

(11) Patent numeris: **3286**

(51) Int.Cl.⁵: **C07C 233/64,**
C07D 205/00

(21) Paraiškos numeris: **IP578**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 05 31**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 12 27**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 06 26**

(60) SU duomenys: **SU 4895407, 1991 05 27**

(31,32,33) Prioritetas: **8902323, 1989 02 02, GB**
8923366, 1989 10 17, GB

(72) Išradėjas:
Patrick Jeff Crowley, GB
Rosamund Alison Lansdown, GB
Alasdair Thomas Glen, GB

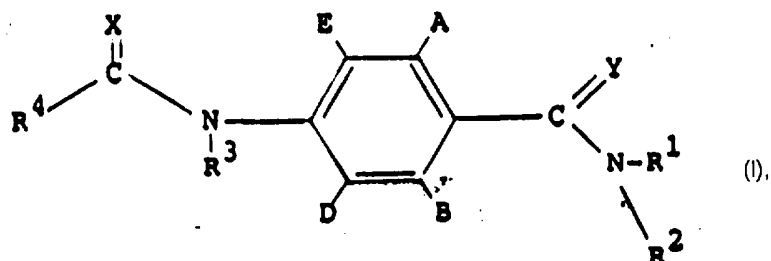
(73) Patent savininkas:
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, Imperial Chemical House, Millbank, London
SW1P 3JF, GB

(74) Patentinis patikėtinis:
Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001
Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Acilaminobenzamidų darinių gavimo būdas

(57) Referatas:

Junginio, kurio formulė (I) gavimo būdas

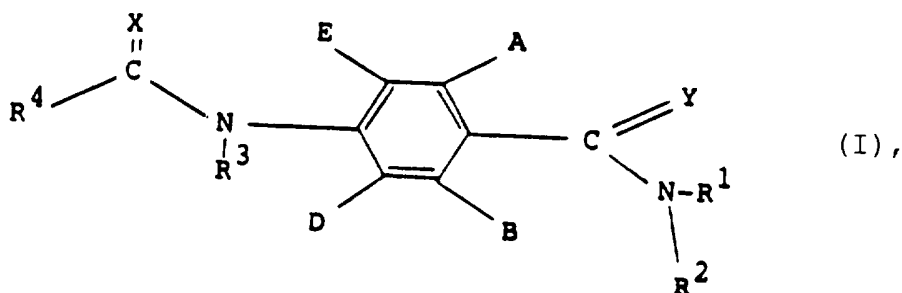


kurioje A ir B nepriklausomai yra H, fluoras, chloras, bromas, C₁₋₄ alkilas, C₁₋₄ alkoksilas arba halogen(C₁₋₄)alkilas, su sąlyga, jei abu nėra H; D ir E nepriklausomai yra H arba fluoras; R¹ yra H, C₁₋₄ alkilas arba C₁₋₄ alkoksilas; R² yra C₁₋₄ alkilas, C₁₋₄ alkoksilas arba pasirinktinai pakeistas fenilas, arba R¹ ir R² kartu su azoto atomu, prie kurio jie prijungti, sudaro morfolino, piperidino, pirolidino arba azetidino žiedą, pasirinktinai pakeistą C₁₋₄alkilu; R³ yra H; o R⁴ yra trichlormetilas, C₂₋₈ alkilas (pasirinktinai pakeistas halogenu, C₁₋₈ alkoksilo arba R'S(O)_n grupe, kur R¹ yra C₁₋₄ alkilas, C₂₋₄ alkenilas arba C₂₋₄alkinilas, o n yra 0, 1 arba 2), ciklopropilas (pasirinktinai pakeistas halogenu arba C₁₋₄ alkilu), C₂₋₈ alkenilas, C₂₋₈ alkoksilas, mono- arba di(C₁₋₄) alkilaminas arba R''ON=C(CN) grupė, kurioje R'' yra C₁₋₄ alkilas arba R³ ir R⁴ kartu su C(O)N grupe, prie kurios jie prijungti, sudaro azetidin-2-ono žiedą, pasirinktinai pakeistą halogenu arba C₁₋₄ alkilu, o X ir Y yra nepriklausomai deguonis arba siera. Gauti junginiai pasižymi fungicidiniu aktyvumu.

Šis išradimas skirtas naujiems fungicidiniams acil-amino-benzamidams ir jų gavimo būdui.

Būtina nurodyti Anglijos paraišką Nr. 42454/77 patentui gauti, kuria remiantis buvo gautas JAV patentas Nr. 4282218 ir EP-A-0127990. Pirmojoje aprašomi acilani-
lidai, pasižymintys antiandrogeninėmis savybėmis, o
vėlesniame - anilino dariniai, pasižymintys fungici-
dinėmis savybėmis.

Šiame išradime siūlomi junginiai, kurių formulė (I):



kurioje A ir B nepriklausomai yra H, fluoras, chloras, bromas, C₁₋₄ alkilas, C₁₋₄ alkoksilas arba halogen (C₁₋₄) alkilas, su sąlyga, jei A ir B vienu metu nėra H; D ir E nepriklausomai yra H arba fluoras; R¹ yra H, C₁₋₄alkilas arba C₁₋₄alkoksilas; R² yra C₁₋₄alkilas, C₁₋₄alkoksilas arba pasirinktinai pakeistas fenilas, arba R¹ ir R² kartu su azoto atomu, prie kurio jie prijungti, sudaro morfolino, piperidino arba azetidino žiedą, pasirinktinai pakeistą C₁₋₄ alkilu; R³ yra H; R⁴ yra trichlormetilas, C₂₋₈alkilas (pasirinktinai pakeistas halogenu, C₁₋₈alkoksilo arba R'¹S(O)_n grupe, kur R¹ yra C₁₋₄ alkilas, C₂₋₄ alkenilas arba C₂₋₄ alkinilas, o n yra 0, 1 arba 2), ciklopropilas (pasirinktinai pakeistas halogenu arba C₁₋₄alkilu), C₂₋₈ alkenilas, C₂₋₈ alkinilas, C₂₋₈ alkoksilu, mono- arba di(C₁₋₄)alkilamino arba R''ON=C(CN) grupė, kur R'' yra C₁₋₄ alkilas, arba R³ ir R⁴ kartu su C(O)N grupe, prie kurios jie prijungti

sudaro azetidin-2-ono žiedą, pasirinktinai pakeista halogenu arba C_{1-4} alkilu; ir X ir Y nepriklausomai yra deguonis arba siera.

- 5 Alkilo grupės ir kitų alkilų turinčių grupių liekanos gali būti linijinės arba šakotos. Tai, pavyzdžiui, metilas, etilas, propilas (n - ir izo-propilas), butilas (n -, ~~sek~~, izo- ir tret-butilas), 1,1-dimetilpropilas ir 1,1-dimetilbutilas. Alkenilo ir alkinilo grupės taip
- 10 pat gali būti linijinės arba šakotos. Tai 1,1-dimetilbut-3-enilas ir 1,1-dimetilprop-2-inilas.

Halogenas apima fluora, chlorą ir bromą.

- 15 Pasirenkami fenilo pakaitai apima halogeną, C_{1-4} alkilą (pavyzdžiui, metilą), C_{1-4} alkoksilą (pavyzdžiui, metoksilą), C_{1-4} alkiltio- (pavyzdžiui, metiltio), trifluorometilą, trifluormetoksi, nitro, ciano, C_{1-4} alkoksikarbonilą, amino ir mono- ir di(C_{1-4}) alkilaminą.

20

- Pagal vieną šio išradimo aspektą siūlomi (I) formulės junginiai, kur A ir B nepriklausomai yra H, fluoras, chloras, bromas su sąlyga, jei A ir B abu nėra H; D ir E abu yra H, R^1 yra vandenilis arba C_{1-4} alkilas; R^2 yra
- 25 C_{1-4} alkilas, C_{1-4} alkoksi arba fenilas, arba R^1 ir R^2 kartu su azoto atomu, prie kurio jie prijungti, sudaro 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,
- 30 C_{3-6} alkinilas, C_{1-4} alkoksi arba $CH_3ON=C(CN)$ grupė; o X ir Y yra deguonis.

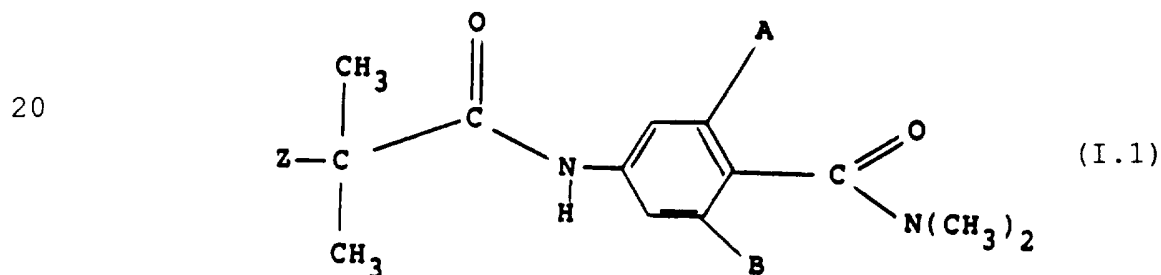
- Pagal kitą išradimo aspektą siūlomi (I) formulės
- 35 junginiai, kurioje A yra chloras; B, D ir E yra vandenilis; R^1 yra vandenilis, metilas arba etilas; R^2 yra metilas, etilas arba fenilas, arba R^1 ir R^2 kartu su

azoto atomu, prie kurio jie prijungti, sudaro morfolino arba piperidino žiedą; R^3 yra vandenilis; R^4 yra C_{3-4} alkilas (pavyzdžiui, izopropilas arba tret-butilas) arba ciklopropilas; o X ir Y yra deguonis.

5

Dar kitu aspektu šiame išradime siūlomi (I) formulės junginiai, kurioje A yra chloras; B, D ir E yra vandenilis; R^1 ir R^2 nepriklausomai yra metilas arba etilas (geriau abu etilai ir abu metilai) arba kartu su azoto atomu, prie kurio jie prijungti, sudaro morfolino arba piperidino žiedą; R^3 yra vandenilis; R^4 yra izopropilas, tret-butilas arba ciklopropilas; o X ir Y yra deguonis.

15 Pagal dar vieną išradimo aspektą siūlomas junginys, kurio formulė (I.1):



25

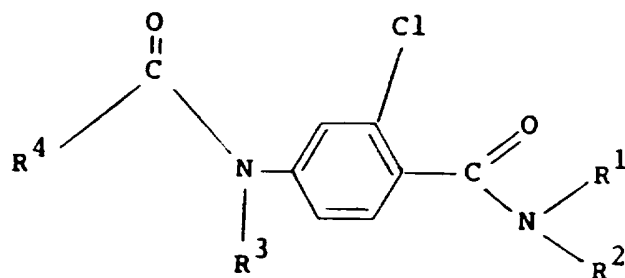
kurioje A ir B yra nepriklausomai chloras, bromas arba metilas, arba B yra H; Z yra fluoras, chloras, bromas, metilas, etilas arba metoksi grupė. Iš šių junginių reikia pažymėti tuos, kuriuose B yra H ir tuos, kur A ir B abu yra chloras arba metilas. Ypatingai įdomūs yra junginiai, kur A yra chloras; B yra H, o Z yra toks, kaip pažymėta aukščiau; ir tie, kur A yra chloras arba bromas; B yra H, arba abu A ir B yra chloras; Z yra metilas.

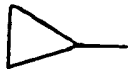
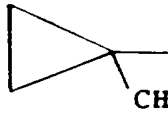
35

Šis išradimas iliustruojamas pavyzdžiais, pateiktais I, II ir III lentelėse.

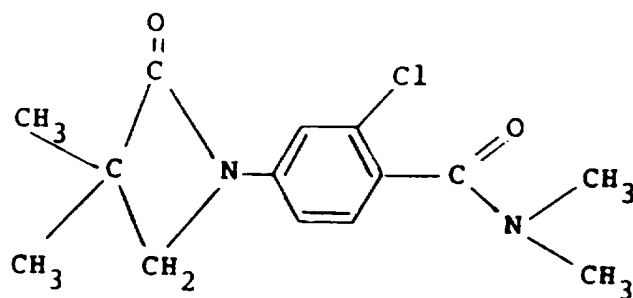
I LENTELE

5



Jungi- nio Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Lyd.t. (°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 -		H	(CH ₃) ₂ CH	180-182
4	-(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
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

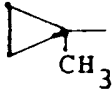
* Junginys Nr. 11 turi formulę:



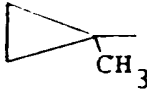
I LENTELE (Tęsinys)

Jungi- nio Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Lyd.t. (°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
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

I LENTELĖ (Tęsinys)

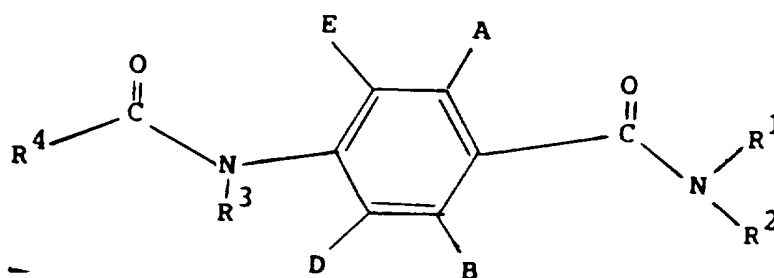
Jungi- nio Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Lyd.t. (°C)
35	CH ₃	CH ₃ O	H	(CH ₃) ₃ C	Oil
36	CH ₃	CH ₃	H	(Cl) ₂ (CH ₃)C	154.5-156.5
37	CH ₃	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{ON}=\text{C} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	128-129
38	CH ₃	CH ₃	H	F(CH ₃) ₂ C	125-128
39	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	137-139
40	CH ₃	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(CH ₃) ₂ C	
44	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH=CH(CH ₃) ₂ 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	oil
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	

I LENTELĖ (Tęsinys)

Junginio Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Lyd.t. (°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	
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 (dec.)
68	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	95-96

II LENTELE

5



10

Jungi- nio Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	Lyd.t. (°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
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	

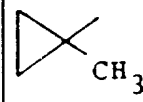
II LENTELĖ (tesinys)

Junginio Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	Lyd.t. (°C)
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	
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	

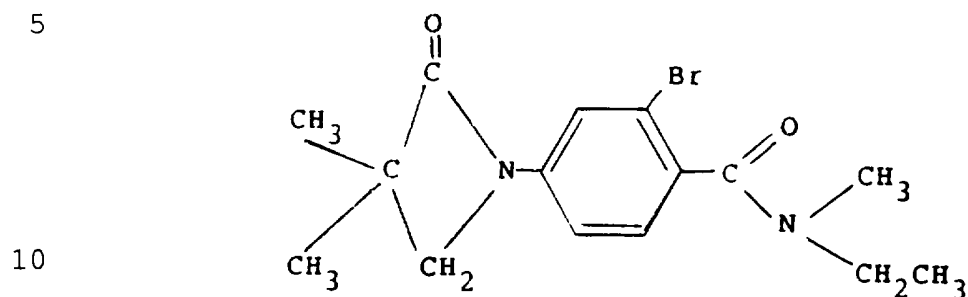
II LENTELĖ (tesinys)

Junginio Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	Lyd.t. (°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	
46	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	Br	H	H	H	148-150
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	
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	144-147
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	
60	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
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	108-110
64	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	Cl(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	119-121
65	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	154-155
66	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	133-134

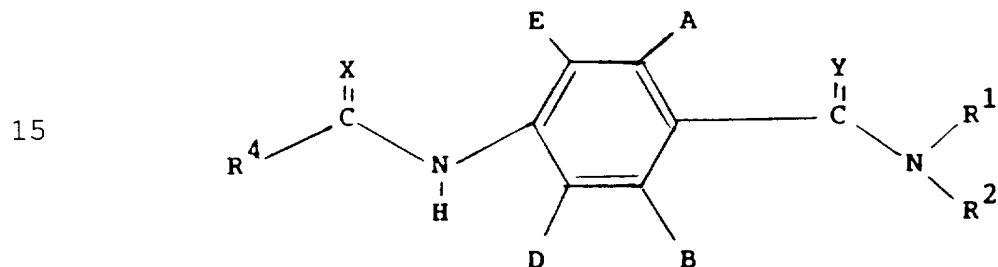
II LENTELE (tęsinys)

Jungi- nio Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	Lyd.t. (°C)
67	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	Gum
68	CH ₃	CH ₃			Br	H	H	H	185-188
69*	CH ₃	CH ₃ CH ₂	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -		Br	H	H	H	Gum

* Junginys Nr. 69 turi formulę:



III LENTELE



Jun- ginys	R ¹	R ²	R ⁴	A	B	D	E	X	Y	Lyd.t. (°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 (dec.)
3	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	Cl	H	H	H	S	S	154-156

20 Šio išradimo junginius galima gauti, pavyzdžiui, I-II reakcijos schemose parodytais būdais. Visose schemose R¹, R², R⁴, A, B, D ir E yra tokie, kaip pažymėta aukščiau.

