

(19)



(10) **LT 3767 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patento numeris: **3767**

(51) Int. Cl.⁵: **C07C 69/73**

(21) Paraiškos numeris: **IP934**

C07D 213/44

C07D 239/24

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 09 03**

C07D 241/10

C07D 215/00

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 03 27**

C07D 249/08

A01N 33/24

A01N 37/10

(45) Patento paskelbimo data: **1996 03 25**

A01N 43/40

A01N43/54

(60) SU duomenys: **SU 4743177, 1990 02 09**

A01N 43/60

A01N 43/653

(31, 32, 33) Prioritetas: **8903019, 1989 02 10, GB**

(72) Išradėjas:

John Martin Clough, GB

Christopher Richard Ayles Godfrey, GB

Ian Thomas Streeting, GB

Rex Cheetham, GB

(73) Patento savininkas:

ZENECA Limited, 15 Stanhope Gate, London W1Y 6LN, GB

(74) Patentinis patikėtinis:

Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company,

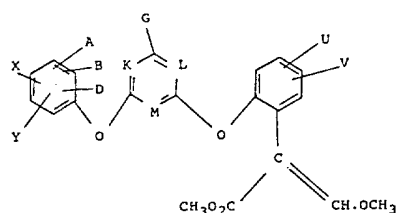
Rūdninkų g. 18/2-12, 2001 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Propeno rūgšties dariniai, pasižymintys fungicidiniu aktyvumu

(57) Referatas:

Propeno rūgšties dariniai, kurių formulė (I):

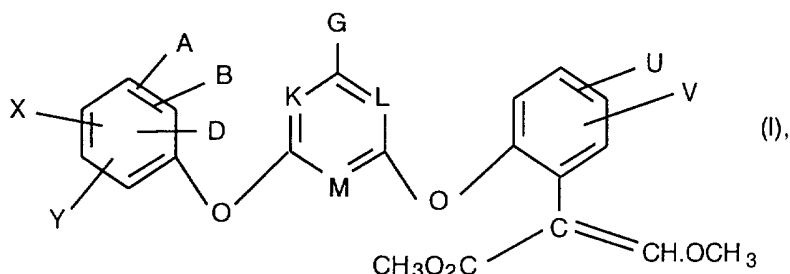


kurioje bet kurie iš K, L, ir M yra azotas, o kitas yra CE; X ir Y, nepriklausomai vienas nuo kito, yra vandenilis, halogenas, C₁₋₄alkilas, C₃₋₆cikloalkilas, C₂₋₄alkenilas, C₂₋₄alkinilas, C₂₋₄alkiniloksi, fenilas, benziloksi, ciano, izociano, izotiocianato, nitro, NR¹R², NR¹OR², N₃, NHCOR¹, NR¹CO₂R², NHCONR¹R², N=CHNR¹R², NHSO₂R¹, OR¹, OCOR¹, OSO₂R¹, SR¹, SOR¹, SO₂R¹, SO₂OR¹, SO₂NR¹R², COR¹, CR¹=NOR², CHR¹CO₂R², CO₂R¹, CONR¹R², CSNR¹R², CH₃O₂C.C:CH.OCH₃, 1-(imidazol-1-il)vinilas, 5-naris heterociklinis žiedas su vienu, dviem arba trim azoto heteroatomais, arba 5- arba 6-naris heterociklinis žiedas su vienu arba dviem deguonies arba sieros heteroatomais, galimai azoto heteroatomu ir galimai vienu arba dviem okso arba tiokso pakaitalais; arba X ir Y, kai jie vienas kito atžvilgiu yra orto padėtyje, susijungia, sudarydami 5- arba 6-narį alifatinį arba aromatinį žiedą, galimai su vienu arba dviem deguonies, sieros arba azoto atomais, arba vienu, dviem arba trim azoto atomais; A, B, D, E, G, U ir V, nepriklausomai vienas nuo kito, yra vandenilis, halogenas, C₁₋₄alkilC₁₋₄alkoksi, ciano, nitro arba trifluormetilais; o alifatiniai bet kurio iš aukščiau pateiktų pakaitų fragmentai, galimai pakeisti vienu arba daugiau halogenų, ciano, OR¹, SR¹, NR¹R², SiR¹₃ arba OCOR¹, iš bet kurio iš aukščiau pateiktų pakaitų fenilo fragmentai, galimai pakeisti vienu arba daugiau halogenų, C₁₋₄alkilu, C₁₋₄alkoksi, nitro arba ciano grupe. Junginiai taikomi kaip fungicidai.

Šis išradimas priskiriamas propeno rūgšties dariniams, kaip fungicidams, fungicidinėms kompozicijoms jų pagrindu ir jų pritaikymui prieš grybelius, ypač prieš grybelinę augalų infekciją.

Visa eilė pesticidinių alkil-2-(pakeistas)piridinil- ir pirimidiniloksifenil-3-alkoksipropenoatų aprašyta EP-A-0242081.

Šiame išradime siūlomi pirimidinai, kurių formulė (I),



kurioje bet kurie du iš K, L ir M yra azotas, o kitas yra CE; X ir Y nepriklausomai yra vandenilis, halogenas, C₁₋₄alkilas, C₃₋₆cikloalkilas, C₂₋₄ alkenilas, C₂₋₄alkinilas, C₂₋₄alkiniloksi, fenilas, benziloksi, ciano, izociano, izotiocianato, nitro, NR¹R², NR¹OR², N₃, NHCOR¹, NR¹CO₂R², NHCONR¹R², N=CHNR¹R², NHSO₂R¹, OR¹, OCOR¹, OSO₂R¹, SR¹, SOR¹, SO₂R¹, SO₂OR¹, SO₂NR¹R², COR¹, CR¹=NOR², CHR¹CO₂R², CO₂R¹, CONR¹R², CSNR¹R², CH₃O₂C.C:CH.OCH₃, 1-(imidazol-1-il)vinilas, 5-ianaris heterociklas, turintis vieną, du arba tris azoto heteroatomus, arba 5- arba 6-naris heterociklas, turintis vieną arba du deguonies arba sieros heteroatomus, galimai azoto heteroatomą ir galimai vieną arba du okso arba tiokso pakaitus; arba X ir Y, kai jie yra vienas kito atžvilgiu orto-padėtyje, yra susijungę, sudarydami 5- arba 6-narį alifatinį arba aromatinį žiedą, galimai turintį vieną arba du deguonies, sieros arba azoto atomus, arba vieną, du arba tris azoto atomus; A, B, D, E, G, U ir V nepriklausomai

yra vandenilis, halogenas (ypač metoksi), ciano, nitro arba trifluormetilas, o R^1 ir R^2 nepriklausomai yra vandenilis, C_{1-4} alkilas, C_{2-4} alkenilas arba fenilas; alifatiniai bet kurių aukščiau minėtų pakaitų fragmentai nebūtinai pakeisti vienu arba daugiau halogenu, ciano, OR^1 , SR^1 , NR^1R^2 , Si, R^1_3 arba $OCOR^1$, o bet kurio iš aukščiau nurodytų pakaitų fenilo fragmentai nebūtinai pakeisti vienu ar daugiau halogenu, C_{1-4} alkilu, C_{1-4} alkoksi, nitro arba cianogrupe.

Dėl nesimetriškai pakeistos propenoato grupės dvigubos jungties išradimo junginius galima gauti kaip (E) arba (Z) geometrinių izomerų mišinį. Tačiau šiuos mišinius galima išskirstyti į individualius izomerus. Šis išradimas apima tokius izomerus ir jų mišinius bet kokiomis proporcijomis, įskaitant tuos, kuriuose daugiausiai yra (Z)-izomero, ir tuos, kuriuose daugiausia yra (E)-izomero.

(E)-izomeras, kurio $-CO_2CH_3$ ir $-OCH_3$ grupės yra skirtingose propenoato grupės olefininės jungties pusėse, yra fungicidiškai efektyvesnis ir priskiriamas geresniems išradimo junginių variantams.

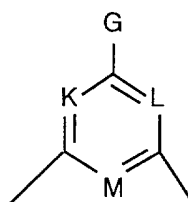
Alkilo grupės turi 1-4 anglies atomus ir gali būti tiesios arba šakotos grandinės, pavyzdžiui, metilas, etilas, izopropilas, n-butilas ir tret-butilas. Cikloalkilo grupės turi 3-6 anglies atomus ir apima ciklopropilą ir cikloheksilą.

Alkenilo ir alkinilo grupės turi 2-4 anglies atomus ir gali būti tiesios arba šakotos grandinės. Tokių grupių pavyzdžiai apima etenilą, alkilą, metilalilą ir propargilą.

Halogenu paprastai yra fluoras, chloras ir bromas.

Pakeisti alifatiniai fragmentai apima halogen(C_{1-4})-alkilą, halogen(C_{1-4})-alkoksi, halogen(C_{1-4}) alkiltio, CH_2OR^1 , CH_2SR^1 ir $CH_2NR^1R^2$, kur R^1 ir R^2 yra H, C_{1-4} alkilas arba fenilas.

Tipiški galimi fragmentų pakaitai yra fluoras, chloras, metilas, metoksi, nitro ir ciano.



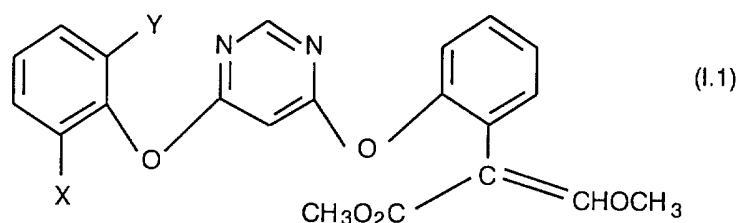
(I) formulėje žiedas

yra pirimidino žiedas, kurį galima sujungti su fenoksigrupėmis bet kuriais dviem anglies atomais, gretutiniais žiedo azoto atomui. Ypatingai geri yra (I) formulės junginiai, kuriuose K ir L abu yra azoto atomai, o M yra CH. Paprastai vienas arba abu X ir Y yra vandeniliai. Jeigu vienas iš X ir Y yra ne vandenilis, geriau kai jis prijungtas 2-oje fenilo žiedo padėtyje.

Tokiu būdu, pagal vieną iš aspektų, išradime pateikiami (I) formulės junginiai, kurių K, L ir M reikšmės pažymėtos aukščiau, X, kuris geriau prijungiamas 2-oje fenilo žiedo padėtyje, yra vandenilis, halogenas (pavyzdžiui, fluoras, chloras arba bromas), C₁₋₄alkilas (pavyzdžiui, metilas arba etilas), C₁₋₄alkilas (ypač metilas), pakeistas halogenu (pavyzdžiui, fluoru, chloru arba bromu), hidroksilas, ciano, C₁₋₄ alkoksi (pavyzdžiui, metoksi) arba C₁₋₄alkanoiloksi (pavyzdžiui, acetoksi), C₂₋₄alkenilas (pavyzdžiui, etenilas, alilas arba metilalilas), C₂₋₄alkinilas (pavyzdžiui, etinilas arba propargilas), C₂₋₄alkeniloksi (pavyzdžiui, aliloksi), C₂₋₄alkiniloksi (pavyzdžiui, propargiloksi), fenilas, benzilas, ciano, izociano, izotiocianato, nitro, amino, mono- arba di(C₁₋₄)alkilamino (pavyzdžiui, metilamino arba dimetilamino), formilamino, C₁₋₄-alkanoilamino (pavyzdžiui, acetamido), benzilamino, ureido, fenilureido, C₁₋₄-alkilsulfonilamino (pavyzdžiui, merilamino), fenilsulfonilamino, okso, C₁₋₄alkoksi (pavyzdžiui, metoksi arba etoksi), fenoksi, C₁₋₄alkanoiloksi (pavyzdžiui, acetoksi), C₁₋₄-alkilsulfoniloksi (pavyzdžiui, meziloksi), fenilsulfoniloksi, C₁₋₄-alkiltio (pavyzdžiui, metiltio), C₁₋₄-alkilsulfinilas (pavyzdžiui, metilsulfinilas), C₁₋₄-alkilsulfonilas (pavyzdžiui, mezilas ir n-butilsulfonilas), formilas, C₁₋₄alkanoilas (pavyzdžiui, acetilas), benzoilas, oksoimino(C₁₋₄)-alkilas (pavyzdžiui, oksoiminometilas), C₁₋₄alkoksoimino (C₁₋₄)alkilas (pavyzdžiui, metoksoiminometilas), karbamoilas, C₁₋₄-

alkilkarbamoilas (pavyzdžiui, metilkarbamoilas), tiokarbamoilas arba C₁₋₄-alkiltiokarbamoilas (pavyzdžiui, metiltiokarbamoilas), bet kurio iš anksčiau nurodytų pakaitų fenilo žiedas, galimai pakeistas halogenu (pavyzdžiui, fluoru, arba chloru), C₁₋₄-alkilu (pavyzdžiui, metilu), C₁₋₄-alkoksi (pavyzdžiui, metoksi), nitro arba cianu; o Y yra halogenas (pavyzdžiui, fluoras arba chloras), C₁₋₄-alkilas (pavyzdžiui, metilas), C₁₋₄-alkoksi (pavyzdžiui, metoksi), nitro, ciano arba geriau vandenilis, arba X ir Y, kai jie yra vienas kito atžvilgiu orto padėtyje, kartu sudaro metilendioksi, arba kartu su fenilo žiedu, su kuriuo jie sujungti, sudaro naftaleno, chinolino, benzimidazolo arba benzotienilo žiedą.

Pagal dar vieną iš aspektų, išradime pateikiami (I.1) formulės



junginiai, kur X yra vandenilis, halogenas (ypač chloras), C₁₋₄-alkilas (ypač metilas), C₁₋₄-alkoksi (ypač metoksi), trifluormetilas, ciano, tiokarbamoilas arba nitro, o Y yra vandenilis arba fluoras.

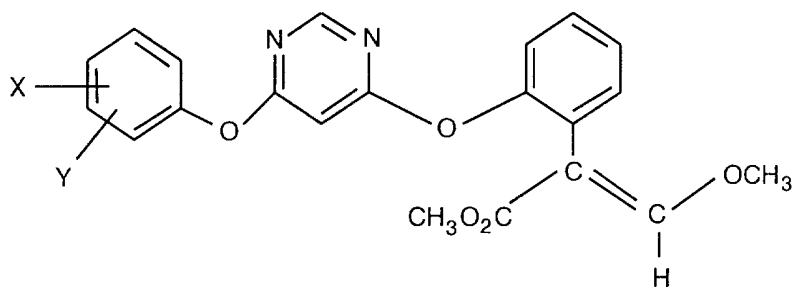
Išradimas paaiškinamas 1-3 lentelėse pateikiamais junginiais. Tose lentelėse metil-3-metoksipropenoato grupė yra (E)- konfigūracijos, o visi E, G, U ir V yra vandenilis.

1 lentelės nuorodos:

Cheminis beta-metoksipropenoato grupės defininio protono singleto poslinkis (milijoninėmis dalimis (m.d.) tetrametilsilano atžvilgiu). Tirpiklis: CDCl₃, jeigu kitaip nenurodyta.

