

(11) Patent numeris: **3867**

(51) Int. Cl.⁵: **C07C 69/73**

(21) Paraiškos numeris: **IP960**

C07D 207/30

C07D 307/34

C07D 333/04

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

A01N 37/10

A01N 43/06

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

A01N 43/40

(45) Patent paskelbimo data: **1996 04 25**

(60) SU duomenys: **SU 5001844, 1991 10 25**

(31, 32, 33) Prioritetas: **8426473, 1984 10 19, GB**

8432265, 1984 12 20, GB

8513115, 1985 05 23, GB

8513104, 1985 05 23, GB

(72) Išradėjas:

Michael John Bushell, GB

Kevin Beaument, GB

John Martin Clough, GB

Vivienne Margaret Anthony, GB

Paul John de Fraine, GB

Christopher Richard Ayles Godfrey, GB

(73) Patent savininkas:

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

(74) Patentinis patikėtinis:

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

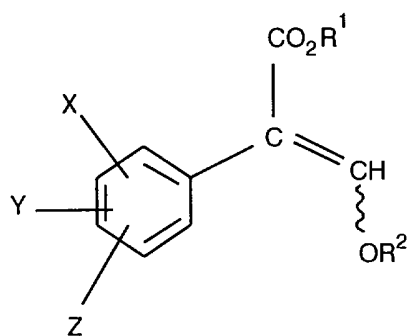
Rūdninkų g. 18/2-12, 2001 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Akrilo rūgšties dariniai

(57) Referatas:

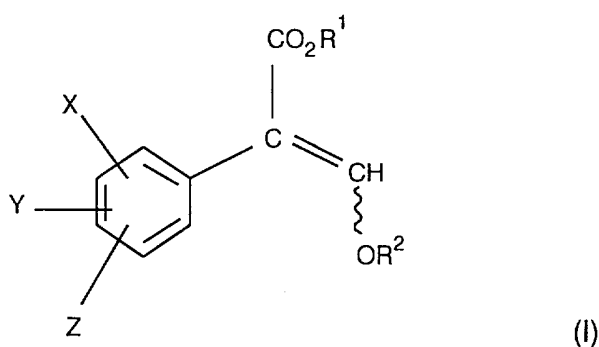
Junginiai, kurių formulė yra :



ir jų stereoizomerai, kurioje X, Y ir Z, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilio arba halogeno atomai, arba galimai pakeistas alkilas, galimai pakeistas alkenilas, galimai pakeistas arilas, galimai pakeistas alkinilas, halogenalkilas, alkoksi, halogenalkoksi, galimai pakeistas ariloksi, galimai pakeistas arilalkosi, galimai pakeistas aciloksi, galimai pakeistas aminos, galimai pakeistas arilazo, acilamino, nitro, nitrilo, -CO₂R³, -CONR⁴R⁵, -COR⁶, -CR⁷=NR⁸ arba -N=CR⁹R¹⁰ grupės; arba grupės X ir Y, kai jos yra gretimose pozicijose fenilo žiede, gali jungtis, sudarydamos kondensuotą žiedą, arba aromatinį, arba alifatinį, galimai turintį vieną arba daugiau heteroatomų; ir R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ ir R¹⁰, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilio atomai arba alkilo, cikloalkilo, alkenilo, alkinilo, galimai pakeisto arilo, galimai pakeisto aralkilo arba cikloalkilalkilo grupės; ir jų metalo kompleksai. Junginiai pasižymi pesticidiniu aktyvumu.

Šis išradimas skirtas akrilo rūgšties dariniams, naudingiems kaip fungicidai, jų gavimo būdams, fungicidinėms kompozicijoms, kurių sudėtyje yra šių darinių, ir kovos su grybeliais, ypač grybelinėmis augalų infekcijomis, jas panaudojant, būdams.

Išradime pateikiamas junginys, kurio bendra formulė yra (I):

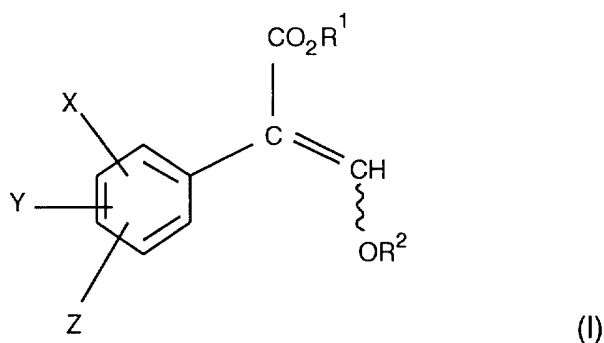


ir jo stereoizomerai, kurioje X, Y ir Z, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilio arba halogeno atomai, arba galimai pakeistas alkilas, galimai pakeistas alkenilas, galimai pakeistas arilas, galimai pakeistas alkinilas, halogenalkilas, alkoksi, halogenalkoksi, galimai pakeistas ariloksi, galimai pakeistas arilalkoksi, galimai pakeistas aciloksi, galimai pakeistas aminos, galimai pakeistas arilazo, acilaminas, nitro, nitrilo, $-\text{CO}_2\text{R}^3$, $-\text{CONR}^4\text{R}^5$, $-\text{COR}^6$, $-\text{CR}^7=\text{NR}^8$ arba $-\text{N}=\text{CR}^9\text{R}^{10}$ grupės, arba grupės X ir Y, kai jos yra gretimose pozicijose fenilo žiede, gali jungtis, sudarydamos kondensuotą žiedą, aromatinį arba alifatinį, galimai turintį vieną ar daugiau heteroatomų; ir R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 bei R^{10} , kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilio atomai arba alkilo, cikloalkilo, alkenilo, alkinilo, galimai pakeisto arilo, galimai pakeisto aralkilo arba cikloalkilalkilo grupės; ir jo metalo kompleksai.

Išradimo junginiai turi bent vieną dvigubą jungtį anglis-anglis ir kartais yra gaunami geometrinių izomerų mišinių pavidalo. Tačiau šie mišiniai gali būti išskaidyti į atskirus izomerus, ir šis išradimas apima tokius izomerus.

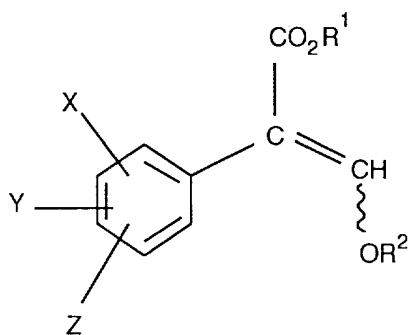
Alkilo grupės gali būti linijinių arba šakotų grandinių pavidalo, ir geriau, kai jos turi nuo 1 iki 6 anglies atomų; pavyzdžiai yra metilas, etilas, propilas, (n- arba izo- propilas) ir butilo (n-, antr-, izo- arba t- butilas). Metilo grupė yra tinkamesnė alkilo grupė dėl R^1 ir R^2 .

Pagal kitą išradimo aspektą pateikiami junginiai, kurių bendra formulė yra (I):



ir jų stereoizomerai, kur X, Y ir Z, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilio arba halogeno atomai, arba galimai pakeistas alkilas, galimai pakeistas alkenilas, galimai pakeistas arilas, galimai pakeistas alkinilas, halogenalkilas, alkoksi, halogenalkoksi, galimai pakeistas ariloksi, galimai pakeistas arilalkoksi, aminos, acilaminas, nitro, nitrilo, $-\text{CO}_2\text{R}^3$, $-\text{CONR}^4\text{R}^5$ arba $-\text{COR}^6$ grupės; ir R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ir R^6 , kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilio atomai arba alkilo, cikloalkilo, alkenilo, alkinilo, galimai pakeisto arilo, galimai pakeisto aralkilo arba cikloalkilalkilo grupės; ir jų metalo kompleksai.

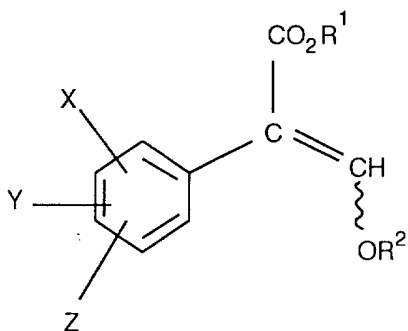
Pagal kitą išradimo aspektą pateikiami junginiai, kurių bendra formulė yra (I):



(I)

ir jų stereoizomerai, kur X, Y ir Z, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilio ar halogeno atomai, arba galimai pakeistas alkilas, galimai pakeistas alkenilas, galimai pakeistas arilas, galimai pakeistas alkinilas, halogenalkilas, alkoksi, galimai pakeistas ariloksi, galimai pakeistas arilalkoksi, galimai pakeistas aminos, -CO₂R³, -COR⁶ grupės; arba grupės X ir Y, kai jos yra gretimose pozicijose fenilo žiede, gali jungtis, sudarydamos kondensuotą aromatinį žiedą; ir R¹, R², R³ bei R⁶, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra alkilo, galimai pakeisto fenilo arba galimai pakeisto aralkilo grupės.

Pagal dar vieną išradimo aspektą pateikiami junginiai, kurių bendra formulė yra (I):

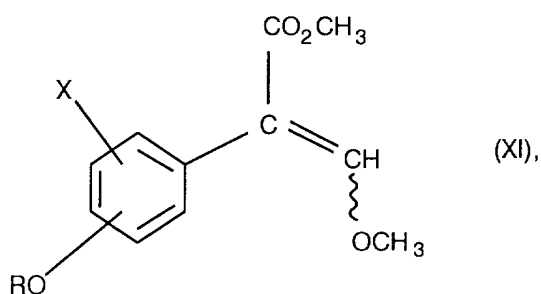


(I)

ir jų stereoizomerai, kur X, Y ir Z, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilio, fluoro, chloro arba bromo atomai, arba C₁₋₄alkilo, C₂₋₅alkenilo,

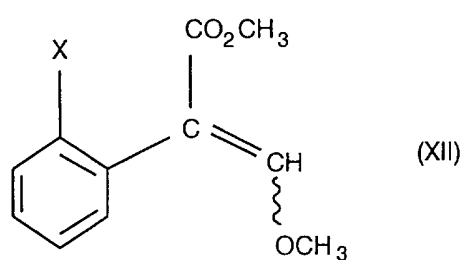
C₂₋₅alkinilo, fenilo, C₁₋₄haloalkilo, C₁₋₄alkoksi, fenoksi, benziloksi arba mono- ar dialkilamino grupės, arba grupės X ir Y, kai jos gretimose pozicijose fenilo žiede, jungiasi, sudarydamos kondensuotą žiedą, alifatinėms bet kurios iš aukščiau išvardintų grupių dalims esant galimai pakeistoms viena ar daugiau C₁₋₄alkoksi grupių, fluoro ar bromo atomais, fenilo žiedais, kurie patys yra galimai pakeisti, heterocikliniais žiedais, kurie yra arba aromatiniai arba nearomatiniai ir patys yra galimai pakeisti, nitro, amino, nitrilo, hidroksilo arba karboksilo grupėmis; ir kur bet kurios iš aukščiau išvardintų grupių fenilo dalys yra galimai pakeistos vienu ar daugiau fluoro, chloro ar bromo atomais, fenilo žiedais, C₁₋₄alkilo, C₁₋₄alkoksi, nitro, amino, nitrilo, hidroksilo arba karboksilo grupėmis; ir R¹ bei R², kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra C₁₋₄alkilo, fenilo arba benzilo grupės, kiekviena galimai pakeista halogeno atomais.

Pagal dar vieną išradimo aspektą pateikiami junginiai, kurių bendra formulė yra (XI):



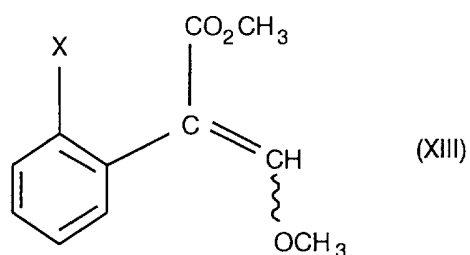
kurioje R yra galimai pakeisto fenilo ar galimai pakeisto benzilo grupė, ir Y yra vandenilio arba halogeno (fluoro, chloro ar bromo) atomas, arba metilo, metoksilo, nitro, nitrilo, karboksilo arba metoksikarbonilo grupė.

Pagal kitą išradimo aspektą pateikiami junginiai, kurių bendra formulė yra (XII):



ir jų stereoizomerai, kur X yra alkilo, alkenilo, alkinilo, ariloksi arba arilalkoksi grupė, iš kurių kiekviena yra galimai pakeista.

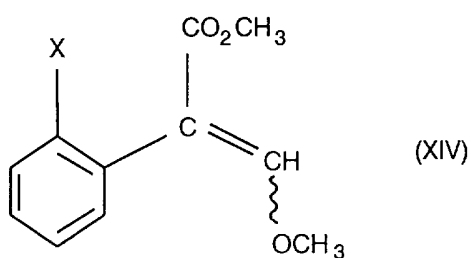
Pagal dar vieną išradimo aspektą pateikiami junginiai, kurių bendra formulė yra (XIII):



ir jų stereoizomerai, kur X yra galimai pakeisto alkilo, galimai pakeisto alkenilo arba galimai pakeisto alkinilo grupė.

Atskiru atveju, išradimas pagal dar vieną aspektą pateikta junginius, kur galimi pakaitai prieš tai einančioje pastraipoje yra fenilas, pats galimai pakeistas vienu ar daugiau šių pakaitų: fluoro, chloro, bromo, C₁₋₄alkilo (ypač metilo), C₁₋₄alkoksi (ypač metoksi) arba nitro.

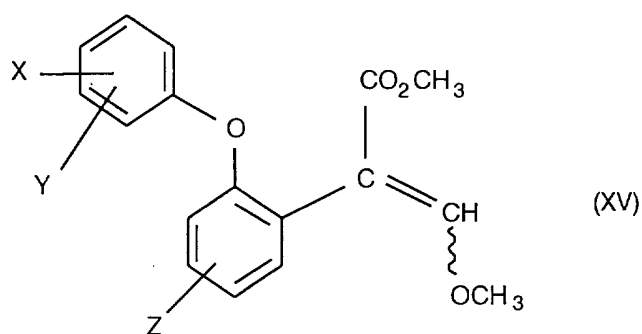
Pagal dar tolesnį šio išradimo aspektą pateikiami junginiai, kurių bendra formulė yra (XIV):



ir jų stereoizomerai, kur X yra galimai pakeista ariloksi grupė ar galimai pakeista arilalkoksi grupė.

Prieš tai einančioje pastraipoje grupė X gali būti fenoksi arba benziloksi, iš kurių kiekviena gali būti pakeista vienu arba daugiau halogenų (fluoro, chloro arba bromo), arba metilo, metoksilo, etilo, etoksilo, nitro, nitrilo, karboksilo arba metoksikarbonilo grupė.

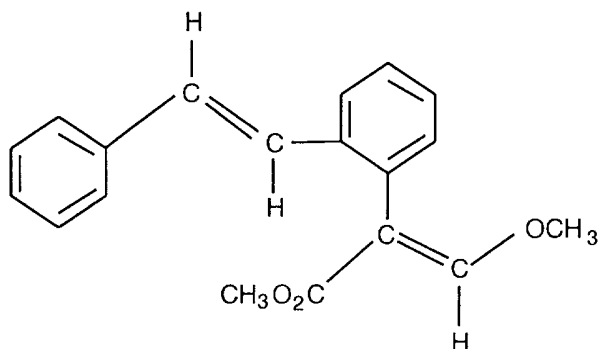
Pagal dar vieną išradimo aspektą pateikiamas junginys, kurio bendra formulė yra (XV):



ir jo stereoizomerai, kur X, Y ir Z, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra fluoro, chloro, bromo ar vandenilio atomai, arba metilo, metoksilo arba nitro grupės.

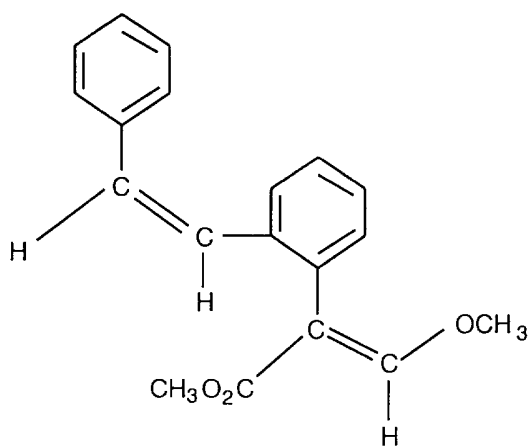
Išradime pateikiami junginiai:

1)



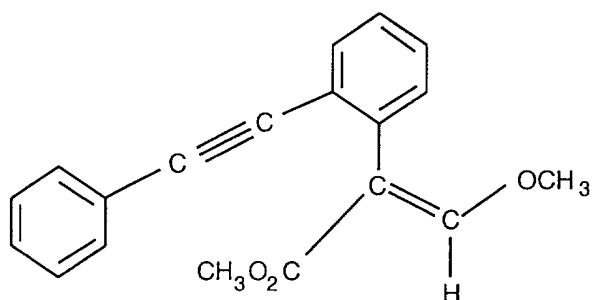
(9 junginys 1 lentelėje žemiau).

2)



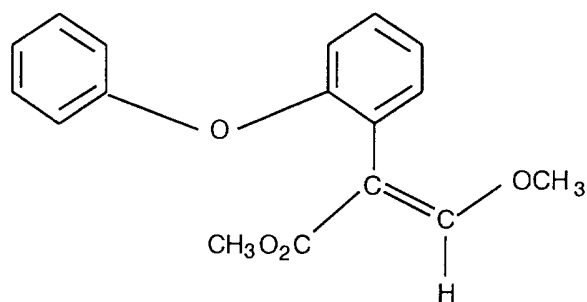
(13 junginys 1 lentelėje žemiau).

3)



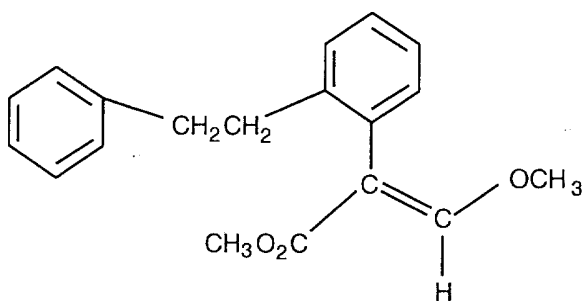
(19 junginys 1 lentelėje žemiau).

4)



(1 junginys 2 lentelėje žemiau)

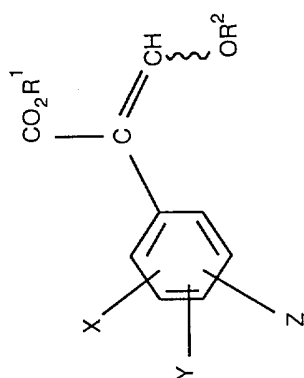
5)



(1 junginys 4 lentelėje žemiau)

Toliau pateikiamos 1 ir 2 lentelės.

