

(11) Patent numeris: **3956**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C07C 69/54**  
**C07C 251/32**  
**A01N 37/06**

(21) Paraiškos numeris: **IP1709**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 12 30**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 07 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 05 27**

(60) SU duomenys: **SU 4895703, 1991 06 04**

(31, 32, 33) Prioritetas: **1891/90, 1990 06 05, CH**  
**1208/91, 1991 04 23, CH**

(72) Išradėjas:

**Hans Peter Isenrig, CH**  
**Bettina Drechsel-Weiss, CH**

(73) Patent savininkas:

**CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, 4002 Basle, CH**

(74) Patentinis patikėtinis:

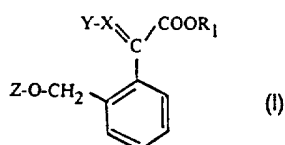
**Rita Laurinavičiūtė, 5, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

**Oksimų esteriai, pasižymintys fungicidinėmis savybėmis, jų gavimo būdas, fungicidinis preparatas ir kovos su grybeliais būdas**

(57) Referatas:

Išradimas apima naujus junginius, turinčius bendrą (I) formulę



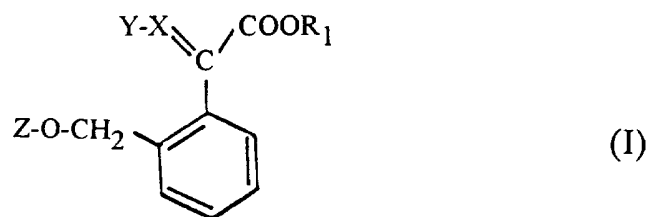
## LT 3956 B

kurioje  $R_1$  reiškia  $C_{1-4}$ -alkilą ir (Y-X) reiškia  $CH_2$ ,  $C_{1-2}$ -alkiltio- $CH=$  arba  $C_{1-2}$ -alkil- $ON=$  ir Z reiškia aldimino- ir ketimino-grupezę, jų gavimo būdą, o taip pat fungicidines medžiagas šių junginių, kaip veikliųjų dalių, pagrindu. Junginiai gali būti panaudoti apsaugai nuo grybelinių susirgimų žemės ūkyje, sodininkystėje ir medienos apsaugai.

Šis išradimas yra skirtas oksimų esteriams, jų gavimo būdai, fungicidinėms kompozicijoms, į kurias įeina šie oksimų esteriai, ir jų panaudojimui žemės ūkyje ir sodininkystėje.

Preparatai, naudojami kovai su fitopatogeniniais grybais, siūlomi DE-2927480 ir GB-2024824 patentuose, kaip veikliąją dalį turi 3-cian-4-fenilpirolo darinius. Šio tipo preparatas - fenilciklonilas - aprašytas EP-A-236272. Fungicidinėmis savybėmis pasižymintys 1,2,4-triazolo dariniai aprašyti DE-3406993 ir EP-0251775; giminingi oksimų struktūrai junginiai siūlomi EP-0254426 ir DE-3827361.

Šiame išradime aprašomi oksimų esteriai, turintys bendrą formulę I:

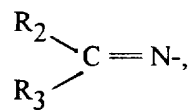


kurioje

R<sub>1</sub> reiškia C<sub>1-4</sub>-alkilą;

(X-Y) reiškia CH<sub>2</sub>=, C<sub>1-2</sub>-alkiltio-CH=, arba C<sub>1-2</sub>-alkil-ON=;

Z reiškia aldimino- arba ketimino-grupę, būtent grupę



kurioje

R<sub>2</sub> reiškia H, C<sub>1-4</sub>-alkilą, C<sub>1-4</sub>- halogenalkilą, C<sub>3-6</sub>-cikloalkilą, C<sub>2-4</sub>- alkenilą, C<sub>2-4</sub>-alkinilą, C<sub>1-2</sub>-alkoksimetilą, C<sub>1-2</sub>-alkiltiometilą, C<sub>1-4</sub>- alkilsulfonilą, C<sub>1-3</sub>-alkoksi-, C<sub>1-3</sub>-alkiltio- arba cianogrupes; ir

R<sub>3</sub> reiškia C<sub>1-6</sub>- alkilą, aril-C<sub>1-4</sub>-alkilą, heteroaril-C<sub>1-4</sub>-alkilą, C<sub>2-12</sub>- alkenilą, aril-C<sub>2-4</sub>-alkenilą, ariloksi-C<sub>1-4</sub>-alkilą, heteroariloksi-C<sub>1-4</sub>-alkilą, heteroaril-C<sub>2-4</sub>-alkenilą, C<sub>3-6</sub>-cikloalkilą, arilą, heteroarilą;

arba R<sub>2</sub> ir R<sub>3</sub>, kartu su anglies atomu, prie kurio jie yra prijungti, sudaro pakeistą 4-7-narį sotų arba nesotų žiedą, kuriame gali būti deguonies, sieros ir /arba azoto atomai, kuris, be to, dar gali būti sujungtas su pakeistu kondensuotu benzeno žiedu.

Siūlomi šiame išradime junginiai pasižymi fungicidinėmis savybėmis ir tinka kaip fungicidiniai biologiškai aktyvūs junginiai panaudojimui žemės ūkyje ir sodininkystėje.

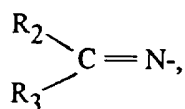
Išradimas toliau susijęs su siūlomų pagal šį išradimą junginių gavimo būdu, fungicidine kompozicija, kuri turi šių junginių kaip veikliųjų medžiagų, o taip pat susijęs su šių junginių taikymu, bei priemone, naikinančia grybelius žemės ūkyje ir sodininkystėje.