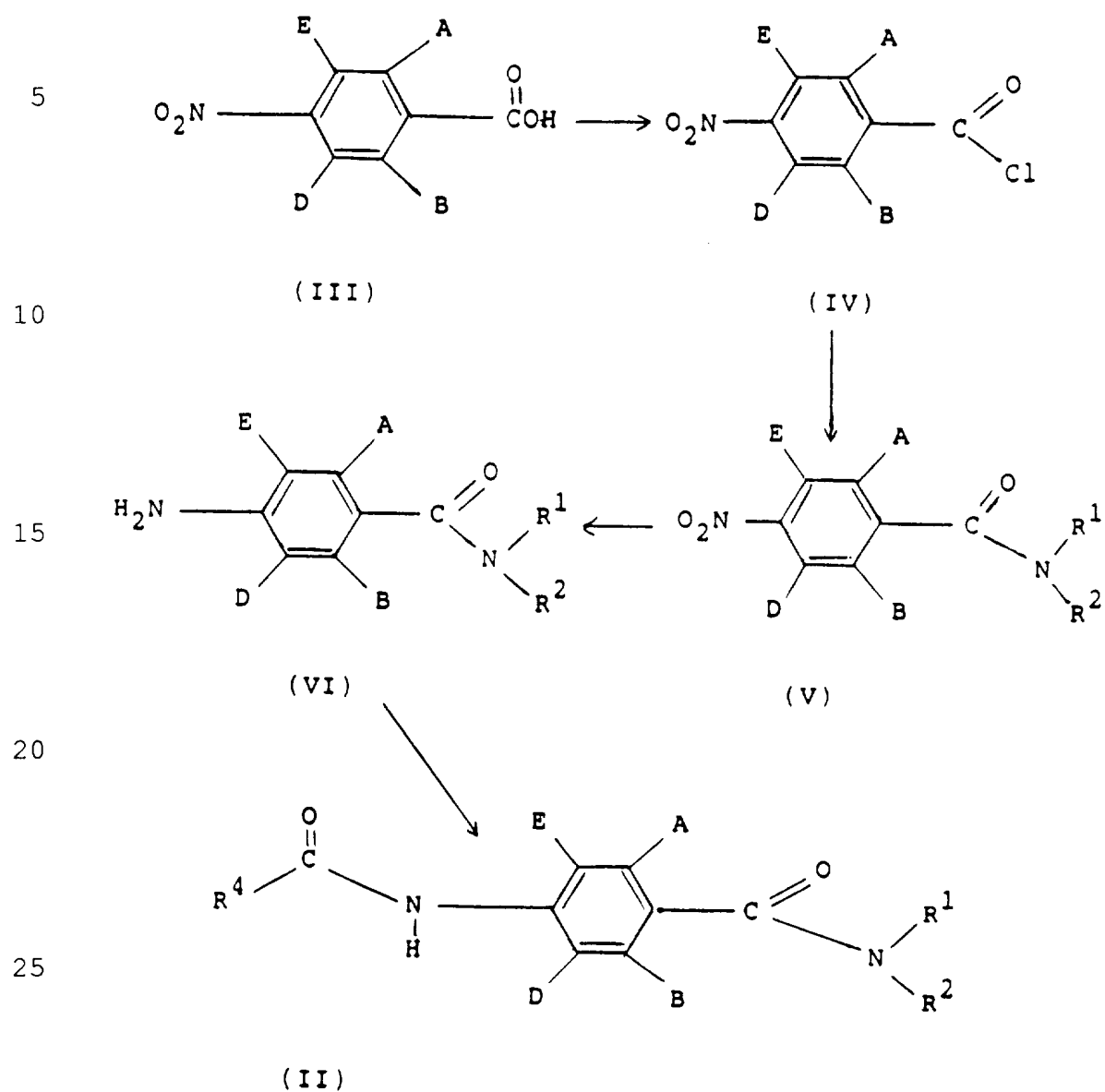
Pagal I schema (II) formulės junginius galima gauti reaguojant (VI) formulės junginiui su chloranhidridu R^4COCl tinkamame organiniame tirpiklyje, tokiame kaip metileno chloridas arba toluenas, esant bazei, tokiai kaip tretinis aminas (pavyzdžiui, trietilaminas) arba šarminio metalo karbonatui arba hidroksidui (pavyzdžiui, natrio bikarbonatui arba hidroksidui).

(VI) formulės junginius galima gauti redukuojant (V) formulės junginius žinomais iš literatūros standartiniais metodais, pavyzdžiui, geležies milteliais vandeniniame etanolyje.

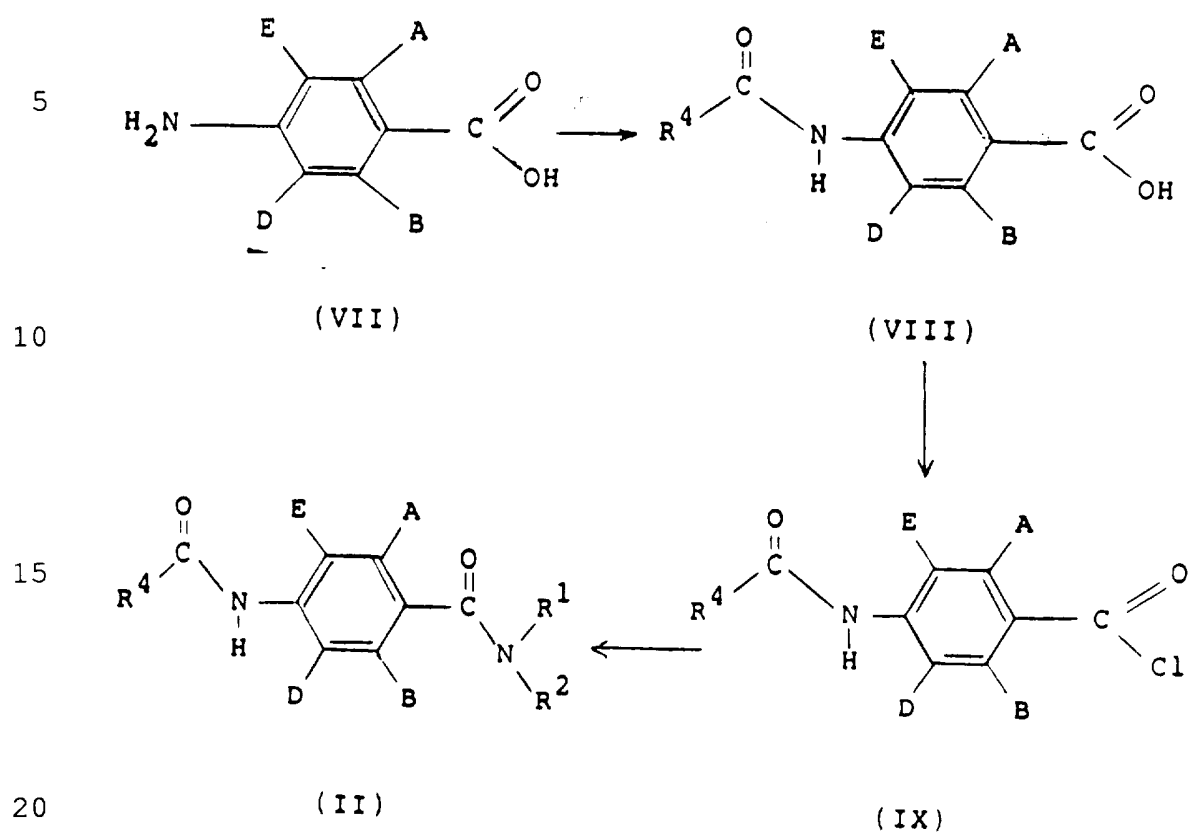
(V) formulės amidus galima gauti iš (III) formulės junginių, iš pradžių paverčiant junginį (III) chloranhidridu (IV), veikiant standartiniu reagentu, tokiu kaip tionilchloridas arba oksalilchloridas. Po to chloranhidridas (IV) veikiamas aminu R^1R^2NH tinkamame organiniame tirpiklyje (pavyzdžiui, metilenchloride arba toluene) arba vandenyje, dalyvaujant šarmui (tokiam kaip trietilaminas arba natrio bikarbonatas, arba amino R^1R^2NH pertekliuje).

Pagal 2 reakcijos schema (II) formulės junginius galima gauti iš (IX) formulės junginių, reaguojant jiems su aminu R^1R^2NH tinkamame organiniame tirpiklyje, tokiame kaip metilenchloridas arba tetrahidrofuranas (THF) dalyvaujant šarmui, kaip trietilaminas, natrio bikarbonatas arba R^1R^2NH pertekliuje.

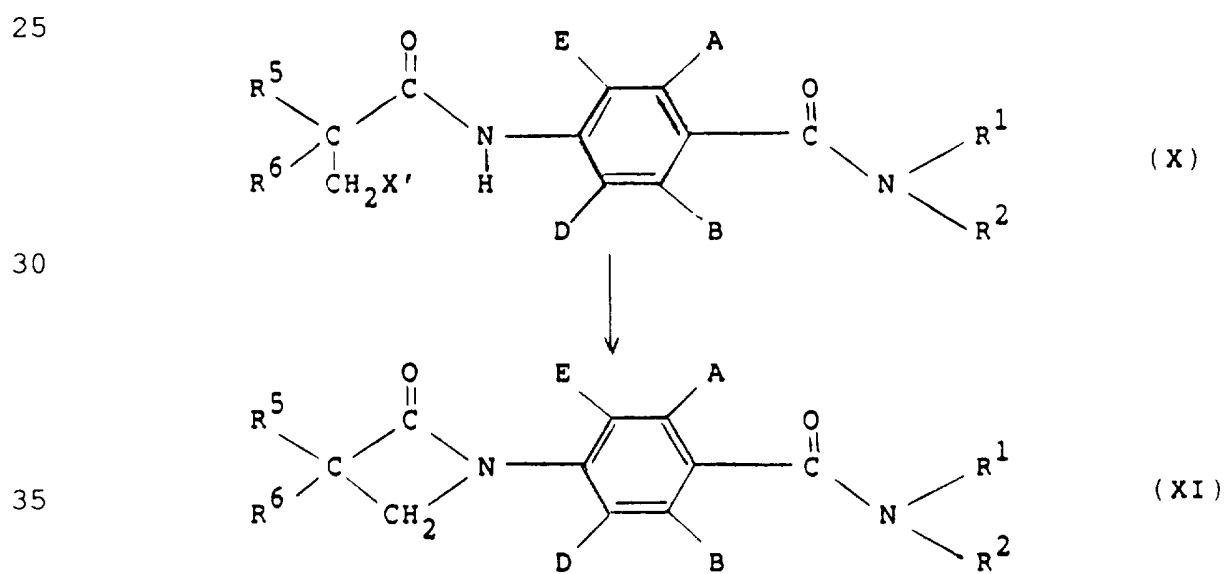
1 Schema



2 Schema



3 Schema



(IX) formulės chloranhidridus galima gauti reaguojant karboninėms rūgštims (VIII) su standartiniu reagentu, tokiu kaip oksalilchloridas, tinkamame sausame tirpiklyje, tokiame kaip THF arba metilenchloridas, pridedant, jei reikia, katalitini DMF kiekį.

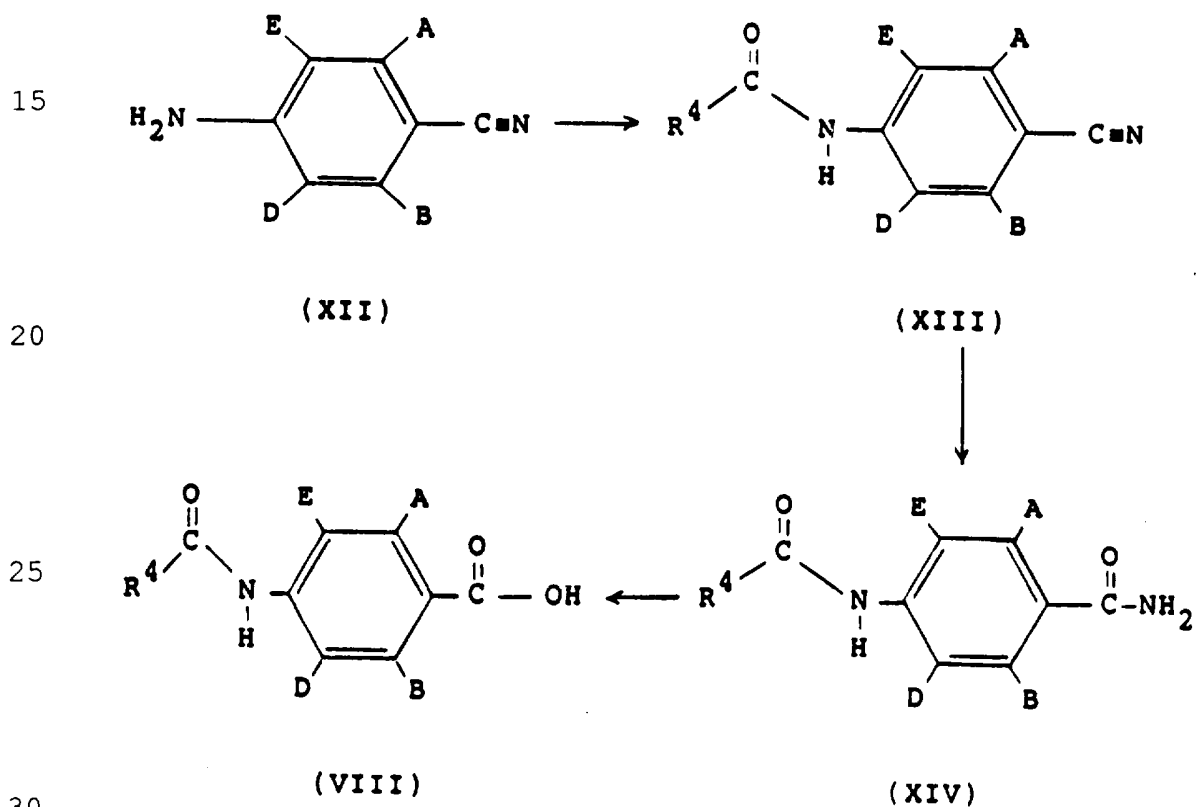
Karboninės rūgštis (VIII) galima gauti iš atitinkamos pakeistos 4-aminobenzoinės rūgšties (VII), jai reaguojant su chloranhidridu R^4COCl vandenyje, dalyvaujant bent dviems ekvivalentams šarmo, tokio kaip šarminio metalo karbonatas arba hidroksidas (pavyzdžiui, natrio bikarbonatas). Pakeistas 4-amidobenzoinės rūgštis (VII) galima gauti žinomais būdais.