1 lentelė



(I)

Junginio Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomerai ⁺
1	CH ₃	CH ₃	H	H	H	37-38	7.55	<u>E</u>
2	CH ₃	CH ₃	H	H	H	aliejus	6.65	<u>Z</u>
3	CH ₃ CH ₂	CH ₃	H	H	H	aliejus	7.53	<u>E</u>
4	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	H	H	aliejus	7.62	<u>E</u>
5	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	H	H	H	aliejus	7.62	<u>E</u>
6	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H	H	H	aliejus	7.56	<u>E</u>
7	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	H	37-38	7.67	<u>E</u>
8	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	H	H	aliejus	7.44	<u>E</u>
9	CH ₃	CH ₃	2-(<u>E</u> -C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	107-108	7.63	<u>E</u>
10	CH ₃	CH ₃	2-(<u>E</u> -C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	aliejus	6.57	<u>Z</u>
11	CH ₃	CH ₃	3-(<u>E</u> -C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	104-105	7.58	<u>E</u>
12	CH ₃	CH ₃	4-(<u>E</u> -C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	75-76	7.56	<u>E</u>

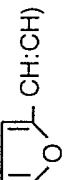
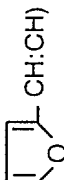
1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Lyd. temp. (°C)	olefini- nis*	izo- meras ⁺
13	CH ₃	CH ₃	2-(Z-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	aliejus	7.50	E
14	CH ₃	CH ₃	2-(Z-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	93-94	6.34	Z
15	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	2-(Z-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	aliejus	7.37	E
16	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	2-(Z-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	aliejus	7.87	E
17	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH ₂ CH(CH ₃)	H	H			E
18	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	86-87	7.58	E
19	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ C:C	H	H	aliejus	7.57	E
20	CH ₃	CH ₃	2-CH ₂ :CH	H	H	65-66	7.60	E
21	CH ₃	CH ₃	2-Cl	H	H	61-62	7.56	E
22	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	H	68-69	7.56	E
23	CH ₃	CH ₃	2-Cl	4-Cl	H	141-142	7.61	E
24	CH ₃	CH ₃	2-Cl	6-Cl	H	126-127	7.58	E
25	CH ₃	CH ₃	3-Cl	5-Cl	H	aliejus	6.70	Z
26	CH ₃	CH ₃	3-Cl	5-Cl	H	79-80	7.62	E
27	CH ₃	CH ₃	2-Cl	6-F	H	aliejus	7.55	E
28	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H	H	62-63	6.52	Z
29	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H	H	aliejus	7.52	E
30	CH ₃	CH ₃	2-(CO ₂ CH ₃)	H	H	65-66	7.56	E
31	CH ₃	CH ₃	2-CF ₃	H	H	106-107	7.34	E
32	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅	H	H			E

1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Lyd. temp. (°C)	olefininis*	izo-meras ⁺
33	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ N(CH ₃)CO	H	H	82-85	7.30	E
34	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CON(CH ₃)	H	H			
35	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CO	H	H			
36	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CO ₂	H	H			
37	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ O ₂ C	H	H			
38	CH ₃	CH ₃	2-(CH ₃) ₃ CO ₂ C	H	H	aliejus	7.48	E
39	CH ₃	CH ₃	2-(cikloheksilas)O ₂ C	H	H			
40	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH ₂	H	H			
41	CH ₃	CH ₃	2-(4-Cl-C ₆ H ₄)CH ₂	H	H	aliejus	7.50	E
42	CH ₃	CH ₃	2-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄)CH ₂	H	H			
43	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ C	H	H			
44	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH(OH)	H	H			
45	CH ₃	CH ₃	2-NO ₂	H	H			
46	CH ₃	CH ₃	2-NH ₂	H	H	aliejus	aromatikoje	E
47	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ N:N	H	H			
48	CH ₃	CH ₃	2-(4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ N:N)	H	H			
49	CH ₃	CH ₃	2-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ N:N)	H	H			
50	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH ₂	H	H			

1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Lyd. temp. (°C)	olefini- nis*	izo- meras ⁺
51	CH ₃	CH ₃	2-(CH ₃) ₂ CH	H	H			E
52	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ S	H	H	aliejus	7.51	E
53	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ S(O)	H	H	aliejus	aroma- tikoje	E
54	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ S(O) ₂	H	H	147-148 skyla	aroma- tikoje	E
55	CH ₃	CH ₃	2-(E-  -CH:CH)	H	H	aliejus	7.63	E
56	CH ₃	CH ₃	2-(E-  -CH:CH)	H	H	107.5-110	6.56	Z
57	CH ₃	CH ₃	3-C ₆ H ₅ O	H	H	aliejus	7.54	E
58	CH ₃	CH ₃	4-C ₆ H ₅ O	H	H	97-98	7.54	E
59	CH ₃	CH ₃	4-C ₆ H ₅ O	H	H	aliejus	6.64	Z

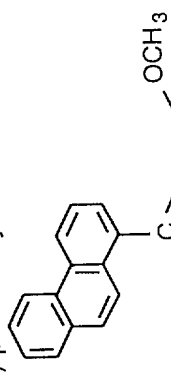
1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Lyd. temp. (°C)	olefininis *	izo-meras ⁺
60	CH ₃	CH ₃	*)	*)	H	124-125	7.47	E
61	CH ₃	CH ₃	*)	*)	H	83-84	7.63	E
62	CH ₃	CH ₃	*)	*)	H			E
63	CH ₃	CH ₃	*)	*)	H			E
64	CH ₃	CH ₃	*)	*)	H	122-123	7.73	E

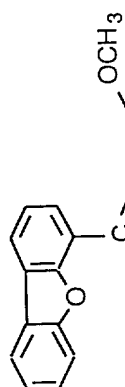


62 junginys yra:

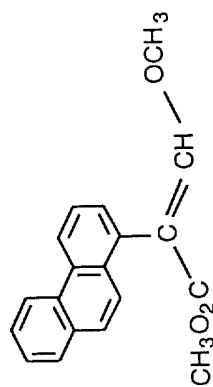
*) pakaitas yra kondensuoti žiedai. Todėl 60 junginys yra:



64 junginys yra:

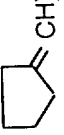


61 junginys yra:

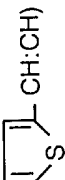
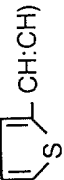
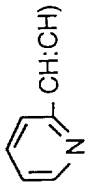
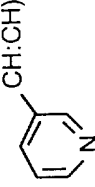


63 junginys yra:

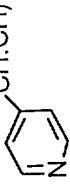
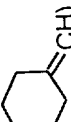
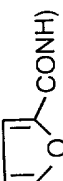
1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Lyd. temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
65	CH ₃	CH ₃	2-(C ₆ H ₅ N(CH ₃))	H	H	aliejus	aromatikoje	E
66	CH ₃	CH ₃	2-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CO)	H	H	aliejus	7.32	E
67	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ OCH ₂	H	H			E
68	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH(CH ₃)CH ₂	H	H			E
69	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ CH ₂	H	H			E
70	CH ₃	CH ₃	2-()	H	H			E
71	CH ₃	CH ₃	2-(E-4-Cl-C ₆ H ₄ CH:CH)	H	H			E
72	CH ₃	CH ₃	2-(E-4-F-C ₆ H ₄ CH:CH)	H	H			E
73	CH ₃	CH ₃	2-(E-2,6-di-Cl-C ₆ H ₃ CH:CH)	H	H			E
74	CH ₃	CH ₃	2-(E-C ₆ H ₅ C(CH ₃):C(CH ₃))	H	H			E

1 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Lyd. temp. (°C)	olefininis*	izo-meras ⁺
75	CH ₃	CH ₃	2-(E-C ₆ H ₅ C(CH ₃):CH)	H	H			E
76	CH ₃	CH ₃	2-(E-C ₆ H ₅ CH:C(CH ₃))	H	H			E
77	CH ₃	CH ₃	2-(E-  CH:CH)	H	H			E
78	CH ₃	CH ₃	2-(E-  CH:CH)	H	H			Z
79	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ OCH ₂	H	H			Z
80	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ OCH(CH ₃)	H	H			E
81	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ OC(CH ₃) ₂	H	H			E
82	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	H	H			E
83	CH ₃	CH ₃	2-(E-  CH:CH)	H	H			E
84	CH ₃	CH ₃	2-(E-  CH:CH)	H	H			E

1 lentelė (tęsinys)

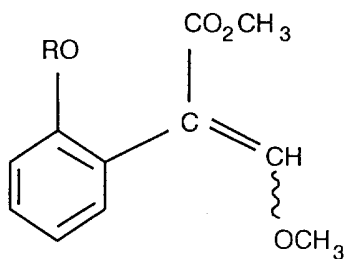
Junginio Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Lyd. temp. (°C)	olefininis*	izo-meras ⁺
85	CH ₃	CH ₃	2-()	H	H			$\underline{\underline{E}}$
86	CH ₃	CH ₃	2-(C ₆ H ₅) ₂ C:CH	H	H			$\underline{\underline{E}}$
87	CH ₃	CH ₃	2-()	H	H			$\underline{\underline{E}}$
88	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CONH	H	H	99-100	aromatikoje	$\underline{\underline{E}}$
89	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ NHCO	H	H			$\underline{\underline{E}}$
90	CH ₃	CH ₃	2-()	H	H			$\underline{\underline{E}}$

* Cheminis singletas poslinkis nuo olefininio protono beta-metoksiakrilato grupėje (m.d. nuo tetrametilsilano).

Tirpiklis: CDCl₃

+ Beta-metoksiakrilato grupės geometrija.

2 lentelė



Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
1	C ₆ H ₅	aliejus	7.47	<u>E</u>
2	2-F-C ₆ H ₄			<u>E</u>
3	3-F-C ₆ H ₄			<u>E</u>
4	4-F-C ₆ H ₄	77-78	7.50	<u>E</u>
5	2-Cl-C ₆ H ₄	aliejus	7.46	<u>E</u>
6	3-Cl-C ₆ H ₄	aliejus	7.45	<u>E</u>
7	4-Cl-C ₆ H ₄	aliejus	7.48	<u>E</u>
8	2-Br-C ₆ H ₄			<u>E</u>
9	3-Br-C ₆ H ₄			<u>E</u>
10	4-Br-C ₆ H ₄			<u>E</u>
11	2-I-C ₆ H ₄			<u>E</u>
12	3-I-C ₆ H ₄			<u>E</u>
13	4-I-C ₆ H ₄			<u>E</u>

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
14	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	80-81	7.50	<u>E</u>
15	3-CH ₃ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
16	4-CH ₃ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
17	2-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
18	3-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
19	4-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
20	2-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			<u>E</u>
21	3-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			<u>E</u>
22	4-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			<u>E</u>
23	2-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
24	3-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
25	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
26	2-CH ₃ O-C ₆ H ₄	aliejus	7.51	<u>E</u>
27	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
28	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
29	2-CF ₃ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
30	3-CF ₃ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
31	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
32	2-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
33	3-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
34	4-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
35	2-NO ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
36	3-NO ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
37	4-NO ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
38	2-NH ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
39	3-NH ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
40	4-NH ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
41	2-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
42	3-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
43	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
44	2-HO ₂ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
45	3-HO ₂ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
46	4-HO ₂ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
47	2-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
48	3-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
49	4-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
50	2-(CN)-C ₆ H ₄			<u>E</u>
51	3-(CN)-C ₆ H ₄			<u>E</u>
52	4-(CN)-C ₆ H ₄			<u>E</u>
53	2-HO-C ₆ H ₄			<u>E</u>
54	3-HO-C ₆ H ₄			<u>E</u>
55	4-HO-C ₆ H ₄			<u>E</u>
56	2-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			<u>E</u>
57	3-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			<u>E</u>
58	4-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			<u>E</u>
59	2,3-di-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
60	2,4-di-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
61	2,5-di-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
62	2,6-di-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
63	3,4-di-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
64	3,5-di-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
65	2,3-di-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
66	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃	aliejus	7.48	<u>E</u>
67	2,5-di-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
68	2,6-di-Cl-C ₆ H ₃	132-133	7.62	<u>E</u>
69	3,4-di-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
70	3,5-di-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
71	2,3-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
72	2,4-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
73	2,5-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
74	2,6-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
75	3,4-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
76	3,5-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
77	2,3-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
78	2,4-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
79	2,5-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
80	2,6-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
81	3,4-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
82	3,5-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
83	2-F,3-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
84	2-F,4-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
85	2-F,5-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
86	2-F,6-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
87	3-F,4-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
88	3-F,5-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
89	2-Cl,3-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
90	2-Cl,4-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
91	2-Cl,5-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
92	3-Cl,4-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
93	2-F,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
94	2-F,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
95	2-F,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
96	2-F,6-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
97	3-F,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
98	3-F,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
99	2-CH ₃ ,3-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
100	2-CH ₃ ,4-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
101	2-CH ₃ ,5-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
102	3-CH ₃ ,4-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
103	2-F,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
104	2-F,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
105	2-F,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
106	2-F,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
107	3-F,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
108	3-F,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
109	2-CH ₃ O,3-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
110	2-CH ₃ O,4-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
111	2-CH ₃ O,5-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
112	3-CH ₃ O,4-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
113	2-Cl,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
114	2-Cl,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
115	2-Cl,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
116	2-Cl,6-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
117	3-Cl,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
118	3-Cl,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
119	2-CH ₃ ,3-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
120	2-CH ₃ ,4-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
121	2-CH ₃ ,5-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
122	3-CH ₃ ,4-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
123	2-Cl,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
124	2-Cl,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
125	2-Cl,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
126	2-Cl,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
127	3-Cl,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
128	3-Cl,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
129	2-CH ₃ O,3-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
130	2-CH ₃ O,4-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
131	2-CH ₃ O,5-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
132	3-CH ₃ O,4-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
133	2-CH ₃ ,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
134	2-CH ₃ ,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
135	2-CH ₃ ,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
136	2-CH ₃ ,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
137	3-CH ₃ ,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
138	3-CH ₃ ,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
139	2-CH ₃ O,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
140	2-CH ₃ O,4-CH ₃ -C ₆ H ₃	aliejus	7.52	<u>E</u>
141	2-CH ₃ O,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
142	3-CH ₃ O,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
143	2,4,6-tri-F-C ₆ H ₂			<u>E</u>
144	2,4,6-tri-Cl-C ₆ H ₂			<u>E</u>
145	2,4,6-tri-CH ₃ -C ₆ H ₂			<u>E</u>
146	2,6-di-F,4-Cl-C ₆ H ₂			<u>E</u>
147	2,6-di-Me,4-F-C ₆ H ₂			<u>E</u>
148	2,6-di-Cl,4-F-C ₆ H ₂			<u>E</u>
149	2,3,5,6-tetra-Cl-C ₆ H			<u>E</u>
150	Pentafluorfenilas			<u>E</u>
151	Pentachlorfenilas			<u>E</u>
152	H			<u>E</u>
153	CH ₃			<u>E</u>
154	CH ₃ CH ₂			<u>E</u>
155	CH ₃ CH ₂ CH ₂			<u>E</u>
156	(CH ₃) ₂ CH			<u>E</u>
157	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂			<u>E</u>

2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
158	(CH ₃) ₃ C			<u>E</u>
159	Cikloheksilas	aliejus	7.38	<u>E</u>
160	CH ₂ :CHCH ₂	aliejus	7.46	<u>E</u>
161	<u>E</u> -C ₆ H ₅ CH:CHCH ₂	aliejus	7.46	<u>E</u>
162	CH ₂ :C(CH ₃)CH ₂			<u>E</u>
163	<u>E</u> -CH ₃ CH:CHCH ₂			<u>E</u>
164	2-tetrahidropirinilas			<u>E</u>
165	2-piridilas	aliejus	7.43	<u>E</u>
166	3-piridilas			<u>E</u>
167	4-piridilas			<u>E</u>
168	2-(5'-CF ₃ -piridilas)			<u>E</u>
169	2-pirimidilas			<u>E</u>
170	4-pirimidilas			<u>E</u>
171	5-pirimidilas			<u>E</u>
172	3,4-metilendioksifenilas			<u>E</u>
173	1-naftilas			<u>E</u>
174	2-naftilas			<u>E</u>

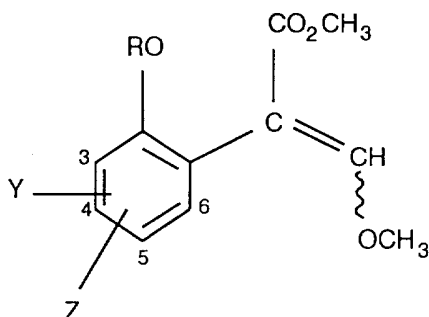
2 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
175	CH ₃ SCH ₂			<u>E</u>
176	C ₆ H ₅ SCH ₂			<u>E</u>
177	C ₆ H ₅ CH ₂	76-77	7.49	<u>E</u>
178	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂			<u>E</u>
179	4-Cl-C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂			<u>E</u>
180	CH ₃	74-75	6.55	<u>Z</u>
181	C ₆ H ₅	aliejus	6.60	<u>Z</u>

+ Cheminis singleto poslinkis nuo olefininio protono beta-metoksiakrilato grupėje (m.d. nuo tetrometilsilano) Tirpiklis: CDCl₃

* Beta-metoksiakrilato grupės geometrija.

3 lentelė apima junginius, kurių bendra formulė yra:



kurioje grupė R apima visas grupes R, išvardintas 2 lentelėje kiekvienam iš pakaitų, pavyzdžių fenilo žiede, išvardintų aukščiau. Akrilato grupė kiekvienu atveju gali turėti arba E-, arba Z- geometriją

3 lentelė

Y	Z
3-F	H
4-F	H
5-F	H
6-F	H
3-Cl	H
4-Cl	H
5-Cl	H
6-Cl	H
3-CH ₃	H
4-CH ₃	H
5-CH ₃	H
6-CH ₃	H
3-NO ₂	H
4-NO ₂	H

Y	Z
5-NO ₂	H
6-NO ₂	H
5-CF ₃	H
3-NO ₂	5-Cl
3-NO ₂	5-NO ₂
5-SCH ₃	H
4-CH ₃ O	5-CH ₃ O
4-(CH ₃) ₂ N	H
4,5-metilendioksi	

Specifiniai šio tipo junginių, parodytų 3 lentelėje, pavyzdžiai yra šie:

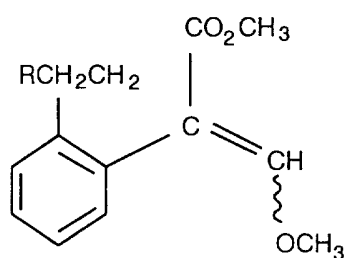
Junginio Nr.	R	Y	Z	Lyd. temp. (°C)	Olefininis*	Izomeras ⁺
1	C ₆ H ₅	3-Cl	H			<u>E</u>
2	C ₆ H ₅	4-NO ₂	H			<u>E</u>
3	C ₆ H ₅	5-Cl	H	aliejus	7,47	<u>E</u>
4	C ₆ H ₅	6-NO ₂	H			<u>E</u>
5	C ₆ H ₅	5-NO ₂	H	aliejus	7,60	<u>E</u>

* Cheminis singleto poslinkis nuo olefininio protono beta-metoksiakrilato grupėje (m.d. nuo tetrametilsilano).