1 Junginio NR. 115 prop-1-enilo grupės (E) ir (Z)-izomerų santykis yra 2:1 arba 1:2.

1 lentelė



Junginio Nr.	X	Y	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis*
1	H	H	stiklas	7.46
2	2-F	H	derva	7.47
3	3-F	H	derva	7.47
4	4-F	H	87-9	7.46
5	2-Cl	H	stiklas	7.38
6	3-Cl	H		
7	4-Cl	H		
8	2-Br	H	stiklas	7.42
9	2-Cianas	H	118-119	7.50
10	3-Cianas	H	derva	7.49
11	4-Cianas	H	derva	7.49
12	2-Izocianas	H		
13	2-NO ₂	H	120-121	7.52
14	3-NO ₂	H	derva	7.49
15	4-NO ₂	H	derva	7.48
16	2-NH ₂	H	derva	7.46

1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	X	Y	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis*
17	3-NH(CH ₃)	H	derva	7.44
18	2-N(CH ₃) ₂	H		
19	2-NH.CHO	H		
20	2-NH.COCH ₃	H		
21	3-NH.COC ₆ H ₅	H		
22	2-NH.CONH ₂	H		
23	3-NH.CONH(C ₂ H ₅)	H		
24	2-NH.SO ₂ CH ₃	H		
25	3-NH.SO ₂ C ₆ H ₅	H		
26	2-OH	H	159-161	7.45
27	3-OH	H		
28	4-OH	H		
29	2-OCH ₃	H	derva	7.49
30	3-OCH ₃	H	derva	7.47
31	4-OCH ₃	H	88-90	7.45
32	2-OC ₂ H ₅	H	stiklas	7.46
33	3-(2-F-C ₆ H ₄ O)	H	derva	7.47
34	2-OCOCH ₃	H		
35	2-OSO ₂ CH ₃	H	puta	7.47
36	3-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄ SO ₂ O)	H	derva	7.50
37	2-SCN	H		
38	3-SCN	H		
39	4-SCN	H	derva	7.48
40	2-SCH ₃	H		

1 lentelė (tesinys)

Junginio Nr.	X	Y	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis*
41	3-SCH ₃	H		
42	4-SCH ₃	H		
43	2-S(O)CH ₃	H	135-6	7.48
44	2-SO ₂ CH ₃	H	61-4	7.49
45	4-SO ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	H		
46	2-CHO	H	puta	7.50
47	3-CHO	H	derva	7.48
48	4-CHO	H		
49	2-COCH ₃	H	99-101	7.42
50	3-COC ₆ H ₅	H		
51	2-(E)-CH:NOH	H	146-7	7.45
52	3-(E)-CH:NOH	H		
53	4-(E)-CH:NOH	H		
54	2-(E)-CH:NOCH ₃	H		
55	2-(E)-C(CH ₃):NOH	H		
56	2-CONH ₂	H		
57	3-CONH(CH ₃)	H		
58	4-CON(CH ₃) ₂	H		
59	2-CSNH ₂	H	131-3	7.49
60	2-CSNH(CH ₃)	H		
61	2-CH ₃	H	derva	7.48
62	3-CH ₃	H	92-5	7.45
63	4-CH ₃	H	derva	7.46
64	2-C ₂ H ₅	H	60-2	7.47
65	2-CH ₂ F	H		
66	2-CH ₂ Br	H		

1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	X	Y	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis*
67	2-CH ₂ Cl	H		
68	2-CH ₂ CN	H		
69	2-CH ₂ OH	H		
70	2-CH ₂ OCH ₃	H		
71	2-CH ₂ OCOCH ₃	H		
72	3-CH ₂ CN	H		
73	4-CH ₂ OH	H		
74	3-CH ₂ OCH ₃	H		
75	2-CH:CH ₂	H		
76	2-CH ₂ CH:CH ₂	H	derva	7.47
77	2-C:CH	H	66-8	7.46
78	2-CH ₂ C:CH	H		
79	3-CH ₂ C(CH ₃):CH ₂	H		
80	2-OCH ₂ CH:CH ₂	H	stiklas	7.47
81	2-OCH ₂ C:CH	H	derva	7.47
82	2-C ₆ H ₅	H	55	7.40
83	3-C ₆ H ₅	H		
84	4-C ₆ H ₅	H		
85	2-C ₆ H ₅ O	H	40-3	7.42
86	3-C ₆ H ₅ O	H		
87	4-C ₆ H ₅ O	H		
88	2-(4-Cl-C ₆ H ₄ O)	H		
89	2-C ₆ H ₅ CH ₂ O	H	45-8	7.38
90	2-Cianas	4-Cl		
91	2-NO ₂	4-F	136.6-138	7.51

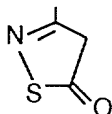
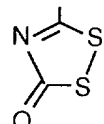
1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	X	Y	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis*
92	2-Cl	4-Cl		
93	2-OCH ₃	3-OCH ₃		
94	2-Cianas	5-Cl		
95	2-Cianas	6-Cianas		
96	2-F	5-Cl		
97	3-OCH ₃	5-OCH ₃	derva	7.47
98	3-Cianas	4-F		
99	2-NO ₂	3-OCH ₃		
100	3-OCH ₃	5-Cianas		
101	2-CO ₂ CH ₃	H	stiklas	7.50
102	2-I	H	stiklas	7.48
103	2-CF ₃	H	99-101	7.48
104	2-i-C ₃ H ₇	H	63-5	7.47
105	2-i-C ₃ H ₇ O	H	stiklas	7.47
106	2-F	6-F	87-8	7.49
107	2-F	4-F	92-4	7.48
108	2-F	3-F	derva	7.48
109	2-n-C ₃ H ₇ O	H	derva	7.46
110	2-n-C ₄ H ₉ O	H	derva	7.47
111	2-CH(OH)CH ₃	H	50-3	7.46
112	2-t-C ₄ H ₉	H	derva	7.47
113	2-s-C ₄ H ₉	H	derva	7.47
114	2-n-C ₃ H ₇	H	derva	7.47

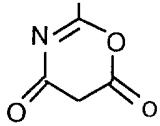
1 lentelė (tesinys)

Junginio Nr.	X	Y	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis*
115	2-(E/Z)-CH=CH(CH ₃)	H	stiklas	7.46 ¹
116	2-Cianas	4-OCH ₃	derva	7.50
117	2-Cianas	5-OCH ₃	aliejus	7.50
118	2-Cianas	4-Cl	78-82	7.50
119	2-Cianas	5-N(C ₂ H ₅) ₂	aliejus	7.50
120	2-CONH ₂	H	138-141	7.46
121	2-C:CSi(CH ₃) ₃	H	derva	7.46
122	2-F	5-F	100-101	7.48
123	2-(E)- CH ₃ O ₂ .C.C:CH.OCH ₃	H	130-131	7.45
124	3-F	5-F	68-70	7.47
125	2-NHOH	H		
126	2-CH ₂ OCH ₃	H		
127	2-CH ₂ CN	H		
128	2-N ₃	H	puta	7.48
129	2-Cianas	6-F	derva	7.50
130	2-NO ₂	6-F		
131	2-CSNH ₂	6-F		
132	2-Cianas	3-F		
133	2-Cianas	5-F		
134	2-Cianas	3-OCH ₃		
135	2-Cianas	6-OCH ₃		

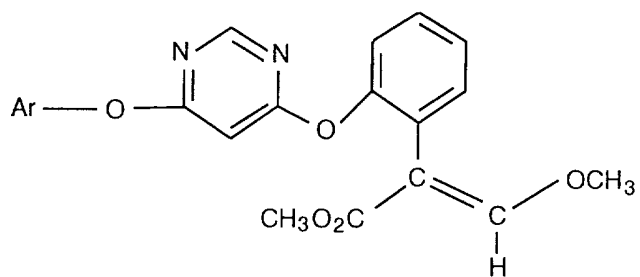
1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	X	Y	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis*
136	2-NO ₂	4-OCH ₃	94-5	7.52
137	2-NO ₂	5-OCH ₃		
138	2-NO ₂	6-OCH ₃		
139	2-CSNH ₂	3-OCH ₃		
140	2-CSNH ₂	4-OCH ₃		
141	2-CSNH ₂	5-OCH ₃		
142	2-CSNH ₂	6-OCH ₃		
143	2-Cianas	3-Cianas		
144	2-F	3-Cianas		
144	2-OCH ₃	3-Cianas		
145	3-Cianas	6-F		
146	2- 	H		
147	2- 	H		

1 lentelė (tesinys)

Junginio Nr.	X	Y	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis*
148	2- 	H	1126-1144	7.49
149	2- 	H		
150	2-Cianas	4-Br		
151	2-Cianas	6-Br		
152	2-Cianas	4-NO ₂		
153	2-Cianas	6-NO ₂		
154	2-Cianas	6-OC ₂ H ₅		
155	2-Cianas	4-CO ₂ CH ₃		
156	2-Cianas	6-CO ₂ C ₂ H ₅		
157	2-Cianas	6-CH ₃		
158	2-Cianas	5-CH ₂ C ₆ H ₅		
159	2-Cianas	4-OCF ₃		
160	2-Cianas	4-Cianas		

1 lentelė (tęsinys)

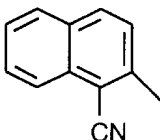
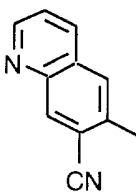


Jung. Nr.	Ar	Lyd. temp. (°C)	Olefininis*
161		133-5	7.52
162			
163			
164			
165			
166			

1 lentelė (tęsinys)

Jung. Nr.	Ar	Lyd. temp. (°C)	Olefininis*
167			
168	2,4,6-Tri-F-C ₆ H ₂		
169	2,3,5,6-Tetra-F-C ₆ H		
170	2,3,6-Tri-F-C ₆ H ₂		
171	2,3-Di-ciano-6-F-C ₆ H ₂		
172	2,6-Di-F-3-CH ₃ O-C ₆ H ₂		
173	2,6-Di-F-4-CH ₃ O-C ₆ H ₂		
174	2,6-Di-F-3-NO ₂ -C ₆ H ₂		
175	2,6-Di-F-4-NO ₂ -C ₆ H ₂		
176	2,6-Di-F-3,5-di-CH ₃ O-C ₆ H		
177	4,6-Di-Br-2-ciano-C ₆ H ₂		
178	3-Ciano-2,6-di-F-C ₆ H ₂		
179	6-Br-2-ciano-4-CH ₃ O-C ₆ H ₂		
180	6-Br-4-Cl-2-ciano-C ₆ H ₂		
181	6-Br-2-ciano-4-NO ₂ -C ₆ H ₂		
182	3-Br-2-ciano-6-CH ₃ O-C ₆ H ₂		
183	3,5-Di-Cl-2-ciano-C ₆ H ₂		
184	4,6-Di-Cl-2-ciano-C ₆ H ₂		
185	3-Br-2-ciano-4-CH ₃ O-C ₆ H ₂		
186	4-Br-2-ciano-6-NO ₂ -C ₆ H ₂		
187	4-Br-2-ciano-6-CH ₃ O-C ₆ H ₂		
188	2-Ciano-4-I-6-CH ₃ O-C ₆ H ₂		
189	2-Ciano-6-CH ₃ O-4-NO ₂ -C ₆ H ₂		
190	2-Ciano-4,6-di-NO ₂ -C ₆ H ₂		

1 lentelė (tęsinys)

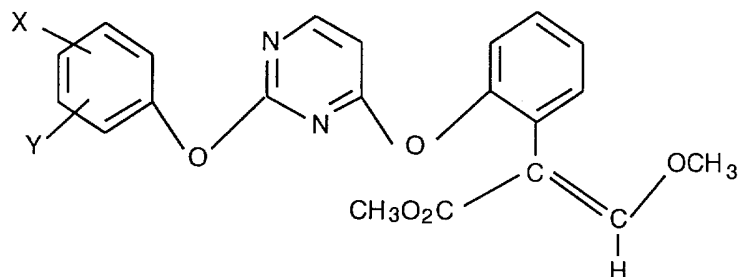
Jung. Nr.	Ar	Lyd. temp. (°C)	Olefininis*
191	2-Ciano-4-CH ₃ -6-NO ₂ -C ₆ H ₂		
192	2-Ciano-4-CH ₃ O-6-NO ₂ -C ₆ H ₂		
193	2-Ciano-5,6-di-CH ₃ O-C ₆ H ₂		
194	2-Ciano-5,6-di-CH ₃ O-3-CH ₃ -C ₆ H		
195	3,4-Di-Br-2-ciano-6-CH ₃ O-C ₆ H		
196	3-Br-2-ciano-6-CH ₃ O-4-NO ₂ -C ₆ H		
197	2-ciano-6-CH ₃ CH ₂ O-4-NO ₂ -C ₆ H ₂		
198			
199			

* Cheminis beta-metoksipropenoato grupės olefininio protono singletų poslinkis (m.d. tetrametilsilano atžvilgiu). Tirpiklis : CDCl₃ jei nėra kitaip nurodyta.

¹ Prop-1-enilo grupės (E)- ir (Z)- izomerų santykis junginyje Nr. 115 yra arba 2:1 arba 1:2.

1 lentelė (tęsinys)

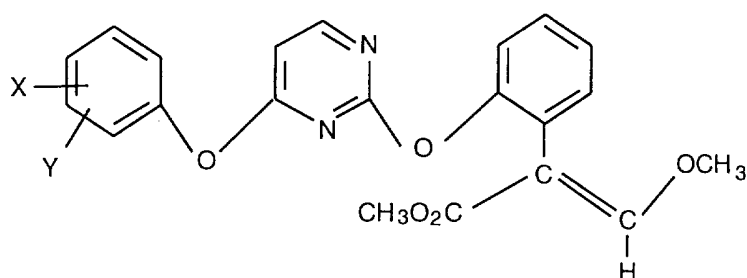
Junginio Nr.	X	Y	Lydimosi temp. (°C)	Olefininis*
200	2-F	6-OCH ₃	140-2	7.49
201	2-OCH ₃	4-NO ₂	puta	7.48
202	2-OCH ₃	4-Ciano	puta	7.49
203	2-NO ₂	3-CH ₃	118-120	7.50
204	2-OCH ₃	4-CH ₃	90-4	7.48
205	2-OCH ₃	4-CON(C ₂ H ₅) ₂	60-5	7.48
206	3-CO ₂ CH ₃	H	40-8	7.62
207	2-OCH ₃	5-NO ₂	50-7	7.49
208	3-COCH ₃	H	derva	7.50
209	2-OCH ₃	5-OCH ₃	123-6	7.47
210	2-CH ₂ CO ₂ CH ₃	H	derva	7.48
211	2- <i>i</i> -C ₃ H ₇	6- <i>i</i> -C ₃ H ₇	45-50	7.46
212	2-Ciano	H	50-8	6.63
213	3-NO ₂	4-OCH ₃		7.49
214	2-NO ₂	5-CHO	129-130	7.51
215	2-OCH ₃	4-COCH ₃	59-62	7.48
216	4-C ₂ H ₄ CN	H	derva	7.48
217	2-OCH ₃	6-OCH ₃	puta	7.49
218	3-N(CH ₃) ₂	H	derva	7.60
219	2-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	derva	7.46
220	2-OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	derva	7.47
	Ar			
221	2,3-Di-CH ₃ O-6-CH ₃ -C ₆ H ₂		derva	7.48
222	2,6-Di-CH ₃ O-4-CO ₂ CH ₃ -C ₆ H ₂		160-2	7.49
223	2,5,6-Tri-F-C ₆ H ₂		90-1	7.50

2 lentelė

2 lentelėje pateikiama formulė bendros struktūros, nurodytos aukščiau, 199 junginiai, kurių visos X ir Y reikšmės pateiktos 1 lentelėje, t.y. 2 lentelės junginiai 1-199 yra tokie patys, kaip ir 1 lentelėje, tik 1 lentelėje pirimidino žiedas yra 4,6-dipakeistas, o 2 lentelėje - 2,4-dipakeistas.

Jung.Nr.	X	Y	Lyd. temp.(°C)	Olefininis*
1	H	H	96-97	7,42
9	2-Ciano	H	putos	7,43

* Cheminis beta-metoksipropenoato grupės olefininio protono singletas poslinkis (m.d. tetrametilsilano atžvilgiu). Tirpiklis: CDCl₃, jei nėra kitaip nurodyta.

3 lentelė

3 lentelėje pateikiama formulė, bendros struktūros, nurodytos aukščiau, 199 junginiai, kurių visos X ir Y reikšmės pateiktos 1 lentelėje, t.y. 3

lentelės junginiai 1-199 yra tokie patys, kaip ir 1 lentelėje, tik pirimidino žiedas 1 lentelėje yra 4,6-dipakeistas, o 3 lentelėje - 2,4-dipakeistas.