Pagal 3 reakcijos schemą (XI) formulės junginiai, kurioje R^5 ir R^6 yra vandenilis, C_{1-4} alkilas arba halogenas, gaunami iš junginių (X), kur X' yra chloras, bromas arba jodas, veikiant šarminio metalo hidroksidu (pavyzdžiui, natrio) dvifazinėje sistemoje, susidedančioje iš organinio tirpiklio, kaip metilenchloridas, ir vandens, dalyvaujant heterogeniniam katalizatoriui (pavyzdžiui, tetrabutilamonio bromidui).

Pagal 4 reakcijos schemą (VIII) formulės tarpinį junginį galima gauti, hidrolizuojant junginį (XIV) standartiniais metodais, pavyzdžiui, veikiant vandenine neorganine rūgštimi (pavyzdžiui, vandenine sieros rūgštimi) arba vandeniniu šarmu (pavyzdžiui, vandeniniu hidroksidu, esant arba nesant antram tirpikliui, tokiam kaip etanolis) arba diazotinant vandeninėje aplinkoje (pavyzdžiui, natrio nitritu vandeninėje sieros rūgštyje). (XIV) formulės junginius galima gauti hidrolizuojant (XIII) junginius standartiniais metodais, pavyzdžiui, veikiant vandenine neorganine rūgštimi (pavyzdžiui, vandenine sieros rūgštimi) arba vandeniniu šarmu (pavyzdžiui, vandeniniu natrio hidroksidu su antru tirpikliu, kaip etanolis arba be jo) arba

vandeniniu šarminiu peroksidu (pavyzdžiui, vandeniniu vandenilio peroksidu), kuriame yra natrio hidroksido su antru tirpikliu, kaip etanolis arba be jo. (XIII) formulės junginius galima gauti iš (XII) junginių, jiems reaguojant su chloranhidridu R^4COCl tinkamame organiniame tirpiklyje (pavyzdžiui, metilenchloride arba toluole), dalyvaujant šarmui, kaip tretiniams aminams (pavyzdžiui, trietilaminas) arba šarminio metalo karbonatui arba hidroksidui (pavyzdžiui, natrio karbonatui arba hidroksidui).

4 Schema

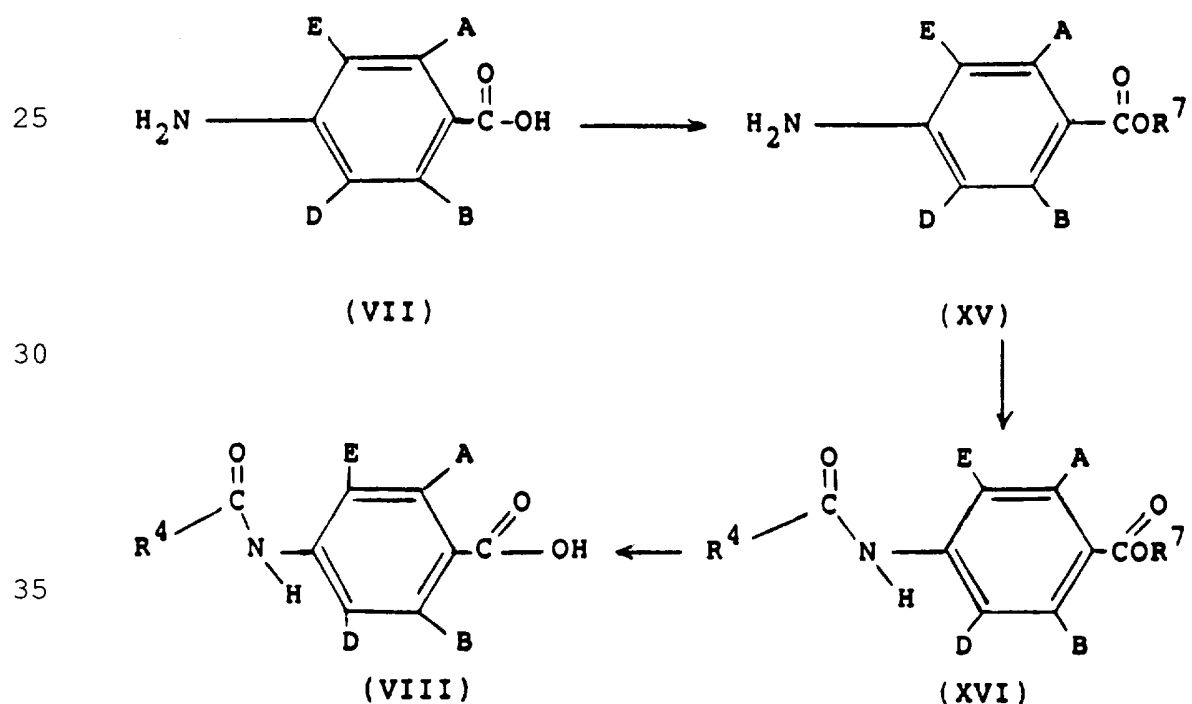


Pagal 5 reakcijos schemą (VIII) formulės junginius galima gauti hidrolizuojant esterį (XVI), kur R^7 yra C_{1-4} alkilas, šarminio metalo hidroksidu (pavyzdžiui, natrio hidroksidu) tinkamame tirpiklyje, tokiame kaip vanduo arba etanolis, arba jų mišinyje. (XVI) formulės esterį galima gauti iš (XV) formulės aminobenzoinės rūgšties esterio keliais būdais. Iš pradžių vykdoma

reakcija su R^4COCl chloranhidridu tinkamame organiniame tirpiklyje (pavyzdžiui, metilenchloride arba toluene), dalyvaujant šarmui, kaip tretinis aminos (pavyzdžiui, trietilaminas) arba šarminio metalo karbonatui arba hidroksidui. Be to, jei bet kuris iš A, B, D ir E pakaitų yra stiprus elektronų akceptorius, tai (XV) aminoeterio protoną galima pašalinti stipriu šarmu (pavyzdžiui, natrio hidroksidu arba ličio diizopropilamidu) inertiniame organiniame tirpiklyje (pavyzdžiui, tetrahidrofurane arba dimetoksietane), o po to paveikti chloranhidridu R^4COCl . Norint gauti patenkinamą išėigą, galima pridėti du ekvivalentus stipraus šarmo.

(XV) formulės junginius galima gauti iš (VII) formulės junginių, reaguojant jiems su alkanoliu R^7OH , kur R^7 yra C_{1-4} alkilas, dalyvaujant rūgštiniam katalizatoriui (pavyzdžiui, koncentruotai sieros rūgščiai arba dujiniam HCl).

5 Schema



Pagal 6 reakcijos schemą (XVIII) formulės junginius, kurioje kiekvienas iš R^8 ir R^9 nepriklausomai yra H, C_{1-4} alkilas arba C_{1-4} halogenalkilas, galima gauti veikiant (XVII) fluoro pernešimo reagentu (pavyzdžiui, sidabro tetrafluorboratu) tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, acetonitrile).

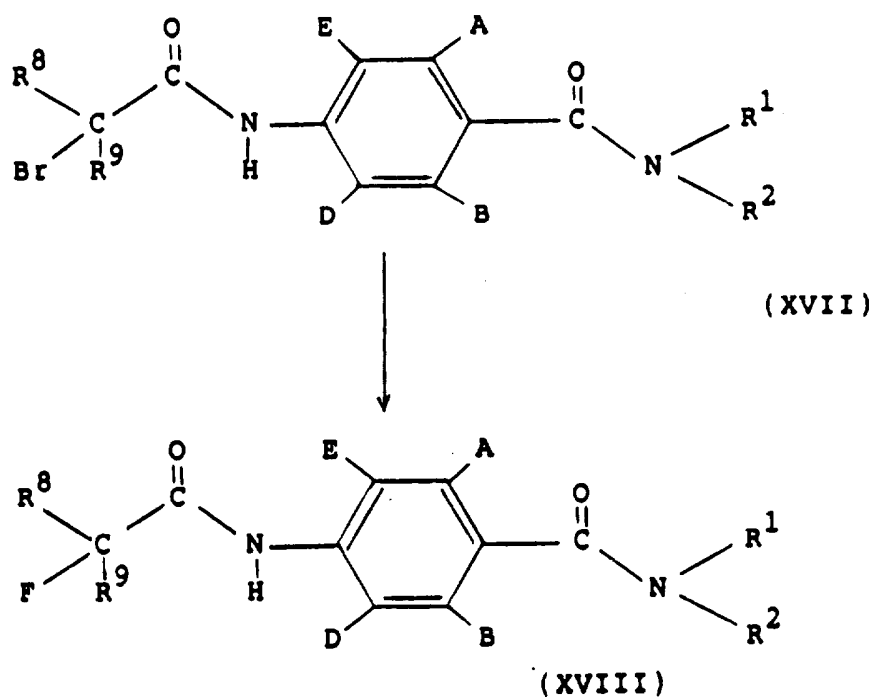
6 Schema

10

15

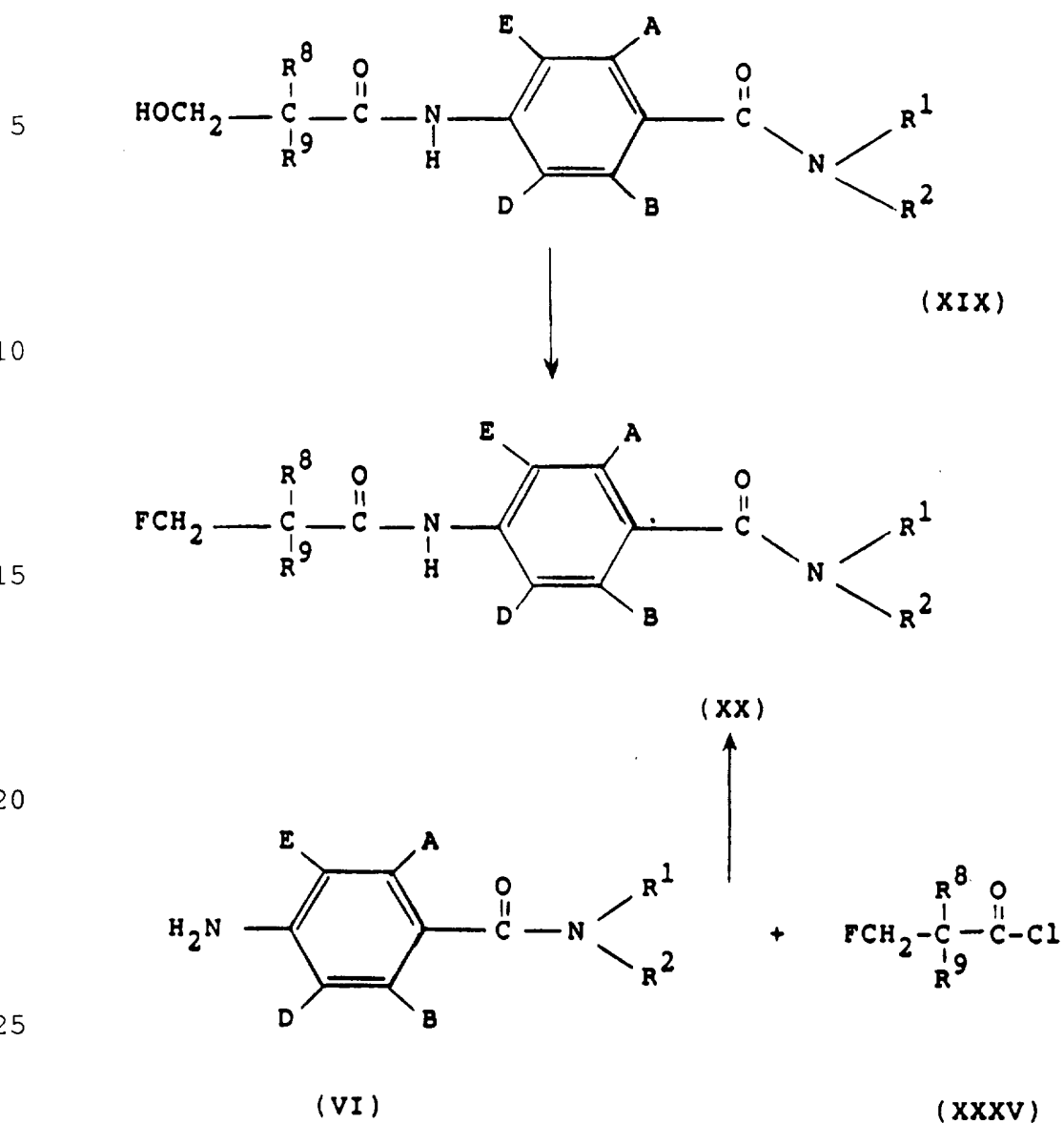
20

25



Pagal 7 reakcijos schemą (XX) formulės junginius, kurioje R^8 ir R^9 yra tokie, kaip 6 schemoje, galima gauti veikiant (XIX) formulės hidroksijunginius fluorinančia medžiaga (pavyzdžiui, dietilamino sieros trifluoridu) tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, metilenchloride). (XX) formulės junginius taip pat galima gauti, reaguojant (VI) formulės junginiais su (XXXV) chloranhidridu tinkamame tirpiklyje (tokiame kaip metilchloridas arba etilo acetatas), dalyvaujant šarmui (kaip trietilaminas arba kalio karbonatas).