Tirpiklis: CDCl₃.

⁺ beta-metoksiakrilato grupės geometrija.

4 lentelė



Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
1	C ₆ H ₅	aliejus	7.59	<u>E</u>
2	2-F-C ₆ H ₄			<u>E</u>
3	3-F-C ₆ H ₄			<u>E</u>
4	4-F-C ₆ H ₄			<u>E</u>
5	2-Cl-C ₆ H ₄			<u>E</u>
6	3-Cl-C ₆ H ₄			<u>E</u>
7	4-Cl-C ₆ H ₄			<u>E</u>
8	2-Br-C ₆ H ₄			<u>E</u>
9	3-Br-C ₆ H ₄			<u>E</u>
10	4-Br-C ₆ H ₄			<u>E</u>
11	2-I-C ₆ H ₄			<u>E</u>
12	3-I-C ₆ H ₄			<u>E</u>
13	4-I-C ₆ H ₄			<u>E</u>

4 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
14	2-CH ₃ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
15	3-CH ₃ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
16	4-CH ₃ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
17	2-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
18	3-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
19	4-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
20	2-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			<u>E</u>
21	3-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			<u>E</u>
22	4-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			<u>E</u>
23	2-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
24	3-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
25	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
26	2-CH ₃ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
27	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
28	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
29	2-CF ₃ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
30	3-CF ₃ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
31	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>

4 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
32	2-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
33	3-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
34	4-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			<u>E</u>
35	2-NO ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
36	3-NO ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
37	4-NO ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
38	2-NH ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
39	3-NH ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
40	4-NH ₂ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
41	2-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
42	3-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
43	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			<u>E</u>
44	2-HO ₂ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
45	3-HO ₂ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
46	4-HO ₂ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
47	2-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
48	3-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>
49	4-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			<u>E</u>

4 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
50	2-(CN)-C ₆ H ₄			<u>E</u>
51	3-(CN)-C ₆ H ₄			<u>E</u>
52	4-(CN)-C ₆ H ₄			<u>E</u>
53	2-HO-C ₆ H ₄			<u>E</u>
54	3-HO-C ₆ H ₄			<u>E</u>
55	4-HO-C ₆ H ₄			<u>E</u>
56	2-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			<u>E</u>
57	3-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			<u>E</u>
58	4-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			<u>E</u>
59	2,3-di-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
60	2,4-di-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
61	2,5-di-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
62	2,6-di-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
63	3,4-di-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
64	3,5-di-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
65	2,3-di-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
66	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
67	2,5-di-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>

4 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
68	2,6-di-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
69	3,4-di-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
70	3,5-di-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
71	2,3-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
72	2,4-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
73	2,5-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
74	2,6-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
75	3,4-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
76	3,5-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
77	2,3-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
78	2,4-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
79	2,5-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
80	2,6-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
81	3,4-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
82	3,5-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
83	2-F,3-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
84	2-F,4-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
85	2-F,5-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>

4 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
86	2-F,6-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
87	3-F,4-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
88	3-F,5-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
89	2-Cl,3-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
90	2-Cl,4-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
91	2-Cl,5-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
92	3-Cl,4-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
93	2-F,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
94	2-F,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
95	2-F,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
96	2-F,6-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
97	3-F,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
98	3-F,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
99	2-CH ₃ ,3-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
100	2-CH ₃ ,4-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
101	2-CH ₃ ,5-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
102	3-CH ₃ ,4-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
103	2-F,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>

4 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
104	2-F,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
105	2-F,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
106	2-F,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
107	3-F,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
108	3-F,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
109	2-CH ₃ O,3-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
110	2-CH ₃ O,4-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
111	2-CH ₃ O,5-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
112	3-CH ₃ O,4-F-C ₆ H ₃			<u>E</u>
113	2-Cl,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
114	2-Cl,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
115	2-Cl,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
116	2-Cl,6-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
117	3-Cl,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
118	3-Cl,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
119	2-CH ₃ ,3-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
120	2-CH ₃ ,4-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
121	2-CH ₃ ,5-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>

4 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
122	3-CH ₃ ,4-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
123	2-Cl,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
124	2-Cl,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
125	2-Cl,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
126	2-Cl,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
127	3-Cl,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
128	3-Cl,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
129	2-CH ₃ O,3-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
130	2-CH ₃ O,4-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
131	2-CH ₃ O,5-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
132	3-CH ₃ O,4-Cl-C ₆ H ₃			<u>E</u>
133	2-CH ₃ ,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
134	2-CH ₃ ,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
135	2-CH ₃ ,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
136	2-CH ₃ ,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
137	3-CH ₃ ,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
138	3-CH ₃ ,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			<u>E</u>
139	2-CH ₃ O,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>

4 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
140	2-CH ₃ O,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
141	2-CH ₃ O,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
142	3-CH ₃ O,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			<u>E</u>
143	2,4,6-tri-F-C ₆ H ₂			<u>E</u>
144	2,4,6-tri-Cl-C ₆ H ₂			<u>E</u>
145	2,4,6-tri-CH ₃ -C ₆ H ₂			<u>E</u>
146	2,6-di-F,4-Cl-C ₆ H ₂			<u>E</u>
147	2,6-di-Me,4-F-C ₆ H ₂			<u>E</u>
148	2,6-di-Cl,4-F-C ₆ H ₂			<u>E</u>
149	2,3,5,6-tetra-Cl-C ₆ H			<u>E</u>
150	Pentafluorofenilas			<u>E</u>
151	Pentachlorofenilas			<u>E</u>
152	H			<u>E</u>
153	CH ₃			<u>E</u>
154	CH ₃ CH ₂			<u>E</u>
155	CH ₃ CH ₂ CH ₂			<u>E</u>
156	(CH ₃) ₂ CH			<u>E</u>
157	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂			<u>E</u>

4 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
158	(CH ₃) ₃ C			<u>E</u>
159	Cikloheksilas			<u>E</u>
160	CH ₂ :CHCH ₂			<u>E</u>
161	<u>E</u> -C ₆ H ₅ CH:CHCH ₂			<u>E</u>
162	CH ₂ :C(CH ₃)CH ₂			<u>E</u>
163	<u>E</u> -CH ₃ CH:CHCH ₂			<u>E</u>
164	2-tetrahidropiranilas			<u>E</u>
165	2-piridilas			<u>E</u>
166	3-piridilas			<u>E</u>
167	4-piridilas			<u>E</u>
168	2-(5'-CF ₃ -piridilas)			<u>E</u>
169	2-pirimidilas			<u>E</u>
170	4-pirimidilas			<u>E</u>
171	5-pirimidilas			<u>E</u>
172	3,4-metilendioksifenilas			<u>E</u>
173	1-naftilas			<u>E</u>
174	2-naftilas			<u>E</u>

4 lentelė (tęsinys)

Junginio Nr.	R	Lydimosi temp. (°C)	olefininis*	izomeras ⁺
175	CH ₃ SCH ₂	aliejus	6.24	<u>E</u>
176	C ₆ H ₅ SCH ₂			<u>E</u>
177	C ₆ H ₅			<u>Z</u>
178	2-furilas			<u>E</u>
179	3-furilas			<u>E</u>
180	2-tiofenilas			<u>E</u>
181	3-tiofenilas			<u>E</u>
182	2-pirolilas			<u>E</u>
183	3-pirolilas			<u>E</u>
184	C ₆ H ₅ CH ₂			<u>E</u>
185	C ₆ H ₅ CH(CH ₃)			<u>E</u>
181	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂			<u>E</u>

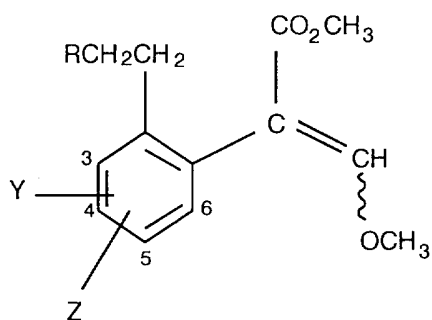
+ Cheminis singleto poslinkis nuo olefininio protono beta-metoksiakrilato grupėje (m.d. nuo tetrametilsilano)

Tirpiklis: CDCl₃

* Beta-metoksiakrilato grupės geometrija.

5 lentelė

5 lentelė apima junginius, kurių bendra formulė yra



kurioje grupė R apima visas grupes, išvardintas 4 lentelėje kiekvienam iš pakaitų pavyzdžių fenilo žiede, išvardintų aukščiau. Akrilato grupė kiekvienu atveju gali turėti arba E-, arba Z- geometriją.

Y	Z
3-F	H
4-F	H
5-F	H
6-F	H
3-Cl	H
4-Cl	H
5-Cl	H
6-Cl	H
3-CH ₃	H
4-CH ₃	H
5-CH ₃	H
6-CH ₃	H
3-NO ₂	H

Y	Z
4-NO ₂	H
5-NO ₂	H
6-NO ₂	H
5-CF ₃	H
3-NO ₂	5-Cl
3-NO ₂	5-NO ₂
5-SCH ₃	H
4-CH ₃ O	5-CH ₃ O
4-(CH ₃) ₂ N	H
4,5-metilendioksi	

6 lentelė: IŠRINKTI PROTONO BMR DUOMENYS

6 lentelėje parodyti išrinkti protono BMR duomenys tam tikriems junginiams, aprašytiems 1-5 lentelėse ir ten apibūdintiems kaip aliejai. Cheminiai poslinkiai matuojami mil. dalimis nuo tetrametilsilano, ir visur kaip tirpiklis buvo naudotas deuteriochloroformas. Naudojami tokie sutrumpinimai:

pl	= platus	t	= tripletas
s	= singletas	q	= kvartetas
d	= dubletas	m	= multipletas

Jungi- nys Nr.	Lentelė Nr.	
3	1	1,27 (3H, t $\underline{J}$ 7Hz), 3,83 (3H,s), 4,21 (2H, q $\underline{J}$ 7Hz), 7,32 (5H, pl s), 7,53 (1H, s).
4	1	1,30 (3H, t $\underline{J}$ 7Hz), 3,72 (3H, s), 4,06 (2H, q $\underline{J}$ 7Hz), 7,31 (5H, pl s), 7,62 (1H, s).
5	1	1,27 ir 1,31 (2 tripletai $\underline{J}$ 7Hz, kiekvienas 3H), 4,08 ir 4,22 (2 kvartetai $\underline{J}$ 7Hz, kiekvienas 2H), 7,33 (5H, pl s), 7,62 (1H, s).
6	1	3,81 (3H, s), 5,21 (2H, s), 7,34 (10H, pl s), 7,56 (1H, s).
8	1	1,49 (9H, s) 3,82 (3H, s), 7,31 (5H, pl s), 7,44 (1H, s).
15	1	1,42 (9H, s), 3,70 (3H, s), 6,50 (2H, s), 7,37 (1H, s).
16	1	1,28 (9H, s), 3,83 (3H, s), 6,46 (2H,s), 7,87 (1H, s).
20	1	3,67 (3H, s), 3,79 (3H, s), 5,18 (1H, dd $\underline{J}$ 11 ir 1Hz), 5,65 (1H, dd $\underline{J}$ 18 ir 1Hz), 6,68 (1H, dd $\underline{J}$ 18 ir 11Hz), 7,57 (1H, s).
26	1	3,78 (3H,s), 3,95 (3H, s), 6,70 (1H, s).
28	1	2,18 (3H, s), 3,68 (3H, s), 3,82 (3H, s), 7,55 (1H, s).
30	1	3,68 (3H, s), 3,83 (6H, s), 7,25-7,6 (3H, m), 7,52 (1H, s), 7,9-8,1 (1H, m).
40	1	3,60 (3H, s), 3,66 (3H, s), 3,87 (2H, s), 7,48 (1H, s).
42	1	3,60 (3H, s), 3,70 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,80 (2H, s), 7,50 (1H, s).

Jungi- nys Nr.	Lentelė Nr.	
45	1	3,6 (3H, s), 3,75 (3H, s), 7,0-8,15 (5H, m).
52	1	3,66 (2H, s), 3,76 (3H, s), 7,51 (1H, s).
53	1	3,56 (3H, s), 3,73 (3H, s), 7,1-7,7 (9H, m), 7,9-8,1 (1H, m).
57	1	3,73 (3H, s), 3,85 (3H, s), 7,54 (1H, s).
59	1	3,77 (3H, s), 3,91 (3H, s), 6,64 (1H, s).
65	1	3,05 (3H, s), 3,43 (3H, s), 3,61 (3H, s).
66	1	3,53 (3H, s), 3,67 (3H, s), 3,85 (3H, s), 7,32 (1H, s).
5	2	3,63 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,80-7,40 (8H, m), 7,46 (1H, s).
6	2	3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,8-7,0 (4H, m), 7,14-7,32 (4H, m), (1H, s).
7	2	3,62 (3H, s), 3,77 (3H, s), 7,48 (1H, s).
28	2	3,66 (3H, s), 3,80 (3H, s), 3,82 (3H, s), 6,8-7,3 (8H, m), 7,51 (1H, s).
66	2	3,65 (3H, s), 3,79 (3H, s), 7,48 (1H, s).
153	2	3,70 (3H, s), 3,79 (3H, s), 3,82 (3H, s), 7,53 (1H, s).
159	2	1,1-2,1 (10H, m), 3,65 (3H, s), 3,76 (3H, s), 4,20 (1H, pl s), 7,38 (1H, s).
160	2	3,63 (3H, s), 3,80 (3H, s), 4,51 (2H, d), 5,05-6,39 (3H, m), 6,70-7,35 (4H, m), 7,46 (1H, s).
161	2	3,60 (3H, s), 3,74 (3H, s), 4,66 (2H, d), 6,00-7,40 (11H, m), 7,46 (1H, s).

Jungi- nys Nr.	Lentelė Nr.	
181	2	3,54 (3H, s), 3,88 (3H, s), 6,60 (1H, s).
165	2	3,55 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,80 (1H, d), 6,95 (2H, m), 7,15-7,40 (4H, m), 7,43 (1H, s), 7,65 (1H, m), 8,19 (1H, m).
3	3	3,61 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,8-7,3 (8H, m), 7,47 (1H, s).
5	3	3,69 (3H, s), 3,88 (3H, s), 6,84 (1H, d), 7,60 (1H, s), 8,10 (1H, dd), 8,20 (1H, d).

Išradimo junginiai, kurių formulė yra (I), gali būti gauti iš pakeistų (IV) formulės benzenų pagal stadijas, parodytas I schemeje. Šioje schemeje R^1 , R^2 , X, Y ir Z yra tokie, kaip apibrėžti aukščiau, L yra halogeno (jodo, bromo arba chloro) atomas arba vandenilio atomas, ir M yra metalo atomas (toks kaip ličio atomas) arba metalo atomas su prijungtu halogeno atomu (toks, kaip MgI, MgBr arba MgCl).

Tuo būdu, (I) bendros formulės junginiai, kuriems R^1 ir R^2 yra ne vandenilio atomai, gali būti gauti, paveikiant bendros formulės (II: R^1 ne vandenilio atomas) ketoesterius bendros formulės (V: R^2 ne vandenilio atomas) fosforanais patogiame tirpiklyje, tokiame kaip dietilo eteris (žiūrėti, pavyzdžiui, W Steglich, G.Schramm, T.Anke ir F.Oberwinkler, EP 0044448, 1980 07 04).

Bendros formulės (II: R^1 yra ne vandenilio atomas) ketoesteriai gali būti gauti, paveikiant metalintas medžiagas (III) oksalatu (VI, R^1 yra ne vandenilio atomas) tinkamame tirpiklyje, tokiame kaip dietilo eteris arba tetrahidrofuranas. Į tinkamesnius būdus dažnai įeina lėtas metalintų medžiagų (III) tirpalo pridėjimas į maišomą oksalato (VI) pertekliaus tirpalą

(žiūrėti, pavyzdžiui, L.M.Weinstock, R.B.Currie ir A.V.Lovell, *Synthetic Communications*, 1981, 11, 943, ir ten pateiktos literatūros nuorodas).

Metalintos medžiagos (III), kur $M=MgI$, $MgBr$ arba $MgCl$ (Grinjaro reagentai, gali būti gautos standartiniais būdais iš atitinkamų aromatinių halogenidų (IV), kur atitinkamai $L=I$, Br arba Cl . Su tam tikrais X , Y ir Z pakaitais metalintos medžiagos (III), kur $M=Li$, gali būti gautos tiesioginiu (IV) formulės, kur $L=H$, junginių litinimu, panaudojant stiprią ličio bazę, tokią kaip *n*-butil-litis arba ličio di-izopropilamidas (žiūrėti, pavyzdžiui, H.W.Gschwend ir H. R.Rodriguez, *Organic Reactions*, 1979, 26, 1).

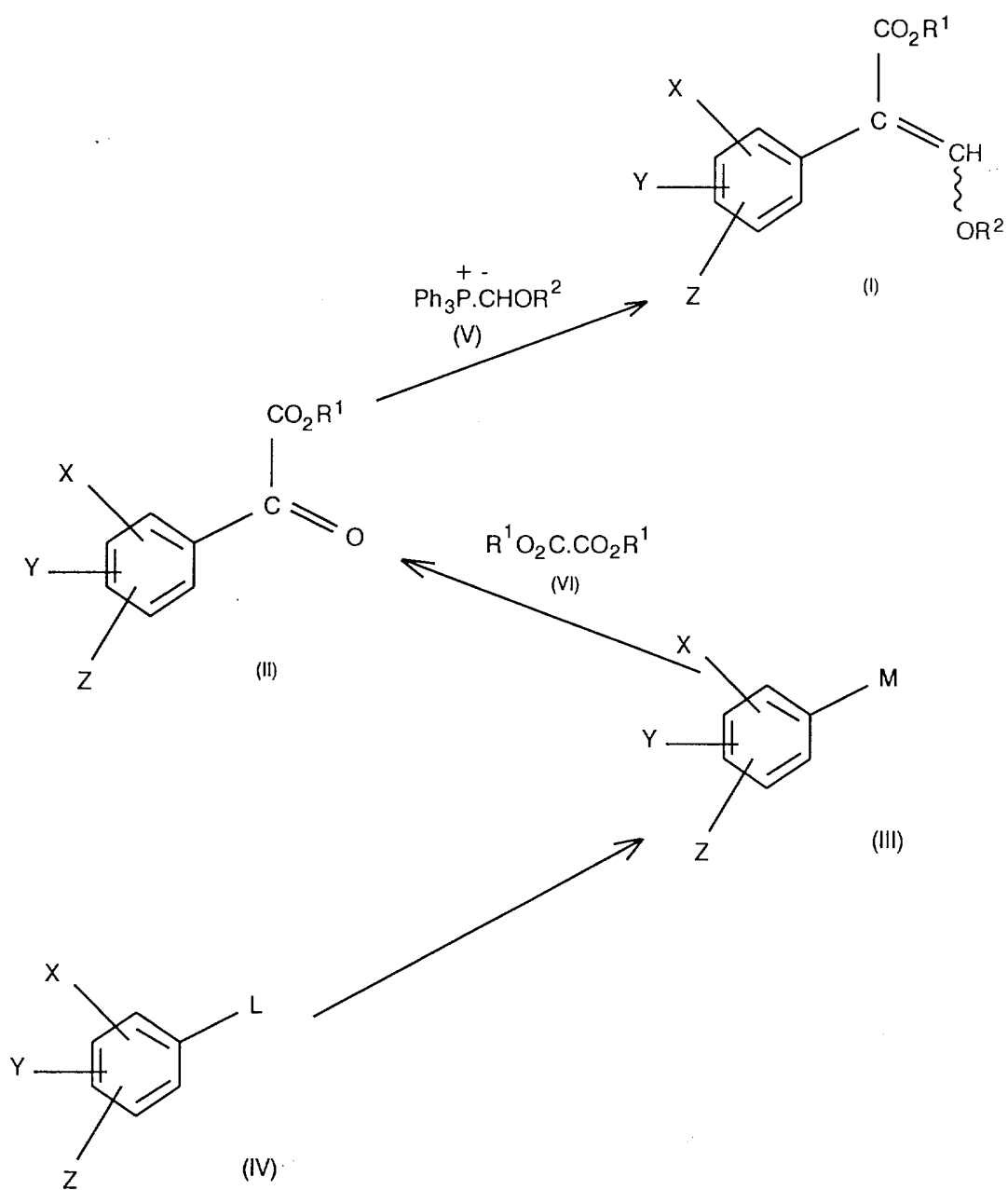
(IV) bendros formulės junginiai gali būti gauti standartiniais būdais, aprašyti cheminėje literatūroje.