Jung.Nr.	X	Y	Lyd. temp.(°C)	Olefininis*
1	H	H	96-97	7,42
9	2-ciano	H	putos	7,43

* Cheminis beta-metoksipropenoato grupės olefininio protono singletas poslinkis (m.d. tetrametilsilano atžvilgiu). Tirpiklis: CDCl₃, jei nėra kitaip nurodyta.

4 lentelė: BMR duomenys

4 lentelėje pateikiami kai kurių 1 lentelėje aprašytų junginių BMR-spektrų duomenys (jei nėra kitaip nurodyta). Cheminiai poslinkiai matuojami milijoninėmis dalimis (m.d.) tetrametilsilano atžvilgiu, tirpikliu naudojant deuteriochloroformą. Jei nėra kitaip nurodyta, spektrai matuojami 270 Mhz dirbančiu prietaisu. Naudojami tokie sutrumpinimai:

s = singletas

d = dubletas

t = tripletas

m = multipletas

q = kvartetas

dd = dvigubas dubletas

br = platus

m.d. = milijoninės dalys

Junginio Nr.	Protono BMR duomenys
1	3,60 (3H,s); 3,75 (3H, s); 6,23 (1H,s); 7,10-7,50 (9H,m); 7,46 (1H,s); 8,43 (1H,s) m.d.
2	3,60 (3H, s); 3,74 (3H,s); 6,32 (1H,s); 7,15-7,46 (8H, m); 7,47 (1H,s); 8,40 (1H,s) m.d.
3	3,63 (3H,s); 3,76 (3H,s); 6,27 (1H,s); 6,86-7,03 (3H, m); 7,16-7,50 (5H, m); 7,47 (1H, s); 8,43 (1H,s) m.d.
5	3,50 (3H, s); 3,61 (3H, s); 6,21 (1H, s); 7,08-7,43 (8H, m); 7,38 (1H, s); 8,30 (1H, s) m.d.
8	3,54 (3H, s); 3,68 (3H, s); 6,23 (1H, s); 7,06-7,36 (7H, m); 7,42 (1H, s); 7,59 (1H, d); 8,33 (1H, s) m.d.
10	3,63 (3H, s); 3,77 (3H, s); 6,33 (1H, s); 7,20 (1H, d); 7,25- 7,60 (7H, m); 7,49 (1H,s); 8,40 (1H, s) m.d.
11	3,62 (3H, s); 3,78 (3H, s); 6,34 (1H, s); 7,20 (1H, d); 7,25- 7,45 (5H, m); 7,49 (1H, s); 7,73 (2H, d); 8,41 (1H, s) m.d.
14	3,65 (3H, s); 3,78 (3H, s); 6,37 (1H, s); 7,08-7,65 (6H, m); 7,49 (1H, s); 8,04 (1H, t); 8,14 (1H, dd); 8,41 (1H, s) m.d.

Junginio Nr.	Protono BMR duomenys
15	3,64 (3H, s); 3,78 (3H, s); 6,39 (1H, s); 7,20 (1H, d); 7,26-7,46 (5H, m); 7,48 (1H, s); 8,32 (2H, d); 8,42 (1H, s) m.d.
16	3,60 (3H, s); 3,74 (3H, s); 3,74 (2H, br s); 6,23 (1H, s); 6,77-6,87 (2H, m); 6,98-7,12 (2H, m); 7,24-7,42 (4H, m); 7,46 (1H, s); 8,44 (1H, s) m.d.
30	3,61 (3H, s); 3,76 (3H, s); 3,82 (3H, s); 6,23 (1H, s); 6,68-6,75 (2H, m); 6,80 (1H, dd); 7,19 (1H, d); 7,25-7,42 (4H, m); 7,47 (1H, s); 8,43 (1H, s) m.d.
32	1,23 (3H, t); 3,59 (3H, s); 3,73 (3H, s); 4,02 (2H, q); 6,25 (1H, s); 7,00 (2H, d); 7,46 (1H, s); 8,39 (1H, s) m.d.
34	2,17 (3H, s); 3,60 (3H, s); 3,75 (3H, s); 6,29 (1H, s); 7,18-7,43 (8H, m); 7,47 (1H, s); 8,41 (1H, s) m.d.
35	3,12 (3H, s); 3,61 (3H, s); 3,74 (3H, s); 6,29 (1H, s); 7,19-7,50 (8H, m); 7,47 (1H, s); 8,40 (1H, s) m.d.

Junginio Nr.	Protono BMR duomenys
40	3,60 (3H, s); 3,75 (3H, s); 6,28 (1H, s); 7,09 (1H, dd); 7,20-7,44 (7H, m); 7,48 (1H, s); 8,42 (1H, s) m.d.
46	3,63 (3H, s); 3,77 (3H, s); 6,39 (1H, s); 7,20-7,45 (6H, m); 7,50 (1H, s); 7,68 (1H, t); 7,97 (1H, d); 8,39 (1H, s) m.d.
61	2,17 (3H, s); 3,60 (3H, s); 3,75 (3H, s); 6,20 (1H, s); 7,00-7,50 (8H, m); 7,48 (1H, s); 8,42 (1H, s) m.d.
63	2,37 (3H, s); 3,59 (3H, s); 3,73 (3H, s); 6,22 (1H, s); 7,00 (2H, d); 7,14-7,44 (6H, m); 7,46 (1H, s); 8,42 (1H, s) m.d.
76	3,28-3,30 (2H, d); 3,60 (3H, s); 3,74 (3H, s); 4,98-5,02 (1H, m); 5,05 (1H, s); 5,81-5,96 (1H, m); 6,21 (1H, s); 7,04-7,08 (1H, m); 7,18-7,42 (7H, m); 7,47 (1H, s); 8,42 (1H, s) m.d.
80	3,59 (3H, s); 3,73 (3H, s); 4,51-4,53 (2H, m); 5,16-5,26 (2H, m); 5,79-5,94 (1H, m); 6,25 (1H, s); 6,98-7,03 (2H, m); 7,12-7,42 (6H, m); 7,47 (1H, s); 8,39 (1H, s) m.d.

Junginio Nr.	Protono BMR duomenys
81	2,48-2,50 (1H, m); 3,60 (3H, s); 3,74 (3H, s); 3,65 (2H, d); 6,24 (1H, s); 7,03-7,43 (8H, m); 7,47 (1H, s); 8,40 (1H, s) m.d.
101	3,62 (3H, s); 3,75 (3H, s); 3,76 (3H, s); 6,33 (1H, s); 7,17-7,45 (6H, m); 7,50 (1H, d); 7,57 (1H, t); 8,03 (1H, d); 8,36 (1H, s) m.d.
102	3,62 (3H, s); 3,76 (3H, s); 6,31 (1H, s); 7,02 (1H, t); 7,14-7,51 (6H, m); 7,48 (1H, s); 7,88 (1H, s); 8,41 (1H, s) m.d.
105	1,21 (6H, d); 3,60 (3H, s); 3,74 (3H, s); 4,44-4,56 (1H, m); 6,23 (1H, s); 6,95-7,02 (2H, m); 7,11-7,49 (6H, m); 7,47 (1H, s) m.d.
106	3,62 (3H, s); 3,74 (3H, s); 6,38 (1H, s); 7,00 (2H, t); 7,15-7,45 (5H, m); 7,49 (1H, s); 8,39 (1H, s) m.d.

Junginio Nr.	Protono BMR duomenys
108	3,62 (3H, s); 3,74 (3H, s); 6,35 (1H, s); 6,95-7,43 (7H, m); 7,48 (1H, s); 8,39 (1H, s); 8,39 (1H, s) m.d.
109	0,80 (3H, t); 1,56-1,70 (2H, m); 3,60 (3H, s); 3,74 (3H, s); 3,90 (2H, t); 6,24 (1H, s); 6,98 (2H,d); 7,10-7,42 (6H, m); 7,46 (1H, s); 8,39 (1H, s) m.d.
110	0,86 (3H, t); 1,18-1,30 (2H, m); 1,56-1,64 (2H, m); 3,60 (3H, s); 3,74 (3H, s); 3,94 (2H, t); 6,25 (1H, s); 7,00 (2H, d); 7,11-7,43 (6H, m); 7,47 (1H,s); 8,38 (1H, s) m.d.
112	1,34 (9H, s); 3,68 (3H, s); 3,74 (3H, s); 6,24 (1H, s); 6,95-7,98 (1H, m); 7,17-7,48 (7H, m); 7,47 (1H, s); 8,45 (1H, s) m.d.
113	0,79 (3H, t), 1,16 (3H, d); 1,49-1,67 (2H, m); 1,75-1,88 (1H, m); 3,59 (3H, s); 3,74 (3H, s); 6,19 (1H, s); 7,00-7,05 (1H, m); 7,18-7,46 (7H, m); 7,47 (1H, s); 8,42 (1H, s) m.d.

Junginio Nr.	Protono BMR duomenys
114	0,91 (3H, t); 1,53-1,66 (2H, m); 2,49 (2H, t); 3,59 (3H, s); 3,74 (3H, s); 6,20 (1H, s); 7,00-7,04 (1H, m); 7,18-7,46 (7H, m); 7,47 (1H, s); 8,41 (1H, s) m.d.
115	Abiems izomerams 1,76-1,85 (3H, m); 3,73 (3H, s); 3,58 (3H, s); 7,00-7,42 (7H, m); 7,46 (1H, s); 7,54-7,58 (1H, m) m.d. Didesniam izomerui 6,18 (2/3H, s); 6,22-6,32 (2/3H, m); 6,38 (2/3H, br s); 8,42 (2/3H, s) m.d. Mažesniam izomerui 5,70-5,83 (1/3H, m); 6,15 (1/3H, s); 6,44 (1/3H, br s); 8,39 (1/3H, s) m.d.
116	3,63 (3H, s); 3,75 (3H, s); 3,85 (3H, s); 6,38 (1H, s); 7,15-7,45 (7H, m); 7,50 (1H, s); 8,40 (1H, s) m.d.
117	3,63 (3H, s); 3,75 (3H, s); 3,86 (3H, s); 6,40 (1H, s); 6,80 (1H, s); 6,88 (1H, d); 7,2-7,45 (4H, m); 7,50 (1H, s); 7,61 (1H, d); 8,41 (1H, s) m.d.
119	1,20 (6H, t); 3,38 (4H, q); 3,63 (3H, s); 3,74 (3H, s); 6,35 (1H, s); 6,40 (1H, d); 6,52 (1H, dd); 7,2-7,46 (5H, m); 7,50 (1H, s); 8,43 (1H, s) m.d.

Junginio Nr.	Protono BMR duomenys
121	0,10 (9H, s); 3,61 (3H, s); 3,74 (3H, s); 6,29 (1H, s); 7,12-7,43 (7H, m); 7,46 (1H, s); 7,50-7,55 (1H, m); 8,41 (1H, s) m.d.
9 (Lentelė III)	3,57 (3H, s); 3,68 (3H, s); 6,75 (1H, d); 7,10-7,40 (6H, m); 7,43 (1H, s); 7,59 (1H, t); 7,68 (1H, d); 8,40 (1H, d) m.d.

(I) formulės junginius (ekvivalentiškus (IA), kai W yra $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C.C=CH.OCH}_3$) galima gauti pagal schemose I ir II pateiktas metodikas. Tose schemose X, Y, A, B, D, G, U, K, V, L ir M simboliai yra pažymėti aukščiau; W yra $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C.C=CH.OCH}_3$ (arba grupė, kurią galima paversti $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C.C=CH.OCH}_3$ grupe, taikant EP-A-0242081 aprašytus metodus); Z^1 ir Z^2 , kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra atskylančios grupės (tokios kaip halogeno arba CH_3SO_2-), Z^1 yra atskylanti grupė, kurią galima lengviau pakeisti, jei abu Z^1 ir Z^2 yra tame pačiame junginyje, arba jeigu Z^1 ir Z^2 yra skirtinguose junginiuose prisijungimo reakcijos metu; T^1 yra vandenilis arba metalas (toks kaip natrijs); o T^2 yra vandenilis, metalas (toks kaip natrijs) arba apsauginė grupė (tokia kaip benzilas). Kiekviena iš parodytų schemose I ir II reakcijų vyksta tinkamame tirpiklyje arba be tirpiklio, esant tinkamai temperatūrai.

Tuo būdu junginius, kurių formulė [(IA): W yra $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C.C=CH.OCH}_3$] galima gauti pagal dvi nuoseklias Ulmano tipo reakcijas, panaudojant atitinkamai funkcionalizuotus benzeno ir pirimidino darinius. Schemose I ir II pateikti keliai rodo, kad (i) stadijų tvarka, pagal kurias galima prijungti tuos benzeno ir pirimidino fragmentus, gali keistis; ir (ii) funkcinės grupės, kurios reaguoja pagal Ulmano prisijungimo reakciją, būtent, nukleofilinis deguonis ir atskylanti aromatinio žiedo grupė, kiekvienoje individualioje stadijoje gali būti substratuose.

Pavyzdžiui, (IA) formulės junginius galima gauti iš (II) formulės junginių, apdorojant (III) formulės fenoliais, kur T^1 yra vandenilis, dalyvaujant šarmui (tokiam kaip kalio karbonatas).

Alternatyviai, (IA) formulės junginius galima gauti iš (II) formulės junginių, veikiant (III) formulės fenoliatų druskomis, kur T^1 yra metalas (toks kaip natrijs).

(II) formulės junginius galima gauti veikiant (IV) formulės junginius (V) formulės fenoliais, kur T^1 yra vandenilis, dalyvaujant šarmui (tokiam kaip

kalio karbonatas). Alternatyviai, (II) formulės junginius galima gauti, veikiant (IV) formulės junginius (V) formulės fenoliatų druskomis, kur T^1 yra metalas (toks kaip natrijs). Tokiu būdu, (II) formulės junginius galima gauti, reaguojant (VI) formulės junginiams su (VII) formulės junginiais, kai T^1 yra vandenilis, reakcija vykdoma, dalyvaujant šarmui (tokiam kaip kalio karbonatas).

(IA) formulės junginiai iš tarpinių produktų (VIII), (XI) ir (XII), o taip pat tuos tarpinius produktus iš monociklinių pirmtakų galima gauti analogišku būdu.