Konkrečiai šis išradimas susijęs su oksimų esteriais, turinčiais formulę I, kurioje

R<sub>1</sub> reiškia C<sub>1-4</sub>-alkilą,

(Y-X) reiškia CH<sub>2</sub>=, C<sub>1-2</sub>-alkiltio-CH= arba C<sub>1-2</sub>-alkil-ON=,

ir Z reiškia aldimino- arba ketimino- grupę, būtent grupę



kurioje

R<sub>2</sub> reiškia H, C<sub>1-4</sub>-alkilą, C<sub>1-4</sub>-halogenalkilą, C<sub>3-6</sub>-cikloalkilą, C<sub>2-4</sub>-alkenilą, C<sub>2-4</sub>-alkinilą, C<sub>1-2</sub>-alkoksimetilą, C<sub>1-2</sub>-alkiltiometilą, C<sub>1-4</sub>-alkilsulfonilą, C<sub>1-3</sub>-alkoksi-, C<sub>1-3</sub>-alkiltio arba cianogrupę, ir

R<sub>3</sub> reiškia C<sub>1-6</sub>-alkilą, aril-C<sub>1-4</sub>-alkilą, heteroaril-C<sub>1-4</sub>-alkilą, C<sub>2-6</sub>-alkenilą, aril-C<sub>2-4</sub>-alkenilą, heteroaril-C<sub>2-4</sub>-alkenilą, C<sub>3-6</sub>-cikloalkilą, arilą, heteroarilą, C<sub>2-5</sub>-alkanoilą, arilą, heteroarilą,

arba R<sub>2</sub> ir R<sub>3</sub> kartu su anglies atomu, su kuriuo jie surišti, sudaro pakeistą pagal reikalą, keturianarį - septynarianarį sotų žiedą, turintį pagal reikalą deguonies arba sieros atomą, kuris, be to, dar gali turėti pakeistą kondensuotą benzeno žiedą. Aukščiau pateiktoje formulėje I ir tolimesnėse formulėse visos alkilo ir alkenilo grupės - kaip tokios, arba kaip didelės grupės fragmentas, pav. heteroarilalkilo priklausomai nuo anglies atomų skaičiaus gali būti tiesios grandinės ir šakotos. Be to, alkenilo grupės gali turėti vieną arba kelias dvigubas jungtis. Halogenas, kaip pakaitas, reiškia chlorą, fluorą, bromą, arba jodą, be to tinkamesniais yra fluoras, chloras ir

bromas. Halogenalkilo grupė gali turėti vieną arba kelis vienodus arba skirtingus halogeno pakaitus. Arilu vadinamas fenilas, naftilas, fenantrilas arba fluorenilas. Heteroarilu vadinamas aromatinių savybių heterociklinis žiedas su 1-3 heteroatomais-N,O ir/arba S. Tinkamiausias yra triazolas arba kiti penkianariai arba šešianariai žiedai su 1-2 heteroatomais, kurie savo ruožtu papildomai gali turėti vieną arba du kondensuotus benzen žiedus.

Pavyzdžiais, kurie neriboja šio išradimo apimties, ir toliau bus vadinami "Het-grupės", yra pirolilo, piridilo, furilo, tienilo, izoksazolilo, pirazinilo, piridazinilo, imidazililo, pirimidinilo arba triazolilo grupės arba šios grupės kondensuotos su benzeno, pvz. chinolinilo, chinoksalinilo, benzofurilo, benzotienilo arba dibenzofurilo grupės. Pagal prasmę tas tinka ir "arilui" arba "heteroarilui", kaip didelių grupių fragmentui, pvz. aralkilo arba heteroarilalkilo grupėms. Arilo arba heteroarilo grupės pagal aplinkybes gali turėti vieną arba kelis tokius pakaitus:

halogeną, C<sub>1</sub>-4-alkilą, C<sub>1</sub>-4-halogenalkilą, aril-C<sub>1</sub>-4-alkilą, ariloksi-C<sub>1</sub>-4-alkilą, C<sub>2</sub>-4-alkenilą, aril-C<sub>2</sub>-4-alkenilą, C<sub>2</sub>-4-alkinilą, C<sub>3</sub>-6-cikloalkilą, arilą, C<sub>1</sub>-4-alkoksi-, C<sub>1</sub>-4-halogenalkoksi-, aril-C<sub>1</sub>-4-alkoksi-, C<sub>1</sub>-4-alkiltio-, ariloksi-, ciano-, nitrogrupės, C<sub>2</sub>-4-halogenalkenilą, C<sub>2</sub>-4-alkeniloksi-, C<sub>2</sub>-4-halogenalkeniloksi-, C<sub>3</sub>-4-alkiniloksi-, C<sub>3</sub>-4-halogenalkiniloksi-, ciklopropilmetoksigrupės, ciklopropilą (duotu atveju su 1-3 halogeno ir/arba metilo pakaitais), cianometoksigrupę (-OCH<sub>2</sub>CN), C<sub>1</sub>-4-alkoksimetilą, C<sub>1</sub>-4-alkiltiometilą, C<sub>1</sub>-4-alkilsulfonilmetilą, C<sub>1</sub>-4-alkilsulfonilmetilą, ariltiogrupę, tiocianatogrupę, C<sub>1</sub>-4-alkoksiiminometilą, C<sub>1</sub>-4-alkanoiloksigrupę, C<sub>1</sub>-4-alkoksikarbonilą;

o taip pat heteroarilo grupė (radikalas), heteroaril-C<sub>1</sub>-4-alkilo grupė, heteroariloksi-C<sub>1</sub>-4-alkilogrupė, heteroaril-C<sub>2</sub>-4-alkenilogrupė, heteroaril-C<sub>1</sub>-4-alkoksigrupė arba heteroariloksigrupė; be to čia minimas "heteroarilas" yra aukščiau minėtos "Het-grupės" atstovas.

Beveik visi minėti arilo- ir heteroarilo- grupės pakaitai gali būti sutikti vieną ar du kartus, dažniausiai vieną kartą, išskyrus C<sub>1</sub>-4-alkilą, kuris yra pakaitu 4 kartus, ir halogeną, kuris gali būti 3 kartus, o fluoras - iki 5 kartų.

Dažniausiai arilogrupė yra fenilas, nepriklausomai nuo to ar jis yra vienas, arba kaip dalis kito pakaito. Dažniausiai arilogrupė atitinkamai yra benzoilas.

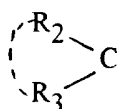
C<sub>2</sub>-alkanoilu yra acetilas. Halogenalkilu suprantamos alkilo grupės, kuriose yra iki 6 vienodų arba skirtingų halogenų- fluoro, chloro, bromo

ir/arba jodo. Halogenalkilų grupių pavyzdžiais, kaip savarankiškų grupių, arba kaip dalimis kitų pakaitų (kaip halogenalkoksi) yra  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CHBr}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl-CHCl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{J}$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CF}_2\text{CHFeF}_3$ .

Tinkamiausiais yra trifluormetilenas, difluormetoksi- ir trifluormetoksigrupės.