7 Schema



Pagal 8 reakcijos schemą (XXI) ir (XXII) formulių junginius galima gauti, veikiant junginį (II) tionuojančia medžiaga (pavyzdžiui, fosforo pentasulfidu arba Lavesono reagentu) tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, toluole arba acetonitrile). Kiekvieną iš junginių (XXI) ir (XXII) galima gauti mišinyje, po to išskiriant chromatografiškai arba perkristalizuojant, arba galima gauti (XXI) junginį, po to jį paversti (XXII).

8 schema

5

10

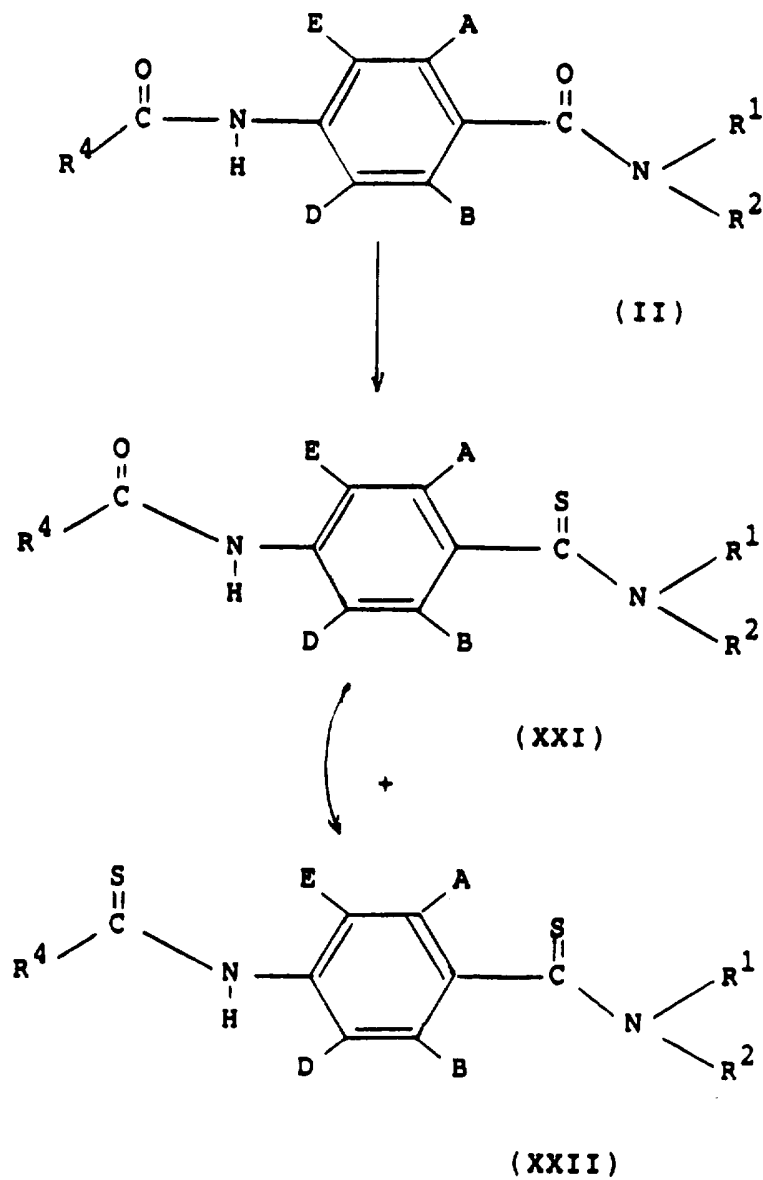
15

20

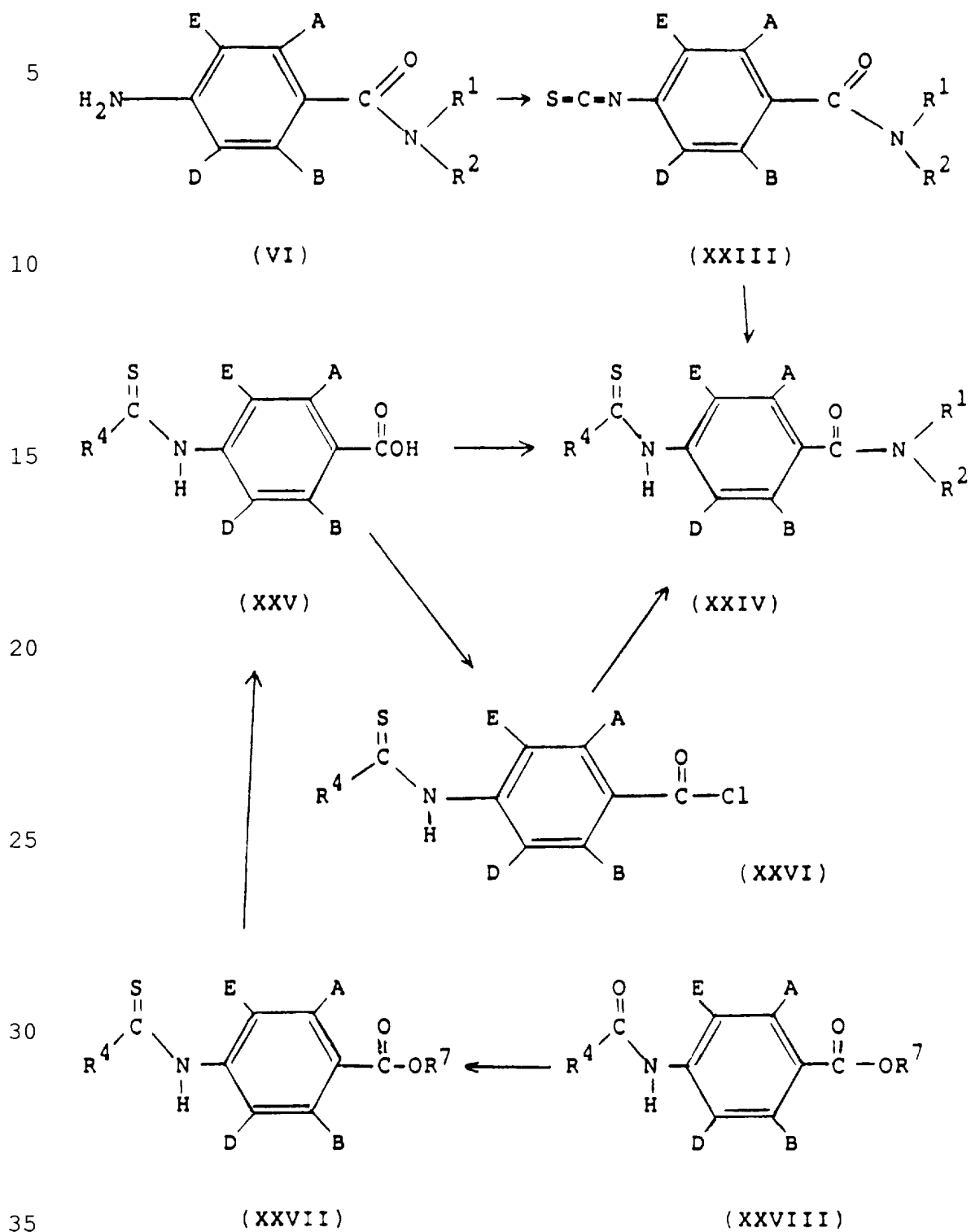
25

30

35



9 schema



Pagal 9 schemą (XXIV) formulės junginius galima gauti, reaguojant izotiocianatams (XXIII) su R^4Li arba R^4MgHal tipo metaloorganiniais reagentais, kur Hal yra halogenas, chloras arba bromas, tinkamame tirpiklyje (tetrahidrofurane) $-78^{\circ}C - +25^{\circ}C$ temperatūroje.

(XXIII) formulės izotiocianatus galima gauti iš (VI) junginių pagal standartines metodikas, pavyzdžiui, veikiant (VI) junginius tiofosgenu.

10

(XXIV) formulės junginius taip pat galima gauti iš (XXV) junginių pagal standartines amidų gavimo metodikas. Pavyzdžiui, (XXV) galima paversti chloranhidridu (XXVI), veikiant chlorinančiais reagentais (pavyzdžiui, oksalilchloridu arba tionilchloridu), o chloranhidridas (XXVI) gali reaguoti su aminu R^1R^2NH , dalyvaujant šarmui (pavyzdžiui, trietilaminui arba kalio karbonatui). (XXV) formulės karbonines rūgštis galima gauti, hidrinant (XXVII) formulės esterius standartiniais metodais (pavyzdžiui, natrio hidroksidu metanole). Savo ruožtu, (XXVII) esterius galima gauti, reaguojant (XXVIII) junginiams su tionuojančiu reagentu (pavyzdžiui, fosforo pentasulfidu arba Lavesono reagentu) tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, toluene arba acetonitrile).

25

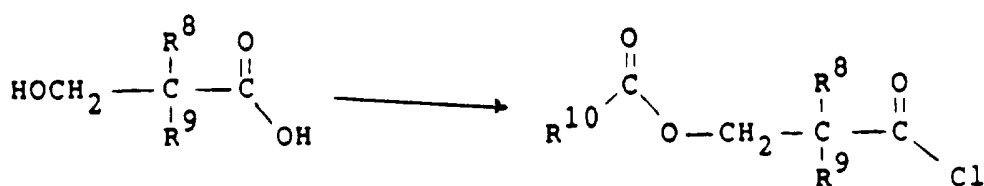
Pagal 10 reakcijos schemą (XXXII) formulės junginius, kurioje R^{11} yra C_{1-4} alkilas, galima gauti, reaguojant junginiams (XIX) su $R^{11}-Hal$, kur Hal yra chloras, bromas arba jodas, dalyvaujant šarmui, tokiam kaip šarminio metalo karbonatas, oksidas arba hidroksidas (pavyzdžiui, bario oksidas) tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, metanole). (XIX) formulės junginius galima gauti, hidrolizuojant junginius (XXXI) su šarminio metalo hidroksidu (pavyzdžiui, natrio hidroksidu) tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, vand.metanole). (XXXI) formulės junginius galima gauti, reaguojant junginiui (VI) su chloranhidridu (XXX) tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui,

35

metilenchloride), dalyvaujant šarmui (pavyzdžiui, trietilaminui). (XXX) formulės chloranhidridus galima gauti, veikiant (XXIX) formulės hidroksirūgštis anhidridu $(R^{10}CO)_2O$, o po to reagentu, sudarančiu chloranhidridą (pavyzdžiui, tionilchloridu arba oksalilchloridu).

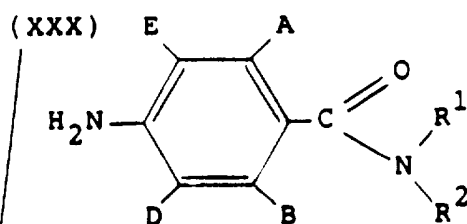
10 schema

10



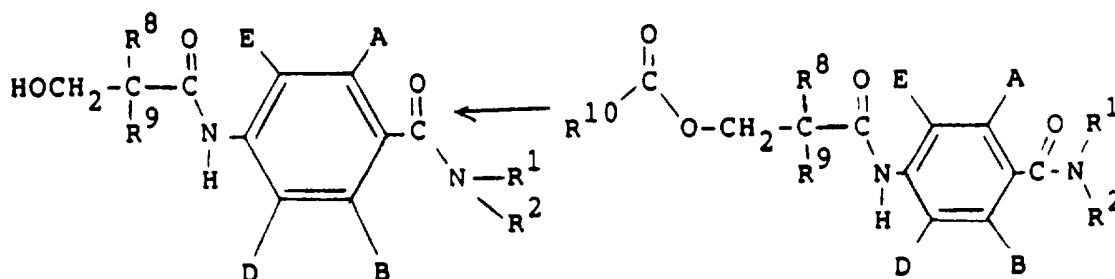
15

(XXIX)



(VI)

20

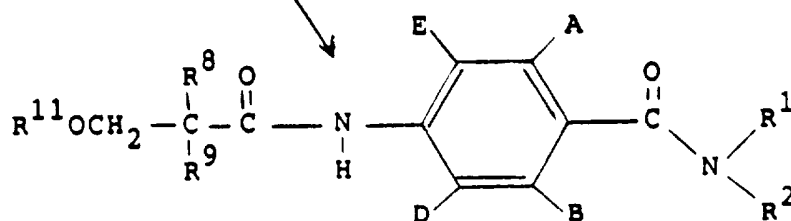


25

(XIX)

(XXXI)

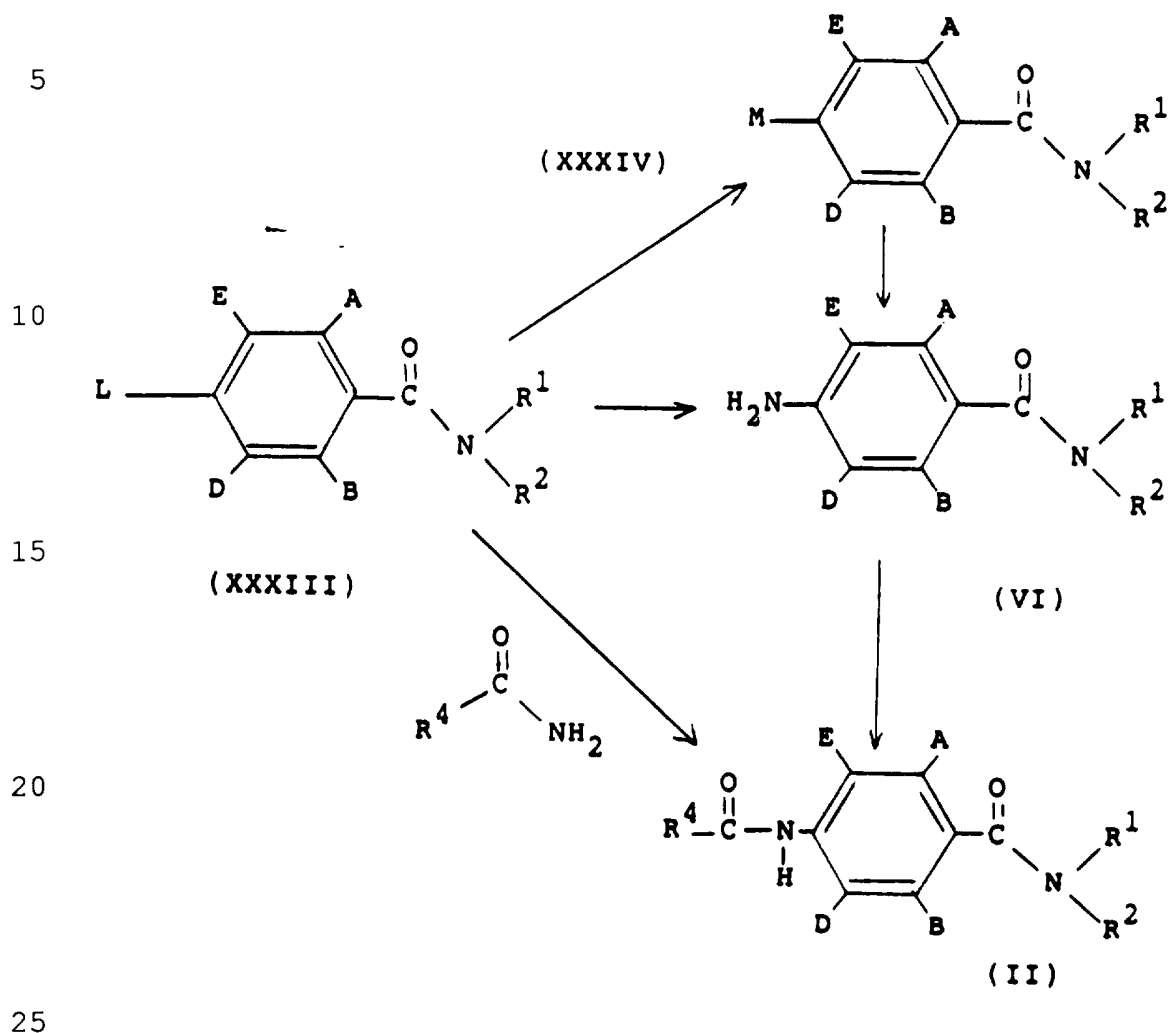
30



(XXXII)