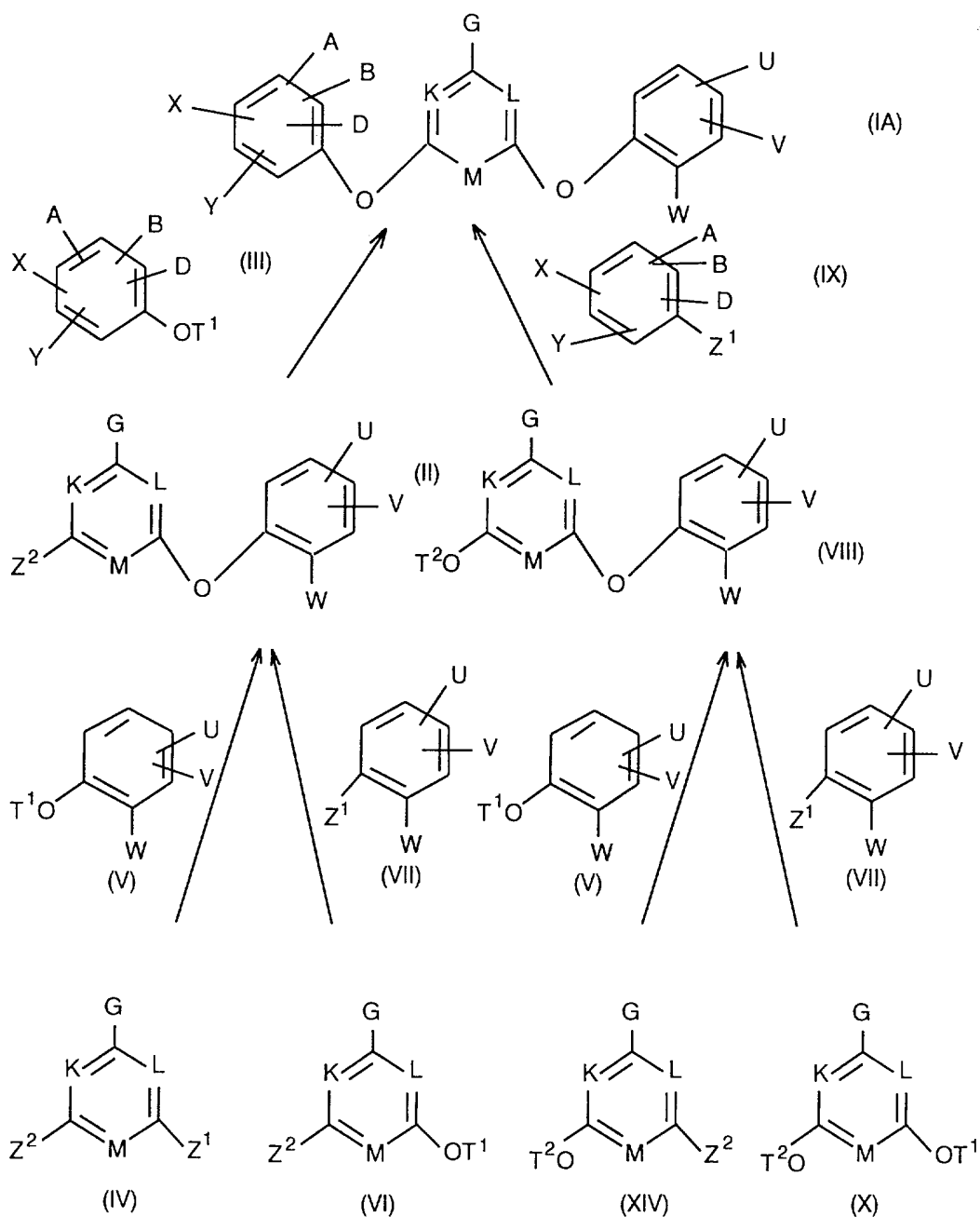
Grupę W galima modifikuoti bet kurioje tinkamoje stadijoje pagal schemose I ir II pateiktus kelius. Pavyzdžiui, vieno arba daugiau Ulmano prijungimo metu, W gali būti CH_2CO_2R grupė (kur R yra H, CH_3 arba metalas), kurią vėlesnėse sintezės stadijose galima paversti $CH_3O_2C.C=CH.OCH_3$ grupė, taikant EP-A-0242081 aprašytus metodus. Kai T^2 yra apsauginė grupė, ją galima pašalinti bet kurioje atitinkamoje reakcijos stadijoje.

Pakaitus X, Y, A, B, D, E (vienas iš K, L arba M yra CE, o E - pažymėtas aukščiau), G, U ir V taip pat galima modifikuoti bet kurioje iš atitinkamų reakcijos stadijų. Pavyzdžiui, jeigu tarpinių junginių, kaip (XI) arba (XII), arba (IA) formulės junginių X yra NO_2 , ją galima redukuoti arba diazotinti iki halogeno, CN arba OH grupės. Arba, pavyzdžiui, jeigu G yra halogenas, toks kaip chloras, jį galima pašalinti atitinkamoje sintezės stadijoje (pavyzdžiui, paskutinėje stadijoje), gaunant pirimidiną, kuriame G yra vandenilis.

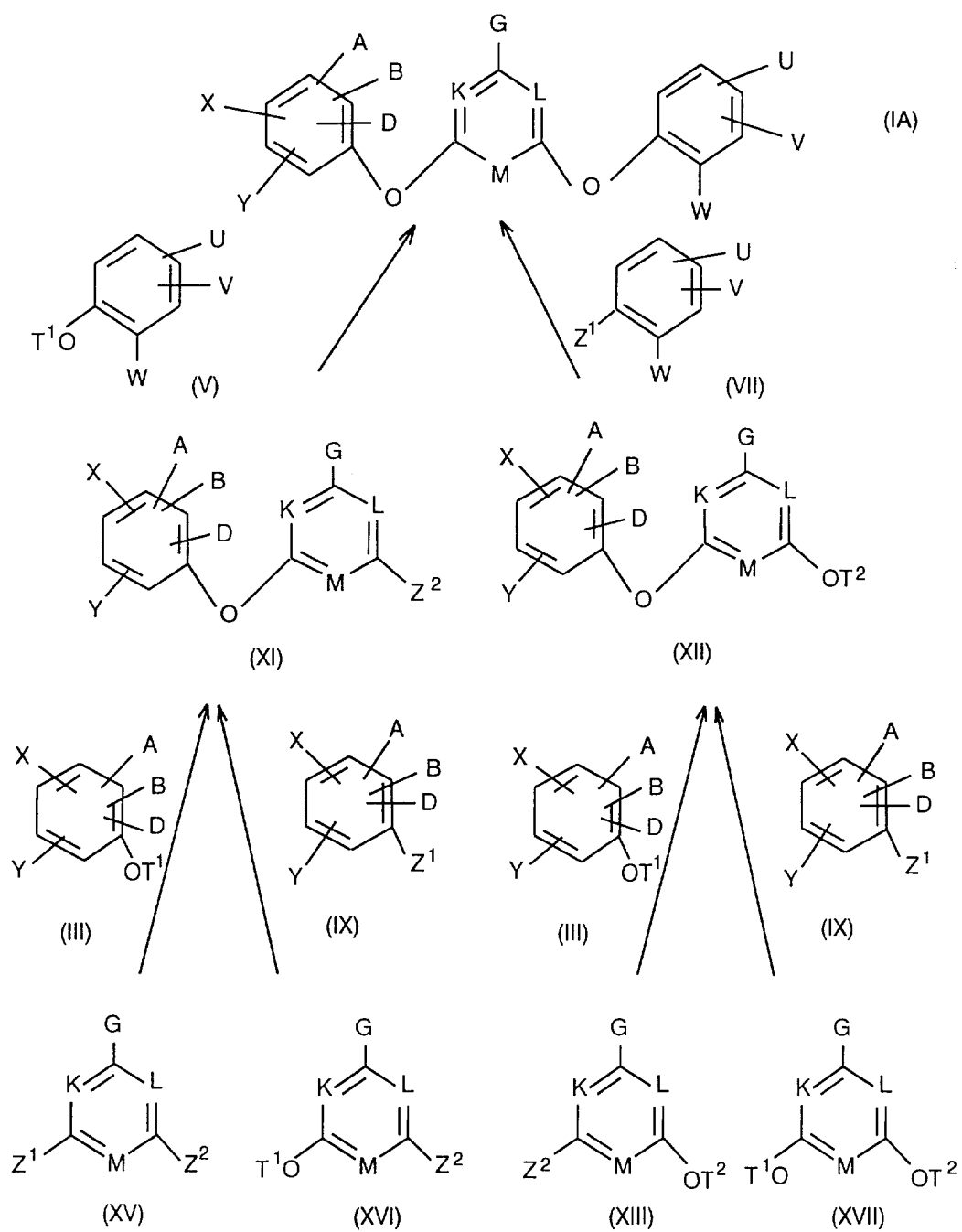
Tarpinius produktus (II) ir (VIII) galima paversti viena kitu pagal standartines metodikas. (XI) ir (XII) formulių tarpinius produktus taip pat galima paversti vienas kitu. Junginius (III), (IV), (VI), (X), (XIII), (XIV), (XV), (XVI) ir (XVII) galima gauti pagal standartines cheminėje literatūroje aprašytas metodikas. (V) ir (VII) formulės junginius taip pat galima gauti

pagal cheminėje literatūroje aprašytus metodus, arba, kai W yra $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C.C}=\text{CH.OCH}_3$, galima gauti atitinkamai pagal EP-A-0242081 ir EP-A-0178826 aprašytas metodikas.

Schema I



Schema II



Išradimo junginiai yra efektyvūs fungicidai ir gali būti taikomi prieš vieną ar daugiau toliau pateikiamų patogenų: ryžių *Pyricularia oryzae*, *Puccinia recondita*, *Puccinia striiformis* ir kitas kviečių rūdis, *Puccinia hordei*, *Puccinia striiformis* ir kitas miežių rūdis, ir kitų augalų rūdis, pavyzdžiui, kavos, kriausių, obuolių, žemės riešutų, daržovių ir dekoratyvinių augalų. Miežių ir kviečių *Erysiphe graminis* (miltligė) ir kitos miltligės rūšys, tokios kaip apynių *Sphaerotheca macularis*, moliūginių *Sphaerotheca fuliginea* (pavyzdžiui, agurkų), obuolių *Podosphaera leucotricha* ir vynuogių *Uncinula necator*.

Grūdinių *Helminthosporium* spp., *Rhynchosporium* spp., *Septoria* spp., *Pyrenophora* spp., *Pseudocercospora herpotrichoides* ir *Gaeumannomyces graminis*. Žemės riešutų *Cercospora arachidicola* ir *Cercosporidium personata* ir kitos *Cercospora* rūšys ant kitų augalų, pavyzdžiui, cukrinių runkelių, bananų, sojos ir ryžių. Pomidorų, žemuogių, daržovių, vynuogių ir kitų augalų *Botrytis cinerea* (pilkasis pelėsis).

Daržovių (pavyzdžiui, agurkų), rapsų, obuolių, pomidorų ir kitų augalų *Alternaria* spp.

Obuolių *Venturia inaequalis* (susna).

Vynuogių *Plasmopara viticola*.

Kitos netikros miltligės rūšys, kaip salotų *Bremia lactucae*, sojos pupelių, tabako, svogūnų ir kitų augalų *Peronospora* spp., apynių *Pseudoperonospora humuli* ir moliūginių *Pseudoperonospora cubensis*. Bulvių ir pomidorų *Phytophthora infestans* ir kitos daržovių, tokių kaip žemuogės, avokado, pipirai, dekoratyviniai augalai, tabakas, kakava ir kiti augalų *Phytophthora* rūšys. Ryžių *Thanatephorus cucumeris* ir kitos įvairių augalų, tokių kaip kviečiai ir miežiai, daržovės, medvilnė ir durpės, *Rhizoctonia* rūšys.

Kai kurie iš junginių yra labai efektyvūs prieš grybelius *in vitro*. Jie taipogi efektyvūs prieš įvairias vaisių ligas, atsiradusias po derliaus nuėmimo

(pavyzdžiui, *Penicillium digitatum* ir *italicum* ir apelsinų *Trichoderma viride*, bananų *Gloeosporium musarum* ir vynuogių *Botrytis cinerea*).

Be to, kai kurie junginiai gali būti efektyvūs, beicuojuant sėklas prieš patogenus, įskaitant *Fusarium* spp., *Septoria* spp., *Tilletia* spp. (kietąją kūlę, kviečių sėklų ligą), grūdinių *Ustilago* spp. ir *Helminthosporium* spp., medvilnės *Rhizoctonia solani* ir ryžių *Pyricularia oryzae*.

Junginiai gali sistemiškai judėti augaluose. Be to, junginiai gali būti pakankamai lakūs garų fazėje ir veikti prieš augalų grybelius.

Išradime pateikiamas kovos su grybeliais būdas, pagal kurį fungicidiškai efektyviu junginio arba kompozicijos kiekiu apdorojami augalai, augalų sėklos arba augalų augimo vieta.

Žemės ūkio tikslams junginius galima taikyti tiesiogiai, tačiau žymiai patogiau juos komponuoti į kompozicijas su nešikliu arba praskiedėju. Išradime pateikiama fungicidinė kompozicija, susidedanti iš junginio ir tinkamo nešiklio arba praskiedėjo.

Junginius galima taikyti įvairiais būdais. Pavyzdžiui, tiesiogiai jais vienais arba kompozicija jų pagrindu galima apdoroti augalų lapus, sėklas arba terpę, kurioje augalai auga arba yra sodinami, arba juos galima purkšti arba patepti kremo arba pastos forma, arba juos galima taikyti kaip garus arba prailginto poveikio granules.

Apdoroti galima bet kurią augalo dalį, įskaitant lapus, stiebus, šakas arba šaknis, arba dirvą apie šaknis, arba sėklas prieš sėją, arba dirvą, paprastai įpilti į vandenį laistymui arba į hidroponines sistemas. Siūlomus junginius galima įvesti į augalus injekcijomis arba apipurkšti augaliją elektrodinamine purškimo technika arba kitais nesudėtingais metodais.

Terminas „augalas“ apima daigus, krūmus ir medžius. Be to, išradime siūlomo fungicidinio būdo tikslas - tai profilaktika, apsauga, kelio susirgimui užkirtimas ir išnaikinimas.

Geriau junginius žemės ūkio ir sodininkystės tikslams naudoti kompozicijos pavidalo. Kompozicijos tipas bet kuriuo atveju priklauso nuo konkretaus išradimo tikslo.

Kompozicijos gali būti miltelių arba granulių formos, susidedančios iš aktyvaus komponento (išradimo junginio) ir kieto nešėjo arba praskiedėjo, pavyzdžiui, tokių užpildų, kaip kaolinas, bentonitas, kizelguras, dolomitas, kalcio karbonatas, talkas, magnio oksido milteliai, fulero žemė, gipsas, diatominė žemė ir kinietiškas molis. Tokiomis granulėmis galima apdoroti dirvą be papildomo apdorojimo. Šias granules galima gauti permirkant užpildo rutuliukus aktyviu komponentu arba granuliuojant aktyvaus komponento ir užpildo mišinį. Sėklų beicavimo kompozicijose gali būti komponento (pavyzdžiui, mineralinio aliejaus), padedančio kompozicijai išsilaikyti ant sėklų; alternatyviai aktyvų komponentą sėklų beicavimui galima sukomponuoti su organiniu tirpikliu (pavyzdžiui, N-metilpirolidonu, propilenglikoliu arba dimetilformamidu). Kompozicijos taip pat gali būti suvilgytų miltelių arba disperguojamų vandenyje granulių formos, kurioje yra drėkinančių arba disperguojančių medžiagų dispergavimuisi skysčiuose palengvinti. Milteliuose arba granulėse taip pat gali būti užpildų arba suspenduojančių medžiagų.

Emulguojančius koncentratų arba emulsijas galima gauti ištirpinant aktyvų komponentą organiniame tirpiklyje, nebūtinai turinčiame drėkinančią arba emulguojančią medžiagą, o po to supilant mišinį į vandenį, kuriame gali būti drėkinančios arba emulguojančios medžiagos. Tinkami organiniai tirpikliai yra aromatiniai tirpikliai, tokie kaip alkilbenzenai ir alkilnaftalenai, ketonai, tokie kaip cikloheksanonas ir metilcikloheksanonas, chlorinti angliavandeniliai, tokie kaip chlorbenzenas, ir trichloretanai, ir alkoholiai, tokie kaip benzilo alkoholis, furfurilo alkoholis, butanolis ir glikolio eteriai.

Daugelio netirpių kietų medžiagų suspensinius koncentratų galima gauti, susmulkinant rutuliniame malūne su disperguojančia medžiaga, o taip pat suspenduojančia medžiaga, trukdančia kietam produktui nusėsti.

Purškiamų miltelių kompozicijos gali būti aerozolių formos, kurios yra konteineriuose suslėgtos, esant propelentui, pavyzdžiui, fluortrichlormetanui arba dichlordifluormetanui.

Sausus išradimo junginius galima sumaišyti su pirotechniniu mišiniu, gaunant kompoziciją, kuri uždarose aplinkose gali skleisti dūmus su efektyviais junginiais.

Alternatyviai, junginius galima naudoti mikrokapsulėse. Juos taip pat galima įvesti į biodegraduojančias polimerines receptūras lėtam, kontroliuojamam aktyvios medžiagos išskyrimui užtikrinti.

