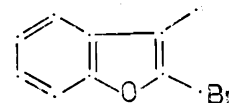
WZÓR 4



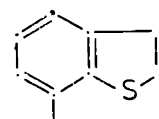
WZÓR 5



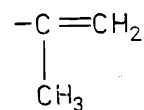
WZÓR 6



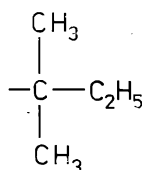
WZÓR 7



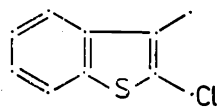
WZÓR 8



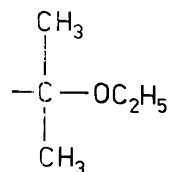
WZÓR 9



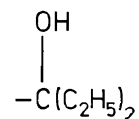
WZÓR 10



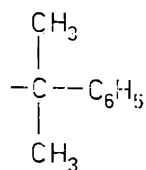
WZÓR 14



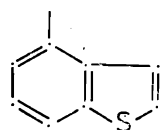
WZÓR 18



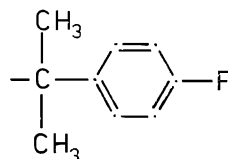
WZÓR 21



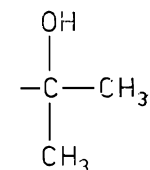
WZÓR 11



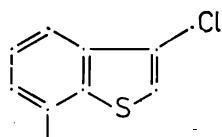
WZÓR 15



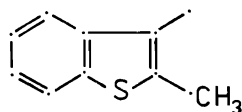
WZÓR 19



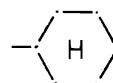
WZÓR 22



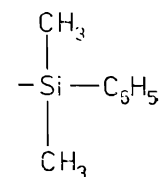
WZÓR 12



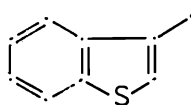
WZÓR 16



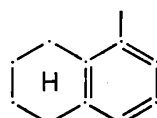
WZÓR 20



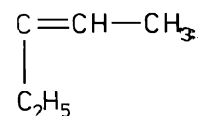
WZÓR 23



WZÓR 13



WZÓR 17



WZÓR 24