35

11 schema



Pagal II reakcijos schemą (I) formulės junginius galima gauti iš (XXXIII) junginių, kur L yra atskylanti grupė, pavyzdžiui, fluoras, chloras, bromas, jodas, metansulfoniloksi grupė, trifluormetansulfoniloksi grupė, reaguojant jiems su $\text{R}^4\text{-CO-NH}_2$ formulės junginiu ir šarmu (pavyzdžiui, natrio hidroksidu, ličio diizopropilamidu, šarminių metalų karbonatais arba alkoksidaais). (II) formulės junginius galima gauti iš (VI) formulės anilinų pagal 1 schemą. (VI) formulės anilinus galima gauti, reaguojant (XXXIII) junginiams

su amoniaku tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, etanole arba piridine). (VI) formulės junginius galima gauti taip pat iš (XXXIV) formulės junginių, kur M yra azido arba hidrozino grupė, veikiant redukuojančia medžiaga (pavyzdžiui, vandeniliu, dalyvaujant katalizatoriui). Junginius (XXXIV) galima gauti iš (XXXIII) formulės junginių, reaguojant jiems su šarminių metalų azidais (pavyzdžiui, natrio azidu) arba hidrozinu tinkamame tirpiklyje (pavyzdžiui, dimetilformamide arba etanole).

Pagal dar vieną iš aspektų išradime pateikiami duoto išradimo junginių gavimo būdai.

Šio išradimo junginiai yra efektyvūs fungicidai ir gali būti taikomi naikinant ar daugiau iš toliau pateiktų patogeninių organizmų:

kviečių *Puccinia recondita*, miežių *Erysiphe graminis* (miltenį), obuolių *Venturia inaequalis* (rauplės), žemės riešutų *Cercospora arachidicola*, vynmedžio *Plasmopara viticola* ir bulvių *Phytophthora infestans*. Be to, sistemingai apdirbant, jie yra efektyvūs prieš *Plasmopara viticola* ir *Phytophthora infestans*.

Šiame išradime siūlomas kovos su grybeliais būdas, apdirbant augalus, sėklas arba pažeistas augalų arba sėklų vietas fungicidiniu efektyviu aukščiau nurodyto junginio kiekiu arba kompozicija, turinčia jį savo sudėtyje.

Junginius galima naudoti tiesiai agrocheminiais tikslais, bet žymiai patogiau juos įvesti į kompozicijas, naudojant nešiklius arba dispergentus. Tokiu būdu, šiame išradime siūlomos fungicidinės kompozicijos, turinčios savo sudėtyje aukščiau nurodytus junginius ir tinkamą nešiklį arba skiediklį.

- Junginius galima naudoti įvairiais būdais. Pavyzdžiui, juos galima taikyti individualiai arba kaip mišinį, tiesiogiai paveikiant augalų lapus ir aplinką, kurioje
- 5 auga augalai arba bus sodinami, arba jais galima šlakstyti, purkšti arba patepti kremo arba pastos mišiniu, arba juos galima naudoti kaip garus arba kaip prailginto veikimo granules.
- 10 Apdoroti galima bet kurią augalų dalį, įskaitant lapus, stiebus, šakas arba šaknis, arba dirvą apie šaknis, arba sėklas prieš sodinimą, arba apskritai dirvą, tą vandenį, kuriame auga ryžiai, ar hidroponines sistemas.
- 15 Šio išradimo junginius taip pat galima įvesti augalams injekcijomis arba papurkšti augaliją elektrodinamine purškimo aparatūra arba kitais nesudėtingais būdais.
- Naudojamas terminas "augalas" apima sėjinukus, krūmus ir medžius. Be to, išradimo fungicidinis būdas taikomas
- 20 prevencijai, apsaugai, profilaktikai ir išnaikinimui.
- Junginiai agrotechniniams ir žemės ūkio tikslams gerai naudojami kompozicijose. Naudojamos kompozicijos tipas bet kuriuo atveju priklauso nuo konkretaus tikslo.
- 25 Kompozicijos gali būti dulkių arba granulių formos, į kurias įeina aktyvus komponentas (šio išradimo junginys) ir kitas skiediklis arba nešiklis, pavyzdžiui, tokie nešikliai, kaip kaolinas, bentonitas,
- 30 kizelguras, dolomitas, kalcio karbonatas, talkas, magnio oksido milteliai, žemė, gipsas, diatominė žemė ir molis. Tokios granulės gali būti suformuojamos iš anksto ir įterpiamos į žemę be papildomo apdorojimo. Tas granules galima gauti, impregnuojant užpildo
- 35 granules aktyviu komponentu arba gaunant aktyvaus komponento ir miltelių užpildo mišinio granules. Kompozicijoje sėklų apdorojimui gali būti medžiaga

(pavyzdžiui, mineralinis aliejus), pagerinantis kompozicijos adheziją sėkloms, be to, apdorojant sėklas, aktyvų komponentą galima įvesti į kompozicijas su organiniu tirpikliu (pavyzdžiui, N-metilpirolidonu, 5 propilenglikoliu arba dimetilformamidu). Kompozicijos taip pat gali būti sukietintų miltelių arba disperguojamų vandenyje granulių formos, apimančios drėkinančias arba disperguojančias medžiagas, palengvinančias dispergavimąsi skysčiuose. Milteliai ir 10 granulės taip pat gali turėti užpildų ir suspensinių medžiagų.

Emulguojančius koncentratų arba emulsijas galima gauti, ištirpinant aktyvų komponentą organiniame tir- 15 piklyje, kuriame gali būti drėkinančios ar emulguojančios medžiagos ir po to sujungiant mišinį su vandeniu, kuriame taip pat gali būti drėkinančios arba emulguojančios medžiagos. Geriausi organiniai tirpikliai yra aromatiniai tirpikliai, tokie kaip alkilbenzoliai ir 20 alkilnaftalinai, ketonai, tokie kaip cikloheksanonas ir metilcikloheksanonas, chloruoti angliavandeniliai, tokie kaip chlorbenzolas ir trichlorešanas, ir alkoholiai, tokie kaip benzilo alkoholis, furfurilo alkoholis, butanolis ir glikolio eteriai.

25 Praktiškai netirpių kietų dalelių suspensiniai koncentratai gali būti gaunami rutuliniuose malūnuose su disperguojančia medžiaga ir suspenduojančia medžiaga, trukdančia susidaryti nuosėdoms.

30 Kompozicija išpurškimui gali būti aerozolinė, kur mišinys yra konteineryje suspaustas su nešikliu, pavyzdžiui, fluortrichlormetanu arba dichlordifluormetanu.

35

Šio išradimo sausas kompozicijas galima sumaišyti su pirotechniniu mišiniu, gaunant kompoziciją, galinčią uždaroje erdvėje skleisti dūmus, kuriuose yra junginių.

- 5 Be to, junginiai gali būti mikrokapsulėse. Juos galima įvesti į biodegraduojančius polimerinius sąstatus, kontroliuojant prailgintą aktyvios medžiagos išsiskyrimą.
- 10 Įvedant tinkamus priedus, pavyzdžiui, pagerinančius dispergavimą, adheziją ir patvarumą lietai, skirtingas kompozicijas galima geriau pritaikyti skirtingiems tikslams. Gerinant biologinį skirtingų mišinių efektyvumą, galima įvesti kitus priedus. Tokiais
- 15 priedais gali būti paviršiaus aktyvūs junginiai, gerinantys sudrėkinimą ir laikymąsi mišiniu apdorotuose paviršiuose ir padidinantys aktyvaus komponento judrumą arba papildomai gali turėti priedų aliejaus pagrindu, gerinančių purškimą. Pavyzdžiui, buvo nustatyta, kad
- 20 kai kurie mineraliniai ir augaliniai aliejai (pavyzdžiui, sojos aliejus ir rapsų aliejus) keletą kartų pagerina efektyvumą, apsaugant lapus, pavyzdžiui nuo *Plasmopara viticola*.
- 25 Šio išradimo junginius galima naudoti kaip mišinius su trąšomis (pavyzdžiui, azoto, kalio ar fosforo trąšomis). Geresnės yra kompozicijos, kuriose trąšų granulės yra padengtos junginiais. Tokiose granulėse gali būti iki 25 svorio % junginio. Tokiu būdu šiame
- 30 išradime siūloma tokia trąšų kompozicija, į kurią įeina trąša ir (I) formulės junginys arba jo druska arba kompleksinis metalo junginys.
- 35 Drėkstantys milteliai, emulsiniai ir suspensiniai mišiniai paprastai turi paviršiaus aktyvių medžiagų, pavyzdžiui, drėkinančią medžiagą, emulguojančią

medžiagą arba suspenduojančią medžiagą. Šios medžiagos gali būti katijoninės, anijoninės arba nejoninės.

5 Tinkamos katijoninės medžiagos yra ketvirtiniai amonio junginiai, pavyzdžiui, cetiltrimetilamonio bromidas. Tinkamomis anijoninėmis medžiagomis yra muilai, sieros rūgšties alifatinių monoesterių druskos (pavyzdžiui, natrio laurilsulfatas) ir sulfonuotų aromatinių junginių druskos (pavyzdžiui, natrio dodecilbenzolsulfonatas, natrio, kalcio arba amonio ligninsulfonatas, natrio, kalcio arba amonio butilnaftalinsulfonatas ir natrio diizopropil- ir triizopropilnaftalinsulfonatu mišinys).

15 Tinkamiausios nejonogeninės medžiagos yra etilenoksido kondensacijos produktas su riebiais alkoholiais, tokias kaip oleilo arba cetilo alkoholis arba alkilfenoliais, kaip oktil- arba nonilfenilis ir oktilkrozolis. Kitos nejonogeninės medžiagos - tai daliniai ilgų grandinių riebiųjų rūgščių ir heksitolanhidridų esteriai, nurodytų dalinių esterių ir etilenoksido kondensacijos produktai ir lecitinai.

25 Hidrofiliniai koloidai yra tinkamos suspenduojančios medžiagos (pavyzdžiui, polivinilpirolidonas ir natrio karboksimetilceliuliozė) ir brinkstantys moliai, tokie kaip bentonitas arba atapulgitas.

30 Vandeninių dispersijų arba emulsijų kompozicijos paprastai gaminamos koncentruotos formos, kuriose aktyvaus komponento koncentracija yra didelė ir koncentratas praskiedžiamas vandeniu prieš naudojimą. Tie mišiniai turi būti atsparūs ilgam laikymui ir, kad juos po to praskiedus, galima būtų gauti vandeninius homogeninius tam tikrą laiko tarpą mišinius, kuriuos galima išpurkšti įprasta purškimo aparatūra. Mišiniai gali turėti iki 95 svorio %, geriau 10-85 svorio %, 35

pavyzdžiui, 25-60 svorio % aktyvaus komponento. Praskiestas vandeninis mišinys gali turėti skirtingus aktyvaus komponento kiekius, priklausomai nuo tikslo ir ta aktyvaus komponento koncentracija šiame mišinyje
5 gali sudaryti 0,0005 svorio % arba 0,01-10 svorio %.

Šio išradimo kompozicijos gali turėti savo sudėtyje kitų biologiškai aktyvių junginių, pavyzdžiui, junginių, pasižyminčių analogišku arba papildomu
10 fungicidiniu efektyvumu arba augimo reguliavimo, herbicidiniu ar insekticidiniu efektyvumu.

Fungicidinis junginys, esantis šio išradimo kompozicijoje, gali pasižymėti efektyvumu, slopinant javų
15 (pavyzdžiui, kviečių) varpų ligas, kaip *Septoria*, *Gibberella* ir *Helminthosporium* spp., sėklų ir dirvožemio ligas, apgaulingą ir tikrą vynuogių miltenį, obuolių miltenį ir rauples, ir kt. Įvedus papildomą fungicidą, kompozicijos efektyvumo spektras gali būti
20 platesnis, negu vieno (I) formulės junginio. Papildomi fungicidai gali turėti sinergistinį poveikį fungicidui (I) formulės junginio aktyvumui. Papildomai įvedamų į šio išradimo kompoziciją fungicidinių junginių pavyzdžiai apima tetrakonazolą, (RS)-1-aminopropilfosforo rūgštį, (RS)-4-(4-chlorfenil)-2-fenil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)butironitrilą, (RS)-4-chlor-N-(ciano(etoksi)metil)benzamidą, (Z)-N-but-2-eniloksi-metil-2-chlor-2',6'-dietilacetanilidą, 1-(2-ciano-2-metoksiiminoacetil)-3-etil-karbamidą, 1-(2RS,4RS;2RS,4RS)-4-brom-3-(2,4-dichlorofenil)tetrahidrofurfuril-
30 1H-1,2,4-triazolą, 3-(2,4-dichlorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)chinazolin-4(3H)-onas, 3-chlor-4-(4-metil-2(1H-1,2,4-triazol-1-metil)-1,3-dioksolan-2-il)fenil-4-chlorfenilo eteris, 4-brom-2-ciano-N,N-dimetil-6-trifluormetilbenzimidazol-1-sulfonamidą, 4-chlorbenzil-N-(2,4-dichlorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)tioacetamidą, 5-etil-5,8-dihidro-8-okso-(1,3)-dioksalo(4,5-g)