Įvedant priedus, pavyzdžiui, paskirstymui, adhezijai ir atsparumui lietai apdorojamuose paviršiuose pagerinti, skirtingas kompozicijas galima geriau pritaikyti įvairiems tikslams.

Išradimo junginius galima naudoti su trašomis (pavyzdžiui, azoto, kalio arba fosforo trašomis). Geresnės yra tokios kompozicijos, kur trašų granulės yra padengtos, pavyzdžiui, junginiais. Išradimo junginiai tokiose granulėse sudaro iki 25% svorio. Tokiu būdu, šiame išradime pateikiamos trašų kompozicijos, susidedančios iš trašų ir (I) formulės junginio arba jo druskos, arba jo metalo komplekso.

Drėkstančių miltelių, emulsinių koncentratų ir suspensinių koncentratų sudėtyje paprastai yra paviršiaus-aktyvių medžiagų, drėkinančių disperguojančių medžiagų, emulgatorių arba suspenduojančių medžiagų. Šios medžiagos gali būti katijoninės, anijoninės arba nejoninės.

Tinkami yra ketvirtiniai amonio junginiai, pavyzdžiui, cetiltrimetilamonio bromidas. Tinkamos anijoninės medžiagos apima muilus, sieros rūgšties alifaninių monoesterių druskas (pavyzdžiui, natrio benzilsulfonata) ir sulfonintų aromatinių junginių druskas (pavyzdžiui, natrio

dodecilbenzolsulfonata, natrio, kalcio arba amonio lignosulfonata, butilnaftalensulfonata, ir diizopropil- ir triizopropil- naftalensulfonatų mišinį).

Tinkamos nejoninės medžiagos apima etilenoksido kondensacijos produktus su riebiaisiais alkoholiais, kaip oleino arba cetilo alkoholis, arba alkilfenoliais, tokiais kaip oktil- arba nonilfenolis ir oktilkrezolis. Kitos nejoninės medžiagos apima dalinius esterius, gaunamus iš ilgos grandinės riebiųjų rūgščių ir heksitolo anhidrido, nurodytų dalinių esterių kondensacijos produktus su etilenoksidu ir lecitinais. Tinkamos suspenduojančios medžiagos apima hidrofilinius koloidus (pavyzdžiui, polivinilpirolidoną ir natrio karboksimetilceliuliozę) ir brinkstančius molius, tokius kaip bentonitas arba atapulgitas.

Paprastai vandeninių dispersijų arba emulsijų kompozicijos yra koncentratų formos, kuriose yra didelė aktyvaus komponento koncentracija, todėl prieš naudojimą koncentratas praskiedžiamas. Geri yra tie koncentratai, kuriuos po ilgo laikymo galima praskiesti vandeniu, gaunant vandeninį preparatą, kuris išlieka homogeniškas pakankamą laiko tarpą, purškiant atitinkamu purškimo įrenginiu.

Koncentratuose gali būti iki 95%, geriau 10-85%, pavyzdžiui, 25-60% svorio aktyvaus komponento. Praskiestuose vandeniniuose preparatuose aktyvaus komponento koncentracija gali būti įvairi, priklausomai nuo konkretaus tikslo, tačiau galima naudoti vandeninius preparatus, kuriuose yra 0,0005% arba 0,01-10% svorio aktyvaus komponento.

Šio išradimo kompozicijose gali būti kitų biologiškai aktyvių junginių, pavyzdžiui, pasižyminčių panašiu arba papildomu fungicidiniu poveikiu, arba kurie pasižymi augalų augimą reguliuojančiu, herbicidiniu arba insekticidiniu poveikiu.

Fungicidinis junginys, kuris gali įeiti į išradimo kompoziciją, gali būti toks, kuris gali kovoti su varpinių augalų ligomis (pavyzdžiui, kviečių), tokiomis

kaip *Septoria*, *Gibberella* ir *Helminthosporium* spp., sėklų ligomis ir dirvos užkratu, ir su tikraja ir netikraja vynuogių miltlige, ir tikraja obuolių miltlige ir susna. Įvedant kitą fungicidą į kompoziciją praplatėja kompozicijos efektyvumo spektras, palyginus su (I) formulės junginiu. Fungicidinių junginių, kuriuos galima įvesti į kompoziciją, pavyzdžiai apima: (RS)-1-aminopropilfosfoninę 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-eniloksimetil-2-chlor-2,6-dietilacetanilidą, 1-(2-ciano-2-metoksiiminoacetil)-3-etilkarbamidą, 1-[(2RS, 4RS; 2RS, 4RS)-4-brom-2-(2,4-dichlorfenil)tetrahidrofurfuril]-1H-1,2,4-triazolą, 3-(2,4-dichlorfenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-chinazolin-4(3H)-oną, 3-chlor-4-[4-metil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-metil)-1,3-dioksolan-2-il]fenil-4-chlorfeniloeterį, 4-brom-2-ciano-N,N-dimetil-6-trifluormetilbenzimidazol-1-sulfonamidą, 4-chlorbenzil-N-(2,4-dichlorfenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)tioacetamidą, 5-etil-5,7-dihidro-8-okso(1,3)-dioksolo(4,5-g)chinolin-7-karboninę rūgštį, alfa-[N-(3-chlor-2,6-ksilil)-2-metoksiacetamido]-gama-butirolaktoną, anilaziną, benalaksilą, benomilą, biloksazolą, binapakrilą, tertanolą, blasticidiną S, bupirimatą, butiobatą, kaptafolą, kaptaną, karbendazimą, karboksina, chlorbenztiazoną, chloronebą, chlorotalonilą, chlorozolinatą, vario junginius, tokius kaip vario oksichloridas, vario sulfatas ir Bordo mišinys, cikloheksimidą, cimoksanilą, ciprokonazolą, ciprofuramą, di-2-piridil-disulfid, 1,1-dioksida, dichlofluanidą, dichloną, diklobutrazolą, diklomeziną, dikloraną, dimetamorfą, dimetirimolą, dinikonazolą, dinokapą, ditalimfosą, ditianoną, dodemorfą, dodiną, edifenfosą, etakonazolą, etirimolą, etil(Z)-N-benzil-N-([metil(metiltioetilidenamino-oksikarbonil)amino]-tio)-beta-alaninatą, etridiazolą, fenapanilą, fenarimolą, fenfuramą, fenpiklonilą, fenpropidiną, fenpropimorfą, fentinacetatą, fentinhidroksidą, flutolanilą, flutriafolą, fluzilazolą, folpetą, fozetil-aliuminį, fuberidazolą, furalaksilą, furkonazolą-cis, kvazatiną, heksakonazolą, oksiiizoksazolą, imazalilą, iprobenfosą, iprodioną, izoprotiolaną, kazugamiciną, mankozebą, manebą, mepronilą, metalaksilą,

metfuroksamą, metsulfovaksą, miklobutanilą, N-(4-metil-6-prop-1-inilpirimidin-2-il)aniliną, neoazoziną, nikelio dimetilditiokarbamatą, nitrotal-izopropilą, nuarimolą, ofuracą, gyvsidabrio organinius junginius, oksadiksilą, oksikarboksina, pefurazoatą, penkonazebą, pencikuroną, fenazin oksidą, ftalidą, polioksiną D, poliramą, probenazolą, prochlorazą, procimidoną, propamokarbą, propikonazolą, propinebą, protiokarbą, pirazofosą, pirifenoksa, pirochiloną, piroksifurą, pirolnitriną, chinometionatą, chintozeną, streptomiciną, sierą, techlorftalamą, teknazena, tebukonazolą, tetrakonazolą, tiabendazolą, tiofanat-metilą, tiramą, tolklofos-metilą, 1,1'-iminodi(oktametilen)dignanido triacetato rūgštį, triadimefoną, triadimenolą, triazbutilą, triciklazolą, tridemorą, triforiną, validamiciną A, vinklozoliną, ir cinebą. (I) formulės junginius galima sumaišyti su dirva, durpėmis ar kita šaknų terpe, apsaugant augalus nuo sėklų, dirvos arba lapų grybelinių ligų.

Tinkami šio išradimo kompozicijos insekticidai apima: buprofeziną, karbarilą, karbofuraną, karbosulfaną, chlorpirifosą, cikloprotrinę, demeton-S-metilą, diazinoną, dimetoatą, etofenproksą, fenitrotoną, fenobukarbą, fentioną, formotioną, izoprokarbą, izoksationą, monokrotafosą, fentoatą, pirimikarbą, propafosą, ir XMC.

Augalų augimą reguliuojantys junginiai yra tokie, kurie kontroliuoja piktžolių arba sėklų užuomazgų formavimąsi arba selektyviai kontroliuoja mažiau pageidaujamų augalų (pavyzdžiui, žolės) augimą.

Tinkami augalų augimą reguliuojančių junginių pavyzdžiai, kurie naudojami su išradimo junginiais, yra tokie: 3,6-dichlorpikolino rūgštis, 1-(4-chlorfenil)-4,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboninė rūgštis, metil-3,6-dichloranizatas, abscizinė rūgštis, asulamas, benzoilpropetilas, karbetamidas, daminozidas, difenzokvatas, dikegulakas, etefonas, fenpentezolas, fluoridomidas, glifozatas, glifozinas, oksibenzonitrilai (pavyzdžiui, bromoksinilas), inabenfidas, izopirimolas, ilgos grandinės riebieji alkoholiai ir rūgštys, maleino rūgšties hidrozas, mefluididas,

morfaktinai (pavyzdžiui, chlorfluoroekolas), paklobutrazolas, fenoksiacto rūgštys (pavyzdžiui, 2,4-D arba MCPA), pakeista benzoinė rūgštis (pavyzdžiui, trijodobenzoinė rūgštis), pakeisti ketvirtiniai amonio ir fosfonio junginiai (pavyzdžiui, chlormekvatas, chlorfonius arba mepikvatchloridas), teknazenas, auksiniai (pavyzdžiui, indolacto rūgštis, indolbutirinė rūgštis, naftilacto rūgštis arba naftoksiacto rūgštis), citokininai (pavyzdžiui, benzimidazolas, benziladeninas, benzilaminopurinas, difenilkarbamidas arba kinetinas), giberelinai (pavyzdžiui, GA₃, GA₄ arba GA₇) ir triapentenolas.

Toliau pateikiami pavyzdžiai paaiškina išradimą. Pavyzdžiuose terminas „eteris“ priskiriamas etilo eteriui; džiovinimui naudojamas bevandenis magnio sulfatas, ir tirpalai koncentruojami pažemintame slėgyje. Reakcijos su jautriais vandeniu ir orui tarpiniais produktais vykdomos atmosferoje, o tirpikliai, jeigu reikia, džiovinami prieš naudojimą. Jei nėra kitaip nurodyta, chromatografija vykdoma per kolonėlę su silikageliu kaip stacionarine faze. BMR - duomenys pasirinkti, nenumatyta parodyti visas absorbcijas visais atvejais. ¹H - BMR spektrai registruojami CDCl₃ tirpaluose prietaisu, dirbančiu 270 MHz dažniu, jei nėra kitaip nurodyta.

Naudojami sutrumpinimai:

DMCO = dimetilsulfoksidas

DMF = N,N-dimetilformamidas

BMR = branduolinis magnetinis rezonansas

IR = infraraudonas

GC = dujinė chromatografija

TLC = plono sluoksnio chromatografija

s = sigletas

d = dubletas

m = multipletas

Lyd. temp. = lydimosi temperatūra

m.d. = milijoninės dalys

1 Pavyzdys

(E)-metil-2-[2-(4-fenoksipirimidin-2-iloksi)fenil]-3-metoksipropenoato gavimas (junginys 1, 3 lentelė).

Į 0,3 g suspensijos (0,85 mmol, 50%-nės dispersijos alyvoje, iš anksto praplautos *n*-heksanu) 4 ml DMF sulašinama 0,59 g (6,23 mmol) fenolio tirpalo 1 ml sauso DMF. Gautas mišinys azoto atmosferoje maišomas tol, kol liaujasi dujų burbuliukų išsiskyrimas. Gautas mišinys praskiedžiamas 3 ml sauso DMF, o po to supilamas į maišomą 1,0 g 4-chlor-2-metiltiopirimidino (6,23 mmol) tirpalą 3 ml sauso DMF 0°C temperatūroje. Įvyksta egzoterminė reakcija ir reakcijos mišinio temperatūra pakyla iki 5°C.

Reakcijos mišinys 30 minučių maišomas 10°C temperatūroje, o GC - analizė parodo, kad susidarė vienintelis produktas (98,8%). Reakcijos mišinys praskiedžiamas 15 ml vandens ir 2 kartus ekstrahuojamas (x 20 ml) eterio. Eteriniai ekstraktai sujungiami, 2 kartus praplaunami (x 15 ml) 5%-natrio hidroksido tirpalo ir 15 ml sūrymu, o po to džiovinami. Tirpiklis nugarinamas, gaunant 1,40 g (94% švarumas pagal GC) 2-metiltio-4-fenoksipirimidino gelsvo riebalinio skysčio, kuris tiesiai naudojamas tolimesnėje stadijoje. ¹H BMR, delta: 2,37 (3H, s) m.d.

Į maišomą 1,0 g (4,59 mol) 2-metiltio-4-fenoksipirimidino tirpalą 15 ml chloroformo -15°C temperatūroje pridedama 2,88 g (9,17 mmol) *m*-chlorperbenzoinės rūgšties 35 ml chloroformo. Susidaro balta drumsta suspensija. Reakcijos mišinys paliekamas sušilti iki kambario temperatūros ir maišymas tęsiamas 4 valandas. GC-analizė rodo, kad susidarė vienintelis produktas (95%). Reakcijos mišinys 2 kartus praplaunamas (x 25 ml) sotaus vandeninio natrio sulfito tirpalo, 2 kartus (x 25 ml) sotaus natrio karbonato tirpalo ir 25 ml vandens. Po to atskiriamas

chloroformo tirpalas ir džiovinama. Tirpiklis nugarinamas, gaunant bespalvį riebalinį skystį, kuris atšaldomas ir inicijuojamas išsikristalizacija, gaunant 1,05 g 2-metansulfonil-4-fenoksipirimidino baltos spalvos kieto produkto. Perkristalizuojama iš chloroformo: *n*-heksano mišinio, gaunant baltus smulkiai sumaltus miltelius, lyd. temp. 113-116°C, ¹H BMR, delta: 3,17 (3H, s) m.d.; IR spektras (nujolas): maks. 1133, 1315 cm⁻¹.

Į 200 mg (0,80 mmol) 2-metansulfonil-4-fenoksipirimidino tirpalo 2 ml sauso DMF 0°C temperatūroje azoto amosferoje pridedama 110 ml (0,80 mmol) bevandenio kalio karbonato. Po to į šį mišinį maišant sulašinama 166 mg (0,80 mmol) (*E*)-metil-2-(2-oksifenil)-3-metoksi-propenoato tirpalo (gauto pagal EP-A-0242081 3 pavyzdyje aprašytą metodiką) 1 ml sauso DMF. Reakcijos mišiniui leidžiama sušilti iki kambario temperatūros, o po to maišoma visą savaitgalį. Po to mišinys praskiedžiamas 15 ml vandens ir ekstrahuojamas 2 kartus (x 20 ml) eterio. Eteriniai ekstraktai sujungiami, praplaunami sūrymu, džiovinami ir nugarinami, gaunant geltonos spalvos riebalinį skystį. Šis skystis išvalomas chromatografiškai (eliuentas eteris: *n*-heksanas (5:1), gaunant gelsvą drumstą riebalinį skystį, kuris sutrinamas su eteriu, gaunant 0,10 g baltos spalvos kieto produkto. Perkristalizuojama iš eterio: *n*-heksano, gaunant 65 g (22% išeiga) kieto baltos spalvos produkto, lyd. temp. 96-97°C;

¹H BMR, delta: 3,57 (3H,s); 3,70 (3H,s); 6,48 (1H, d); 7.12-7,45 (9H,m); 7.42 (1H,s); 8,29 (1H,d) m.d.