Be to, arilo grupėse (greta fenilo) gali būti vienas arba du atomai deguonies, penkia-, šešia- arba septynianaris sotus arba nesotus žiedas, kuris šiomis sąlygomis gali būti vieną ar kelis kartus pakeistas metilo-, metoksi-, fenilo-, halogeno-, ciano- arba okso- $(\text{C}=\text{O})$  pakaitais. Tokių grupių pavyzdžiais yra 5-benzofurilas, 6-benzodioksanilas ir 5-(1,3-benzodioksailas).

Tuo atveju, kai  $\text{R}_2$  ir  $\text{R}_3$  kartu su anglies atomu, su kuriuo jie surišti, sudaro pagal poreikį pakeistą žiedą, toks kaip aprašyta smulkiai aukščiau, tai, kalbant apie žiedo pakaitus,



eina kalba dalinai, apie  $\text{C}_{1-6}$ -alkilą arba leistą fenilą. Taip pat visur minimas kondensuotas benzeno žiedas irgi gali būti pakeistas. Fenilo grupės pakaitais arba paties benzeno žiedo pakaitais yra pakaitai, minimi aukščiau tie, kurie surišti su arilogrupe.

Tuo atveju, kai formulės I junginiuose yra asimetrinis anglies atomas, yra optiškai aktyvūs junginiai. Dėka alifatinės arba imido-dvigubos jungties  $\text{X}=\text{C}$  ir imido-dvigubos jungties aldimino- arba ketoimino grupės Z, junginiai kiekvienu atveju yra /E/- arba /Z/- formoje. Toliau, dar galima sutikti atropoizomeriją. I formulės junginiai apima visas galimas izomerijos formas ir jų mišinius, pvz. raceminius mišinius ir savaiminius /E/Z/- mišinius.

I formulės junginiuose  $\text{R}_1$  dažniausiai reiškia metilą, ir, nepriklausomai nuo to,  $(\text{Y-X})$  reiškia dažniausiai metileną, metiltiometileną  $(\text{CH-SCH}_3)$  arba metoksiiminą  $(\text{N-OCH}_3)$ ; ypač vertingais yra junginiai, kuriuose  $\text{R}_1$  reiškia metoksiiminą.

Grupėje  $(\text{R}_2) (\text{R}_3) \text{C}=\text{N-}$   $\text{R}_2$  yra dažniausiai vandenilis,  $\text{C}_{1-4}$ - alkilas (dažniausiai metilas arba etilas),  $\text{C}_{1-4}$ -halogenalkilas (dažniausiai trifluor- metilas) arba  $\text{C}_{3-6}$ -cikloalkilas (dažniausiai ciklopropilas), o  $\text{R}_3$ - dažniausiai duotose sąlygose - pakeistas fenilas, naftilas (dažniausiai  $\beta$  - naftilas) arba

benzilas; be to visi pakaitai - dažniausiai iki trijų vienodų arba skirtingų halogeno atomų (dažniausiai fluoras, chloras ir/arba bromas),  $C_{1-4}$ -alkilgrupės (dažniausiai metilo),  $C_{1-4}$ -halogenalkilogrupės (dažniausiai trifluormetilo),  $C_{1-4}$ -halogenalkoksigrupės (dažniausiai trifluormetoksi-) ir alkilendioksi- (dalina 3,4- metilendioksi-) arba heteroarilo, dažniausiai duotose sąlygose, pakeistas dviem metilo grupėmis, furilas, duotose sąlygose chlor- arba metil- pakeistas tienilas, piridilas arba benzofurilas.

Tuo atveju, jeigu  $R_3$  reiškia heteroarilą,  $R_2$  dažniausiai būna metilu.

Kitais formulės I atstovais gali būti:

tie formulės I junginiai, kuriuose  $R_1$  reiškia metilą,

(Y-X) reiškia  $CH_2$ ,

Z reiškia grupę  $/R_2//R_3/ C=N-$ ,

$R_2$  reiškia metilą ir

$R_3$  reiškia 3-trifluormetilbenzilą, 4-chlor-3- trifluormetilbenzilą, 1, 4, 8-trimetil-nona-1,3,7-trienilą, fenilą, 3-chlorfenilą, 4-chlorfenilą, 3-bromfenilą, 3,4-dichlorfenilą, 3, 5-dichlorfenilą, 3- nitrofenilą, 4- nitrofenilą, 2-fluor-5-metil-fenilą, 4-metoksifenilą, 3, 4, 5- trimetoksifenilą, 3-trifluor-metoksifenilą, 3, 5-di- (trifluormetil)fenilą,  $\beta$ - naftilą, 2- furilą, 2- tienilą, 2-piridilą, 2-benzofurilą arba 5-chlor-2- tienilą;

tie formulės I junginiai, kuriuose  $R_1$  reiškia metilą,

(Y-X) reiškia  $CH_2$ ,

Z reiškia grupę  $/R_2/ /R_3/ C=N-$ ,

$R_3$  reiškia fenilą ir

$R_2$  reiškia etilą, propilą arba izopropilą;

tie formulės I junginiai, kuriuose  $R_1$  reiškia metilą,

(Y-X) reiškia  $CH_2$ ,

Z reiškia grupę  $/R_2/ /R_3/ C=N$ ,

$R_2$  reiškia trifluormetilą ir

$R_3$  reiškia 2-( $\beta$ -naftil)etileną, fenilą, 3-chlorfenilą, 4- chlorfenilą, p-toluilą,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-m-toluilą,  $\beta$ -naftilą arba 2- piridilą;

tie formulės I junginiai, kuriuose  $R_1$  reiškia metilą,

(Y-X) reiškia  $CH_2$ ,

Z reiškia grupę  $/R_2/ /R_3/ O=N-$ ,

$R_2$  reiškia ciklopropilą ir

$R_3$  reiškia fenilą, 3-chlorfenilą, 4--chlorfenilą, 3-bromfenilą,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-m-toluilą, 4-fenoksifenilą arba  $\beta$ -naftilą;

tie formulės I junginiai, kuriuose  $R_1$  reiškia metilą,

(Y-X) reiškia metiltiometeną ( $=CH-SCH_3$ ),

Z reiškia grupę  $/R_2/ /R_3/ C=N-$ ,

$R_2$  reiškia metilą ir

$R_3$  reiškia 3-trifluormetilbenzilą, 4-chlor-3-trifluormetilbenzilą, 1, 4, 8-trimetil-nona-1,3,7-trienilą, fenilą, 4-fluorfenilą, 3-chlorfenilą, 4-chlorfenilą, 3-bromfenilą, 3,5-dichlorfenilą, 3-nitrofenilą, 4-nitrofenilą, 2-fluor-5-metilfenilą, 4-metoksifenilą, 3, 4, 5-trimetoksifenilą, 3-trifluor-metoksifenilą, 3,5-di(trifluormetil) fenilą, 2-furilą, 2-benzofurilą arba 5-chlor-2-trienilą ;