chinolin-7-karboninę rūgštį, α -|N-(3-chlor-2,6-ksilil)-
 2-metoksiacetamido|- γ -butirolaktoną, anilaziną, BAS
 454, benalaksiną, benomilą, biloksazolą, binaprakrilą,
 bitertanolą, blasticidiną s, bupirimatą, butiobatą,
 5 kaptefolą, kaptaną, karbendazimą, karboksina, chlor-
 benzotiazoną, chloronebą, chlorotalonilą, chlorozoli-
 natą, junginius kuriuose yra vario, tokius kaip vario
 oksichloridą, vario sulfatą ir bordo skystį, chlor-
 heksimidą, cimoksonilą, ciprokonazolą, ciprofuramą, di-
 10 2-piridinilsulfid-1,1'-dioksida, dichlorfluanidą,
 dichloną, diklobutrazolą, diklomeziną, dikloraną,
 dimetamorfa, dimetirimolą, dinikomazolą, dinokapą,
 ditalimfosą, ditianoną, dodemorfa, dodiną, edifenfosą,
 etakonazolą, etirimolą etil(Z)-N-benzil-N-(|metil(me-
 15 tiltioetillidenamino-oksikarbonil)amino|tio)- β -alani-
 natą, fenapanilą, fenarimolą, fenfuramą, fenpiklonilą,
 fenpropidiną, fenpropimorfa, fentinacetatą, fentinhid-
 roksidą, fentolanilą, flutriafolą, fluzilazolą, folpetą
 fozetilaliuminį, fuberidazolą furalaksilą, furkonazolą-
 20 cis, kvazatiną, heksakonazolą, imazalilą, iprobenfosą,
 iprodioną, izoprotiolaną, kasugamiciną, mankozebą,
 manebą, mepronilą, metalaksilą, metfuroksamą, metsul-
 fovaksą, miklobutanilą, N-(4-metil-6-prop-1-inilpiri-
 midin-2-il)-aniliną, neoazoziną, nikelio dimetil-
 25 ditiokarbamatą, nitrotalizopropilą, nuarimolą, ofuracą,
 gyvsidabrio organinius junginius, oksadiksilą, oksi-
 karboksilą, oksikarboksina, penkonazolą, pencikuroną,
 pefurazoatą, fenozinoksida, ftalidą, polioksiną D,
 poliramą, probenazolą, prochloraną, procimidoną,
 30 propamokarbą, propikonazoką, propinebą, protiokarbą,
 pirazofosą, pirifenoksa, pirochiloną, piroksifurą,
 pirolnitriną, chinometionatą, chintozeną, strepto-
 miciną, sierą, techloftalamą, teknazoną, tebukonazolą,
 tiabendazolą, tiofanatmetilą, tiramą, tolklofos-metilą,
 35 1,1'-iminodi(oktametilen)-diquanidino triacetato druską,
 triadimefoną, triadimefoną, triadimenolą, triazbutilą,
 triciklazolą, tridemorfa, triforiną, validamiciną A,

vinklozoliną ir zinebą. (I) formulės junginius galima sumaišyti su dirva, puvenomis ar kita šaknų aplinka, apsaugant augalus nuo sėklų, dirvos ar lapų grybelinių susirgimų.

5

Tinkami insekticidai, kuriuos galima įjungti į šio išradimo kompoziciją apima: buprofeziną, karbanilą, karbofuraną, karbosulfaną, chlorpirifosą, cikloprotrinę, demeton-s-metilą, diazinoną, dimetoatą, etofenproksą, fenitrotoną, fenobukarbą, fentioną, formotioną, izoprokarbą, izoksationą, monokrotofasą, fentoatą, pirimikarbą, propafosą ir XMC.

10

Augalų augimo reguliatoriai yra junginiai, naikinantys piktožes arba susiformavusias jų sėklų galvutes, arba selektyviai slopinantys nereikalingų augalų augimą (pavyzdžiui, žolės).

15

Augalų augimo reguliatoriai, naudojami su šio išradimo junginiais, apima:

20

3,6-dichlorpikolino rūgštį, 1-(4-chlorfenil)-4,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboninę rūgštį, metil-3,6-dichloranizatą, abscizinę rūgštį, azulaną, benzoilprop-etilą, karbetamidą, daminozidą, difenzokvatą, dikegulaką, etefoną, fenpentezolą, fluoridamidą, glifozată, glifoziną, hidroksibenzonitrilų (pavyzdžiui, bromoksinilą), inabenfidą, izopirimolą, ilgos grandinės riebiuosius alkoholius ir rūgštis, maleinhidrasidą, melfluididą, morfaktinus (pavyzdžiui, chlorfluorokolą), fenoksiacto rūgštis (pavyzdžiui, 2,4-D arba MCPA), paklobutrazolą, pakeistą benzoinę rūgštį (pavyzdžiui, trijodobenzoinę rūgštį), pakeistus ketvirtinius amonio ir fosfonio junginius (pavyzdžiui, chlormekvatą, chlorfonijų arba mepikvatchloridą), teknazeną, auksinus (pavyzdžiui, indolacto rūgštį, indolburirinę rūgštį, naftilacto rūgštį arba naftoksiacto

25

30

35

rūgštis), citokininus (pavyzdžiui, benzimidazolą, benziladeniną, benzilaminopuriną, difenilkarbamidą arba kinetiną), giberelinus (pavyzdžiui, GA₃, GA₄ arba GA₇) ir triapentenolą.

5

Išradimas iliustruojamas žemiau pateiktais pavyzdžiais. Pavyzdžiuose terminas "eteris" reiškia dietilo eterį, tirpalų džiovinimui naudojamas magnio sulfatas, o tirpalai koncentruojami sumažintame slėgyje. Reakcijos su jautriais vandeniu tarpiniais junginiais vykdomos azoto atmosferoje, o tirpikliai išdžiovinami prieš naudojimą. Pateikti infraraudonų spindulių ir BMR duomenys selektyvūs, nebuvo norima pateikti visas absorbcijas visais atvejais. Išskyrus specialiai nurodytus atvejus, IR-BMR spektrai buvo užrašomi CDCl₃ tirpale.

10

15

Toliau naudojami tokie sutrumpinimai:

20

THF - tetrahidrofuranas; s - singletas

DMF - N,N-dimetilformamidas; d - dubletas

25

BMR - branduolinis magnetinis rezonansas; t - tripletas

m - multiplotas

30

IR - infraraudonų spindulių spektroskopija; p - platus

kv - kvartetą

Lyd.t. - lydymosi temperatūra

1 Pavyzdys

2-Chlor-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido (5 junginys 1 lentelėje) gavimas

5

1 Stadija

2-Chlor-4-nitro-N,N-dimetilbenzamido gavimas

10 25,0 g 2-chlor-4-nitrobenzoinės rūgšties 3 val. virinama su grįžtamu šaldytuvu 80 g tionilchlorido su keliais lašais DMF. Po to tionilo chlorido perteklius nugarinamas ir nešvarus 2-chlor-4-nitrobenzoilchloridas sulašinamas į 70 ml 40% vandeninio dimetilamino 0-5°C

15 temperatūroje. Reakcijos mišinys 0,5 val. maišomas, po to iškritę geltoni kristalai nufiltruojami, perplaunami vandeniu, išdžiovinami ir gaunama 24,7 g gelsvų kristalų, lyd.t. 116-117°C.

20 BMR (CDCl₃, 90 MHz) 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.

25 2 Stadija

4-Amino-2-chlor-N,N-dimetilbenzamido gavimas

10,0 g geležies miltelių (prieš tai redukuoti vandeniu)

30 suspenduojama 80 ml etanolio ir 10 ml vandens ir intensyviai maišant, pridedama 4 ml koncentruotos druskos rūgšties. Per 15 min. nedidelėmis porcijomis pridedama 7,50 g 2-chlor-4-nitro-N,N-dimetilbenzamido ir mišinys 5 val. kaitinamas 50-60°C temperatūroje

35 maišant. Mišinys filtruojamas per ceolitą, o etanolis išgarinamas. Pridedama 200 ml vandens ir 20 ml koncentruotos druskos rūgšties, reakcijos mišinys

praplaunamas etilacetatu ir po to pašarminamas natrio bikarbonatu iki pH 8, ir ekstrahuojamas metilenchloridu. Organiniai ekstraktai išdžiovinami ir išgarinami, gaunant 5,21 g pilkų kristalų, kurie
5 perkristalizuojami iš chloroformo/etilacetato mišinio, gaunant 3,46 g baltų kristalų (lyd.t. 170-173°C).

BMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 2,89 (3H,s), 3,11(3H,s),
3,87(2H,bs), 6,57(1H,dd), 6,67(1H,s), 7,07(1H,d).

10

IR (skysta plėvelė) : 3440-3340, 1640 cm⁻¹.

3 Stadija

15 2-Chlor-4(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-
dimetilbenzamido gavimas

1,0 g 4-amino-2-chlor-N,N-dimetilbenzamido ir 1,21 g trietilamino ištirpinama 20 ml metilenchlorido ir
20 tirpalas atšaldomas iki 0-5°C. Į mišinį sulašinamas 1,21 g 2,2-dimetilpropionilchlorido tirpalas, palaikant temperatūrą žemiau 10°C, o gautas oranžinis tirpalas 0,5 val. maišomas 0-10°C temperatūroje. Po to organinis tirpalas praplaunamas vandeniniu natrio bikarbonato
25 tirpalu, po to vandeniu, džiovinamas, išgarinamas ir gaunamas kitas oranžinis produktas. Jis perkristalizuojamas iš etilacetato: chloroformo mišinio (3:1), gaunant 1,027 g beveik baltų kristalų, lyd.t. 202-203°C.

30

BMR (CDCl₃, 270 MHz) δ 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,bs).

35 IR (nujolas): 3340, 1690, 1630 cm⁻¹.

2 Pavyzdys

2-Chlor-4(2'-metilpropionamido)-N,N-dietilbenzamido
gavimas (1 junginys 1 lentelėje)

5

1 Stadija

2-Chlor-4-(2'-metilpropionamido)benzoinės rūgšties
gavimas

10

60 ml 4-amino-2-chlorbenzoinės rūgšties 60 ml vandens
ir 25 ml 1,2-dimetoksietano maišoma su 5,04 g natrio
bikarbonato ir ruda suspensija atšaldoma iki 0-5°C.
Energingai maišant, per 10 min. sulašinama 4,26 g 2-
metilpropionilchlorido ir mišinys 2 val. maišomas 0-
10°C temperatūroje. Mišinys išpilamas į 2M HCl rūgštį,
o rusvos nuosėdos praplaunamos vandeniu, filtruojamos,
džiovinamos, gaunant 6,30 g šviesiai rudų kristalų,
lyd.t. 206-209°C.

20

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), 14-12(1H, labai
ps).

25

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

2 Stadija

2-Chlor-4-(2'-metilpropionamido)benzoilchlorido gavimas

30

0,63 g oksalilchlorido 5 ml sauso THF per 5 min.
sumaišoma su 1,0 g 2-chlor-4-(2'-metilpropionamido)
benzoinės rūgšties 5 ml sauso THF tirpalo kambario
temperatūroje. Po to pridedamas 1 lašas sauso DMF,
kuris iššaukia energingą dujų išsiskyrimą ir mišinys
šiek tiek sušyla. Maišoma 4 val., o po to pridedamas

35

dar vienas DMF lašas, o THF išgarinamas, gaunant klampią rudą dervą, kuri toliau naudojama be valymo.

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

3 Stadija

2-Chlor-4(2'-metilpropionamido)-N,N-dietilbenzamido gavimas

Prieš tai einančioje stadijoje gautas nešvarus 2-chlor-4-(2'-metilpropionamido)benzoilchloridas 10-tyje ml sauso THF per 10-15 min. maišant sulašinamas į 1,46 g dietilamino tirpalą 10 ml sauso THF 0-5°C temperatūroje. Maišoma 0-10°C temperatūroje, po to reakcijos mišinys laikomas per naktį kambario temperatūroje, išpilamas į šaltą vandenį ir ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas išdžiovinamas, išgarinamas ir gaunama klampi derva, kuri lėtai kristalizuojasi ir kuri po to perkristalinama iš etilacetato, gaunant 0,507 g baltų kristalų.

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): 3300, 3250, 3165, 1685 cm^{-1} .

3 Pavyzdys

1- |3'-Chlor-4'-(N,N-dimetilkarbamoil)fenil|-3,3-dimetilazetid-2-ono gavimas (11 junginys 1 lentelėje)

1 Stadija

2-Chlor-4-(3'-chlor-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas

5

1,86 g 3-chlor-2,2-dimetilpropionilchlorido maišant sulašinama per 5 min. į 2,00 g 4-amino-2-chlor-N,N-dimetilbenzamido, suspenduoto sausame metilenchloride (40 ml) ir sausame trietilamine (1,21 g), palaikant 10 temperatūrą žemiau 10°C 1 val. maišoma ir mišinys pašildomas iki kambario temperatūros, po to pridedama 40 ml metilenchlorido, o tirpalas praplaunamas 2M HCl, sočiu vandeniniu natrio bikarbonato tirpalu, o po to sočiu druskos tirpalu. Tirpalas džiovinamas, išgari- 15 namas ir gaunamas lipnus geltonas kietas junginys, kuris perkristalizuojamas iš etilenacetato/chloroformo mišinio, gaunant 2,349 g balto kieto kristalinio junginio, lyd.t. 179-181°C.

20 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): 3310, 1670, 1620 cm⁻¹.

25

2 Stadija

1-[3'-Chlor-4'-(N,N-dimetilkarbamoil)fenil]-3,3-dimetilazetidin-2-ono gavimas

30

4,00 g natrio hidroksido ir 0,10 g tetrabutilamonio bromido 10 ml vandens tirpalas supilamas į 1,00 g 2-chlor-4-(3'-chlor-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido 10 ml metilenchlorido suspensiją ir 35 dvifazinė sistema 1 val. maišoma kambario temperatūroje. Po to pridedama 10 ml vandens ir 10 ml metilenchlorido ir visas metilenchlorido sluoksnis

praplaunamas druskos tirpalu, džiovinamas, išgarinamas, gaunant gelsvą kietą junginį. Jis perkristalizuojamas iš etilacetato/heksano mišinio, gaunant 0,516 g balto kristalinio kieto junginio, lyd.t. 122-123⁰C.

5

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) : 3600-3100, 1740, 1625 cm⁻¹.

10

4 Pavyzdys

2-metoksi-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido (1 junginio II lentelėje) gavimas

15

1 Stadija

Metil-2-metoksi-4-(2',2'-dimetilpropionamido)benzoato gavimas

20

3,03 g metil-2-metoksi-4-aminobenzoato ir 1,83 g trietilamino 0-5⁰C temperatūroje maišoma 50-tyje ml metilenchlorido. Į šį tirpalą sulašinama 6,07 g 2,2-dimetilpropionilchlorido 10-tyje ml sauso metilenchlorido. Mišinys maišomas per naktį kambario temperatūroje ir išpilamas į praskiestą HCl. Organinis sluoksnis atskiriamas, praplaunamas praskiestu vandeniu natrio bikarbonatu ir po to vandeniu, džiovinamas, išgarinamas ir gauna besikristalizuojančią alyvą. Produktas kaitinamas su heksanu, filtruojamas ir gaunama 3,61 g balto kieto junginio.