Alternatyvūs bendros formulės (II: R^1 yra ne vandenilio atomas) ketoesterių gavimo būdai yra aprašyti cheminėje literatūroje (žiūrėti, pavyzdžiui, D.C.Atkinson, K.E.Godfrey, B.Meek, J.F.Saville ir M.R.Stillings, *J. Med. Chem.*, 1983, 26, 1353; D.Horne, J.Gaudino ir W.J.Thompson, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 3529; ir G.P.Axiotis, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 1509).

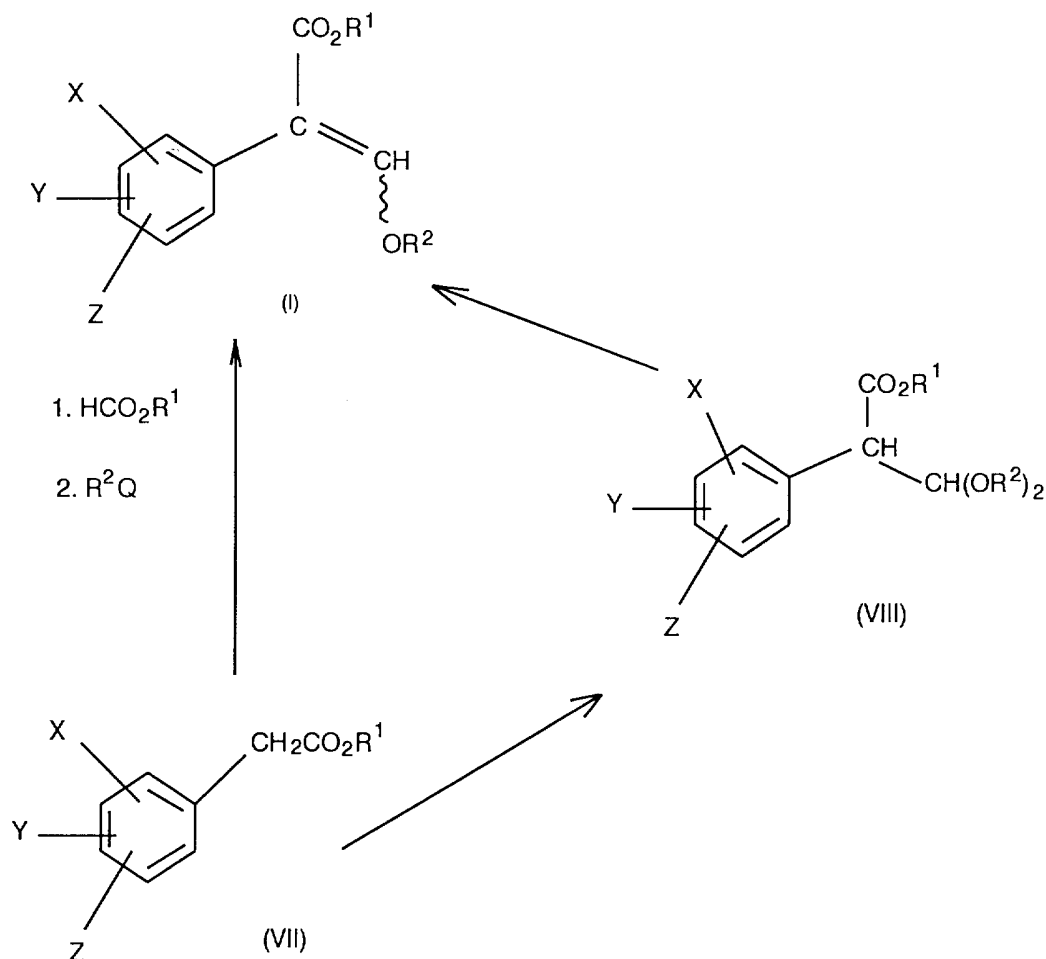
Alternatyvūs šio išradimo (I) bendros formulės junginių gavimo būdai yra parodyti toliau pateiktoje II scheme. Šioje scheme R^1 , R^2 , X , Y ir Z yra tokie, kaip apibrėžti aukščiau.

Toliau pateikiamos aukščiau minėtos I schema ir II schema.

I Schema



II Schema



(I) bendros formulės junginiai, kur R^1 yra ne vandenilio atomas, gali būti gauti, paveikiant bendros formulės (VII: R^1 yra ne vandenilio atomas) fenilacetatus baze ir skruzdžių esteriu, tokiu kaip metilo formiatas arba HCO_2R^1 , kur R^1 yra toks, kaip apibrėžta aukščiau, bet ne vandenilio atomas, tinkamame tirpiklyje. Jei reakcija užgesinama bendros formulės R^2Q medžiaga, kur R^2 yra toks, kaip apibrėžta aukščiau, bet ne vandenilio atomas, o Q yra atskylanti grupė, tokia kaip halogeno atomas, gali būti gauti (I) bendros formulės junginiai, kuriems R^2 yra ne vandenilio atomas.

Jeigu, iš kitos pusės, reakcija užgesinama vandeniu, gaunami (I) formulės junginiai, kuriems $R^2=H$.

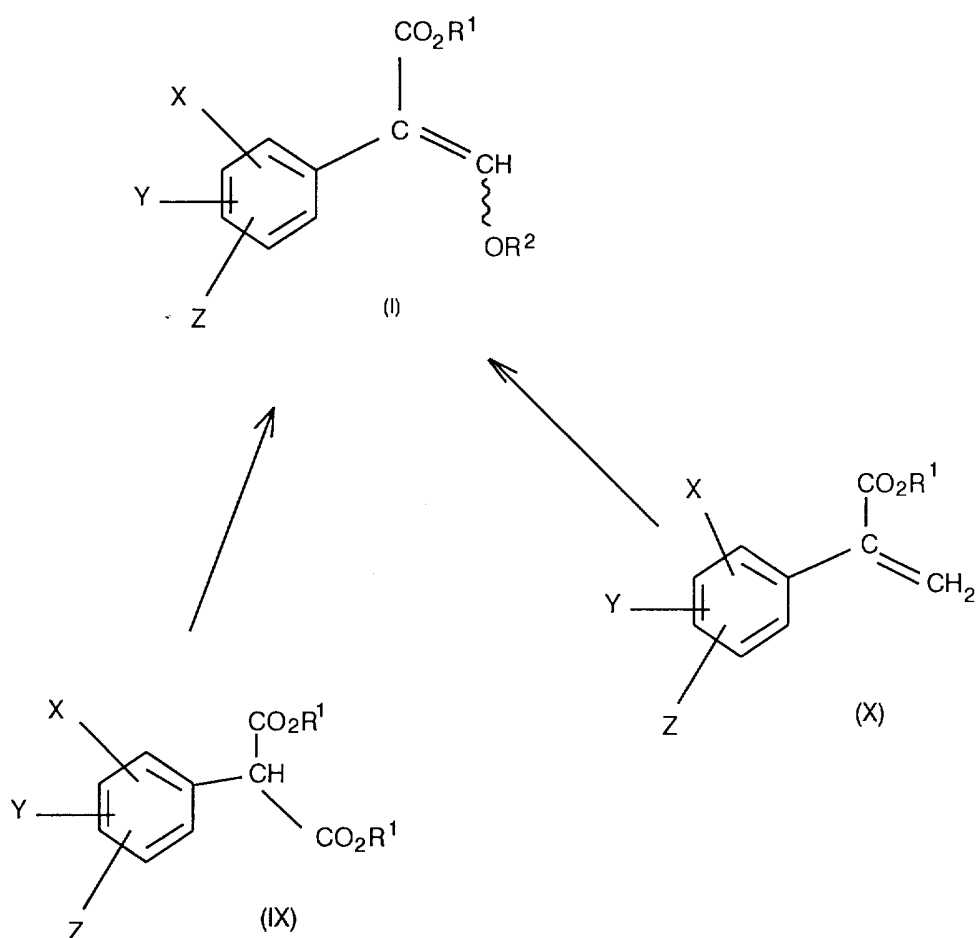
(I) bendros formulės junginiai, kuriems $R^2=H$, gali būti paversti (II) formulės junginiais, kuriems R^2 nėra vandenilio atomas, iš eilės paveikiant baze (tokia kaip kalio karbonatas arba natrio hidridas) ir bendros formulės R^2Q medžiaga, kur R^2 ir Q yra tokie, kaip apibrėžta aukščiau, tinkamame tirpiklyje.

Be to, (I) bendros formulės junginiai, kur nei R^1 , nei R^2 nėra vandenilio atomai, gali būti gauti iš (VIII) bendros formulės acetalių, kuriems nei R^1 , nei R^2 nėra vandenilio atomai, arba bazinėse, arba rūgštinėse sąlygose, tinkamuose tirpikliuose ir tinkamose temperatūrose. Tinkamos bazės pavyzdys yra ličio di-izopropilamidas, o kalio hidrosulfatas yra tinkamo rūgštinio reagento pavyzdys (žiūrėti T. Yamada, H.Hagiwara ir H.Uda, Journal of the Chem. Soc., Chem. Commun, 1980, 838, ir ten pateiktas literatūros nuorodas).

(VIII) bendros formulės acetaliai, kuriems nei R^1 , nei R^2 nėra vandenilio atomai, gali būti gauti iš fenilacto esterių, kurių bendra formulė (VII: R^1 yra ne vandenilio atomas), paveikiant (VII) formulės alkilo sililo keteno acetolio darinius trialkilortoformiatais, dalyvaujant Lewis'o rūgščiai, tinkamame tirpiklyje ir tinkamoje temperatūroje (žiūrėti, pavyzdžiui, K.Saigo, M.Osaki ir T.Mukaiyama, Chem. Letts., 1976, 769).

Alternatyvūs (I) bendros formulės junginių gavimo būdai yra parodyti III schemeje. Šioje schemeje R^1 , R^2 , X, Y ir Z yra tokie, kaip apibrėžta aukščiau.

Toliau pateikiama III schema.



Tuo būdu (I) bendros formulės junginiai, kuriems R^1 yra ne vandenilio atomas ir $\text{R}^2=\text{H}$ gali būti gauti daline malonato darinių (IX: R^1 yra ne vandenilio atomas) redukcija, panaudojant reduktorių, tokį kaip ličio aluminio hidridas, tinkamame tirpiklyje, tokiame kaip dietilo eteris (žiūrėti, pavyzdžiui, M.Barczai-Beke, G.Dornyei, G.Toth, J.Tamas ir Cs. Szantay, Tetrahedron, 1976, 32, 1153, ir ten pateiktas literatūros nuorodas).

Be to, (I) bendros formulės junginiai gali būti gauti iš (X) bendros formulės akrilo rūgšties darinių, iš eilės paveikiant bromu, bendros formulės R^2OM reagentu, kur R^2 ir M yra tokie, kaip apibrėžti aukščiau, ir natrio hidrosulfatu arba panašia chemine medžiaga (žiūrėti, pavyzdžiui, G.Shaw ir R.N.Warrener, Journal of the Chemical Society, 1958, 153, ir ten pateiktos literatūros nuorodas).

(VII), (IX) ir(X) bendrų formulių junginiai gali būti gauti standartiniais būdais, aprašytais cheminėje literatūroje.

Visi aukščiau minėti būdai, jų bet kuri dalis (stadija) arba dalys (stadijos) bei jų įvairios kombinacijos laikomos būdų pagal šį išradimą sudėtine dalimi.

Šio išradimo junginiai ir metalo kompleksai yra aktyvūs fungicidai, ypač prieš šias ligas:

Ryžių *Pyricularia oryzae*, kviečių *Puccinia recondita*, *Puccinia striiformis* ir kitos rūdys, miežių *Puccinia hordei*, *Puccinia striiformis* ir kitos rūdys, kitų augalų, pavyzdžiui, kavamedžių, kriaušių, obelių, žemės riešutų, daržovių ir dekoratyvinių augalų rūdys;

Miežių, kviečių *Erysiphe graminis* (miltligė), kitos miltligės įvairiose kultūrose, tokiose kaip apynių *Sphaerotheca macularis*, agurkinių augalų (pavyzdžiui, agurkų) *Sphaerotheca fuliginea*, obuolių *Podosphaera leucotricha* ir vynuogių *Uncinula necator*;

Grūdinių kultūrų *Helminthosporium* rūšys, *Rhynchosporium* rūšys, *Septoria* rūšys, *Pseudocercospora herpotrichoides* ir *Gauomannomyces graminis*;

Žemės riešutų *Cercospora arachidicola* bei *Cercosporidium personata* ir kitos *Cercospora* rūšys kituose augaluose, pavyzdžiui, cukriniuose runkeliuose, bananuose, sojos pupelėse ir ryžiuose;

Pomidorų, braškių, daržovių, vynuogių ir kitų kultūrų *Botrytis cinerea* (pilkasis pelėsis);

Alternaria rūšys daržovėse (pavyzdžiui, agurkuose), aliejiniame griežtyje, obuoliuose, pomidoruose ir kituose augaluose;

Obuolių *Venturia inaequalis* (rauplės), vynuogių *Plasmopara viticola*, kitos netikrosios miltligės, tokios kaip salotų *Bremia lactucae*, sojos pupelių, tabako, svogūnų ir kitų augalų *Peronospora* rūšys, apynių

Pseudoperonospora humuli ir agurkinių augalų *Pseudoperonospora cubensis*, bulvių bei pomidorų *Phytophthora infestans*, kitos *Phytophthora* rūšys daržovėse, braškėse, avokadoje, pipiruose, dekoratyviniuose augaluose, tabake, kakavmedžiuose ir kituose augaluose;

Ryžių *Thanatephorus cucumeris* ir kitos *Rhizoctonia* rūšys kituose augaluose, tokiuose kaip kviečiai ir miežiai, daržovės, medvilnė ir vejų žolė.

Kai kurie junginiai parodė platų aktyvumo spektrą prieš grybelius *in vitro*. Jie pasižymi aktyvumu prieš įvairias vaisių ligas po derliaus nuėmimo (pavyzdžiui, apelsinų *Penicillium digitatum* bei *italicum* ir *Trichoderma viride*, ir bananų *Gloesporium musarum*).

Be to, kai kurie junginiai gali būti naudojami sėklų beicavimui prieš *Fusarium* rūšis, *Septoria* rūšis, *Tilletia* rūšis (sėklose atsirandanti kviečių kūlė), *Ustilago* rūšis, *Helminthosporium* rūšis grūdinėse kultūrose, *Rhizoctonia solani* medvilnėje ir *Pyricularia oryzae* ryžiuose.

Junginiai gali akropetaliai judėti augalų audiniais. Be to, junginiai gali būti pakankamai lakūs, kad būtų aktyvūs garavimo fazėje prieš grybelius augaluose.

Junginiai taip pat gali būti naudingi kaip pramoniniai fungicidai (kaip priešingi žemės ūkio fungicidams), pavyzdžiui, apsaugant nuo grybelių medieną, kailius, odą ir ypač dažytas plėveles.

Kai kurie junginiai rodo herbicidinį aktyvumą ir didesnėmis normomis gali būti naudojami kovai su piktžolėmis.

Analogiškai, kai kurie junginiai rodo augalų augimo reguliacinį aktyvumą ir gali būti naudojami šiam tikslui, vėlgi tinkamomis sąlygomis.

Todėl šis išradimas apima aukščiau paminėtų junginių (kompozicijų, kurių sudėtyje yra šių junginių) panaudojimą kaip pagrindinio jų kaip fungicidų panaudojimo papildymą.

Patys atskiri junginiai gali būti naudojami fungicidiniams tikslams, bet yra patogiau sudaryti kompozicijas tokiam naudojimui. Taigi, išradimas pateikia fungicidinę kompoziciją, į kurios sudėtį įeina (I) bendros formulės junginys, kaip čia apibrėžta aukščiau, arba jo metalo kompleksas ir galimai nešiklis arba skiediklis.

Išradimas taip pat pateikia kovos su grybeliais būdą, į kurį įeina junginio arba jo metalo komplekso panaudojimas augalui, augalo sėkloms arba augalo arba sodininkų augimo vietoje.

Šio išradimo junginiai ir metalo kompleksai gali būti naudojami įvairiais būdais. Pavyzdžiui, jie gali būti naudojami kompozicijose arba atskirai kaip tokie, tiesiai apdorojant augalus, t.y. augalo lapus, arba jie gali būti panaudoti taip pat krūmams ir medžiams, sėkloms ir aplinkai, kurioje augalai, krūmai arba medžiai auga ar turi būti pasodinti, arba jie gali būti išpurškiami, išdulkinami arba panaudoti kaip kremas ar pasta, arba gali būti naudojami kaip garai, arba kaip lėto išskyrimo granulės. Galima naudoti bet kuriai augalo, krūmo ar medžio daliai, pavyzdžiui, lapams, stiebui, šakoms ar šaknims, arba dirvožemiui, supančiam šaknis, arba sėklai prieš sodinimą; arba apskritai dirvožemiui, drėkinimo vandeniui ar hidroponinėms kultivavimo sistemoms. Išradimo junginiai gali būti įšvirkščiami į augalus ar medžius arba jais gali būti apipurškiama augmenija, panaudojant elektrodinaminius purškimo būdus ar kitus mažo tūrio būdus.

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

Pirmenybė teikiama kompozicijos pavidalo junginių panaudojimui žemės ūkio ir sodininkystės tikslams. Naudojamos kompozicijos tipas kiekvienu atveju priklausys nuo konkretaus tikslo.