tie formulės I junginiai, kuriuose  $R_1$  reiškia metilą,

(Y-X) reiškia metiltiometeną,

Z reiškia grupę  $/R_2//R_3/ C=N-$ ,

$R_2$  reiškia trifluormetilą ir

$R_3$  reiškia 2-( $\beta$ -naftil)etileną, fenilą, 3-chlorfenilą, 4-chlorfenilą, p-toluilą,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-m-toluilą,  $\beta$ -naftilą arba 2-piridilą;

tie formulės I junginiai, kuriuose  $R_1$  reiškia metilą,

(Y-X) reiškia metiltiometeną,

Z reiškia grupę  $/R_2/ /R_3/ C=N-$ ,

$R_2$  reiškia ciklopropilą,

$R_3$  reiškia fenilą, 3-chlorfenilą, 4-chlorfenilą, 3-bromfenilą,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-m-toluilą, 4-fenoksifenilą arba  $\beta$ -naftilą;

tie formulės I junginiai, kuriuose  $R_1$  reiškia metilą,

(Y-X) reiškia metoksiiminogrupę  $/=N-OCH_3/$ ,

Z reiškia grupę  $/R_2/ /R_3/ C=N-$ ,

$R_2$  reiškia metilą ir

$R_3$  reiškia 4-chlor-3-trifluormetilbenzilą, fenilą, 3-chlorfenilą, 3, 5-dichlorfenilą, 2-fluor-5-metilfenilą, 3-trifluormetoksifenilą arba 5-fluor-2-tienilą;

tie formulės I junginiai, kuriuose  $R_1$  reiškia metilą,

(Y-X) reiškia metoksiminogrupę,

Z reiškia grupę  $/R_2/ /R_3/ C=N-$ ,

$R_2$  reiškia trifluormetilą ir

$R_3$  reiškia 2-( $\beta$ -naftil)etenilą, fenilą, 3-chlorfenilą, 4-chlorfenilą, p-toluilą,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-m-toluilą,  $\beta$ -naftilą arba 2-piridilą;

tie formulės I junginiai, kuriuose  $R_1$  reiškia metilą,

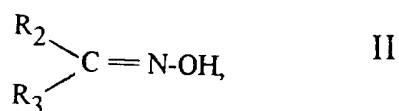
(Y-X) reiškia metoksiiminogrupę,

Z reiškia grupę  $/R_2/ /R_3/ C=N-$ ,

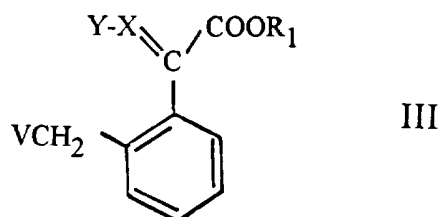
$R_2$  reiškia ciklopropilą ir

$R_3$  reiškia 3-chlorfenilą, 4-chlorfenilą, 3-bromfenilą,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-m-toluilą, 4-fenoksifenilą arba -naftilą.

Pagal šį išradimą formulės I junginių gavimo būdas skiriasi tuo, kad oksimas Z-OH, būtent oksimas, turintis bendrą formulę



$R_2$  ir  $R_3$  turi aukščiau nurodytas reikšmes, reaguoja su benzilo alkoholio dariniais, turinčiais bendrą formulę III



kurioje  $R_1$  ir Y-X turi aukščiau nurodytas reikšmes.

Šioje reakcijoje kalbama apie nukleofilinį pakeitimą, kuris vykdomas įprastose šiai reakcijai sąlygose. III formulėje nurodyta benzilo pakaito atskylanti grupė V suprantama kaip chloras, bromas, jodas, meziloksi-, benzensulfoniloksi- arba toziloksigrupė. Reakcija vykdoma inertiniame organiniame tirpiklyje, pvz., cikliniame eteryje, tokiame, kaip tetrahidrofurane arba diosane, acetone, dimetilformamide arba dimetilsulfoksido, dalyvaujant bazei, tokiai kaip natrio hidroksidas, natrio arba kalio karbonatas, tretinis aminas, pvz., trialkilaminas, dalinai diazobiciklonanas arba diazobicikloundekanas, arba sidabro oksidas, esant temperatūrai nuo  $-20^{\circ}\text{C}$  iki  $80^{\circ}\text{C}$ , geriausiai nuo  $0^{\circ}\text{C}$  iki  $20^{\circ}\text{C}$  temperatūrų intervale.

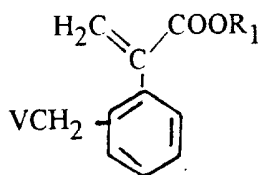
Alternatyviai, reakcija gali būti vykdoma katalitiniame fazių pernešime, organiniame tirpiklyje, tokiame, kaip metileno chloridas, esant vandeniniam šarminiam tirpalui, pvz., natrio hidroksido tirpalui, o taip pat dalyvaujant fazių pernešimo katalizatoriui tokiam, kaip, pvz., tetrabutilamonio hidrosulfatas, kambario temperatūroje (žiūr., pvz. W.E.

Keller "Phasen-Transfer Reactions", Huka Compendium. Vol. I, II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1986, 1987, bei "Chemistry Letters", 1980, p.869-870).

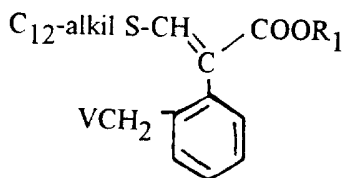
Tokiu būdu gautų formulės I junginių išskyrimas ir gryninimas gali būti atliekamas žinomais metodais. Taip pat žinomais būdais gali būti išskirti izomerų mišiniai, pvz E/Z-izomerų mišinys gali būti padalintas į švairius izomeras, pvz. chromatografijos arba frakcinės kristalizacijos būdu.