25

30

35

BMR(CDCl₃, 270 MHz), δ : 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

- 5 2,98 g metil-2-metoksi-4-(2',2'-dimetilpropionamido) benzoato kambario temperatūroje 3 val. maišoma su 0,725 g kalio hidroksido 50-tyje ml metanolio, po to 8 val. virinama su grįžtamuoju šaldytuvu ir išpilama į vandenį. Mišinys ekstrahuojamas etilacetatu ir parūgštinamas HCl. Parūgštinta frakcija ekstrahuojama etilacetatu, ekstraktas džiovinamas, išgarinamas ir gaunama 1,24 g kieto produkto.
- 10
- 15 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

- 20 2-Metoksi-4-(2',2'-dimetilpropionamido)benzoilchlorido gavimas
- Į 1,04 g maišomos 2-metoksi-4-(2',2'-dimetilpropionamido)benzoinės rūgšties 25-iuose ml sauso eterio kambario temperatūroje sulašinama 1,4 g oksachlorido 5-iuose ml sauso eterio, esant DMF pėdsakams. Po to mišinys 4 val. maišomas ir paliekamas nakčiai. Pridedama metilenchlorido ir mišinys išgarinamas, gaunant 1,12 g geltono kieto chloranhidrido.

30

4 Stadija

- 2-Metoksi-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas
- 35 1,12 g 2-metoksi-4-(2',2'-dimetilpropionamido)benzoilchlorido 10-yje ml sauso THF per 30 min. sulašinama į

maišoma 1,17 g 40% vandeninį dimetilamino tirpalą 15-oje ml THF 0-5°C temperatūroje. Po to mišinys 1 val. maišomas 5-10°C temperatūroje, laikomas per naktį kambario temperatūroje, išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas, išgarinamas ir gaunama 0,889 g kieto geltono produkto, 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

2-Trifluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilenbenzamido gavimas (7 junginys II lentelėje)

1 Stadija

2-Trifluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzonitrilo gavimas

3,79 g 2,2-dimetilpropionilchlorido 5 ml sauso metilenchlorido lėtai 0-5°C temperatūroje sumaišoma į 3,02 g 4-ciano-3-trifluormetilamino ir 3,34 g trietilamino 50-yje ml sauso metilenchlorido tirpalą. Po to mišinys 1,5 val. maišomas kambario temperatūroje ir išpilamas į praskiestą HCl. Organinė frakcija praplaunama praskiestu vandeniniu natrio karbonato tirpalu, po to vandeniu, išdžiovinama ir išgarinama, gaunant oranžinį kietą produktą. Šis perksristalizuojamas ir gaunami geltonos spalvos milteliai.

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

5

85 ml 30% vandeninio vandenilio peroksido ir 8,5 ml 20% vandeninio natrio hidroksido tirpalas supilamas į 5,03 g 2-trifluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzonitrilo 140-yje ml etanolio ir reakcijos mišinys 5 dienas maišomas kambario temperatūroje, o per tą laiką papildomai pridedant 100 ml etanolio. Po to reakcijos mišinys 24 val. kaitinamas 50°C temperatūroje, išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas etilacetatu. Po to organinis sluoksnis džiovinamas, išgarinamas ir gaunama alyva, kuri chromatografuojama per silikagelį, gaunant 2,89 g norimo produkto.

10

15

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

20

3 Stadija

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

25

15 ml koncentruotos HCl supilama į 2,35 g 2-trifluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzamido 35-iuose ml ledinės acto rūgšties -5-0°C temperatūroje. Po to į mišinį sulašinamas 1,807 g natrio nitrito tirpalas 10-yje ml vandens ir 1 val. maišoma -5-0°C temperatūroje. Reakcijos mišinys atšaldomas iki kambario temperatūros, 24 val. maišomas, išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas metilenchloridu. Metilenchlorido frakcija praplaunama praskiestu vandeniniu natrio hidroksido tirpalu ir šarminis sluoksnis parūgštintas praskiesta HCl. Parūgštintas sluoksnis ekstrahuojamas metilenchloridu, o organinis sluoksnis

30

35

džiovinamas, išgarinamas ir gaunama 0,926 g balto kieto produkto.

5 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

10 2-Trifluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-
dimetilbenzamido gavimas

0,64 g oksalilchlorido 7 ml sauso eterio tirpalas
maišant sulašinamas į 0,926 g 2-trifluormetil-4-(2',2'-
dimetilpropionamido)-benzoinės rūgšties 40-yje ml sauso
15 eterio kambario temperatūroje. Lašinimo metu pridedamas
1 lašas DMF. Po 2 val. pridedama dar 0,257 g oksalil-
chlorido ir reakcijos mišinys papildomai maišomas 2
val. Po to organinis tirpalas dekantuojamas nuo
nuosėdų, išgarinamas ir gaunama 1,136 g 2-tri-
20 fluormetil-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoilchlo-
rido skysčio, kuris toliau naudojamas be valymo.

1,136 g chloranhidrido 10-yje ml sauso THF maišant per
30 min. sulašinama į 1,0 g 40% vandeninio dimetilamino
25 tirpalą 15 ml THF 0-5°C temperatūroje. Reakcijos
mišiniui leidžiama sušilti iki kambario temperatūros ir
2,5 dienos laikoma, po to išpilamas į vandenį ir
ekstrahuojamas etilacetatu. Etilacetatinė frakcija
praplaunamas vandeniniu natrio bikarbonato tirpalu, po
30 to praskiesta HCl ir vandeniu. Organinis sluoksnis
išdžiovinamas ir gaunama 0,576 g balto kieto produkto,
lyd.t. 198,7-199,6°C.

35 BMR (CDCl_3 , 270 MHz), δ : 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

2,3,5,6-Tetrafluor-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-
dimetilbenzamido gavimas (6 junginys II lentelėje)

5

1 Stadija

2,3,5,6-Tetrafluor-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-
benzoato gavimas

10

1,887 g metil-2,3,5,6-tetrafluor-4-aminobenzoato 5-
iuose ml sauso THF sudedama į maišomą kambario
temperatūroje 0,764 g (55% dispersijos alyvoje) natrio
hidrido suspensiją 70 ml sauso THF. Pasibaigus dujų
15 išsikyrimui, į šaldomą mišinį lėtai sulašinama 1,127 g
2,2-dimetilpropionilchlorido 5-iuose ml sauso THF.
Mišinys 1 val. maišomas 10⁰C temperatūroje ir išpilamas
į vandenį, po to ekstrahuojamas etilacetatu.
Etilacetatinė frakcija praplaunama praskiesta HCl ir
20 praskiestu vandeniniu natrio bikarbonato tirpalu,
džiovinama, išgarinama ir gaunama 2,44 g balto kieto
produkto.

BMR (CDCl₃, 270 MHz), δ : 1,36(9H,s), 3,97(3H,s),
25 7,05(1H,s).

2 Stadija

2,3,5,6-Tetrafluor-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-
30 benzoinės rūgšties gavimas

1,83 g metil-2,3,5,6-tetrafluor-4-(2',2'-dimetilpro-
pionamido)-benzoato maišoma per naktį su 0,669 g kalio
hidroksido, ištirpinto minimaliame vandens kiekyje 60-
35 yje ml dimetoksietano (DMF) ir po to išpilama į
vandenį. Mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Vandeninė
fazė parūgštinama ir ekstrahuojama etilacetatu, o

etilacetatinis ekstraktas džiovinamas, išgarinamas ir gaunama 1,538 g gelsvo kieto produkto.

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

5

3 Stadija

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

10

1,00 g oksalilchlorido 5 ml sauso eterio tirpalas maišant sulašinamas į 1,47 g 2,3,5,6-tetrafluor-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-benzoinės rūgšties 35-iuose ml sauso eterio, į kuri pridėtas lašas DMF, 2 valandas maišoma kambario temperatūroje, po to tirpalas dekantuojamas nuo netirpių junginių, išgarinamas ir gaunama 1,494 g chloranhidrido alyvos, kuri toliau naudojama be valymo.

1,494 g chloranhidrido 10-yje ml sauso THF lėtai, per 30 min., sulašinama į 1,363 g dimetilamino 10-yje ml THF 0-5°C temperatūroje. Reakcijos mišinys 1,5 val. maišomas 10°C temperatūroje, po to išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas praplaunamas vandeniniu natrio bikarbonato tirpalu, po to praskiedžiamas HCl, džiovinamas, išgarinamas ir gaunamas miltelių pavidalo baltas kietas produktas (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

2-Chlor-4-(2'-fluor-2'-metilpropionamido)-N,N-dimetibenzamido gavimas (38 junginys I lentelėje)

35

0,60 g sidabro tetrafluorborato 5-iuose ml acetonitrilo pridedama į 1,065 g 2-chlor-4-(2'-brom-2'-metilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido 150 ml acetonitrilo ir reakcijos mišinys 6,5 val. maišomas azoto atmosferoje, saugant nuo šviesos. Į tirpalą pridedama etilacetato, filtruojama per ceolitą ir išgarinama. Liekana išvaloma didelės skiriamosios galios skysčio chromatografija (HPLC) (eliuentas metilenchloridas/acetonitrilas (2:1) ir gaunama 0,319 g balto kristalinio produkto, 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

2-Chlor-4-(3'-fluor-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas (42 junginys I lentelėje)

1 Stadija

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

7,84 g 3-acetoksi-2,2-dimetilpropiochlorido pridedama į maišomą 0-5°C temperatūroje 5,88 g 4-amino-2-chlor-N,N-dimetilbenzamido ir 5,99 g trietilamino tirpalą 15-oje sauso metilenchlorido. Reakcijos mišinys 30 min. maišomas, praplaunamas praskiestu vandeniniu natrio bikarbonato tirpalu, praskiestu natrio hidroksidu, praskiesta HCl, po to vandeniu. Organinis sluoksnis džiovinamas, išgarinamas, o gautas kietas oranžinis junginys sutrinamas su heksanu, gaunant 9,08 g norimo produkto, lyd.t. 117-120°C.

BMR (CDCl_3 , 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).

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

2 Stadija

10 2-Chlor-4-(3'-hidroksi-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas

8,14 g 2-chlor-4-(3'-acetoksi-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido 2 val. maišoma kambario temperatūroje 100-e ml etanolio, turinčio 2,68 g kalio hidroksido. Metanolis išgarinamas, o nuosėdos ekstrahuojamos etilacetatu. Etilacetatas džiovinamas, išgarinamas ir gaunama 5,03 g produkto, lyd.t. 137-139°C.

20 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

25

2-Chlor-4-(3'-fluor-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas

1,008 g 2-chlor-4-(3'-hidroksi-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido 40-yje ml sauso metilenchlorido per 3 val. sulašinama į 0,68 g dietilamino sieros trifluorido tirpalą (DAST) 20 ml sauso metilenchlorido -70°C temperatūroje. Po 0,5 val. pridedama papildomai 0,128 g DAST, tirpalas 0,5 val. maišomas -70°C temperatūroje, po to paliekamas per naktį sušilti iki kambario temperatūros. Reakcijos mišinys praplaunamas vandeniu, džiovinamas, išgarinamas

ir gaunamos putos. Jos sutrinamos su heksanu ir gaunama 0,269 g šviesiai oranžinių miltelių, lyd.t. 152-154°C.

5 BMR (CDCl₃, 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

10 2-Chlor-4-(3'-metoksi-2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas (40 junginys I lentelėje)

2,608 g bario oksido ir 0,54 g hidroksido pridedama i 0,510 g 2-chlor-4-(3'-hidroksi-2',2'-dimetilpropion-
15 amido)-N,N-dimetilbenzamido tirpalą 20 ml DMF 0°C temperatūroje 15 min. maišoma 0°C temperatūroje, po to įlašinama 3,64 g metiljodido. Per 2 val. leidžiama mišiniui sušilti iki kambario temperatūros, pridedama metilenchlorido, o po to mišinys filtruojamas per
20 ceolitą. Organinė frakcija džiovinama, išgarinama ir gaunamas nepastovus skystis, kuris išvalomas HPLC (eliuentas: etilacetats) ir gaunama 0,101 g kieto produkto, lyd.t. 101-103°C.

25 BMR (CDCl₃, 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

30

2-Chlor-4-(2',2'-dimetil-tiopropionamido)-N,N-dimetil-tiobenzamido ir 2-chlor-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetil-tiobenzamido gavimas (3 ir 1 junginiai atitinkamai III lentelėje)

35

1,00 g 2-chlor-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dime-tilbenzamido suspenduojama 10 ml sauso toluolo ir

nedidelėmis porcijomis per 5 min. pridedama 0,75 g Lavesono reagento kambario temperatūroje. Suspensija 1 val. virinama su grįžtamuoju šaldytuvu, gaunant skaidrą skystį, toluenas išgarinamas ir gaunama klampi derva, kuri chromatografuojama per silikagelį (eliuentas:metilenchloridas). Gaunami du produktai:

1. 2-(chlor-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetil-tiobenzamidas (0,104 g), lyd.t. 154-156°C.

BMR (CDCl₃, 270 MHz), δ : 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-Chlor-4-(2',2'-dimetilpropionamido)-N,N-dimetil-tiobenzamidas (0,475 g), lyd.t. 164-167°C.

BMR (CDCl₃, 270 MHz), δ : 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

2-Chlor-4-(2',2'-dimetil-tiopropionamido)-N,N-dimetilbenzamido (2 junginys III lentelėje) gavimas

1 Stadija

3-Chlor-4-N,N-dimetilkarbomoil-fenil-izotiocianato gavimas

1,15 g tiofosgeno per 3 min. sulašinama į 1,68 g natrio bikarbonato suspenduojamo vandenyje ir maišomo kambario temperatūroje. Po to per 20 min. porcijomis pridedama 1,00 g 4-amino-2-chlor-N,N-dimetilbenzamido, palaikant 20-25°C temperatūrą. Po 15 min. ruda suspensija ekstrahuojama metilenchloridu, o organinis sluoksnis

džiovinamas ir išgarinamas, gaunama 1,18 g gelsvai-oranžinio kieto produkto, toliau naudojamo be valymo.

BMR (CDCl_3 , 270 MHz), δ : 2,86(3H,s), 3,13(3H,s),
5 7,17(1H,dd), 7,26(1H,s), 7,28(1H,d).

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

2 Stadija

10

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

3,2 ml 1,7M tret-butilličio tirpalo pentane per 20 min.
15 pridedama į maišomą 1,17 g 3-chlor-4-N,N-dimetil-
karbamoilfenilizocianato tirpalą THF azoto atmosferoje,
-70°C temperatūroje. 20 min. maišoma toje pačioje
temperatūroje, atsargiai pridedama vandens, po to
koncentruotos HCl. Mišinys ekstrahuojamas metilen-
20 chloridu, džiovinamas, ekstrahuojamas ir gaunama 1,23 g
lipnaus rudo kieto produkto. Jis išvalomas HPLC
(eliuentas:etilacetatas) ir gaunama 0,099 g geltonos
dervos. Ji sutrinama su eterio/toluolo mišiniu ir
gaunamas geltonas kietas produktas, lyd.t. 120°C
25 (suskylant).

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).