Kompozicijos gali būti dulkinamų miltelių arba granulių pavidalo, susidedančio iš aktyvaus ingrediento ir kieto tirpiklio arba nešiklio, pavyzdžiui, užpildų, tokių kaip kaolinas, bentonitas, infuzorinė žemė, dolomitas, kalcio karbonatas, talkas, miltelių pavidalo magnezija (magnio oksidas), Fulerio žemė, gipsas, Hewitt žemė, diatomitas ir kinietiškas molis. Tokios granulės gali būti iš anksto pagamintos tinkančios naudojimui dirvožemiui be tolesnio apdorojimo. Šios granulės gali būti padarytos arba impregnuojant užpildo rutulėlius aktyviu ingredientu, arba granuliuojant aktyvaus ingrediento ir susmulkinto į miltelius užpildo mišinį. Į kompozicijos sėklų beicavimui, pavyzdžiui, gali įeiti medžiaga (pavyzdžiui, mineralinis aliejus), pagerinanti kompozicijos sukibimą su sėklomis; alternatyviai aktyvus ingredientas sėklų beicavimui gali būti įjungiamas, panaudojant organinį tirpiklį (pavyzdžiui, N-metilpirolidoną arba dimetilformamidą).

Kompozicijos taip pat gali būti disperguojamų miltelių, granulių arba žirnelių pavidalo, turinčios savo sudėtyje drėkinančios medžiagos, lengvinančios miltelių arba žirnelių dispergavimą skysčiuose, kuriuose taip pat gali būti užpildų ir suspendatorių.

Vandeninės dispersijos arba emulsijos gali būti gautos, ištirpinant aktyvų ingredientą(us) organiniame tirpiklyje, galimai turinčiame drėkinančios, disperguojančios arba emulguojančios medžiagos(ų), ir paskui įdedant mišinį į vandenį, kuriame yra drėkinančios, disperguojančios arba emulguojančios medžiagos(ų). Tinkami organiniai tirpikliai yra etileno dichloridas, izopropileno alkoholis, propileno glikolis, diacetono alkoholis, toluenas, žibalas, metilnaftalenas, ksilenai, trichloretilenas, furfurilo alkoholis, tetrahidrofurfurilo alkoholis ir glikolio eteriai (pavyzdžiui, 2-etoksietanolis ir 2-butoksietanolis).

Kompozicijos, naudojamos purškimui, taip pat gali būti aerozolių pavidalo, kur mišinys laikomas konteineryje su slėgiu, esant propelentui, pavyzdžiui, fluortrichlormetanui arba dichlordifluormetanui.

Junginiai gali būti sumaišyti sausi su pirotechniniu mišiniu, sudarant kompozicijas generuoti dūmus uždarose erdvėse, turinčius šių junginių.

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

Įjungiant tinkamus priedus, pavyzdžiui, priedus, gerinančius pasiskirstymą, sukibimo jėgą, atsparumą lietai apdorojamuose paviršiuose, skirtingos kompozicijos gali būti geriau pritaikytos įvairiems tikslams.

Šie junginiai gali būti panaudojami kaip mišiniai su trąšomis (pavyzdžiui, azoto, kalio arba fosforo turinčiomis trąšomis). Pirmenybė teikiama kompozicijoms, kurios susideda tik iš trąšų granulių, įjungiančių aktyvų junginį, pavyzdžiui, padengtų juo. Tokiose granulėse paprastai yra iki 25 svorio % šio junginio. Tuo būdu išradimas taip pat pateikia trąšų kompoziciją, kurios sudėtyje yra (I) bendros formulės junginio arba jo metalo komplekso.

Kompozicijos taip pat gali būti skystų preparatų pavidalo, skirtų naudoti pamerkiant arba apipurškiant, kurios apskritai yra vandeninės dispersijos arba emulsijos, turinčios aktyvų ingredientą, esant vienai ar daugiau paviršiaus aktyvių medžiagų, pavyzdžiui, drėkinančios(ių), disperguojančios(ių), emulguojančios(ių) arba suspenduojančios(ių) medžiagos; arba jos yra tokios purškimui skirtos priemonės, kurios tinka naudoti elektrodinaminiais purškimo būdais. Aukščiau minėtos medžiagos gali būti katijoninės, anijoninės arba nejoninės. Tinkamos katijoninės medžiagos yra ketvirtiniai amonio junginiai, pavyzdžiui, cetiltrimetilamonio bromidas.

Tinkamos anijoninės medžiagos yra muilai, sieros rūgšties alifatinių monoesterių druskos (pavyzdžiui, natrio laurilo sulfatas) ir sulfonintų aromatinių junginių druskos (pavyzdžiui, natrio dodecilbenzensulfonatas,

natrio, kalio arba amonio lignosulfonatas, butilnaftaleno sulfonatas ir natrio diizopropil- bei triizopropilnaftaleno sulfonatų mišinys).

Tinkamos nejoninės medžiagos etileno oksido kondensacijos su riebaliniais alkoholiais, tokiais kaip oleilo arba cetilo alkoholis, arba su alkilo fenoliais, tokiais kaip oktil- arba nonil- fenolis ir oktilkrezolis, produktai. Kitos nejoninės medžiagos yra daliniai esteriai, gauti iš ilgos grandinės riebiųjų rūgščių ir heksitolanhidridų, minėtų dalinių esterių kondensacijos su etileno oksidu produktai ir lecitinai. Tinkamos suspenduojančios medžiagos yra hidrofiliniai koloidai (pavyzdžiui, polivinilpirolidonas ir natrio karboksimetilceliuliozė) ir augalinės dervos (pavyzdžiui, akacijos derva arba tragakanto derva).

Kompozicijos, kurios naudojamos kaip vandeninės dispersijos arba emulsijos, paprastai tiekiamos kaip koncentratas, turintis didelę dalį aktyvaus ingrediento(u), ir šis koncentratas prieš naudojimą atskiedžiamas vandeniu. Tokie koncentratai turi atlaikyti saugojimą ilgą laiką, po to jie turi išlikti tirpūs vandenyje, kad būtų gaunami vandeniniai preparatai, kurie išlieka homogeniški pakankamą laiką, naudojant tradicinius ir elektrodinaminius purškimo įrenginius. Koncentratuose paprastai yra iki 95%, geriau 10-85%, pavyzdžiui, 25-60%, aktyvaus ingrediento(u). Šių koncentratų sudėtyje paprastai yra organinių rūgščių (pavyzdžiui, alkarilo arba arilo sulforūgščių, tokių kaip ksilensulforūgštis arba dodecilo benzensulforūgštis), kadangi tokių rūgščių buvimas padidina aktyvaus ingrediento(u) tirpumą poliariniuose tirpikliuose, dažnai naudojamuose koncentratuose. Koncentratuose paprastai yra didelė dalis paviršiaus aktyvių medžiagų, kad būtų gautos pakankamai stabilios emulsijos vandenyje. Po atskiedimo gaunant vandeninius preparatus, tokie preparatai gali turėti įvairius aktyvaus komponento(u) kiekius, atsižvelgiant į panaudojimo tikslą, bet gali būti naudojami vandeniniai preparatai, kurių sudėtyje yra nuo 0,0005 arba 0,01 iki 10 svorio % aktyvaus ingrediento(u).

Šio išradimo junginių sudėtyje gali būti taip pat kito junginio(ių), pasižyminčio biologiniu aktyvumu, pavyzdžiui, junginių, pasižyminčių panašiu arba papildomu fungicidiniu aktyvumu, arba junginių, pasižyminčių augalų reguliaciniu, herbicidiniu arba insekticidiniu aktyvumu.

Kitas fungicidinis junginys gali būti, pavyzdžiui, junginys, sugebantis kovoti su grūdinių kultūrų (pavyzdžiui, kviečių) varpų ligomis, tokiomis kaip *Septoria*, *Gibberella* ir *Helminthos porium* rūšys, sėklose ir dirvožemyje prasidedančios ligos, netikroji ir tikroji vynuogių miltligė, obuolių rauplės ir t.t. Šie fungicidų junginiai gali turėti platesnį aktyvumo spektrą negu vien (I) bendros formulės junginys; be to, kitas fungicidas gali turėti sinergetinį poveikį (I) bendros formulės junginio fungicidiniam aktyvumui. Kitų fungicidinių junginių pavyzdžiai yra karbendazimas, benomilas, tiofanat-metilas, tiabendazolas, fuberidazolas, etridazolas, dichlofluanidas, cimoksanilas, oksadiksilas, ofurasas, metalaksilas, furalaksilas, benalaksilas, fosetilo aliuminis, fenarimolas, iprodionas, procimidionas, vinklozolidas, penkonazolas, milkobutanilas, R0151297, S3308, pirazofosas, etirimolas, ditalimfozas, triforinas, nuarimolas, triazbutilas, guazatinas, propikonazolas, prochlorazas, flutriafolas, chlortriafolas, t.y. cheminė medžiaga 1-(1,2,4-triazol-1-il)-2-(2,4-dichlorfenil)-heksan-2-olas, DPX H6573 (1-(bis-4-fluorfenil)metilsilil)metil)-1H-1,2,4-triazolas, triadimefonas, triadimenolas, diklobutrazolas, fenpropimorfis, fenpropidinas, triademorfis, imazalilas, fenfuramas, karboksinas, oksikarboksinas, metfuroksamas, dodemorfis, BAS 454, blastacidinas S, Kasugamicinas, edifenfosas, kitazinas P, ftalidas, propenazolas, izoprotilanas, triciklazolas, pirokvilanas, chlorbenztiazonas, neoasozinas, polioksinas D, validamicinas A, repronilas, flutolanilas, pencikuronas, diklomezinas, fenazino oksidas, nikelio dimetilditiokarbamatas, techlorftalamas, bitertanolas, bupirimatas, etasonazolas, streptomocinas, cipofuramas, biloksazolas,

chinometionatas, dimetirimolas, fenapanilas, tolklofos-metilas, piroksifuras, poliramas, manebas, mansozebas, kaptafolas, chlorotalonilas, anilazinas, tiramas, kaptanas, folpetas, zinebas, propinebas, siera, dinokapas, binapakrilas, nitrotal-izopropilas, dodinas, ditianonas, fentino hidroksidas, fentino acetatas, teknazenas, kvintozenas, dichloranas, vario turintys junginiai, tokie kaip vario oksichloridas, vario sulfatas ir Bordo mišinys, ir vario organiniai junginiai, tokie kaip 1-(2-ciano-2-metoksiiminoacetil)-2-etilo karbamidas.

(I) bendros formulės junginiai gali būti sumaišyti su dirvožemiu, durpėmis ar kita terpe šaknų išsidėstymui augalų apsaugojimui nuo grybelinių susirgimų, kurių sukėlėjai gali būti sėklose, dirvožemyje arba lapuose.

Tinkami insekticidai yra pirimikarbas, dimetoatas, demeton-s-metilas, formationas, karbarilas, izoprokarbas, XMC, BPMC, karbofuranas, karbosulfanas, diazinonas, fentionas, fenitrotonas, fenoatas, chlorpirifosas, izoksationas, propafosas, monokrotofasas, buprofezinas, etroproksifenas ir cikloprotrinas.

Augalų augimo reguliatoriumi gali būti junginys, kuris reguliuoja piktžolių augimą arba sėklinės galvutės susidarymą, arba selektyviai kontroliuoja mažiau pageidaujamų augalų (pavyzdžiui, žolių) augimą.

Tinkami augalų augimą reguliuojančių junginių pavyzdžiai naudojimui su išradimo junginiais yra giberelinai (pavyzdžiui, GA₃, GA₄ arba GA₇), auksinai (pavyzdžiui, indolacto rūgštis, indolsviesto rūgštis, naftoksiacto rūgštis arba naftilacto rūgštis), citokininai (pavyzdžiui, kinetinas, difenilkarbamidas, benzimidazolas, benziladeninas arba benzilaminopurinas), fenoksiacto rūgštys (pavyzdžiui, 2,4-D arba MCPA), pakeistos benzoinės rūgštys (pavyzdžiui, trijodobenzoinė rūgštis), morfaktinai (pavyzdžiui, chlorfluorekolas), maleino hidrazidas, glifozatas, glifozinas, ilgos grandinės riebieji alkoholiai ir rūgštys, dikegulakas, paklobutrazolas, flurprimidolas, fluoridamidas, mefluididas, pakeisti

ketvirtiniai amonio ir fosfonio junginiai (pavyzdžiui, chlormekvatas, chlorfonis arba mepikvatchloridas), etefonas, karbetamidas, metil-3,6-dichloranizatas, daminozidas, asulamas, abscisinė rūgštis, izopirimolas, 1-(4-chlorfenil)-4,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksirūgštis, hidroksibenzonitrilai (pavyzdžiui, bromoksinilas), difenzokvatas, benzoilprop-etilo 3,6-dichlorpikolino rūgštis, paklobutrazolas, fenpentezolas, inabenfidas, triapentenolas ir teknazenas.

Toliau pateikti pavyzdžiai iliustruoja išradimą. Šiuose pavyzdžiuose terminas „eteris“ reiškia dietilo eterį, magnio sulfatas naudojamas tirpalų džiovinimui, reakcijos, kuriose dalyvauja vandeniui jautrūs tarpiniai produktai, buvo atliekamos azoto atmosferoje. Jei nurodyta kitaip, chromatografija buvo atliekama, panaudojant silikagelį kaip stacionarią fazę. Kur parodyti, IR ir BMR duomenys yra išrinkti; nebuvo bandyta nurodyti kiekvieną absorbciją. Yra naudojami tokie sutrumpinimai:

THF	= tetrahidrofuranas	s	= singletas
DMF	= <u>N,N</u> -dimetilformamidas	d	= dubletas
DC	= dujinė chromatografija	t	= tripletas
MS	= masės spektras	m	= multiplotas

1. PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 2 $\underline{E}$, 1'' $\underline{Z}$ -metilo 3-metoksi-2-[2'-(2''-feniletetil) fenil] propenoato gavimą (13 junginys 1 lentelėje).

Kalio tret-butoksido (5,30g) įdėta (visas kiekis iš karto) į smarkiai maišomą benziltrifenilfosfonio chlorido (21,02 g) suspensiją sausame eteri (250 ml). Po 25 minučių gautas oranžinis mišinys buvo paveiktas 2-bromobenzaldehido (5,00 g) tirpalu sausame (50 ml) eteri, ir mišinys pašviesėjo. Dar po valandos mišinys buvo išpiltas į vandenį ir ekstrahuojamas eteriu. Ekstraktai buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti, sukonzentruoti sumažintame slėgyje ir chromatografuoti, panaudojant dichlormetaną kaip eliuentą, kad būtų gautas 1-fenil-2-(2-bromofenil)etilenas (5,95 g, 85% išeiga), beveik bespalvis aliejus, kaip 6:1 $\underline{Z}:\underline{E}$ - izomerų mišinys (pagal DC/MS).

Grinjaro reagento, gauto iš 1-fenil-2-(2-bromofenil)-etilenas, aprašyto aukščiau, izomerų mišinio dalies (5,58 g) ir magnio (0,63 g) tirpalas sausame THF (20 ml) buvo 30 minučių lašinamas į maišomą dimetilo oksalato (5,06 g) tirpalą sausame THF (40 ml), atšaldytą iki -15°C. Gautas mišinys buvo maišomas maždaug -15°C temperatūroje 30 minučių, po to kambario temperatūroje 1 valandą, po to buvo supiltas į atskiestą druskos rūgštį ir ekstrahuotas eteriu. Ekstraktai buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti, sukonzentruoti sumažintame slėgyje, po to du kartus chromatografuoti [(i) 30% eteris benzine, (ii) 20% heksanas dichlormetane], taip gaunant izomeriškai gryną $\underline{Z}$ -metilo 2-(2'-feniletetil)-fenilglioksalatą (1,76g, 31% išeiga) kaip geltoną aliejų, ^1H BMR (CDCl_3): delta 3,87 (3H, s), 6,78 (2-jų dubletų centras, kiekvienas 1H, $\underline{J}$ 12 Hz) m.d.

Kalio tret-butoksido (2,00 g) buvo įdėta (visas kiekis iš karto) į maišomą (metoksimetil)-trifenilfosfonio chlorido (6,78 g) suspensiją sausame

etryje (80 ml). Po 25 minučių gauta raudona suspensija buvo paveikta Z-metilo 2-(2'-feniletenil)-fenilglioksalato (1,76 g) tirpalu sausame eteryje (20 ml), spalva pašviesėjo. Po 1,5 valandos reakcijos mišinys buvo supiltas į vandenį ir išekstrahuotas eteriu. Ekstraktai buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti, praleisti per trumpą silikagelio kolonėlę su dichlormetanu, tada rūpestingai chromatografuoti, panaudojant 30% eterį benzine kaip eliuentą, taip gaunant antraštėje nurodytą junginį (0,46 g, 24% išeiga) kaip aliejų, IR (juostelė): 1715, 1635 cm^{-1} , ^1H BMR (CDCl_3): delta 3,62 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,48 (2H, s), 7,50 (1H, s) m.d.

2 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja E, ir Z-metilo 3-metoksi-2-fenilpropenoato gavimą (1 ir 2 junginys 1 lentelėje).

Kalio tret-butoksido (9,52g) pridėta (visas kiekis iš karto) į maišomą (metoksimetil)-trifenilfosfonio chlorido (34,3 g) suspensiją sausame eteryje (300 ml). Po 45 minučių gauta raudona suspensija buvo paveikta benzoilformiato (8,20 g) tirpalu sausame eteryje (100 ml) (spalva šviesėja; reakcija egzoterminė). Po 3 valandų mišinys buvo atskiestas vandeniu, paveiktas magnio sulfatu ir medžio anglimi, tada sukonzentruotas sumažintame slėgyje, gaunant nevalytą (36,39 g) produktą kaip geltoną aliejų, kuris iš dalies kristalizavosi stovėdamas. Jis buvo praleistas per silikagelį, panaudojant dichlormetaną, tada rūpestingai chromatografuojamas, panaudojant dichlormetaną: benzina (2:1), taip gaunant E-metilo 3-metoksi-2-fenilpropenoatą (4,83 g, 50% išeiga) kaip blyškiai geltoną aliejų, kuris išplaunamas (eliucija) pirmas, IR (juostelė): 1715, 1630 cm^{-1} , ^1H BMR (CDCl_3): delta 7,55 (s, olefininis protonas) ir Z-

metilo 3-metoksi-2-fenilpropenoatą (3,43 g, 36% išeiga) kaip blyškiai geltoną aliejų, kuris išplaunamas (eliucija) antras, IR (juostelė): 1715, 1630 cm^{-1} , ^1H BMR (CDCl_3): delta 3,76 (3H, s), 3,90 (3H, s), 6,65 (1H, s), 7,28 (5H, s) m.d.

E-metilo 3-metoksi-2-fenilpropenoato, gauto iš metilo fenilacetato būdu, aprašytu 4 ir 7 pavyzdžiuose, t.y. reakcija su natrio hidridu bei metilo formiatu ir gauto enolio paveikimu kalio karbonatu ir dimetilo sulfatu, bandinys stovėdamas sukietėjo ir jo lyd. temperatūra 37-38°C.

3 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 2E, 1''E- ir 2Z, 1''E-metilo 3-metoksi-2-[2'-(2''-feniletetil) fenil] propenoato gavimą (9 ir 10 junginiai 1 lentelėje).