Šio išradimo gavimo būde pradinėmis medžiagomis naudojami oksimai Z-OH, pvz. formulės II, yra arba žinomi, arba gaunami žinomais būdais, pvz., reaguojant atitinkamam karboniliniam junginiui  $R_2R_3C=O$  su hidroksilaminohidrochloridu esant bazei, pvz., natrio arba kalio hidroksidui arba piridinui. Kitus metodus galima rasti knygoje: Houben-Weil "Methoden der Organische Chemie", Rd.4, S.3-308, 1968. -Oksimų gavimas ir reakcijos.

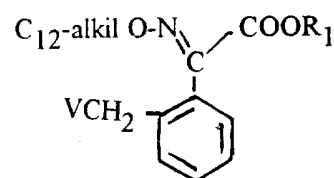
Pradiniais junginiais taip pat yra formulės III junginiai, t.y.-formulės IIIa  $\alpha$ -(2-VCH<sub>2</sub>-fenil)akrilo rūgšties alkilesteriai, formulės IIIb  $\alpha$ -(2-VCH<sub>2</sub>-fenil)- $\beta$ -(C<sub>1-2</sub>-alkiltio) akrilo rūgšties alkilesteris, o taip pat formulės IIIc 2-(2-VCH<sub>2</sub>-fenil) glioksilo rūgšties alkisteris - O-(C<sub>1-2</sub>-alkil) oksimas



IIIa



IIIb



IIIc

kurie yra arba žinomi, arba juos galima gauti žinomais būdais. Pavyzdžiui, EP 348766 aprašytas  $\alpha$ -(2-brommetilfenil)akrilo rūgšties metilo esterio gavimo būdas, EP 310954 ir žurnale Angew. Chemic, 71, 349-365 (1959)  $\alpha$ -(2-brommetilfenil)- $\beta$ -metiltioakrilo rūgšties metilo esterio gavimo būdas, ir EP 363818 ir Angew. Chemic, 71, 349-365 (1959) 2-(2-brommetilfenil) glioksilo rūgšties-metilo esterio-O-metiloksimo gavimo būdas. Junginių, turinčių formules IIIa, IIIb, IIIc gavimo būdas yra šio išradimo objektu.

$\alpha$ -(2-brommetilfenil)- $\beta$ -metiltioakrilo rūgšties C<sub>1-4</sub>-alkilo esterių gavimui galima panaudoti besiskiriantį nuo EP 310954 aprašytą gavimo būdą, kuris pirmoje stadijoje įjungia atitinkamo 3-(4-brombenzensulfoniloksi)-2-(O-toluil) akrilo rūgšties C<sub>1-4</sub>-alkilo esterio brominimą N- bromsukeinimidu, susidarant 3-(4-brombenzensulfoniloksi)-2-(2-brommetilfenil)akrilo rūgšties

C<sub>1-4</sub>-alkilo esterui, o antroje stadijoje gautas junginys reaguoja su natrio metiolatu, duodamas norimą jungtį. Pradinis junginys 3-(4-brombenzensulfoniloksi)-2-(O-toluil) akrilo rūgšties metilo esteris aprašyti, pvz., EP 310954.

Šiame išradime aprašyti junginiai pasižymi fungicidiniu aktyvumu ir gali rasti pritaikymą sustabdyti arba išvengti grybelinių susirgimų žemės ūkyje, sodininkystėje, o taip pat medienos apsaugai. Dalinai, jie tinkami sustabdyti augimą arba sunaikinti fitopatogeninius grybėlius ant augalų dalių, pvz., ant lapų, stiebų, šaknų, šakniavaisių, vaisių arba žiedų, arba sėklose, o taip dirvoje sutinkamus grybėlius-kenkėjus.

Toliau, išradime aprašytų junginių pagalba, galima kovoti su medienos kenkėjais, kurie ją gadina arba keičia jos spalvą. Išradime aprašyti junginiai yra veiklūs tokių klasių grybų naikinimui: *Deuteromycetes*, *Ascomycetes*, *Basidiomycetes* ir *Phycomycetes*.

Pateikiami išradime junginiai ypač tinkami šių kenkėjų naikinimui:

miltligės grybai (pvz., *Erysiphe graminis*, *Erysiphe cichoracearum*, *Podosphaera leucotricha*, *Uncinula necator*, *Sphaerotheca* spp.);

rūdžių grybeliai (pvz., *Puccinia tritici*, *Puccinia recondita*, *Puccinia hordei*, *Puccinia coronata*, *Puccinia striiformis*, *Puccinia arachidis*, *Hemileia vastatrix*, *Uromyces fabae*);

nušašimo grybeliai (pvz., *Verturia inaequalis*)

*Cercospora* spp. (pvz., *Cercospora arachidicola*, *Cercospora beticola*)

*Mycosphaerella* spp. (pvz., *Mycosphaerella fijiensis*)

*Alternaria* spp. (pvz., *Alternaria brassicae*, *Alternaria mali*)

*Septoria* spp. (pvz., *Septoria nodorum*)

*Helminthosporium* spp. (pvz., *Helminthosporium teres*, *Helminthosporium oryzae*)

*Plasmopara* spp. (pvz., *Plasmopara viticola*)

*Pseudoperonospora* spp., (pvz. *Pseudoperonospora cubensis*)

*Phytophthora* spp. (pvz., *Phytophthora infestans*)

*Pseudocercospora* spp. (pvz., *Pseudocercospora herpotrichoides*)

*Piricularia* spp. (pvz., *Piricularia oryzae*)

Toliau, junginiai veikia, pvz., prieš šių giminių grybėlius:

*Tilletia*, *Ustilago*, *Rhizoctonia*, *Verticillium*, *Fusarium*, *Pythium*, *Gaeumannomyces*, *Sclerotinia*, *Monilia*, *Botrytis*, *Peronospora*, *Bremia*,

*Gloeosporium, Cercosporidium, Penicillium, Ceratocystis, Rhynchosporium, Pyrenophora, Diaporthe, Ramularis, Leptosphaeria.*

Žinomas atstovas iš junginių, siūlomų šiame išradime, pasižymi, be to, poveikiu prieš grybelius, gadinančius medieną, tokius, kaip pvz., šių giminių grybelius:

*Coniophora, Cloeophyllum, Poria, Merulius, Trametes, Aureobasidium, Sclerophoma ir Trichoderma.*

Siūlomi pagal išradimą formulės I junginiai pasižymi profilaktiniu ir gydomuoju, o pirmiausia, išreikštu sisteminiu poveikiu.