30

12 Pavyzdys

2-Chlor-4-(2',2'-dimetilpent-4'-inamido)-N,N-
dimetilbenzamido (66 junginio I lentelėje) gavimas

35

Etil-2,2-dimetilpent-4-inoato gavimas

13,7 ml ličio diizopropilamido (1,5M mono-THF-komplekso tirpalo cikloheksane) per 20 min. sulašinama į maišomą 2,38 g etilizobutirato tirpalą 10 ml sauso THF azoto atmosferoje, palaikant temperatūrą žemiau -60°C . Po 1 val. sulašinama 2,45 g propargilbromido 5-iuose ml THF, palaikant temperatūrą žemiau -60°C . Reakcijos mišiniui leidžiama sušilti iki kambario temperatūros per 2 val., po to jis išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas etilacetatu. Etilacetatinė frakcija džiovinama, išgari-
nama ir gaunamas rudai-oranžinis skystis, kuris perdistiliuojamas (Kugelrohr, $115^{\circ}\text{C}/60\text{ mm}$) ir gaunama 1,39 g produkto.

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,kv).

2 Stadija

2,2-Dimetilpent-4-ino rūgšties gavimas

1,39 g etil-2,2-dimetilpent-4-inoato 7,5 val. maišoma su 1,07 g kalio hidroksido 20-yje ml metanolio 40°C temperatūroje, o po to mišinys laikomas per naktį. Mišinys išpilamas į vandenį ir praplaunamas etilacetatu. Vandeninis sluoksnis parūgštinamas ir ekstrahuojamas etilacetatu. Šis sluoksnis po to džiovinamas, išgarinamas ir gaunama 1,05 g skystos rūgšties.

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-Chlor-4-(2',2'-dimetilpent-4-inamido)-N,N-dimetilbenzamido gavimas

15 ml 2,2-dimetilpent-4-ino rūgšties maišoma kambario temperatūroje 15-oje ml sauso eterio ir maišant sulašinama 1,53 g oksalilchlorido 5-iuose ml sauso eterio. Po to mišinys 0,5 val. maišomas.

Mišinys dekantuojamas, eteris išgarinamas ir gaunama 0,417 g chloranhidrido, balzgano skysčio, toliau naudojamo be valymo.

10

I maišomą 0,524 g 4-amino-2-chlor-N,N-dimetilbenzamido ir 0,534 g trietilamino tirpalą 0-5°C temperatūroje pridedama 0,417 g 2,2-dimetilpent-4-ino rūgšties chloranhidrido. Reakcijos mišinys 1,5 val. maišomas, praplaunamas praskiesta HCl, vandeniniu natrio bikarbonato tirpalu ir vandeniu. Metilenchlorido tirpalas džiovinamas, išgarinamas ir gaunamos putos, kurios kristalizuojamos ir gaunama 0,606 g šviesiai oranžinio kieto produkto, lyd.t. 154-155°C.

20

BMR (CDCl₃, 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).

25

Žemiau pateiktos kompozicijos, į kurias įeina šio išradimo junginiai, tinka agrocheminiams ir žemės ūkio tikslams. procentai - tai svorio procentai.

13 Pavyzdys

30

Emulguojamas koncentratas, gaunamas sumaišant ir permaišant komponentus iki visiško jų ištirpimo.

1 Junginys I lentelėje	10%
Benzilo alkoholis	30%
Kalcio dodecilbenzolsulfonatas	5%

Nonilfenoletoksilatas (13 molių etilenoksido)	10%
Alkilenbenzenas	45%

14 Pavyzdys

5 Aktyvus komponentas ištirpinamas metilenchloride ir tuo tirpalu apipurškiamos atapulgitino molio granulės. Po to tirpikliui leidžiama išgaruoti ir gaunama granulių kompozicija.

2 Junginys I lentelėje	5%
Atapulgitinės granulės	95%

10 15 Pavyzdys

Kompozicija, tinkama sėklų apdirbimui, gaunama sumalant ir sumaišant tris komponentus.

3 Junginys I lentelėje	50%
Neorganinis aliejus	2%
Kaolinas	48%

15

16 Pavyzdys

Dulkės, gaunamos sutrinant ir sumaišant aktyvų komponentą su talku.

20

4 Junginys I lentelėje	5%
Talkas	95%

17 Pavyzdys

5 Suspensinis mišinys gaunamas, sumaišant komponentus rutuliniame malūne ir gaunant sumalto mišinio suspensiją vandenyje.

5 Junginys I lentelėje	40%
Natrio lignisulfonatas	10%
Bentonito molis	1%
Vanduo	49%

10 Šį sąstatą galima išpurkšti praskiedus vandeniu arba tiesiai apdoroti juo sėklas.

18 Pavyzdys

15 Drėkstantys milteliai gaunami rūpestingai sumaišant ir sumalant komponentus.

15 6 Junginys I lentelėje	25%
Natrio laurilsulfatas	2%
Natrio ligninsulfonatas	5%
Silicio dioksidas	25%
Kaolinas	43%

19 Pavyzdys

20 Junginiai tiriami panaudojimui prieš augalų lapų grybelinius susirgimus. Taikoma tokia metodika.

25 Augalai auginami 4 cm diametro puodeliuose John Innes Potting Compost (Nr. 1 arba 2) komposte. Tiriami junginiai sumalami rutuliniame malūne su vandeniniu Dispersol T arba naudojami acetono arba acetono/

etanolio tirpale, kuris praskiedžiamas iki norimos koncentracijos prieš pat naudojimą. Esant lapų susirgimams, mišiniu (100d/mln aktyvaus komponento) apipurškiami lapai ir augalų šaknys dirvoje. 5 Apipurškiama taip, kad maksimaliai išsilaikytų, o šaknys apdorojamos tol, kol aktyvaus komponento kompozicija sausoje dirvoje siekia 40 d/mln. Apipurškiant varpinius augalus, pridedama Tween 20 iki 0,05% koncentracijos.

10 Dažniausiai tiriamais junginiais apdorojama dirva (šaknys) ir lapai (apipurškiant) 1-2 dienas iki augalų užkrėtimo ligos sukėlėju. Išimtimi buvo bandymas su *Erysiphe graminis*, kai augalai buvo užkrėsti 24 val. 15 prieš apdorojimą. Augalai užkrečiami, apipurškiant tiriamų augalų lapus sporų suspensijomis. Užkrėsti augalai laikomi tinkamoje infekcijos paplitimui aplinkoje ir po to inkubuojami tol, kol susirgimą galima įvertinti. Priklausomai nuo aplinkos ir 20 susirgimo, tarp užkrėtimo ir susirgimo įvertinimo praeina 4-14 dienų.

Susirgimo slopinimas įvertinamas šiais rezultatais:

- 25 4 = nėra susirgimo
- 3 = pėdsakai-5% nuo susirgusių neapdorotų augalų
- 2 = 6-25% nuo susirgusių neapdorotų augalų
- 1 = 26-59% nuo susirgusių neapdorotų augalų
- 0 = 60-100% nuo susirgusių neapdorotų augalų

30

Rezultatai pateikiami IV, V ir VI lentelėse.

IV LENTELĖ

Junginio Nr. iš I lentelės	<i>Puccinia Recondita</i> (Kviečiai)	<i>Erysiphe Graminis</i> (Miežiai)	<i>Venturia Inaequalis</i> (Obelys)	<i>Cercospora Arachidicola</i> (Žemės riešutai)	<i>Plasmopara Viticola</i> (Vynmedžiai)	<i>Phytophthora Infestans</i> (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
13	4	1	-	-	4	4

IV LENTELĖ (tęsinys)

Junginio Nr. iš I lentelės	<i>Puccinia Recondita</i> (Kviečiai)	<i>Erysiphe Graminis</i> (Miežiai)	<i>Venturia Inaequalis</i> (Obelys)	<i>Cercospora Arachidicola</i> (Žemės riešutai)	<i>Plasmopara Viticola</i> (Vynmedžiai)	<i>Phytophthora Infestans</i> (Pomidorai)
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
25	0	1	4	0	-	3

IV LENTELĖ (tęsinys)

Junginio Nr. iš I lentelės	<i>Puccinia Recondita</i> (Kviečiai)	<i>Erysiphe Graminis</i> (Miežiai)	<i>Venturia Inaequalis</i> (Obelys)	<i>Cercospora Arachidicola</i> (Žemės riešutai)	<i>Plasmopara Viticola</i> (Vynmedžiai)	<i>Phytophthora Infestans</i> (Pomidorai)
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
38	0	0	0	-	4	4

IV LENTELE (tęsinys)

Junginio Nr. iš I lentelės	<i>Puccinia Recondita</i> (Kviečiai)	<i>Erysiphe Graminis</i> (Miežiai)	<i>Venturia Inaequalis</i> (Obelys)	<i>Cercospora Arachidicola</i> (Žemės riešutai)	<i>Plasmopara Viticola</i> (Vynmedžiai)	<i>Phytophthora Infestans</i> (Pomidorai)
40	0	0	2	-	3	3
66	0	0	0	-	4	4
67	0	0	0	0	3	3
68	3	2	-	3	3	3

V LENTELĖ

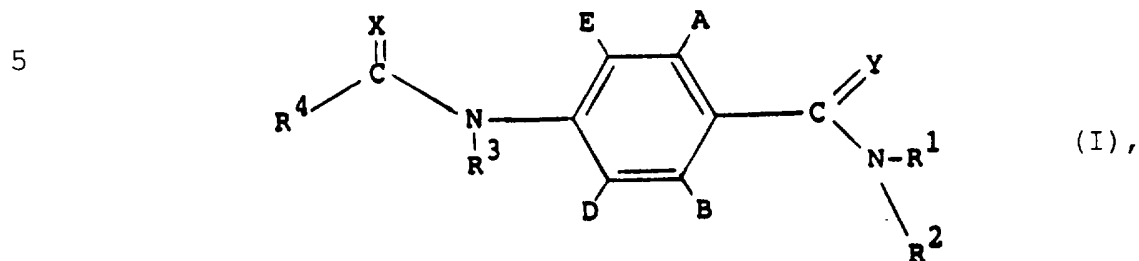
Junginio Nr. iš II lentelės	<i>Puccinia Recondita</i> (Kviečiai)	<i>Erysiphe Graminis</i> (Miežiai)	<i>Venturia Inaequalis</i> (Obelys)	<i>Cercospora Arachidicola</i> (Žemės riešutai)	<i>Plasmopara Viticola</i> (Vynmedžiai)	<i>Phytophthora Infestans</i> (Pomidorai)
1	0	0	0	0	0	4
2	0	1	0	0	-	4
3	0	0	0	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

VI LENTELE

Junginio Nr. iš II lentelės	<i>Puccinia Recondita</i> (Kviečiai)	<i>Erysiphe Graminis</i> (Miežiai)	<i>Venturia Inaequalis</i> (Obelys)	<i>Cercospora Arachidicola</i> (Žemės riešutai)	<i>Plasmopara Viticola</i> (Vynmedžiai)	<i>Phytophthora Infestans</i> (Pomidorai)
1	2	0	-	-	4	0
3	2	2	-	-	4	0

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Junginio, kurio formulė (I) gavimo būdas



10

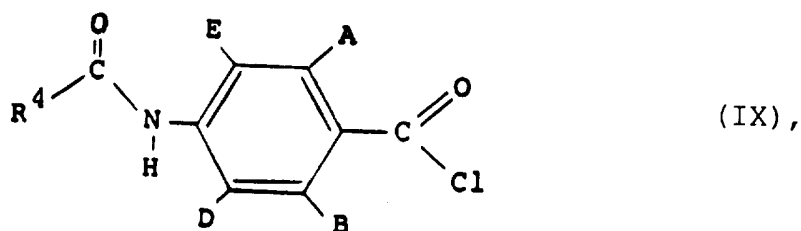
kurioje A ir B nepriklausomai yra H, fluoras, chloras, bromas, C₁₋₄ alkilas, C₁₋₄ alkoksilas arba halogen (C₁₋₄)alkilas, su sąlyga, kad abu nėra H; D ir E nepriklausomai yra H arba fluoras; R¹ yra H, C₁₋₄ alkilas arba C₁₋₄ alkoksilas; R² yra C₁₋₄ alkilas, C₁₋₄ alkoksilas arba pasirinktinai pakeistas fenilas, arba R¹ ir R² kartu su azoto atomu, prie kurio jie prijungti, sudaro morfolino, piperidino, pirolidino arba azetidino žiedą, pasirinktinai pakeistą C₁₋₄alkilu; R³ yra H; o R⁴ yra trichlormetilas, C₂₋₈ alkilas (pasirinktinai pakeistas halogenu, C₁₋₈ alkoksilu arba R'S(O)_n grupe, kur R¹ yra C₁₋₄ alkilas, C₂₋₄ alkenilas arba C₂₋₄alkinilas, o n yra 0, 1 arba 2), ciklopropilas (pasirinktinai pakeistas halogenu arba C₁₋₄ alkilu), C₂₋₈ alkenilas, C₂₋₈ alkoksilas, mono- arba di(C₁₋₄) alkilamino arba R'ON = C(CN) grupė, kur R' yra C₁₋₄ alkilas arba R³ ir R⁴ kartu su C(O)N grupe, prie kurios jie prijungti, sudaro azetidin-2-ono žiedą, pasirinktinai pakeistą halogenu arba alkilu, o X ir Y yra nepriklausomi deguonis arba siera, b e s i s k i - r i a n t i s tuo, kad:

30

a) (IX) formulės junginį

35

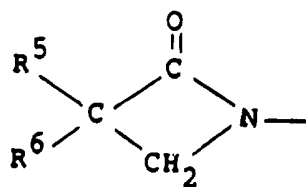
5



10

kurioje A, B, D, E ir R'' yra pažymėti aukščiau, veikia aminu R¹R²NH, kur R¹ ir R² yra pažymėti aukščiau, atitinkamame organiniame tirpiklyje, dalyvaujant šarmui arba R¹R²NH amino pertekliui ir, kai R⁵ ir R⁴ su grupe C(O)N sudaro žiedą, kurio formulė:

15

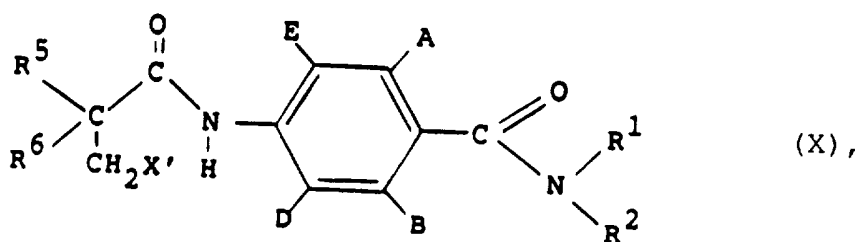


20

kur R⁵ ir R⁶ yra H, C₁₋₄ alkilas arba halogenas,

b) (X) formulės junginį

25



30

kurioje A, B, D, E, R¹, R², R⁵ ir R⁶ yra pažymėti aukščiau, o X1 yra chloras, bromas arba jodas, gautą a) stadijoje, veikia šarmu arba dvifaze organinio tirpiklio ir vandens sistema, dalyvaujant heterogentiniam katalizatoriui.