2-brombenzaldehido (18,50 g) tirpalas sausame eteriye (20 ml) buvo sulašintas į maišomą benzilmagnio chlorido [paruošto iš benzilo chlorido (12,64 g) ir magnio (2,68 g)] tirpalą sausame eteriye (120 ml), ir lašinant susidarė tirštos nuosėdos. Mišinys buvo maišomas vieną valandą kambario temperatūroje, po to supiltas į vandenį, parūgštintą 2M druskos rūgštimi, ir ekstrahuojamas eteriu. Ekstraktai buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti, sukonzentruoti ir chromatografuoti, panaudojant dichlormetaną ir benzina (1:1) kaip eliuentą, taip gaunant 1-(2-bromofenil)-2-feniletan-1-olį (10,95 g, 40%), kaip baltą kietą medžiagą, lyd. temp. 84-85°C.

Maišomas 1-(2-bromofenil)-2-fenil-etan-1-olo (15,50 g) ir ortofosforo rūgšties (150 ml) mišinys buvo šildomas 170°C temperatūroje vieną valandą, tada supiltas į ledinį vandenį, ir ekstrahuotas eteriu. Ekstraktai

buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti ir sukonzentruoti, taip gaunant nevalytą produktą kaip oranžinį aliejų (14,29 g).

Distiliuojant garinant (0,3 torų slėgis; vonios temperatūra 140°C) buvo gautas E-1-fenil-2(2-bromo-fenil)etilenas (12,53 g, 86 % išeiga) kaip blyškiai geltonas aliejus, kurio grynumas 97% DC.

Grinjaro reagento, gauto iš E-1-fenil-2-(2-bromofenil)etilenas (8,56 g) ir magnio (0,96 g), tirpalas sausame tetrahidrofurane (20 ml) per 30 minučių buvo sulašintas į maišomą dimetilo oksalato (7,76 g) tirpalą sausame tetrahidrofurane (70 ml), atšaldytą iki maždaug -15°C. Gautas mišinys buvo maišomas šioje temperatūroje 30 minučių, tada vieną valandą kambario temperatūroje, po to buvo supiltas į atskiestą druskos rūgštį ir ekstrahuotas eteriu. Ekstraktai buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti, sukonzentruoti, taip gaunant nevalytą produktą kaip geltoną aliejų (17,22 g). Gryninant kolonėlės chromatografija, panaudojant dichlormetaną ir benziną (1:1) kaip eliuentą, paskui distiliuojant garinant (0,07 torų slėgis, vonios temperatūra 170°C) buvo gautas E-metilo 2-(2'-feniletenil)fenilglioksalatas (2,01 g, 23 % išeiga) kaip geltonas aliejus, grynas pagal DC, ¹H BMR (CDCl₃): delta 3,78 (3H, s), 6,88 (2 dubletų centras, kiekvienas 1H, J 16 Hz) m.d.

Kalio tert-butoksido (2,19 g) buvo pridėta (visas kiekis iš karto) į maišomą (metoksimetil)-trifenilfosfonio chlorido (7,41 g) suspensiją sausame eteryje (100 ml). Po 25 minučių gauta raudona suspensija buvo paveikta E-metilo-2-(2'-feniletenil)- fenilglioksalato (1,92 g) tirpalu sausame eteryje (20 ml), ir spalva pašviesėjo. Po 15 minučių mišinys buvo supiltas į vandenį ir ekstrahuotas eteriu. Ekstraktai buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti ir chromatografuoti, panaudojant 30% eterį benzine kaip eliuentą, taip gaunant (i) 2E, 1''E-izomerą, nurodytą antraštėje, kuris buvo išplautas (eliucija) pirmas, kaip blyškiai geltoną aliejų (1,06 g, 50% išeiga) kuris stovėdamas kristalizavosi, ir buvo gauta balta kietą medžiaga, lyd. temp. 103-104°C. Analitinis bandinys, iškristalizuotas iš eterio-benzino

mišinio, turėjo 107-108°C lyd. temp., IR (nujolas): 1700, 1630 cm^{-1} , ^1H BMR (CDCl_3): delta 3,68 (3H, s), 3,80 (3H, s), 7,06 (2H, s), 7,63 (1H, s) m.d; ir (ii) 2Z, 1"E-izomera, nurodytą antraštėje, kuris buvo išplautas antras, kaip klampų aliejų (0,260 g, 12% išeiga), IR (juostelė) 1710, 1625 cm^{-1} ; ^1H BMR (CDCl_3): delta 3,65 (3H, s), 3,92 (3H, s), 6,57 (1H, s), 6,99 ir 7,24 (kiekvienas 1H, D J 16Hz) m.d.

4 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja E-metilo 2-(2-chloro-6-fluorfenil)-3-metoksipropenoato gavimą (27 junginys 1 lentelėje).

Metilo (2-chloro-6-fluorfenil)acetato (5,20 g) ir metilo formiato (31,4 ml) mišinys sausame DMF (40 ml) buvo sulašintas į maišomą natrio hidrido (1,23 g) suspensiją sausame DMF (40 ml), temperatūrai esant tarp 0 ir 5°C. Buvo stebimas intensyvus dujų išsiskyrimas. Reakcijos mišinys buvo maišomas kambario temperatūroje 3,5 valandos, tada supiltas į ledo bei vandeninio natrio karbonato mišinį ir perplautas eteriu. Gautas vandeninis mišinys buvo parūgštintas koncentruota druskos rūgštimi ir ekstrahuotas eteriu. Ekstraktai buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti ir sukonzentruoti, taip gaunant metilo 2-(2-chloro-6-fluorfenil)-3-hidroksipropenoatą (3,44 g) kaip baltą kietą medžiagą.

Maišomas šio nevalyto produkto tirpalas sausame DMF (30 ml) buvo iš eilės paveiktas kalio karbonatu (4,11 g) ir dimetilsulfatu (1,34 ml). Gautas mišinys buvo maišomas kambario temperatūroje 1 valandą, tada supiltas į vandenį ir ekstrahuotas eteriu. Ekstraktai buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti ir sukonzentruoti, taip gaunant antraštėje nurodytą junginį (2,91

g) kaip baltą kietą medžigą, lyd. temp. 77-78°C. Kristalizacija iš 60-80°C benzino buvo gauti bespalviai kristalai [2,61 g, 42% išeiga iš metilo (2-chloro-6-fluorfenil) acetato], lyd. temp. 79-80°C, ^1H BMR (CDCl_3): delta 3,69 (3H, s), 3,84 (3H, s), 7,62 (1H, s), m.d.

5 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja E-metilo 2-(2-fenoksi)fenil-3-metoksiakrilato gavimą (1 junginys 2 lentelėje).

Kalio tret-butoksidas (5,6 g) buvo pridėtas į maišomą difenilo eterio (12,3 g) tirpalą sausame eteryje (150 ml) -70°C temperatūroje. Gautas mišinys buvo maišomas šioje temperatūroje 15 minučių, tada pridėta n-butil-ličio (30,5 ml 1,62 M tirpalo heksane), taip gaunant raudonai rudą suspensiją, kuriai buvo leista sušilti iki kambario temperatūros. Šis mišinys per 20 minučių buvo sudėtas į maišomą dimetilo oksalato (11,8 g) suspensiją eteryje (250 ml) -10° C temperatūroje, tada mišiniui leista atšilti iki kambario temperatūros. Po 30 minučių supiltas į vandenį ir ekstrahuotas eteriu. Sujungti ekstraktai buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti, tada sukonzentruoti, taip gaunant raudoną aliejų (14,21 g). Po chromatografijos, panaudojant 20% eterį benzine kaip eliuentą, buvo gautas metilo 2-fenoksibenzoilformiatas (2,23 g) kaip geltonas aliejus.

Kalio tret-butoksidas (2,64 g) sudėtas į smarkiai maišomą (metoksimetil) trifenilfosfonio chlorido (8,93 g) suspensiją sausame eteryje (100 ml). Po 20 minučių gauta raudona suspensija buvo paveikta metilo 2-fenoksibenzoilformiato (2,23 g) tirpalu sausame eteryje (20 ml), ir spalva pašviesėjo. Po 15 minučių mišinys supiltas į vandenį ir išekstrahuotas

eteriu. Sujungti ekstraktai buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti ir sukonzentruoti, taip gaunant geltoną aliejų (7,30 g). Po chromatografijos, panaudojant dichlormetaną kaip eliuentą, buvo gautas antraštėje nurodytas junginys (0,61 g) kaip bespalvis aliejus, IR (juostelė): 1710, 1635 cm^{-1} ; ^1H BMR: delta 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 7,47 (1H, s) m.d.

6 PAVYZDYS

Šiame pavyzdyje aprašytas alternatyvus E-metilo 2-(2-fenoksi)fenil-3-metoksipropenoato gavimo būdas (1 junginys 2 lentelėje).

Borano-tetrahidrofurano komplekso (30 ml) 1M tirpalas buvo sulašintas į maišomą 2-fenoksibenzoinės rūgšties (5,35 g) tirpalą sausame THF (50 ml), atšaldytą iki 0°C (smarkus dujų išsiskyrimas). Po sulašinimo mišinys buvo maišomas 0°C temperatūroje 15 minučių, tada kambario temperatūroje 1,5 valandos. Paskui mišinys buvo supiltas į vandenį ir ekstrahuojamas eteriu. Ekstraktai perplauti iš eilės vandeniu, vandeniniu natrio bikarbonatu, vandeniniu natrio karbonatu, tada išdžiovinti ir sukonzentruoti sumažintame slėgyje, taip gaunant 2-fenoksibenzilo alkoholį (4,83 g, 97%) kaip bespalvį aliejų. Į 2-fenoksibenzilo alkoholio (4,80 g) tirpalą sausame dichlormetane (50 ml) buvo pridėta tionilo chlorido (1,92 ml) (visas kiekis iš karto). Gautas mišinys buvo maišomas kambario temperatūroje 2 valandas, tada perplautas vandeniu (x2), vandeniniu natrio bikarbonatu (x2) ir vandeniniu natrio chloridu, išdžiovintas ir sukonzentruotas sumažintame slėgyje, taip gaunant 2-fenoksibenzilo chloridą (4,87 g, 93%) kaip bespalvį aliejų.

Anglies dioksidas buvo leidžiamas į 2-fenoksibenzilmagnio chlorido [iš 2-fenoksibenzilo chlorido (4,80 g) ir magnio drožlių (0,64 g)] tirpalą sausame eteriame (15 ml), atšaldytą iki 0°C. Tirpumo padidinimui buvo pridėta sauso THF. Kai egzoterminė reakcija pasibaigė, anglies dioksidas nebebuvo leidžiamas per mišinį, kuriam buvo leista atšilti iki kambario temperatūros. Mišinys buvo supiltas į vandenį, perplautas eteriu, tada paveiktas druskos rūgštimi ir išekstrahuotas eteriu. Ekstraktai buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti ir sukonzentruoti sumažintame slėgyje, taip gaunant 2-fenoksifenilacto rūgštį (3,06 g, 61%) kaip kietą medžiagą, lyd. temp. 82-85°C. Analitinio bandinio, iškristalizuoto iš eterio/benzino, lyd. temp. buvo 85-86°C.

2-fenoksiacto rūgšties (2,75 g) tirpalas sausame metanolyje (30 ml), turintis sieros rūgšties (0,3 ml), buvo šildomas su grįžtamu šaldytuvu 2 valandas, tada jam leista atšalti, po to tirpalas buvo supiltas į vandenį ir ekstrahuotas eteriu. Ekstraktai perplauti vandeniu, išdžiovinti ir sukonzentruoti sumažintame slėgyje, taip gaunant metilo 2-fenoksifenilacetatą (2,65 g, 91%) kaip blyškiai geltoną aliejų.

Šis esteris buvo paverstas antraštėje nurodytu junginiu per 2 stadijas, naudojant būdą, aprašytą 4 pavyzdyje, t.y. reakcija su natrio hidridu bei metilo formiatu ir gauto enolio paveikimu kalio karbonatu bei dimetilsulfatu (bendra išeiga = 65%).

7 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja E-metilo 2-(2-benziloksi)fenil-3-metoksiakrilato gavimą (177 junginys 2 lentelėje).

Metilo formiato (24,4 ml) ir metilo o-(benziloksi)fenilacetato (5,10 g) mišinys sausame DMF (30 ml) buvo sulašintas į maišomą natrio hidrido (0,95 g) suspensiją sausame DMF (30 ml) 0-5°C temperatūroje. Buvo stebimas smarkus dujų išsiskyrimas. Reakcijos mišinys maišomas kambario temperatūroje 3,5 valandos, tada išpiltas į ledo ir vandeninio natrio karbonato mišinį. Guatas vandeninis tirpalas buvo perplautas eteriu (x3), tada parūgštintas koncentruota druskos rūgštimi ir išekstrahuotas eteriu. Ekstraktai buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti ir sukonzentruoti, taip gaunant metilo 2-(2-benziloksi)fenil-3-hidroksiakrilatą (4,38 g) kaip geltoną aliejų.

Kalio karbonatas (4,26 g) ir dimetilsulfatas (1,38 ml) buvo iš eilės sudėti į maišomą metilo 2-(2-benziloksi)fenil-3-hidroksiakrilato (4,38 g) tirpalą sausame DMF (40 ml). Po valandos kambario temperatūroje reakcijos mišinys supiltas į vandenį, išekstrahuotas eteriu, išdžiovintas, sukonzentruotas ir sutrintas su benzinu, gaunant antraštėje nurodytą junginį (3,38 g, 57% išeiga iš metilo o-(benziloksi)-fenilacetato) kaip baltą kietą medžiagą, lyd. temp. 74-75°C. Po viso bandinio kristalizacijos iš metanolio buvo gauti bespalviai kristalai (2,35 g), lyd. temp. 76-77°C, ¹H BMR (CDCl₃): delta 3,63 (3H,s), 3,76 (3H, s), 5,05 (2H, s), 7,49 (1H, s) m.d.

8 PAVYZDYS

Šiame pavyzdyje aprašytas E-metilo 2-(4-chlorfenil)-3-metoksipropenoato gavimas (22 junginys 1 lentelėje).

Metilo 4-chlorfenilacetato (3,51 g) tirpalas sausame THF (25 ml) buvo sulašintas į maišomą ličio di-izopropilamido [iš di-izopropilamino (2,88 g) ir *n*-butil-ličio (16,4 ml 1,62M tirpalo *n*-heksane)] tirpalą sausame TMF (25 ml) -70°C temperatūroje. Po 0,5 valandos toje pačioje temperatūroje buvo pridėtas trimetilsililo chlorido (5,16 g) tirpalas sausame TMF (5 ml), ir po 10 minučių tirpalui buvo leista sušilti iki kambario temperatūros. Gauta mišinio lakūs komponentai buvo pašalinti sumažintame slėgyje, ir eteryje likusi tirpi frakcija buvo sutrinta į miltelius, užpylus sauso eterio, nufiltruota ir filtratas sukonzentruotas sumažintame slėgyje. Taip buvo gautas nevalytas metilsililo enolio eteris (5,18 g) kaip oranžinis aliejus, kurio IR spektras beveik neparodė karbonilo absorbcijos ir turėjo piką ties 1640 cm⁻¹.

Titano tetrachlorido (3,60 g) tirpalas sausame dichlormetane (5 ml) buvo sulašintas į maišomą trimetilortoformiato (1,92 g) tirpalą sausame dichlormetane (30 ml) -70°C temperatūroje. Po 15 minučių toje pačioje temperatūroje buvo pridėta nevalyto metilsililo enolio eterio, aprašyto aukščiau, (5,18 g) tirpalo sausame dichlormetane (20 ml) dar vis -70°C temperatūroje. Po 0,5 valandos į reakcijos mišinį pridėta dar vis -70°C temperatūroje vandeninio kalio karbonato, ir jis buvo ekstrahuotas eteriu. Ekstraktai buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti, sukonzentruoti sumažintame slėgyje ir chromatografuoti, panaudojant eterį:benziną (1:1) kaip eliuentą, taip gaunant metilo 2-(4-chlorfenil)-3,3-dimetoksipropanoatą (2,26 g 46% išeiga iš metilo 4-chlorfenilacetato) kaip kietą medžiagą, lyd. temp. 61-62°C.

Metilo 2-(4-chlorfenil)-3,3-dimetoksipropanoato (1,65 g) tirpalas sausame THF (20 ml) -70°C temperatūroje buvo sulašintas į maišomą ličio di-izopropilamido [iš di-izopropilamino (0,84 g) ir *n*-butil-ličio (4,7 ml 1,62M tirpalo *n*-heksane)] tirpalą sausame THF (20 ml). Po pusės valandos -70°C temperatūroje reakcijos mišinys buvo supiltas į vandenį ir išekstrahuotas eteriu. Ekstraktai buvo perplauti vandeniu, išdžiovinti,

sukoncentruoti sumažintame slėgyje ir chromatografuoti, panaudojant 40% eterį benzine kaip eliuentą, taip gaunant antraštėje nurodytą junginį (0,31 g, 21%) kaip blyškiai geltoną kietą medžiagą, lyd. temp. 61-62°C, IR (nujolas) 1685, 1615 cm^{-1} , ^1H BMR (CDCl_3): delta 3,74 ir 3,88 (kiekvienas 3H, s), 7,56 (1H,s) m.d.

9 PAVYZDYS

Šiame pavyzdyje aprašomas E-metilo 2-[2-(4-metilfenoksi)]-fenil-3-metoksipropenoato (16 junginys 2 lentelėje) gavimas.

4-Metilfenolio (8,40 g) buvo pridėta į maišomą metanolinį natrio metoksido [iš natrio (1,78 g) ir sauso metanolio (50 ml)] tirpalą. Po 0,5 valandos metanolis buvo pašalintas sumažintame slėgyje ir likutis buvo sumaišytas su 4-metilfenoliu (4,20 g), 2-chloracetofenonu (6,00 g) ir katalitiniu vario bronzos kiekiu. Gautas mišinys buvo šildytas 135°C temperatūroje 1,5 valandos, tada leista atšalti, ir jis buvo atskiestas vandeniu bei ekstrahuotas eteriu. Ekstraktai buvo iš eilės perplauti vandeniniu natrio hidroksidu ir vandeniniu natrio chloridu, tada išdžiovinti ir sukoncentruoti sumažintame slėgyje, taip gaunant tamsų aliejų (8,20 g). Šis nevalytas produktas buvo gryninamas garinimo distiliacija (130-135°C 0,02 torų slėgyje), gaunant 2-(4-metil-fenoksi)-acetofenoną (7,29 g, 83%) kaip bespalvį skystį, IR (juostelė) 1670 cm^{-1} .

Boro trifluorido eterato (18,06 g) ir 2-(4-metilfenoksi)-acetofenono (7,29 g) tirpalas sausame metanolyje (8,3 ml) buvo pridėtas į maišomą atšaldytą ledų švino tetraacetato (14,97 g) suspensiją sausame eteryje (70 ml). Gautas mišinys buvo maišomas kambario temperatūroje 18 valandų, tada

supiltas į vandenį ir išekstrahuotas eteriu. Ekstraktai buvo perplauti iš eilės vandeniu ir vandeniniu natrio bikarbonatu, išdžiovinti ir sukonzentruoti sumažintame slėgyje, gaunant raudoną aliejų (7,53 g), turintį metilo 2-(4-metilfenoksi)fenilacetato ir pradinio acetofenono (4:1 pagal DC). Mišinys buvo apdorotas vandeniniu kalio hidroksidu ir gauta pakeista fenilacto rūgštis buvo gryninama rūgštiniu-baziniu ekstrahavimu ir peresterifikuojama rūgštiniame metanolyje, taip gaunant 2-(4-metilfenoksi)fenilacetatą (5,00 g) kaip tirštą aliejų, IR (juostelė): 1730 cm^{-1} .