Jie veikia prieš fitopatogeninius grybelius šiltnamio sąlygomis jau esant biologiškai aktyvios medžiagos (veikliosios dalies) koncentracijomis nuo 0,5 mg iki 500 mg vienam litrai kultūrinio buljono. Laukuose dažniausiai naudojamos dozės nuo 20g iki 1kg aktyviosios medžiagos pagal formulę I, 1 hektarui. Naikinant grybelius sėklose arba dirvožemio apdorojimui naudojamos dozės yra dažniausiai nuo 0,001 g iki 1,0 g formulės I aktyvios medžiagos, 1kg sėklų.

Išradime minimi junginiai gali būti paruošti įvairių formų, pvz., tirpalų, suspensijų, emulsijų, emulguojančių koncentratų ir miltelių tipo preparatų. Pagal išradimą fungicidinės priemonės charakterizuojamos tuo, kad turi aktyvų kiekį bent vieno junginio bendros formulės I, o taip pat pagalbinių medžiagų kompozicijos sudarymui. Sudarant receptūrą, labiausiai tikslinga turėti preparatuose bent vieną iš šių pagalbinių medžiagų:

kietus nešiklius, tirpiklius arba dispergiklius, paviršiaus aktyvias medžiagas (drėkinančias medžiagas ir emulgiklius), disperguojančias medžiagas (be paviršiaus aktyvių medžiagų poveikio) ir stabilizatorius.

Kietais nešikliais gali būti naudojamos natūralios mineralinės medžiagos, tokios, kaip kaolinas, bentonitas, molis, kizelguras, talkas, kreida, pvz., nusodintos kalkės, kalkakmenis, kvarcas, dolomitas, atapulgitas, montmorilonitas ir infuzorinė žemė; o taip pat sintetinės mineralinės medžiagos, tokios, kaip didelio dispersiškumo silicio rūgštis, aliuminio oksidas ir silikatai; ir organinės medžiagos, tokios kaip celiuliozė, krakmolai, karbamidas ir sintetinės dervos; ir mineralinės trąšos, tokios kaip fosfatai ir nitratai; be to, tokie nešikliai gali būti naudojami granulių arba miltelių pavidalu.

Tirpikliais arba dispergikliais gali būti panaudotos šios medžiagos: aromatiniai angliavandeniliai, tokie, kaip toluenas, ksilenas, benzenas ir

alkilnaftalinai; chlorinti aromatiniai angliavandeniliai ir chlorinti alifatiniai angliavandeniliai, tokie kaip chlorbenzenai, chloretilenai ir metilenochloridas; alifatiniai angliavandeniliai, tokie kaip cikloheksanas ir parafinai, pvz., naftos frakcijos; alkoholiai, tokie kaip butanolis arba glikolis, o taip pat eteriai ir esteriai; ketonai, tokie kaip acetonas, metiletilketonas, metilizobutylketonas ir cikloheksanonas; ir labai poliariniai tirpikliai arba dispergikliai, tokie kaip dimetilformamidas, N-metilpirolidonas ir dimetilsulfoksidas, be to tokie tirpikliai arba dispergikliai charakterizuojami pliūpsnio temperatūra - ne žemesne negu 30°C ir virimo temperatūra - aukštesne negu 50°C; o taip pat vanduo.

Tirpikliais arba dispergikliais taip pat gali būti naudojami taip vadinami suskystinti dujiniai skiedikliai arba nešikliai, kurie yra produktai, kurie kambario temperatūroje ir normaliaame slėgyje yra dujiniai. Tokių produktų pavyzdžiais dalinai gali būti darbinės aerosolinės dujos, tokios kaip (halogenangliavandeniliai).

Naudojant tirpikliu vandenį, galima naudoti, pvz. ir organinius tirpiklius, kaip pagalbinius.

Paviršiaus aktyviomis medžiagomis (drėkinančiomis medžiagomis ir emulgikliais) gali būti panaudoti junginiai, tokie, kaip sočiųjų rūgščių, sočiųjų alkoholių arba etileno oksido kondensacijos produktai; sočiųjų rūgščių ir cukrų arba daugiaatomių alkoholių eteriai arba esteriai; produktai, kurie gaunami iš cukrų arba daugiaatomių alkoholių, kondensuojant juos su etileno oksidu; etileno oksido ir propileno oksido blokkopolimerai; arba alkildimetilamino oksidai.

Paviršiaus aktyviomis medžiagomis taip pat gali būti anijoninės medžiagos, tokios kaip muilai, sočiųjų rūgščių sulfoesteriai, pvz., natrio dodecilsulfatas, natrio oktadecilsulfatas ir natrio cetilsulfatas; alkilsulfonatai, arilsulfonatai ir sotūs aromatiniai sulfonatai, tokie, kaip alkilbenzensulfonatas, pvz., kalcio dodecilbenzensulfonatas, ir butilnaftalinsulfonatas; ir sočiųjų rūgščių kompleksiniai sulfonatai, pvz., oleino rūgšties amidinės kondensacijos produktas su N-metiltaurinu ir natrio sulfonatu.

Pagaliau, paviršiaus aktyviomis medžiagomis gali būti ir katijoniniai junginiai, tokie, kaip metilbenzilamonio chloridai, dialkildimetilamonio chloridai, alkiltrimetilamonio chloridai ir etoksilinti ketvirtiniai amonio chloridai.

Dispergikliai (be paviršiaus aktyvumo poveikio) gali būti naudojami ligninas, ligninsulfonio rūgšties natrio ir amonio druskos, maleino rūgšties anhidrido natrio druskos ir diizobutilenokopolimerai, naftalino ir formaldehido polikondensacijos produktų natrio ir amonio druskų sulfonatai, ir atidirbę sulfitiniai šarmai.

Kaip dispergikliai, kurie ypač tinka būti sutirštintojais arba medžiagomis prieš nusodinimą, gali būti naudojami, pvz., metilceliuliozė, karboksimetilceliuliozė, hidroksimetilceliuliozė, polivinilo alkoholis, alginatai, kazeinatai ir kraujo albuminas.

Tinkamų stabilizatorių pavyzdžiais tarnauja rūgštis sudarančios medžiagos, pvz., epichlorhidrinas, fenilglicido esteris ir kiti epoksidai; antioksidantai, pvz., galio rūgšties ir butilhidroksitolueno esteris; ultravioletinis sensabilizatorius, pvz., pakeistas benzofenonas, difenilakrilnitrilo esteris ir cinamono rūgšties esteris; ir dezaktyvatoriai, pvz., etilendiamintetraacto rūgšties druskos ir poliglikoliai.