IR spektras maks.: 1708, 1632 cm⁻¹.

2 pavyzdys

(E)-metil-2-[2-(2-fenoksipirimidin-4-iloksi)fenil]-3-metoksipropenoato gavimas (junginys 1, 2 lentelė).

Į maišomą 10,00 g (62,3 mmol) 4-chlor-2-metil-tiopirimidino tirpalą 50 ml ledinės acto rūgšties 10-15°C temperatūroje pridedama 12,50 g (79,15 mmol) kalio permanganato tirpalo 100 ml vandens. Reakcijos mišinys visą naktį maišomas kambario temperatūroje, atšaldomas iki 5°C, o po to apdirbamas dujiniu sieros anhidridu tol, kol tamsus tirpalas nepašviesėja. Pridedama vandens ir mišinys ekstrahuojamas chloroformu. Sujungti organiniai sluoksniai praplaunami sočiu vandeniniu natrio bikarbonato tirpalu, o po to vandeniu, džiovinami ir nugarinami. Gaunama 10,84 g 4-chlor-2-metansulfonilpirimidino baltos spalvos kieto produkto, lyd. temp. 91-93°C.

7,00 g (36,33 mmol) 4-chlor-2-metansulfonilpirimidino apdirbama natrio fenoksidu (iš 3,41 g (36,33 mmol) fenolio ir 1,74 g (39,97 mmol) 50%-nės natrio hidrido dispersijos alyvoje) 100 ml sauso DMF, esant 0-5°C. Po 30 minučių sureaguoja visa pradinė medžiaga (GC-analizė). Reakcijos mišinys praskiedžiamas vandeniu, o po to 2 kartus ekstrahuojamas eteriu. Sujungti ekstraktai 2 kartus parplaunami 5%-niu vandeniniu natrio hidroksido tirpalu ir sūrymu, o po to džiovinami. Tirpiklis nugarinamas, gaunant 5,35 g vos gelsvo judraus riebalinio skysčio. Šis skystis išvalomas chromatografiškai (eliuentas eteris: n-heksanas, 2:3), o po to kristalizuojamas, gaunant 3,50 g (84% švarumo pagal GC) 4-chlor-2-fenoksipirimidino balto kieto produkto. Dar kartą chromatografuojama, gaunant 2,5 g (33%) švaraus produkto lyd. temp. 59-60°C.

Į maišomą 2,00 g (9,68 mmol) 4-chlor-2-fenoksipirimidino tirpalą 15 ml sauso DMSO ir 10 ml DMF 10°C temperatūroje azoto atmosferoje

sulašinamas 0,77 g (9,68 mmol) natrio metantolato tirpalas/suspensija 15 ml sauso DMSO ir 5 ml DMF. Reakcijos mišinys apie valandą laikomas žemesnėje negu 15°C temperatūroje, praskiedžiamas vandeniu, o po to 3 kartus ekstrahuojamas eteriu. Sujungti ekstraktai praplaunami sūrymu, o po to džiovinami. Tirpiklis nugarinamas, gaunant 2,00 g (87% švarumo pagal GC) 4-metiltio-2-fenoksipirimidino tiršto geltonos spalvos riebalinio skysčio, kuris tolimesnėje stadijoje naudojamas be valymo.

2,00 g (7,96 mmol) 4-metiltio-2-fenoksipirimidino 12 ml ledinės acto rūgšties veikiama 1,60 g (10,11 mmol) kalio permanganato tirpalo 20 ml vandens analogiškai aukščiau aprašytam 4-chlor-2-metiltiopirimidinu. Gaunamas gelsvas riebalinis skystis, kuris gerai sutrinamas su eteriu ir *n*-heksanu, gaunant gelsvus tirštokus miltelius. Perkristalizuojama iš anglies tetrachlorido/chloroformo (pėdsakai)/*m*-heksano, gaunant 0,70 g (35% išeiga) 4-metilansulfonil-2-fenoksipirimidino baltų miltelių, lyd. temp. 86-87°C, ¹H BMR, delta: 3,19 (3H, s), m.d.; IR spektras (nujolas) maks.: 1135, 1305 cm⁻¹.

Į 300 mg (1, 20 mmol) 4-metansulfonil-2-fenoksipirimidino tirpalo 4 ml sauso DMF pridedama 116 mg (1,20 mmol) bevandenio kalio karbonato. Į šį tirpalą supilama 0,250 g (1,20 mmol) (*E*)-metil-2-(2-oksifenil)-3-metoksipropenoato (gauto pagal EP-A-0242081 3 pavyzdyje aprašytą metodiką) tirpalo DMF ir reakcijos mišinys visą naktį maišomas kambario temperatūroje. Po to mišinys išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas eteriu. Eteriniai ekstraktai praplaunami sūrymu, džiovinami ir koncentruojami, gaunant 0,48 g geltono riebalinio skysčio. Skystis chromatografuojamas (eliuentas eteris: *n*-heksanas, (3:1)), gaunant 0,34 g baltos spalvos kietos medžiagos. Perkristalizuojama iš anglies tetrachlorido/dichlormetano (pėdsakai)/*n*-heksano, gaunant 0,31 g (69% išeiga) baltų miltelių, lyd. temp. 114-115°C. ¹H BMR (270 MHz), delta: 3,60 (3,60 (3H,s); 3,74 (3H, s); 6,43 (1H,d); 7,11-7,42 (9H,m); 7,46 (1H.s); 8,28 (1H, d) m.d.

Masės spektras m/e 378 (M⁺).

3 pavyzdys

(E)-metil-2-[2-(6-(2-cianofenoksi)pirimidin-4-iloksi)fenil]-3-metoksipropenoato gavimas (junginys 9, 1 lentelė).

Į 0,76 g (5,10 mmol) 4,6-dichlorpirimidino tirpalo 4 ml sauso DMF 0°C temperatūroje pridedama 0,70 g (5,10 mmol) bevandenio kalio karbonato. Į šį mišinį maišant sulašinama 0,53 g (2,55 mmol) (E)-metil-2-(2-oksifenil)-3-metoksipropenoato (gauto pagal EP-A-0242081 3 pavyzdyje aprašytą metodiką) tirpalo 2 ml sauso DMF. Po to reakcijos mišiniui leidžiama sušilti iki kambario temperatūros ir maišymas tęsiamas savaitgalį. Po to reakcijos mišinys praskiedžiamas 15 ml vandens ir 3 kartus ekstrahuojamas eteriu (x 20 ml). Sujungti eteriniai ekstraktai praplaunami sūrymu, džiovinami ir nugarinami. Gaunama 1,10 g rudo skysčio, kuris chromatografuojamas (eliuentas eteris n-heksanas (3:2)), gaunant 0,58 g (71%) išeiga (E)-metil-2-[2-(6-chlorpirimidin-4-iloksi)fenil]-3-metoksipropenoato tiršto gelsvo riebalinio skysčio, kuris stovėdamas išsikristalizuoja. Perkristalizuojama iš eterio/dichlormetano (pėdsakai)/n-heksano -78°C temperatūroje, gaunant 0,25 g baltos spalvos miltelių, lyd. temp. 94-95°C. Atskiru atveju iš 15,90 g 4,6-dichlorpirimidino, 14,80 g (E)-metil-2-(2-oksifenil)-3-metoksipropenoato ir 19,64 g bevandenio kalio karbonato gaunama 15 g produkto. 1,50 g (4,68 mmol) (E)-metil-2-[2-(6-chlorpirimidin-4-iloksi)fenil]-3-metoksipropenoato virinama per naktį 95-100°C temperatūroje su 0,61 g (5,15 mmol) 2-cianofenolio ir 0,71 g (5,15 mmol) kalio karbonato 35 ml DMF esant katalitiniams vario(I) chlorido kiekiams. Reakcijos mišinys atšaldomas, praskiedžiamas vandeniu ir po to ekstrahuojamas eteriu. Sujungti eteriniai sluoksniai praplaunami 2M natrio hidroksido tirpalu ir sūrymu, o po to džiovinami ir nugarinami. Gaunama 1,52 g gelsvo riebalinio skysčio. Perkristalizuojama iš

eterio/dichlormetano/n-heksano, gaunant 1,20 g (64% išeiga) gelsvų miltelių, lyd. temp. 110-111°C;

¹H BMR, delta: 3,63 (3H, s); 3,74 (3H,s); 6,42 (1H, s); 7,19-7,47 (6H, m); 7,50 (1H, s); 7,62-7,75 (2H, m); 8,40 (1H, s) m.d.

Gaunant dar vieną tokį junginį, perkristalizuojama. Susidaro balta kristalinė medžiaga, lyd. temp. 118-119°C.

4 pavyzdys

(E)-metil-2-[2-(6-[2-oksifenoksi]pirimidin-4-iloksi)fenil]-3-metoksipropenoato gavimas (junginys 26, 1 lentelė).

6,6 g (0,06 mol) bevandenio kalio karbonato mišinys 100 ml sauso DMF 1 valandą virinamas 110°C temperatūroje. Į šį mišinį pridedama 0,2 g katalitinio vario(II) chlorido kiekio, o po to 12,82 g (0,04 mol) (E)-metil-2-[2-(6-chlorpirimidin-4-iloksi)fenil]-3-metoksipropenoato (gauto pagal 3 pavyzdyje aprašytą metodiką) tirpalo 50 ml sauso DMF. Reakcijos mišinys 2 valandas virinamas 110°C temperatūroje, paliekamas stovėti per naktį, o po to išpilamas į vandenį. Gautas mišinys ekstrahuojamas eteriu („ekstraktas A“). Likęs vandeninis sluoksnis parūgštinamas koncentruota druskos rūgštimi ir po to vėl ekstrahuojamas eteriu, o šie ekstraktai 3 kartus praplaunami vandeniu, džiovinami ir nugarinami, gaunant 6,78 g rudos spalvos dervos („B ekstraktas“). „Ekstraktas A“ praplaunamas praskiestu natrio hidroksido tirpalu, o gauta vandeninė fazė parūgštinama koncentruota druskos rūgštimi ir ekstrahuojama etilo acetatu. Šis etilo acetato ekstraktas praplaunamas vandeniu, džiovinamas ir nugarinamas, gaunant 6,68 g rudos dervos („ekstraktas C“). „B“ ir „C“ ekstraktai sujungiami ir po to chromatografuojami (eliuentas eteris), gaunant 7,8 g

(49,5% išeiga) geltonos spalvos kietos medžiagos, kuri identiška aukščiau gautam pavyzdžiui ir mažesniu kiekiu, lyd. temp. 159-161°C. IR maks.: 3100, 1712, 1642 cm^{-1} ;

^1H BMR, delta: 3,61 (3H, s); 3,75 (3H, s); 6,30 (1H, s); 6,52 (1H, s); 6,91-6,97 (1H, m); 7,05-7,21 (4H, m); 7,26-7,48 (3H, m); 7,45 (1H, s); 8,44 (1H, s), m.d.

5 pavyzdys

(E)-metil-2-[2-(6-(2-metoksifenoksi)pirimidin-4-iloksi)fenil]-3-metoksipropenoato gavimas (junginys 29, 1 lentelė).

Į maišomą 0,50 g (1,27 mmol) (E)-metil-2-[2-(6-[2-oksifenoksi)fenil]-3-metoksipropenoato tirpalo (gauto pagal 4 pavyzdyje aprašytą metodiką) 15 ml sauso DMF 0°C temperatūroje pridedama 0,17 g (1,27 mol) bevandenio kalio karbonato ir 0,22 g (1,52 mmol) metilo jodido. Reakcijos mišiniui leidžiama sušilti iki kambario temperatūros, po to 2 valandas maišoma ir mišinys paliekamas stovėti savaitgalį). Po to mišinys praskiedžiamas 20 ml vandens, o po to 3 kartus ekstrahuojamas (x 25 ml) eterio. Sujungti eterio ekstraktai praplaunami 2 kartus praskiesto natrio hidroksido tirpalu (x 20 ml) ir 20 ml sūrymo, o po to džiovinami ir nugarinami. Gaunama 0,36 g rausvos spalvos putų, kurios chromatografuojamos (eliuentas eteris-heksanas (7:1)), gaunant 0,21 g (40% išeiga) baltos spalvos putų;

^1H BMR, delta: 3,60 (3H, s); 3,76 (3H, s); 3,78 (3H, s); 6,25 (1H, s); 6,95-7,52 (8H, m); 7,49 (1H, s); 8,42 (1H, s) m.d.

Alternatyviai 1,00 g (3,12 mmol) (E)-metil-2-[2-(6-chlorpirimidin-4-iloksi)fenil]-3-metoksipropenoato (gauto pagal 3 pavyzdyje aprašytą

metodika) veikiama 1,09 g (15,60 mmol) natrio metantolato kambario temperatūroje 15 ml chloroformo ir 10 ml vandens, esant katalitiniams tetrabutilamonio bromido kiekiams. Po to mišinys maišomas per naktį, chloroformo sluoksnis atskiriamas, o vandeninis sluoksnis ekstrahuojamas chloroformu. Sujungti chloroformo sluoksniai praplaunami vandeniu, džiovinami ir nugarinami, gaunant 1,56 g oranžinės spalvos riebalinio skysčio. Skystis chromatografuojamas (eliuentas eteris-heksanas (2:1)), gaunant 0,52 g (89% išeiga) (E)-metil-2-[2-(6-metiltiopirimidin-4-iloksi)fenil]-3 metoksipropenoato gelsvo riebalinio skysčio;

^1H BMR: delta: 2,52 (3H,s); 3,59 (3H,s); 3,73 (3H, s); 6,55 (1H, s); 7,17 (1H, d); 7,20-7,55 (3H, m); 7,45 (1H, s); 8,57 (1H, s) m.d.

0,20 g (0,6 mmol) produkto maišoma per naktį su 0,38 g (55% švarumo) meta-chlorbenzoinės rūgšties 25 ml chloroformo kambario temperatūroje. Toliau atliekami įprasti veiksmai, gaunant 0,26 g (94% švarumo pagal GC) kieto, bespalvio riebalinio skysčio, kuris tiesiai naudojamas kitoje stadijoje be valymo, ^1H BMR, delta: 3,25 (SO_2CH_3), 7,45 (olefininis protonas) m.d.

Į maišomą 0,24 g sulfono tirpalą 6 ml sauso DMF pridedama 0,091 g bevandenio kalio karbonato ir 0,082 g 2-metoksifenolio tirpalo 2 ml DMF. Reakcijos mišinys 4 valandas maišomas, o po to paliekamas per naktį kambario temperatūroje. Po to mišinys praskiedžiamas 15 ml vandens ir ekstrahuojamas tris kartus eteriu (x 20 ml). Sujungti eterio ekstraktai 2 kartus praplaunami parskiestu natrio hidroksido tirpalu (x 15 ml) ir 15 ml sūrymo, o po to džiovinami ir nugarinami. Gaunama 0,25 g tiršto gelsvo riebalinio skysčio, kuris chromatografuojamas (eliuentas eteris-heksanas (7:1)). Gaunama 0,17 g (63% išeiga) lipnių baltų putų, ^1H BMR analogiškas aukščiau užrašytam.

6 pavyzdys

(E)-metil-2-[2-(6-(2-tiokarboksamidofenoksi)pirimidin-4-il-oksi)fenil]-3-metoksipropenoato gavimas (junginys 59, 1 lentelė).