Šis esteris buvo paverstas antraštėje nurodytu junginiu dviem stadijomis būdu, aprašytu 4 ir 7 pavyzdžiuose, t.y. reakcija su natrio hidridu bei metilo formiatu ir gauto enolio apdorojimu kalio karbonatu bei dimetilsulfatu (bendra išeiga = 32%). Po perkristalizacijos iš metanolio, produkto lyd. temp. $80-81^{\circ}\text{C}$, IR (nujolas): $1690, 1620\text{ cm}^{-1}$, ^1H BMR (CDCl_3): delta 2,30 (3H, s), 3,77 (3H, s), 7,50 (1H, s) m.d.

10 PAVYZDYS

Šiame pavyzdyje aprašomas E ir Z-metilo 3-metoksi-2-(2-feniletil)propenoato gavimas (1 ir 177 junginiai) 4 lentelėje).

Trifluoracto rūgštis (46 ml) buvo pridėta į maišomą 1-(2-bromofenil)-2-feniletan-1-olio (16,51g, gauto kaip aprašyta 3 pavyzdyje) ir trietilsilano (13,80 g) mišinį (visas kiekis iš karto). Gautas mišinys buvo maišomas kambario temperatūroje 22 valandas, tada trifluoracto rūgštis buvo pašalinta sumažintame slėgyje. Likutis buvo ištirpintas eteryje ir perplautas iš eilės vandeniu, vandeniniu natrio bikarbonatu (x3) bei vandeniu, tada išdžiovintas, sukonzentruotas sumažintame slėgyje ir

chromatografuotas, panaudojant 10% dichlormetaną benzine kaip eliuentą, taip gaunant 1-(2-bromfenil)-2-feniletaną (8,02 g, 52%) kaip bespalvį aliejų.

Šis 1-(2-bromfenil)-2-feniletano bandinys buvo paverstas antraštėje nurodytu junginiu dviem stadijomis būdu, aprašytu 1 ir 3 pavyzdžiuose, t.y. magnio darinio reakcija su dimetiloksalatu ir gauto ketoesterio paveikimu metoksimetilenilfosforanu. E-izometas, išplautas (eliucija) pirmas 30% eteryje benzine, buvo aliejus, IR (juostelė): 1705 ir 1630 cm^{-1} , ^1H BMR (CDCl_3): delta 2,79 (4H,s), 3,69 (3H, s), 3,79 (3H,s), 7,59 (1H, s) m.d.

Z-izomeras, išplautas antras, taip pat buvo aliejus, IR (juostelė): 1715, 1695 ir 1630 cm^{-1} , ^1H BMR (CDCl_3): delta 2,84 (4H,s), 3,68 (3H, s), 3,84 (3H, s), 6,24 (1H, s) m.d.

11 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja 2E, 1''E- ir 2Z, 1''E-metilo 2-[2'-(2''-[2'''-furyl]etenil)fenil]-3-metoksipropenoato gavimą (55 ir 56 junginiai 1 lentelėje).

2-bromobenzilo bromido (12,10 g) ir trimetilfosfito (8,56 ml) mišinys buvo maišomas kolboje, perdistiliatoriaus galvutę sujungtoje su kondensatoriumi. Šis reakcijos mišinys buvo šildomas 110°C temperatūroje 1 valandą [tada buvo pridėta trimetilfosfito (5 ml)], paskui 130°C temperatūroje 2,5 valandos distiliatoriaus galvutės temperatūra palaikant mažesnę kaip 40°C. Mišiniui buvo leista atšalti, lakios frakcijos buvo pašalintos sumažintame slėgyje, paliekant beveik bespalvį skystį (21,65 g). Po šio skysčio dalies (18,35 g) garinimo distiliacijos buvo

aliejus, surinktas 175-180°C temperatūroje (0,15 mbar), 78% grynumo pagal DC. Analitinio bandinio, gryninto panaudojant etilo acetatą: 60-80°C benzina (2:1) kaip eliuentą, ^1H BMR (CDCl_3): delta 3,43 (2H, d $\perp$ 23Hz), 3,72 (d $\perp$ 11Hz) m.d.

Dimetilo 2-brombenzifosfonato (10,35 g) tirpalas sausame DMF (50 ml) buvo sulašintas kambario temperatūroje į maišomą natrio hidrido (0,979 g) suspensiją sausame DMF (100ml) (smarkus dujų išsiskyrimas). Po 20 minučių buvo pridėta furfurolo (3,56 g) tirpalo sausame DMF (50 ml) (egzoterminė reakcija) ir gautas mišinys buvo maišomas kambario temperatūroje 4 valandas, po to atskiestas vandeniu ir išekstrahuotas eteriu. Ekstraktai buvo perplauti vandeniu, paveiktas magnio sulfatu ir medžio anglimi, nufiltruoti, sukonzentruoti sumažintame slėgyje ir chromatografuoti, panaudojant 40-60°C benzina kaip eliuentą, taip gaunant E-1-(2-furil)-2-(2-bromofenil)-etileną (3,755 g), blyškiai geltoną skystį (turintį pagal DC apie 6% atitinkamo Z-izomero).

Šis etilenas buvo paverstas antraštėje nurodytu junginiu būdu, aprašytu 1 ir 3 pavyzdžiuose, t.y. magnio darinio reakcija su dimetiloksalatu ir gauto ketoesterio poveikimu metoksimetilentrifenilfosforanu. E,E-izomeras, išplautas (eliucija) pirmas 30% eteryje benzine, buvo aliejus, IR (juostelė): 1715 ir 1637 cm^{-1} , ^1H BMR (CDCl_3): delta 3,68 (3H,s), 3,81 (3H, s), 6,31 (1H, d $\perp$ 3,5 Hz), 6,40 (1H, dd $\perp$ 3,5 ir 2 Hz), 6,83 ir 6,98 (kiekvienas 1H, d $\perp$ 16 Hz), 7,63 (1H, s) m.d.; Z,E-izomeras buvo kieta medžiaga, lyd. temp. 107,5-110°C, IR (nujolas): 1717 ir 1625 cm^{-1} , ^1H BMR (CDCl_3): delta 3,65 (3H,s), 3,93 (3H, s), 6,33 (1H, d $\perp$ 3,5 Hz), 6,40 (1H, dd $\perp$ 3,5 ir 2 Hz), 6,56 (1H,s), 6,82 ir 7,10 (kiekvienas 1H, d $\perp$ 16 Hz) m.d.

12 PAVYZDYS

Emulguojamas koncentras buvo pagamintas, sumaišant ingredientus ir maišant mišinį, kol visos sudėtinės dalys ištirpsta.

5 pavyzdžio junginys	10%
Etileno dichloridas	40%
Kalcio dodecilbenzensulfatas	5%
„Lubrol“ L	10%
„Aromasol“ H	35%

13 PAVYZDYS

Greitai disperguojamų skystyje, pavyzdžiui, vandenyje, grūdelių pavidalo kompozicija buvo gauta, sumalant kartu tris pirmus ingredientus, pridedant vandens ir sumaišant natrio acetate. Gautas mišinys buvo išdžiovintas ir praleistas per 44-100 mešų sieta (Britanijos standartas), kad būtų gauti reikiamo dydžio grūdeliai.

3 pavyzdžio junginys	50%
„Dispersol“ T	25%
„Lubrol“ APN5	1,5%
Natrio acetatas	23,5%

14 PAVYZDYS

Visi ingredientai buvo sumalti kartu, kad būtų gauti milteliai, lengvai disperguojami skysčiuose.

5 pavyzdžio junginys	45%
„Dispersol“ T	5%
„Lissapol“ NX	0,5%
„Cellofas“ B 600	2%
Natrio acetatas	47,5%

15 PAVYZDYS

Aktyvus ingredientas buvo ištirpintas tirpiklyje ir gautas skystis buvo išpurškiamas ant kaolino granulių. Tirpikliui buvo leista išgaruoti, kad būtų gauta granulių kompozicija.

3 pavyzdžio junginys	5%
Kaolino granulės	95%

16 PAVYZDYS

Kompozicija, tinkanti sėklų beicavimui, buvo gauta sumaišant tris ingredientus.

5 pavyzdžio junginys	50%
Mineralinis aliejus	2%
Kaolinas	48%

17 PAVYZDYS

Dustas (dulkių milteliai) buvo gautas sumaišant aktyvų ingredientą su talku.

3 pavyzdžio junginys	5%
Talkas	95%

18 PAVYZDYS

Col'o preparatas buvo gautas, sumalant žemiau išvardintus komponentus rutuliniu malūnu ir padarant sumalto mišinio suspensiją su vandeniu.

5 pavyzdžio junginys	40%
„Dispersol“ T	10%
„Lubrol“ APN 5	1%
Vanduo	49%

19 PAVYZDYS

Disperguojamų miltelių priemonė buvo pagaminta, nuodugniai sumaišant kartu žemiau išvardintus komponentus.

3 pavyzdžio junginys	25%
„Aerosol“ OT/B	2%
„Dispersol“ A.C.	5%
Kaolinas	28%
Silicio dioksidas	40%

20 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja disperguojamų miltelių priemonės gavimą. Ingredientai buvo sumaišyti ir sumalti smulkinančiu malūnu.

5 pavyzdžio junginys	25%
----------------------	-----

„Perminol“ BX	1%
„Dispersol“ T	5%
Polivinilpirolidonas	10%
Silicio dioksidas	25%
Kaolinas	34%

21 PAVYZDYS

Iš ingredientų, išvardintų žemiau, sumaišant ir sumalant ingredientus, buvo pagaminti disperguojami milteliai.

3 pavyzdžio junginys	25%
„Aerosol“ OT/B	2%
„Dispersol“ A	5%
Kaolinas	68%

12-21 pavyzdžiuose ingredientų proporcijos pateiktos kaip svorio procentai.

Junginiai, nurodyti 1, 2, 3, 4 ir 5 lentelėse, įjungiami į kompozicijas tuo pačiu būdu, kaip aprašyta 12-21 pavyzdžiuose.

Toliau pateikiami naudojamų kompozicijų arba medžiagų prekės ženklų ir prekybinių pavadinimų paaiškinimai:

LUBROL L:	nonilo fenolio (1 molis) kondensatas su etileno oksidu (13 molių)
AROMASOL H:	alkilbenzenų tirpiklių mišinys

DISPERSOL T&AC:	natrio sulfato ir formaldehido kondensato su natrio naftaleno sulfonatu mišinys
LUBROL APN5:	nonilo fenolio (1 molis) kondensatas su naftaleno oksidu (5,5 molių)
CELLOFAS B600:	sutirštintojas natrio karboksimetilceliuliozės pagrindu
LISSAPOL NX:	nonilo fenolio (1 molis) kondensatas su etileno oksidu (8 moliai)
AEROSOL OT/B:	dioktilo natrio sulfosukcinatas
PERMINAL BX:	natrio alkilo naftaleno sulfonatas

22 PAVYZDYS

Buvo tirtas junginių poveikis įvairioms augalų grybelinėms ligoms. Buvo naudojamas toks būdas.

Augalai buvo auginami John Innes puodeliams skirtame komposte (Nr. 1 arba 2) 4 cm diametro minipuodeliuose. Tiriama junginiai buvo įjungti į kompozicijas arba sumalant malūnu su vandeniniu Dispersol T, arba kaip tirpalas acetone arba acetone/etanolyje, kuris buvo atskiestas iki reikalingos koncentracijos iš karto prieš vartojimą. Lapų ligų atveju kompozicijos (100 m.d. aktyvaus ingrediento) buvo išpurškiamos ant lapų ir naudojamos augalų šaknims dirvožemyje. Apipurškimai buvo atliekami iki maksimalaus išsilaikymo ant lapų ir dirvožemio apdorojimas iki galutinės koncentracijos, ekvivalenčios maždaug 40 m.d. aktyvaus ingrediento sausam dirvožemiui. Kad būtų gauta galutinė 0,05% koncentracija, buvo pridėta Tween 20, kai buvo apipurškiamos grūdinės kultūros.

Daugelyje bandymų junginiai buvo įvedami į dirvą (šaknų apdorojimas) ir ant lapų (apipurškiant) parą arba dvi po augalo inokuliacijos ligos sukėlėju. Išimtis buvo bandymas su *Erysiphe graminis*, kai augalai buvo inokuliuojami 24 valandas prieš apdorojimą. Lapų patogenai buvo apipurškiami sporų suspensijomis ant tiriamų augalų lapų. Po inokuliacijos augalai buvo patalpinami į tinkamą infekcijai vystytis aplinką, po to inkubuojami, kol liga pasiekia tinkamą įvertinimui laipsnį. Laiko periodas tarp inokuliacijos ir įvertinimo svyravo nuo keturių iki keturiolikos dienų, priklausomai nuo ligos ir aplinkos.

Ligos vystymosi kontrolė buvo registruojama pagal tokią skalę:

4 = ligos nėra

3 = pėdsakai - 5% susirgimo neapdorotų augalų atžvilgiu

2 = 6 - 25% susirgimo neapdorotų augalų atžvilgiu

1 = 26 - 59% susirgimo neapdorotų augalų atžvilgiu

0 = 60 - 100% susirgimo neapdorotų augalų atžvilgiu

Rezultatai pateikti 7, 8 ir 9 lentelėse.

7 lentelė

Šioje lentelėje duomenys nurodyti 1 lentelės junginiams

Jun- ginio Nr.	Puccinia recondita (kviečiai)	Erysiphe graminis hordei (miežiai)	Venturia inaequalis (obuoliai)	Pyricularia oryzae (ryžiai)	Cercospora arachidicola (žemės riešutai)	Plasmopara viticola (vynuogės)
1	4	4	4	0	2	4
2	2	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	4
4	0	0	1	0	0	0
5	0	0	0	0	0	1
7	0	0	1	0	0	0
9	4	4	4	3*	4	4
10	4	4	4	3*	4	4
11	0	0	0	0	0	3
12	0	0	0	0	0	2
13	4	2	4	2	4	4
14	4	4	4	4	4	4
19	4	4	4	3	0	4
20	0	2	4	3	3	4
21	0	4	0	0	4	4
22	0	0	0	0	0	4
23	4	0	0	0	4	4
24	4	2	4	0	0	4
25	2	0	0	0	-	3

* = tirta apipurškiant lapus 25 m.d. koncentracija.

7 lentelė (tęsinys)

Jun- ginio Nr.	Puccinia recondita (kviečiai)	Erysiphe graminis hordei (miežiai)	Venturia inaequalis (obuoliai)	Pyricularia oryzae (ryžiai)	Cercospora arachidicola (žemės riešutai)	Plasmopara viticola (vynuogės)
26	1	0	-	0	-	1
27	3	2	4	2	2	4
28	3	4	4	3	4	4
29	2	3	4	0	0	3
30	4	4	4	3	3	4
31	0	4	2	0	0	3
32	3	0	3	1	3	0
35	0	2	0	2	4	0
40	4	4	4	4	4	4
42	3	4	4	4	1	4
52	4	1	4	4	3	4
53	0	0	4	0	2	4
54	0	0	-	0	-	0
55	0	0*	4	3	1*	4*
56	4	0*	4	4	0*	4*
57	3	0	-	4	-	0
58	0	0	0	0	-	3
60	4	3	4	4	4	4
61	3	0	2	2	-	4
66	0	3	0	0	-	0

* = tirta apipurškiant lapus 25 m.d. koncentracija.

8 lentelė

Duomenys šioje lentelėje nurodyti 2 lentelės junginams

Jun- ginio Nr.	Puccinia recondita (kviečiai)	Erysiphe graminis hordei (miežiai)	Venturia inaequalis (obuoliai)	Pyricularia oryzae (ryžiai)	Cercospora arachidicola (žemės riešutai)	Plasmopara viticola (vynuogės)
1	4	4	4	3	4	4
7	4	4	4	4	4	4
66	3	4	4	0	0	3
153	4	4	4	0	3	4
160	0	4	4	3	4	4
161	0	0	4	0	3*	3
177	4	4	4	2	4	4
180	0	0	4	0	0	3
181	4*	0*	0*	0*	0*	0*

* = tirta apipurškiant lapus 25 m.d. koncentracija.

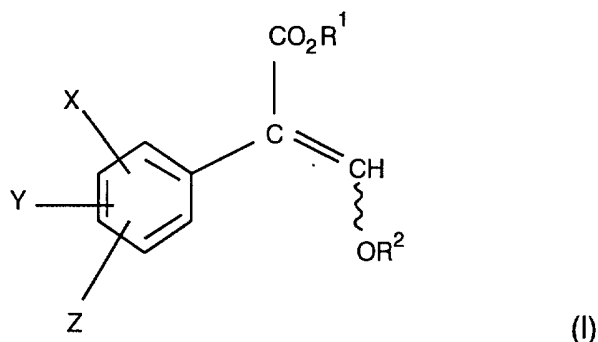
9 lentelė

Duomenys šioje lentelėje nurodyti 4 lentelės junginams

Jun- ginio Nr.	<i>Puccinia recondita</i> (kviečiai)	<i>Erysiphe graminis hordei</i> (miežiai)	<i>Venturia inaequalis</i> (obuoliai)	<i>Pyricularia oryzae</i> (ryžiai)	<i>Cercospora arachidicola</i> (žemės riešutai)	<i>Plasmopara viticola</i> (vynuogės)
1	4	4	4	2	3	3
177	0	4	3	0	0	0

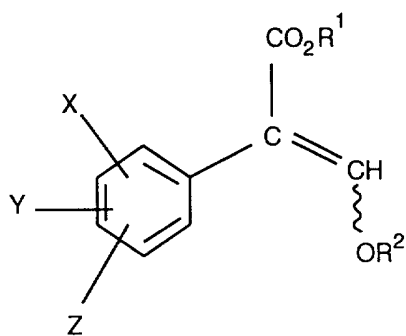
IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Junginiai, kurio bendra formulė yra (I):



ir jų stereoizomerai, kurioje X, Y ir Z, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilio arba halogeno atomai, arba galimai pakeistas alkilas, galimai pakeistas alkenilas, galimai pakeistas arilas, galimai pakeistas alkinilas, halogenalkilas, alkoksi, halogenalkoksi, galimai pakeistas ariloksi, galimai pakeistas arilalkoksi, galimai pakeistas aciloksi, galimai pakeistas aminos, galimai pakeistas arilazo, acilaminas, nitro, nitrilo, $-CO_2R^3$, $-CONR^4R^5$, $-COR^6$, $-CR^7=NR^8$ arba $-N=CR^9R^{10}$ grupės; arba grupės X ir Y, kai jos yra gretimose pozicijose fenilo žiede, gali jungtis, sudarydamos kondensuotą žiedą, arba aromatinį arba alifatinį, galimai turintį vieną arba daugiau heteroatomų; ir R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 bei R^{10} , kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilio atomai arba alkilo, cikloalkilo, alkenilo, alkinilo, galimai pakeisto arilo, galimai pakeisto aralkilo arba cikloalkilalkilo grupės; ir jų metalo kompleksai.