Fungicidinės kompozicijos, kartu su formulės I aktyvuoju pradų, gali turėti ir kitų aktyvių priedų, pvz., kitų fungicidinių medžiagų, insekticidų, akaricidų, baktericidų, augalų augimo reguliatorių ir mineralinių trąšų. Tokios kombinacijos reikalingos preparatų veikimo spektro išplėtimui arba specifiniam poveikiui į augalo augimą.

Išradimui atitinkantys sąstatai, priklausomai nuo rūšies, turi tarp 0,0001 ir 85 svorio% pateikiamų išradime aktyviųjų medžiagų. Jie yra tokioje formoje, kuri tinka sandėliuoti ir transportuoti. Tokioje formoje, pvz., kaip besiemulguojančiuose koncentratuose, aktyvios medžiagos koncentracija yra aukštesnė, negu aukščiau nurodytas intervalas. Tokios formos gali būti vienodų arba skirtingų pagalbinių medžiagų pagalba praskiestos iki tokios veikliosios medžiagos koncentracijos sąstate, kuri reikalinga panaudoti praktikoje, ir tokios koncentracijos paprastai atitinka apatinę nurodytos koncentracijos intervalo ribą. Besiemulguojantys koncentratai paprastai turi nuo 5 iki 85 svorio%, dažniausiai nuo 25 iki 75 svorio% išradime nurodytų junginių. Naudojamomis formomis, šalia kitų, yra paruošti naudojimui tirpalai, emulsijos ir suspensijos, kurios tinka, pvz., purškimui. Tokio sąstato koncentracija gali būti tarp 0,0001 ir 20 svorio%. Ultramažo tūrio būde gali būti sudaromi sąstatai su aktyviosios medžiagos kiekiu geriausiai nuo 0,5 iki 20 svorio%, tuo tarpu kai mažo tūrio būde ir didelio tūrio būde aktyviosios

medžiagos koncentracija purškimo sąstate yra tinkamiausia nuo 0,02 iki 1,0 arba nuo 0,002 iki 0,1 svorio%.

Išradimą atitinkančios fungicidinės priemonės gali būti pagamintos, bent vienas išradime siūlomą junginį sumaišant su pagalbine medžiaga tam, kad susidarytų sąstatas.

Preparatas pagaminamas žinomu būdu, pvz., sumaišant aktyviai veikiančią medžiagą su kietu nešikliu arba ištirpinant, arba suspenduojant tinkamame tirpiklyje arba dispergiklyje, priklausomai nuo sąlygų, panaudojant paviršiaus aktyvias medžiagas, drėkinančias medžiagas arba emulgiklius, arba dispergiklius, o taip pat skiedžiant jau gatavus besiemulguojančius koncentratų tirpikliais arba dispersinėmis priemonėmis, ir panašiai.

Miltelių pavidalo preparatuose aktyvi veikianti medžiaga gali būti maišoma su kietu nešikliu, pvz., kartu sumalant; arba galima kietą nešiklį impregnuoti aktyviai veikiančios medžiagos tirpalu arba suspensija, o po to pagarus, pašildžius arba nusiurbus sumažintame slėgyje, pašalinti tirpiklį arba dispergiklį. Pridėjus paviršiaus aktyvių medžiagų arba disperguojančios medžiagos galima pagaminti tokią miltelių pavidalo priemonę, kuri lengvai drėkinasi vandeniu, todėl ją galima lengvai suspenduoti vandenyje, kuri po to tinkama, pvz., purškimui.

Išradime siūlomi jungikliai gali būti maišomi su paviršiaus aktyvia medžiaga ir kietu nešikliu ir sudaro drėkinamus miltelius, kurie disperguojami vandenyje arba gali būti sumaišyti su iš anksto sugruntuotu kietu nešikliu, sudarydami granuluotą preparatą.

Pagal norą siūlomi išradime junginiai gali būti ištirpinti tirpiklyje, nesimaišančiame su vandeniu, kaip antai, acikliniame ketone, kuriame ištirpintas emulgiklis, kurio dėka, pridėjus vandens, tirpalas darosi besiemulguojantis. Kitu atveju veiklioji medžiaga gali būti maišoma su emulgikliu, o po to mišinys skiedžiamas vandeniu iki norimos koncentracijos. Be to, veiklioji medžiaga gali būti ištirpinta tirpiklyje, o tik po to sumaišyta su emulgikliu. Toks mišinys gali būti taip pat praskiestas vandeniu iki norimos koncentracijos. Tokiu būdu gaunami besiemulguojantys koncentratai arba gatavos naudojimai emulsijos.

Paruoštos pagal išradimą priemonės naudojamos augalų apsaugai arba žemės ūkyje įprastais būdais. Siūlomas pagal šį išradimą kovos su grybeliais būdas skiriasi tuo, kad reikiama vieta arba reikiama medžiaga, pvz., augalai,

augalų dalys arba sėklos apdorojamos siūlomo junginio efektyviu kickiu arba siūloma išradime priemone.

Žemiau pateikiami pavyzdžiai, kurie iliustruoja išradimą.

### 1. Formulės I aktyvaus junginio gavimo būdas.

#### 1 Pavyzdys

Į 0,24 g natrio hidrato suspensiją (55-60% alyvoje) 20-yje ml dimetilformamido argono atmosferoje 5-10<sup>0</sup> temperatūroje lašinama 0,637g 2-(2-brommetilfenil) akrilo rūgšties metilo esterio, o taip pat 0,5g 3-trifluormetilacetofenonoksimo 2-se ml dimetilformamido. Po to reakcijos mišinys maišomas dar 30 minučių. Reakcijai pasibaigus, tirpalas išpilamas į vandenį, ir vandeninė dalis 3 kartus ekstrahuojama etilacetatu. Organinis sluoksnis du kartus perplaunamas vandeniu, džiovinamas natrio sulfatu ir išgarinamas vakuume. Likusi alyva gryninama chromatografiškai, leidžiant per silikagelį, tirpiklis-n- heksanas/ metilenchloridas (1:1).

Tokiu būdu gaunamas 2-(α)/ (E/Z)- metil-3-trifluormetilbenzil-(imino)(oksi)-o-toluil/-akrilo rūgšties metilo esteris bespalvės alyvos pavidale /MS:377(4); 115/.