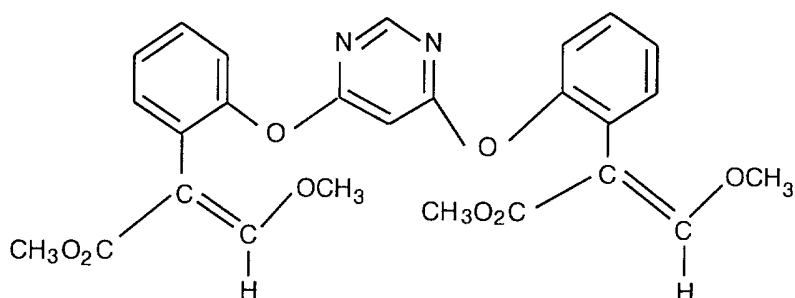
Sieros vandenilio dujų perteklius barbutuojamas per maišomą 2,09 g (15,19 mmol) (E)-metil-2-[2-(6-(2-cianofenoksi)pirimidin-4-iloksi)fenil]-3-metoksipropenoato (gauto pagal 3 pavyzdyje aprašytą metodiką) ir 0,52 g trietilamino tirpalą 45 ml sauso pirimidino 50°C temperatūroje 4,5 valandos ir vieną savaitę kambario temperatūroje. Po to sieros vandenilio perteklius pašalinamas, praleidžiant orą per reakcijos mišinį. Gautas rudas tirpalas nugarinamas ir azeotropiškai distiliuojamas su toluenu (2 x 50 ml), gaunant rudos spalvos riebalinį skystį, kuris tris kartus sutrinamas su vandeniu (x 40 ml). Liekana chromatografuojama (eliuentas acetonas-heksanas (2:3)), gaunant 0,79 g gelsvos spalvos riebalinio skysčio. Skystis sutrinamas su heksanu, gaunant 0,68 g (30% išeiga) šviesiai oranžinės spalvos miltelių, lyd. temp. 125-128°C. Vėliau gauto pavyzdžio lyd. temp. 131-133°C;

¹H BMR, delta: 3,63 (3H, s); 3,78 (3H, s); 6,27 (1H, s); 7,18 (1H, d); 7,10-7,60 (6H, m); 7,49 (1H, s); 7,71 (1H, s); 7,91 (1H, s); 8,05 (1H, dd); 8,39 (1H, s) m.d.

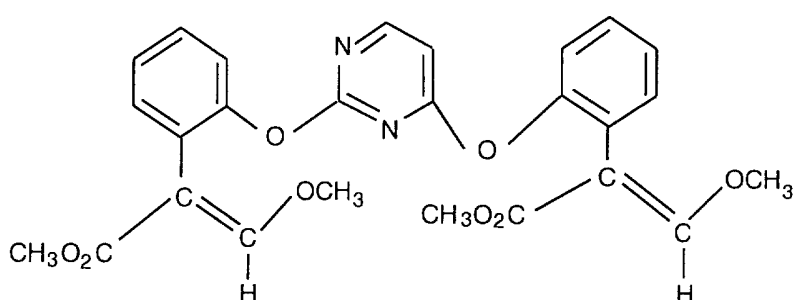
7 pavyzdys

Šiame pavyzdyje pateikiamas gavimas šių junginių:

(junginys 123, 1 lentelė)

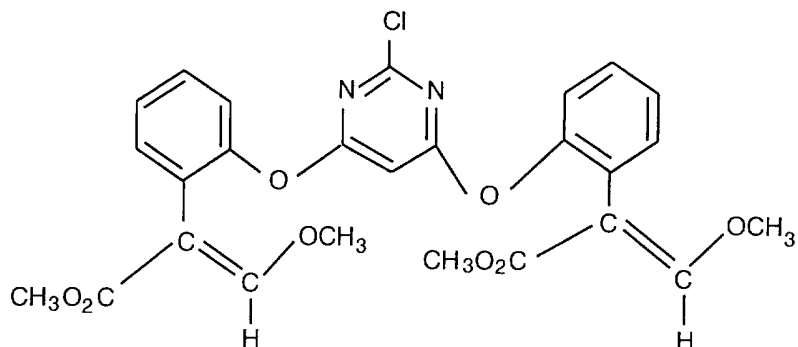


ir

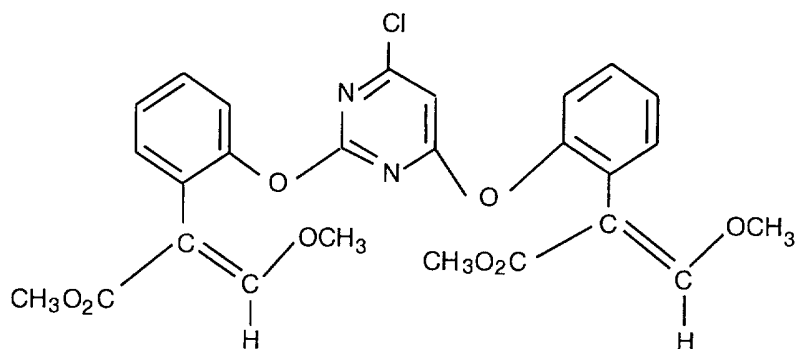


(Junginys 123, 2 lentelė)

Į maišomą (E)-metil-2-(2-oksifenil)-3-metoksipropenoato (gauto pagal EP-A-0242081 3 pavyzdyje aprašytą metodiką) ir 1,61 g bevandenio kalio karbonato 25 ml sauso DMF mišinį 0°C temperatūroje sulašinama 2,4,6-trichlorpirimidino tirpalo 5 ml sauso DMF. Reakcijos mišinys 30 minučių maišomas 0°C temperatūroje ir savaitgalį kambario temperatūroje, o po to išpilamas į vandenį ir 3 kartus ekstrahuojamas eteriu. Sujungti eterio ekstraktai praplaunami praskiestu natrio hidroksido tirpalu ir 3 kartus vandeniu, džiovinami ir nugarinami. Gaunama 2,62 g oranžinės spalvos dervos, kuri chromatografuojama (eliuentas eterio-heksano mišinys). Gaunama 0,65 g (E)-metil-2-[2-(2,4-dichlorpirimidin-6-iloksi)fenil]-3-metoksipropenoato, beveik baltos spalvos kietos medžiagos, Lyd. temp. 88-90°C, ir 1,07 g (apytikriai (1:1)) mišinio, susidedančio iš toliau pateiktų junginių*):



ir



*¹) GC (dujinė chromatografija kapiliarinėje kolonėlėje) parodė, kad abu junginiai susimaišė (52:48).

GC/M parodė, kad abiems junginiams M^+ 526.

Komponentai neatsiskiria, bet kartu pereina į 2 TLC sistemas (abiejose sistemose taikomos silikagelio plokštelės ant stiklo).

<u>Tirpiklis</u>	<u>Rf</u>
Et ₂ O	0,44
Et ₂ O:heksanas (1:1)	0,08
Lyd.temp. 75-83°C	
IR (alyva nujolas)	/: 1707, 1637 cm ⁻¹

^1H BMR (CDCl_3 270 MHz), delta: 3,60 (3); 3,61 (3); 3,62*(6); 3,73 (3); 3,75 (3); 3,77*(3); 5,99*(1); 6,32 (1); 7,45*(1); 7,46 (2); 7,48 (1).

Skiausteliuose pateikiami apytikslūs santykiai. Numanoma, kad pikai, pažymėti *, atitinka simetrinį junginį, o visi kiti - nesimetrinės struktūros junginį.

Į maišomą 0,97 g šio mišinio tirpalą 25 ml TMF pridedama 0,11 g 5% Pd/C katalizatoriaus ir po to per 5 minutes sulašinama 0,405 g natrio hipofosfito 5 ml vandens. Mišinys dvi valandas maišomas kambario temperatūroje, temperatūra pakeliama iki 60°C ir po 30 minučių pridedama papildomai 0,41 g natrio hipofosfito, 5 ml vandens, o po dar vienos valandos pridedama 0,76 g kalio karbonato ir 0,11 g paladžio katalizatoriaus. Sureagavus visai pradinei medžiagai (GC ir TLC analizių duomenys), reakcijos mišinys filtruojamas per celitą, praplaunant filtrą eteriu ir vandeniu. Filtrato sluoksniai atskiriami, o vandeninis sluoksnis ekstrahuojamas eteriu. Sujungti eterio sluoksniai 2 kartus praplaunami vandeniu, džiovinami ir nugarinami, gaunant 0,78 g baltos spalvos putų. Išvalant putas chromatografiškai (eliuentas eteris), pirmiausia išplaunama 0,34 g junginio 123 iš 1 lentelės baltos kietos medžiagos;

lyd. temp. 130-131°C;

IR maks.: 1705, 1636 cm^{-1} ;

^1H BMR, delta: 3,59 (6H, s); 3,75 (6H, s); 6,16 (1H, s); 7,14-7,41 (6H, m); 7,45 (2H, s); 8,39 (1H, s) m.d.

ir 0,23 g junginio 123 iš 2 lentelės baltos spalvos putų; lyd. temp. 60-70°C; IR maks.: 1706, 1632 cm^{-1} ;

^1H BMR, delta: 3,56 (3H, s); 3,58 (3H, s); 3,70 (3H, s); 3,74 (3H, s); 6,34-6,37 (1H, d); 7,15-7,35 (8H, m); 7,44 (1H, s); 8,21-8,24 (1H, s) m.d.

8 pavyzdys

(E)-metil-2-[2-(4-fluorpirimidin-6-iloksi)fenil]-3-metoksipropenoato, tarpinio junginio išradimo junginių sintezei, gavimas.

6,50 g 4,6-dichlorpirimidino, 20,8 g sieros tetrafluorido ir 35 ml Arktono 113 maišant virinama 50°C temperatūroje 100 ml Monel reaktoriuje 3,3 valandos. Per 25 minutes temperatūra pakeliama iki 100°C ir reakcijos mišinys laikomas, esant 100°C 3 valandas. Po to per 20 minučių temperatūra pakeliama iki 151°C ir 3 valandas laikoma 151°C temperatūroje. Po to paliekamas atšalti iki kambario temperatūros. Po to reakcijos mišinys išpilamas į sotų natrio hidrokarbonato tirpalą ir ekstrahuojamas dichlormetanu. Tarp sluoksnyje matosi atsiskyrusi tanki medžiaga. Ji nufiltruojama, o sluoksniai atskiriami. Organinis sluoksnis praplaunamas vandeniu, o po to nudistiliuojamas atmosferos slėgyje dichlormetanui pašalinti. Distiliuojant vakuume (50°C/100 mm Hg), išsiskiria 400 mg (7,3% išeiga) 4,6-difluorpirimidino gelsvo riebalinio skysčio;

^1H BMR, delta: 6,61 (1H, s) ir 8,69 (1H, s) m.d.

Į 359 mg (1,724 mmol) (E)-metil-2-(2-oksifenil)-3-metoksipropenoato (gauto pagal EP-A-0242081 3 pavyzdyje aprašytą metodiką) tirpalo 3 ml DMF kambario temperatūroje viena porcija pridedama 476 mg (3,45 mmol) sauso kalio karbonato. Reakcijos mišinys 20 minučių maišomas kambario temperatūroje, o po to per 1 minutę švirkštu pridedama 200 mg 4,6-difluorpirimidino tirpalo 2 ml sauso DMF. Po to reakcijos mišinys 20 valandų maišomas kambario temperatūroje, išpilamas į 20 ml vandens ir 4 kartus ekstrahuojamas etilo acetatu (x 30 ml). Sujungti ekstraktai 2 kartus praplaunami vandeniu (x 100 ml) ir 100 ml sūrymo, o po to džiovinami ir

koncentruojami, gaunant 464 mg (88% išeiga) lipnaus geltono riebalinio skysčio;

^1H BMR, delta: 3,59 (3H, s); 3,73 (3H, s); 6,32 (1H, s); 7,16-7,43 (4H, m); 7,45 (1H, s); 8,51 (1H, d) m.d.

Toliau pateikti kompozicijų pavyzdžiai iš išradimo junginių tinka žemės ūkiui ir sodininkystei. Tokios kompozicijos yra kitu išradimo aspektu. Visi procentai yra masės procentai.

9 pavyzdys

Emulsinis koncentratas gaunamas, sumaišant ir maišant komponentus tol, kol jis visai ištirpsta.

Junginys 9, 1 lentelė	10%
Benzilo alkoholis	30%
Kalcio dodecilbenzensulfonatas	5%
Nonilfenoletoksilatas (13 molių etileno oksido)	10%
Alkilbenzenai	45%

10 pavyzdys

Aktyvus komponentas ištirpinamas metileno dichloride ir gautu skysčiu apipurškiamas atapulgitinio molio granulės. Po to tirpiklis paliekamas nugaruoti, gaunant granulių kompoziciją.

Junginys 9, 1 lentelė	5%
Atapulgito granulės	95%

11 pavyzdys

Kompozicija sėklų beicavimui gaunama, sumalant ir sumaišant tris komponentus.

Junginys 9, 1 lentelė	50%
Mineralinis aliejus	2%
Kaolinas	48%

12 pavyzdys

Dulkantys milteliai gaunami, sumalant ir sumaišant aktyvų komponentą su talku.

Junginys 9, 1 lentelė	5%
Talkas	95%

13 pavyzdys

Suspensinis koncentratas gaunamas malant komponentus rutuliniame malūne ir suformuojant su vandeniu sumalto mišinio vandeningą suspensiją.

Junginys 9, 1 lentelė	40%
Natrio lignosulfonatas	10%
Bentonito molis	1%
Vanduo	49%

Kompoziciją tiesiai naudoti sėkloms arba praskiesti vandeniu ir purkšti.

14 pavyzdys

Drėkstančių miltelių kompozicija gaunama, sumalant ir maišant komponentus tol, kol jie visai susimaišo.

Junginys 9, 1 lentelė	25%
Natrio laurilsulfonatas	2%
Natrio lignosulfonatas	5%
Silicio dioksidas	25%
Kaolinas	43 %

15 pavyzdys

Tiriamas junginių atsparumas įvairioms augalų grybelinėms ligoms. Taikoma tokia technika.

Augalai auginami John Innes Potting Compost (Nr. 1 arba 2) 4 cm skersmens minipuodeliuose. Tiriami junginiai rutuliniame malūne sukomponuojami su vandeniniu Dispersoliu T arba gaunamas acetono arba acetono/etanolio tirpalas, kuris prieš pat vartojimą praskiedžiamas iki reikiamos koncentracijos. Mišiniu, kurio sudėtyje yra 100 m.d. aktyvaus komponento, apipurškiami lapai ir apdorojamos augalų šaknys dirvoje prieš grybelines ligas. Purškimas vykdomas taip, kad maksimaliai išsilaikytų paviršiuje, o šaknys apdorojamos taip, kad galutinė koncentracija sudarytų apytiksliai 40 m.d. aktyvaus junginio sausai dirvai. Apipurškiant javus, pridedama 0,05% Tween 20.

Tiriami junginiai daugiausiai taikomi dirvai (šaknims) ir lapams (apipurškiant) vieną ar dvi dienas iki augalų ligos inicijavimo. Bandymas

su *Erysiphe graminis*, kai augalų susirgimas inicijuojamas 24 valandas iki gydymo, buvo išimtis. Tiriamų augalų lapai apdorojami lapų patogenais, apipurškiant lapus sporų suspensijomis. Po infekcijos inicijavimo, augalai laikomi atitinkamoje aplinkoje, leidžiant infekcijai plisti, ir inkubuojami tol, kol ligą galima įvertinti. Laiko tarpas tarp inokuliacijos ir įvertinimo yra 4-14 dienos ir priklauso nuo ligos ir aplinkos.

Susirgimas kontroliuojamas, įvertinant pagal tokią skalę:

4=nėra susirgimo,

3=pėdsakai - 5% susirgimo ant neapdorotų augalų,

2=6 - 25% susirgimo ant neapdorotų augalų,

1=26 - 59% susirgimo ant neapdorotų augalų,

0=60 - 100% susirgimo ant neapdorotų augalų.

Rezultatai pateikiami 5 lentelėje.

Kadangi tiriami augalai yra plataus poveikio spektro, buvo atliktas palyginimas su mankozebu, kuris yra efektyviausias iš parduodamų fungicidų. Rekomenduojami palyginimui struktūriniai analogai yra karboksinas ir piroksifuras. Biologinio mankozebo, karboksino ir piroksifuro aktyvumo duomenys pateikiami 2 lentelėje. Taip pat siūloma šių junginių aktyvumo duomenų ieškoti Pesticidų žinyne (The Pesticide Manual, 8 leid). Jų aktyvumo tyrimai atliekami pagal 15 pavyzdžio metodiką. Palyginus gautus rezultatus su 5 lentele, matomas ryškus rekomenduojamų junginių poveikis prieš daugelį ligų.