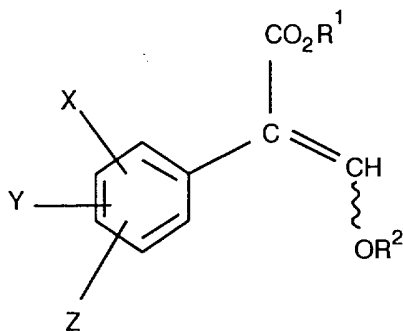
2. Junginiai pagal 1 punktą b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad jų bendra formulė yra (I):



(I)

ir jų stereoizomerai, kurioje X, Y ir Z, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilio arba halogeno atomai, arba galimai pakeistas alkilas, galimai pakeistas alkenilas, galimai pakeistas arilas, galimai pakeistas alkinilas, halogenalkilas, alkoksi, halogenalkoksi, galimai pakeistas ariloksi, galimai pakeistas arilalkoksi, galimai pakeistas aciloksi, galimai pakeistas aminos, acilaminas, nitro, nitrilo, -CO₂R³, -CONR⁴R⁵ arba -COR⁶ grupės, arba grupės X ir Y, kai jos yra gretimose pozicijose fenilo žiede, gali jungtis, sudarydamos kondensuotą žiedą, arba aromatinį arba alifatinį, galimai turintį vieną arba daugiau heteroatomų; ir R¹, R², R³, R⁴, R⁵ ir R⁶, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilio atomai arba alkilo, cikloalkilo, alkenilo, alkinilo, galimai pakeisto arilo, galimai pakeisto aralkilo arba cikloalkilalkilo grupės; ir jų metalo kompleksai.

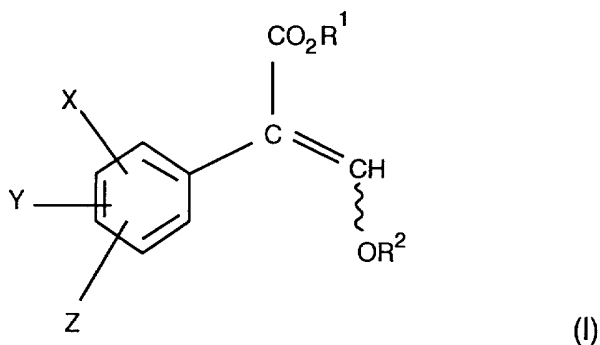
3. Junginiai pagal 1 arba 2 punktą, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad jų bendra formulė yra (I):



(I)

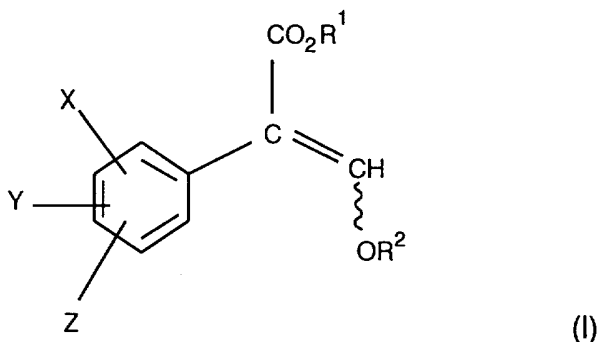
ir jų stereoizomerai, kurioje X, Y ir Z, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilis arba halogeno atomai, arba galimai pakeistas alkilas, galimai pakeistas alkenilas, galimai pakeistas arilas, galimai pakeistas alkinilas, halogenalkilas, alkoksi, halogenalkoksi, galimai pakeistas ariloksi, galimai pakeistas arilalkoksi, aminos, acilaminas, nitro, nitrilo, $-\text{CO}_2\text{R}^3$, $-\text{CONR}^4\text{R}^5$ arba $-\text{COR}^6$ grupės; ir R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ir R^6 , kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilio atomai arba alkilo, cikloalkilo alkenilo, alkinilo, galimai pakeisto arilo, galimai pakeisto aralkilo arba cikloalkilalkilo grupės; ir jų metalo kompleksai.

4. Junginiai pagal bet kurį iš 1-3 punktų, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad jų bendra formulė yra (I):



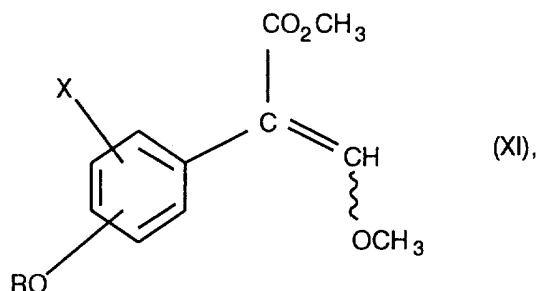
ir jų stereoizomerai, kurioje X, Y ir Z, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra vandenilio arba halogeno atomai, arba galimai pakeistas alkilas, galimai pakeistas alkenilas, galimai pakeistas arilas, galimai pakeistas alkinilas, halogenalkilas, alkoksi, galimai pakeistas ariloksi, galimai pakeistas arilalkoksi, galimai pakeistas aminos, $-\text{CO}_2\text{R}^3$ arba $-\text{COR}^6$ grupės arba grupės X ir Y, kurios yra gretimose pozicijose fenilo žiede, gali jungtis, sudarydamos aromatinį kondensuotą žiedą; ir R^1 , R^2 , R^3 ir R^6 , kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra alkilo, galimai pakeisto fenilo, arba galimai pakeisto aralkilo grupės.

5. Junginiai pagal bet kurį iš 1-4 punktų, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad jų bendra formulė yra (I):



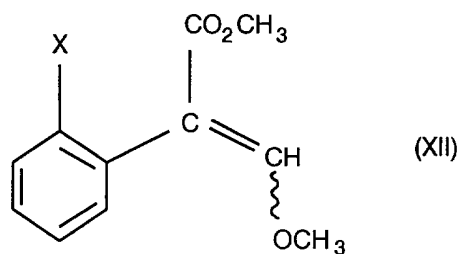
ir jų stereoizomerai, kurioje X, Y ir Z, kurie yra vienodi arba skirtingi, yra vandenilio, fluoro, chloro arba bromo atomai, arba C_{1-4} alkilo, C_{2-5} alkenilo, C_{2-5} alkinilo, fenilo, C_{1-4} halogenalkilo, C_{1-4} alkoksi, fenoksi, benziloksi arba mono- arba dialkilamino grupės, arba grupės X ir Y, kai jos yra gretimose pozicijose fenilo žiede, gali jungtis, sudarydamos kondensuotą aromatinį žiedą, alifatinėms bet kurios iš aukščiau išvardintų grupių dalims esant galimai pakeistoms viena arba daugiau C_{1-4} alkoksi grupių, fluoro, chloro arba bromo atomais, fenilo žiedais, kurie patys yra galimai pakeisti, heterocikliniais žiedais, kurie yra arba aromatiniai arba nearomatiniai ir patys yra galimai pakeisti nitro, amino, nitrilo, hidroksilo arba karboksilo grupėmis; ir kur bet kurios iš aukščiau išvardintų grupių fenilo dalys yra galimai pakeistos vienu arba daugiau fluoro, chloro ar bromo atomais, fenilo žiedais, C_{1-4} alkilo, C_{1-4} alkoksi, nitro, amino, nitrilo, hidroksilo arba karboksilo grupėmis; R^1 ir R^2 , kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra C_{1-4} alkilo, fenilo arba benzilo grupės, kiekviena galimai pakeista halogeno atomais.

6. Junginiai pagal bet kurį iš prieš tai einančių punktų, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad jų bendra formulė yra (XI):



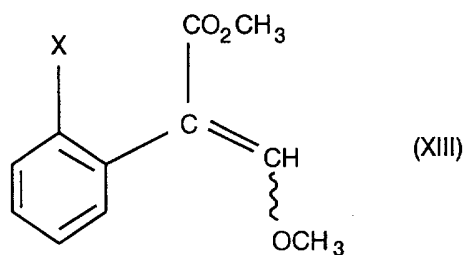
kurioje R yra galimai pakeisto fenilo ar galimai pakeisto benzilo grupė, ir Y yra vandenilio arba halogeno (fluoro, chloro ar bromo) atomas arba metilo, metoksilo, nitro, nitrilo, karboksilo arba metoksikarbonilo grupė.

7. Junginiai pagal bet kurį iš 1-5 punktų, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad jų bendra formulė yra (XII):



ir jų stereoizomerai, kurioje X yra alkilo, alkenilo, alkinilo, ariloksi arba arilalkoksi grupė, iš kurių kiekviena yra galimai pakeista.

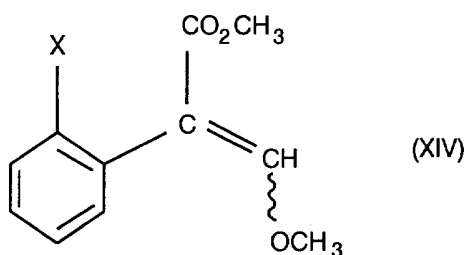
8. Junginiai pagal bet kurį iš prieš tai einančių punktų, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad jų bendra formulė yra (XIII):



ir jų stereoizomerai, kurioje X yra galimai pakeisto alkilo, galimai pakeisto alkenilo arba galimai pakeisto alkinilo grupė.

9. Junginiai pagal 8 punktą, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad galimi pakaitai yra fenilas, kuris pats galimai pakeistas vienu arba daugiau tokių pakaitų: fluoro, chloro, bromo, C₁₋₄alkilo (ypač metilo), C₁₋₄alkoksi (ypač metoksi) arba nitro grupių.

10. Junginiai pagal bet kurį iš 1-7 punktų, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad jų bendra formulė yra (XIV):

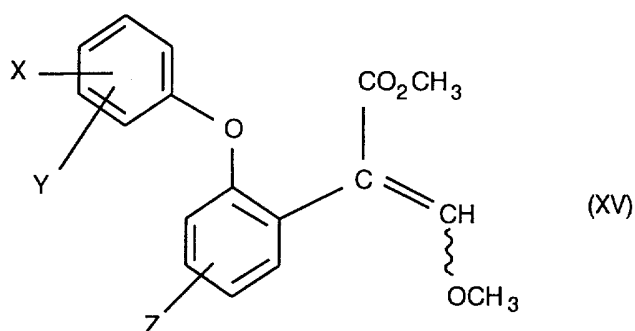


ir jų stereoizomerai, kurioje X yra galimai pakeista ariloksi grupė arba galimai pakeista arilalkoksi grupė.

11. Junginiai pagal 10 punktą, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad X yra fenoksi arba benziloksi grupės, abi galimai pakeistos vienu arba daugiau

halogenų (fluoru, chloru arba bromu), arba metilo, metoksilo, etilo, etoksilo, nitro, nitrilo, karboksilo arba metoksikarbonilo grupė.

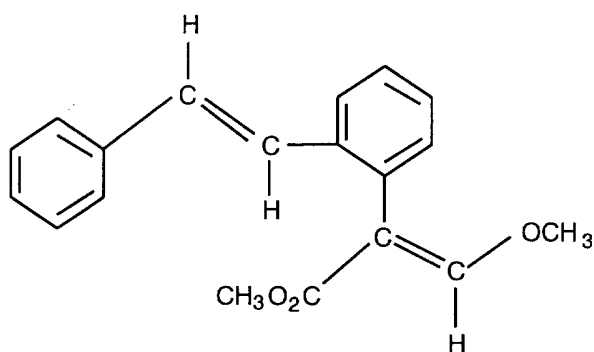
12. Junginiai pagal 11 punktą, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad jų bendra formulė yra (XV):



ir jų stereoizomerai, kurioje X, Y ir Z, kurie gali būti vienodi arba skirtingi, yra fluoro, chloro, bromo arba vandenilio atomai, arba metilo, metoksi arba nitro grupės.

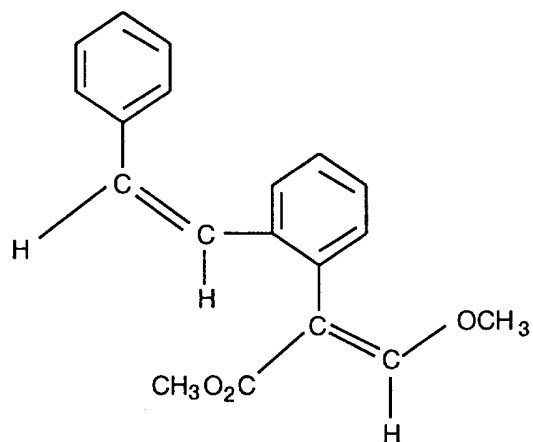
13. Junginiai pagal bet kurį iš 1-12 punktų, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad jų specifinė struktūra yra tokia:

a)



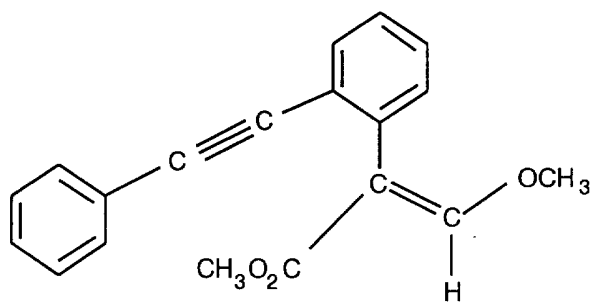
(9 junginys 1 lentelėje)

b)



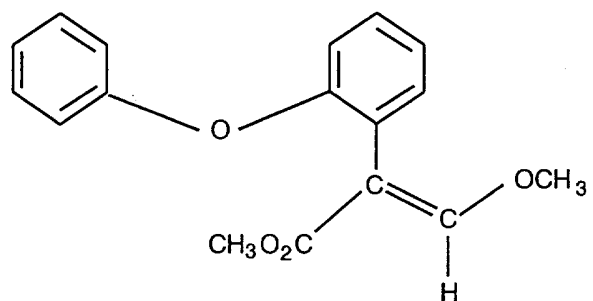
(13 junginys 1 lentelėje).

c)



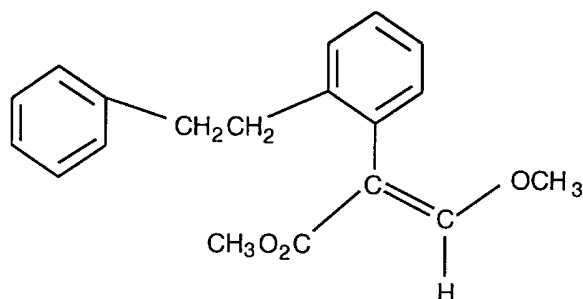
(19 junginys 1 lentelėje).

d)



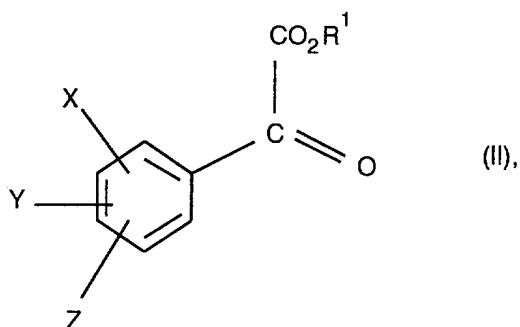
(1 junginys 2 lentelėje)

e)

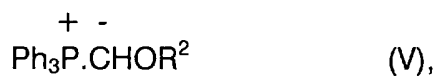


(1 junginys 4 lentelėje)

14. Junginių pagal bet kurį iš 1-13 punktų gavimo būdas, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad (II) bendros formulės junginys

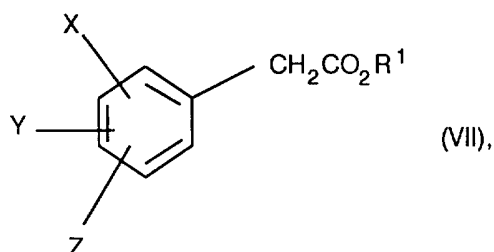


kurioje R^1 , X, Y ir Z yra tokie, kaip apibrėžti bet kuriame iš prieš tai einančių punktų, bet R^1 yra ne vandenilio atomas, reaguoja su (V) bendros formulės junginiu:



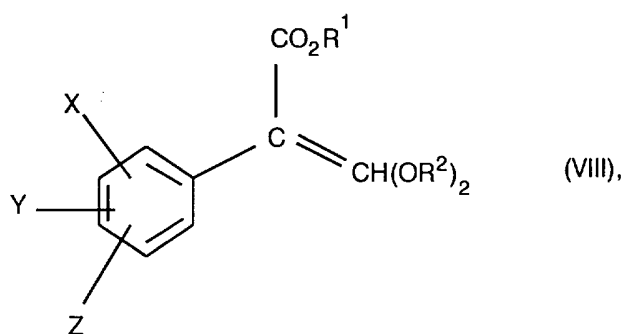
kurioje R^2 yra toks, kaip apibrėžtas bet kuriame iš prieš tai einančių punktų, bet nėra vandenilio atomas.

15. Junginių pagal bet kurį iš 1-13 punktų gavimo būdas, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad (VII) bendros formulės junginys:



kurioje X, Y, Z ir R^1 yra tokie, kaip apibrėžta bet kuriame iš prieš tai einančių punktų, bet R^1 yra ne vandenilio atomas, reaguoja su baze ir junginiu, kurio bendra formulė yra HCO_2R^1 , kurioje R^1 yra toks, kaip apibrėžtas bet kuriame prieš tai einančių punktų, bet nėra vandenilio atomas, ir po to tame pačiame reakcijos inde arba atskiroje stadijoje, dalyvaujant bazei, gautos medžiagos reaguoja su bendros formulės R^2Q junginiu, kur R^2 yra toks, kaip apibrėžtas bet kuriame iš prieš tai einančių punktų, ir Q yra atskylanti grupė, tokia kaip, pavyzdžiui, halogeno atomas.

16. Junginių pagal bet kurį iš 1-13 punktų gavimo būdas, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad (VIII) bendros formulės junginys:



kurioje R^1 , R^2 , X, Y ir Z yra tokie, kaip apibrėžta bet kuriame iš prieš tai einančių punktų, reaguoja su tinkamu rūgštiniu arba baziniu reagentu.

17. Nauji tarpiniai junginiai, turintys (II) ir (VIII) formules.

18. Pesticidinė arba augalų augimą reguliuojanti kompozicija, susidedanti iš aktyvaus ingrediento ir tinkamo nešiklio, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad kaip aktyvus ingredientas yra junginys pagal bet kurį iš 1-13 punktų.

19. Kompozicija pagal 18 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad ji yra fungicidinė kompozicija.

20 Kovos su kenkėjais, ypač grybeliais, būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad augalus, augalų sėklas arba augalų sėklų buvimo vietas apdoroja junginiu pagal bet kurį iš 1-13 punktų arba kompozicija pagal 18 arba 19 punktą.

21. Būdo pagal 20 punktą panaudojimas piktžolių arba žalingų vabzdžių naikinimui, arba augalų augimo reguliavimui.