Aktyvios medžiagos koncentracija sudaro 100 m.d. (15 pavyzdys), išskyrus (a)-(c) atvejus.

5 lentelė

Jun- ginio Nr.	Len- telės Nr.	Puccinia recondita (kviečiai)	Erysiphe graminis (miežiai)	Venturia inaequalis (obelys)	Pyricularia oryzae (ryžiai)	Cercospora arachidicola (žemės riešutai)	Plasmopara viticola (vynmedžiai)	Phytopht- hora infestans (pomidorai)
1	I	4	4	4	3	4	4	3
2	I	4	4	4	3	4	4	4
3	I	4	4	4	4	4	4	4
5	I	4	4	4	4b	4	4	4
8	I	4	4	4	3	4	4	4
9	I	4c	4	4	4	4	4	4
10	I	4	4	4	3	4	4	4
11	I	4	4	4	3	4	4	4
13	I	4a	4	4	4	4	4	4
14	I	4	4	4	4	4	4	4
15	I	4	4	4	4	4	4	4
16	I	4	4	4	3	0	4	4
26	I	4	3	4	0	2	4	4
29	I	4	4	4	3	4a	4	4
30	I	4	4	4	4	4	4	4

5 lentelė (tęsinys)

Jun- ginio Nr.	Len- telės Nr.	Puccinia recondita (kviečiai)	Erysiphe graminis (miežiai)	Venturia inaequalis (obelys)	Pyricularia oryzae (ryžiai)	Cercospora arachidicola (žemės riešutai)	Plasmopara viticola (vynmedžiai)	Phytopht- hora infestans (pomidorai)
31	I	4	4	4	3	4	4	4
32	I	4	4	4	4	4	4	4
34	I	3	2	4	2	4	4	0
35	I	3	4	4	0	4	4	2
40	I	4	4	4	3	4	4	4
43	I	4	4	4	3	4	4	4
44	I	4	4	4	2	4	4	4
46	I	4	4	4	1	2	4	4
49	I	4	4	4	4	4	4	4
51	I	4	4	4	0	4	4	4
59	I	4a	4a	4a	2a	4a	4a	4a
62	I	4	4	4	3	4	4	4
63	I	4	4	4	4	4	4	4

5 lentelė (tęsinys)

Jun- ginio Nr.	Len- telės Nr.	Puccinia recondita (kviečiai)	Erysiphe graminis (miežiai)	Venturia inaequalis (obelys)	Pyricularia oryzae (ryžiai)	Cercospora arachidicola (žemės riešutai)	Plasmopara viticola (vynmedžiai)	Phytophthora infestans (pomidorai)
64		4	4	4	4	4	4	4
76		4	4	4	3	4	4	3
77		4	4	4	4	-	4	4
80		4	4	4	4	4	4	3
81		4	4	4	3	4	4	4
82		4	4	4	4	4	4	4
101		4	4	4	2	4	4	4
102		4	4	4	4	4	4	4
103		4	4	4	4	4	4	4
104		4	4	4	4	4	4	3
105		4	4	4	4	4	4	4
106		4	4	4	4	4	4	-
107		4	4	4	4	4	4	4
108		4	4	4	4	4	4	4
109		4	4	4	4	4	4	4
110		4	4	4	4	4	4	4
111		4	4	4	4	4	4	4
112		4a	3a	3	-	-	4	4
113		4	4	4a	-	4a	-	0a
114		4	4	4a	4	4	4a	3
115		4	4	4	4	4	4	3a
116		4	4	4	4	-	4	4
117		4	4	4	3	-	4	4
118		4a	4a	0a	-	-	4a	3a
119		4	4	4	2	-	4	1
121		4a	3a	4a	3a	-	4a	0a
122		4	4	4	4	-	4	4
161		4	4	4	3	4	4	4

5 lentelė (tęsinys)

Jung. Nr.	Lentelė	Pr	Egt	Sn	Po	Tc	Vi	Pv	Pil
215	1	4	1	3	0	-	4	4	4
216	1	4	3	4	4	-	4	4	4
217	1	4	3	0	4	-	4	4	4
218	1	4	4	4	4	-	4	4	4
219	1	4	4	-	4	4	4	4	4
220	1	4	4	-	4	4	4	4	4
221	1	4	2	3	4	-	4	4	3
222	1	0	0	3	0	-	4	2	2
223	1	4	4	4	-	-	4	4	4

Egh - vietoje Egt naudojo netikrąją miežinę miltligę
a = 10 m.d. tik apipurškiant lapus
b = 25 m.d. tik apipurškiant lapus
- = nėra rezultatų

Pr	Ligų kodų raktas	Tc	Thanatephorus cumcumeris
Egh	Puccinia recondita	Vi	Venturia inaequalis
Egt	Erysiphe graminis hordei	Pv	Plasmopara viticola
Sn	Erysiphe graminis tritici	Pil	Phytophthora infestans lycopersici
Se	Septoria nodorum		
Po	Pyricularia oryzae		

6 lentelė

Junginys	Kviečiai	Miežiai	Obuoliai	Ryžiai	Žemės riešutai	Vynuogės	Pomidorai
Mankozebas	3	0	4	0	0	4	1
Karboksinas	0	0	4	0	0	0	0
Piroksifuras	0	0	0	0	0	0	-

6 lentelė (tesinys)

Jun- ginio Nr.	Len- telės Nr.	Puccinia recondita (kviečiai)	Erysiphe graminis (miežiai)	Venturia inaequalis (obelys)	Pyricularia oryzae (ryžiai)	Cercospora arachidicola (žemės riešutai)	Plasmopara viticola (vynmedžiai)	Phytopht- hora infestans (pomidorai)
1	II	4	4	4	2b	4	4	3
1	III	3b	4b	4b	3b	4b	4b	4b
9	III	4a	3a	-	1a	4a	4a	3a

a - 10 m.d. tik apipurškiant lapus

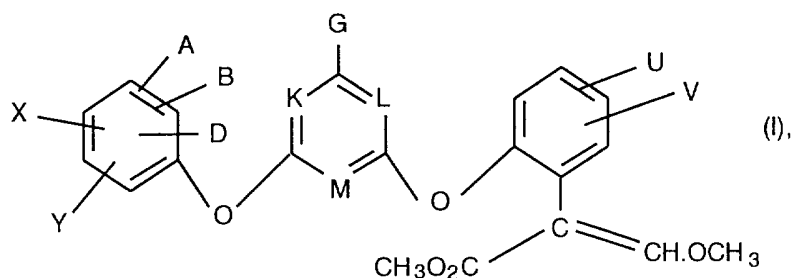
b - 25 m.d. tik apipurškiant lapus

c - 5 m.d. tik apipurškiant lapus

“-” nėra rezultatų

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Propeno rūgšties dariniai, kurių formulė (I):

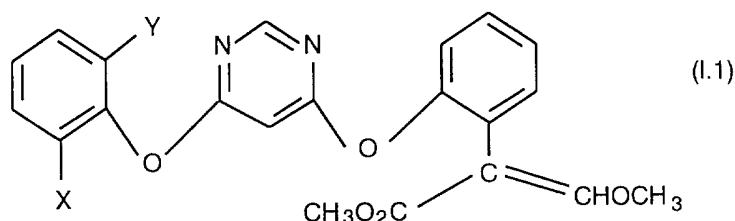


kurioje bet kurie du iš K, L ir M yra azotas, o kitas yra CE; X ir Y nepriklausomai yra vandenilis, halogenas, C₁₋₄alkilas, C₃₋₆cikloalkilas, C₂₋₄ alkenilas, C₂₋₄alkinilas, C₂₋₄alkiniloksi, fenilas, benziloksi, ciano, izociano, izotiocianato, nitro, NR¹R², NR¹OR², N₃, NHCOR¹, NR¹CO₂R², NHCONR¹R², N=CHNR¹R², NHSO₂R¹, OR¹, OCOR¹, OSO₂R¹, SR¹, SOR¹, SO₂OR¹, SO₂NR¹R², COR¹, CR¹=NOR², CHR¹CO₂R², CO₂R¹, CONR¹R², CSNR¹R², CH₃O₂C.C:CH.OCH₃, 1-(imidazol-1-il)vinilas, 5-naris heterociklinis žiedas su vienu, dviem arba trim azoto heteroatomais, arba 5- arba 6-naris heterociklinis žiedas su vienu arba dviem deguonies arba sieros hetero-atomais, galimai azoto heteroatomu ir galimai vienu arba dviem okso arba tiokso pakaitalais; arba X ir Y, kai jie vienas kito atžvilgiu yra orto padėtyje, susijungia, sudarydami 5- arba 6-narį alifatinį arba aromatinį žiedą, galimai su vienu arba dviem deguonies, sieros arba azoto atomais, arba vienu, dviem arba trim azoto atomais; A, B, D, E, G, U ir V nepriklausomai yra vandenilis, halogenas, C₁₋₄alkilC₁₋₄alkoksi, ciano, nitro arba trifluormetilas, o alifatiniai bet kurio iš aukščiau pateiktų pakaitų fragmentai, galimai pakeisti vienu arba daugiau halogenų, ciano, OR¹, SR¹, NR¹R², SiR¹₃ arba OCOR¹, iš bet kurio iš aukščiau nurodytų pakaitų fenilo fragmentai galimai pakeisti vienu ar daugiau halogenų, C₁₋₄alkilu, C₁₋₄alkoksi, nitro arba cianu.

2. Junginiai pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad bet kurie du iš K, L ir M yra azotas, o kitas yra CH; A, B, D, U ir V visi yra vandenilis; X, yra vandenilis, halogenas, C₁₋₄alkilas, C₁₋₄alkilas, pakeistas halogenu, okso, cianu, C₁₋₄ alkoksi arba C₁₋₄alkanoiloksi, C₂₋₄alkenilas, C₂₋₄alkinilas, C₂₋₄alkeniloksi, C₂₋₄alkiniloksi, fenilas, benzilas, ciano, izociano, izotiocianato, nitro, amino, mono- arba di(C₁₋₄)alkilamino, formilamino, C₁₋₄-alkanoilamino, benzilamino, ureido, fenilureido, C₁₋₄-alkilsulfonilamino, fenilsulfonilamino, okso, C₁₋₄alkoksi, fenoksi, C₁₋₄alkanoiloksi, C₁₋₄-alkilsulfoniloksi, fenilsulfoniloksi, C₁₋₄-alkiltio, C₁₋₄-alkilsulfinilas, C₁₋₄-alkilsulfonilas, formilas, C₁₋₄alkanoilas, benzoilas, oksoimin-(C₁₋₄)-alkilas, C₁₋₄alkoksiiminC₁₋₄alkilas, karbamoilas, C₁₋₄alkilkarbamoilas, tiokarbamoilas arba C₁₋₄-alkiltiokarbamoilas, bet kurio iš anksčiau nurodytų pakaitų fenilo žiedas, galimai pakeistas halogenu, C₁₋₄alkilu, C₁₋₄-alkoksi, nitro arba cianu; ir Y yra halogenas, C₁₋₄-alkilas, C₁₋₄-alkoksi, nitro, ciano arba geriau vandenilis, arba X ir Y, kai jie yra vienas kito atžvilgiu orto padėtyje, sudaro metilendioksi, arba kartu su fenilo žiedu, prie kurio jie prijungti, sudaro naftaleno, chinolino, benzimidazolo arba benztienilo žiedą.

3. Junginys pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad X prijungtas 2-oje fenilo žiedo padėtyje.

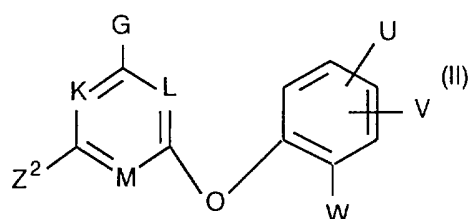
4. Junginiai, kurių formulė (I.1):



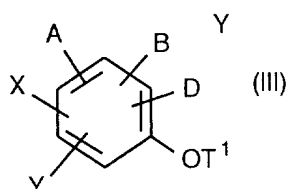
kurioje X yra vandenilis, halogenas, C₁₋₄alkilas, C₁₋₄alkoksi, trifluormetilas, ciano, tiokarbamoilas arba nitro, o Y yra vandenilis arba fluoras.

5. Junginių pagal 1 punktą gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jis apima:

a) junginio, turinčio (II) formulę reakciją

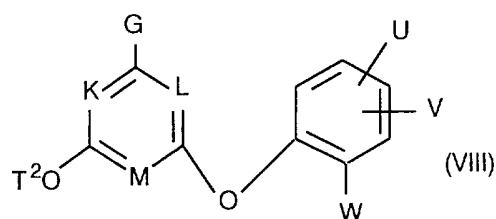


su junginiu, turinčiu (III) formulę

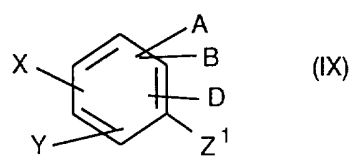


arba

b) junginio, turinčio (VIII) formulę reakciją

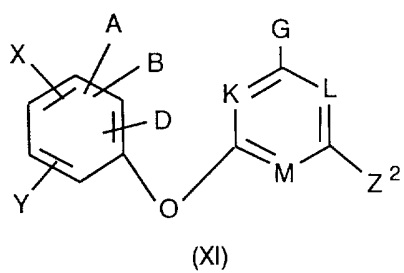


su junginiu, turinčiu (IX) formulę

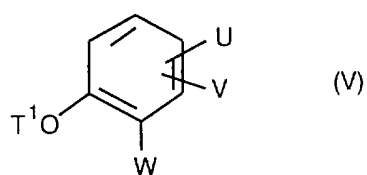


arba

c) junginio, turinčio formulę (XI) reakciją

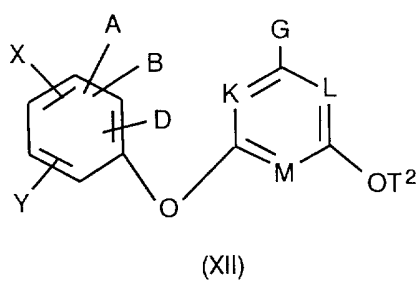


su junginiu, turinčiu formulę (V)

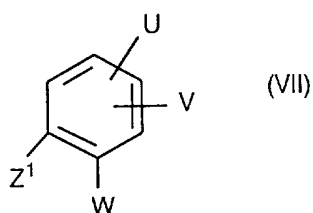


arba

d) junginio, turinčio formulę (XII) reakciją



su junginiu, turinčiu formulę (VII)



kuriose A, B, D, G, K, L, M, U, V, X ir Y turi tas pačias reikšmes kaip ir 1 punkte, T¹ ir T² kiekvienas yra vandenilis arba metalo atomas, Z¹ ir Z² kiekviena yra atskylanti grupė ir W yra W₃O₂C.C=CH₃OCH₃ grupė arba grupė, kuri vėliau paverčiama į CH₃O₂C.C=OCH₃; ir, kai T¹ arba T² yra vandenilis, reakciją vykdo dalyvaujant bazei.

6. (E)-metil-2-[2-(4-metilsulfonilpirimidin-6-iloksi)fenil]-3-metoksipropenoatas.

7. Fungicidinė kompozicija, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad ji susideda iš fungicidiškai efektyvaus kiekio junginio pagal 1 punktą ir fungicidiškai tinkamo nešiklio arba skiediklio.

8. Kovos su grybeliais būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad augalus, augalų sėklas arba augalų ir sėklų pažeidimo vietas apdoroja junginiu pagal 1 punktą arba kompozicija pagal 7 punktą.