#### 2 Pavyzdys

1,27g 2-(2-brommetilfenil) akrilo rūgšties metilo esterio ir 0,94g fenilcikloheksanonoksimo sudedama į dvifazį mišinį, susidedantį iš 30ml metilenchlorido ir 30ml 2,2 N NaOH, turinčio 4,38g tetrabutilamonio hidrosulfato, kaip fazių pernešimo katalizatoriaus. Po to mišinys intensyviai maišomas 30 minučių. Reakcijai pasibaigus, organinė fazė atskiriama ir džiovinama natrio sulfatu, o po to organinis tirpiklis nugarinamas. Likusi masė valoma chromatografiškai, leidžiant per silikagelį, tirpiklis-etil-acetatas/n-heksanas (1:9).

Tokiu būdu gaunamas 2-(α)/(4-fenilcikloheksiliden(amino)(oksi)-o-toluil/akrilo rūgšties metilo esteris gelsvos alyvos pavidale /MS:363(5);115/.

#### 3 Pavyzdys

1g α-(2-brommetilfenil)-β-metiltioakrilo rūgšties metilo esterio ir 0,67g 3-trifluormetilacetofenono oksimo sudedama į dvifazį mišinį, susidedantį iš 3ml metileno chlorido ir 3ml 2,2 N NaOH tirpalo, turinčio 1,5g tetrabutilamonio hidrosulfato, kaip fazių pernešimo katalizatoriaus. Reakcijos mišinys kambario temperatūroje intensyviai maišomas apie 15 minučių. Po to pridama tokie pat kiekiai metileno chlorido, 2,2 N NaOH tirpalo ir tetrabutilamonio hidrosulfato ir dar maišoma 15 minučių. Reakcijai

pasibaigus, reakcijos turinys neutralizuojamas sočių natrio hidrokarbonato tirpalu, organinis sluoksnis atskiriamas, 3 kartus perplaunamas vandeniu ir džiovinamas bev. natrio sulfatu. Nugarinus organinį tirpiklį, likusi alyva valoma chromatografiškai ant silikagelio, naudojant tirpikliu dietilo eterį/n-hekseną (1:1).

Tokiu būdu gaunamas 2-( $\alpha$ )/ ( $\alpha$ -metil-3-trifluormetilbenzil) (imino) (oksi)-o-toluil/-3-metiltioakrilo rūgšties metilo esteris gelsvos alyvos pavidale /MS:376(30);161/.

#### 4 Pavyzdys

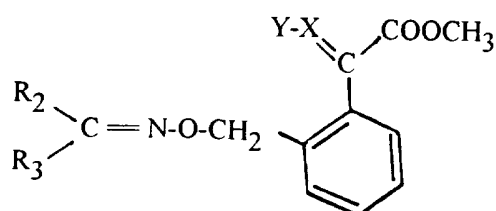
Į suspensiją iš 0,78g natrio hidrato (80 % alyvoje) 20-yje ml dimetformamido argono atmosferoje 0°C temperatūroje pridedama 5g 2- (2-brommetilfenil) glioksilo rūgšties-metilo esterio-o-metiloksimo ir 3,2g  $\beta$ -acetonafonoksimo 80-yje ml dimetilformamido ir reakcijos mišinys maišomas 0°C 4 val. Reakcijai pasibaigus, turinys hidrolizuojamas sočiu amonio chlorido tirpalu ir tris kartus ekstraguojamas dietilo eteriu. Organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, o po to tirpiklis nugarinamas. Likusi alyva valoma chromatografiškai ant silikogelio, naudojant tirpikliu dietilo eterį/n-hekseną (1:1), o produktas kristalinamas iš metileno chlorido/dietilo eterio/n-hekseno.

Tokiu būdu gaunamas 2-( $\alpha$ )-1-( $\beta$ -naftil)(etil)(imino)(oksi)-o-toluil/-glioksilo rūgštis-metilo esteris-O-metiloksimas baltų kristalų pavidale, lyd.t. 97-98°C/MS:390(4); 116/.

#### 5-41 Pavyzdžiai

Analogiškai būdams, aprašytiems 1 pavyzdyje ("Metodas 1"), 2 pavyzdyje ("Metodas 2"), 3 pavyzdyje ("Metodas 3") arba 4 pavyzdyje ("Metodas 4") iš atitinkamo O- pakeisto benzoilbromido formulės III ( $V=Br$ ) ir atitinkamo oksimo formulės II, gaminami žemiau lentelėse pateikti formulės I junginiai 5-11, alyvos pavidale.

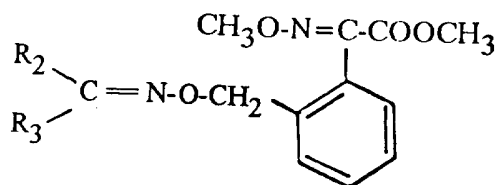
Jie, kaip ir junginiai pavyzdžiuose 1-4, charakterizuojami jų masės-spektrais. Pirmoji reikšmė reiškia didžiausią absorbciją, antroji- pagrindinį piką. Skliausteliuose nurodyta aukščiausio piko intensyvumas procentais nuo pagrindinio piko (=100%).



Lentelė 1

| Pavyzdys | Y-X                  | R <sub>2</sub>                 | R <sub>3</sub>            | Fizikiniai duomenys | Metodai |
|----------|----------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------|---------|
| 5        | CH <sub>2</sub>      | H                              | 4-chlorfenilas            | 329(1); 115         | 1       |
| 6        | CH <sub>2</sub>      | H                              | fenilas                   | 295(2); 115         | 2       |
| 7        | CH <sub>2</sub>      | 4-tret. butilcikloheksilidenas |                           | 343(6); 115         | 2       |
| 7a       | CH <sub>2</sub>      | CH <sub>3</sub>                | 3,4- metilendioksifenilas | 353(6); 115         | 1       |
| 8        | CH <sub>3</sub> S-CH | CH <sub>3</sub>                | 3,4-dichlorfenilas        | 424(2); 161         | 3       |
| 9        | CH <sub>3</sub> S-CH | CH <sub>3</sub>                | β-naftilas                | 405(1); 161         | 3       |
| 10       | CH <sub>3</sub> S-CH | CH <sub>3</sub>                | 2- tienilas               | 314(29);161         | 3       |
| 11       | CH <sub>3</sub> S-CH | CH <sub>3</sub>                | 2- piridilas              | 356(0,5); 161       | 3       |

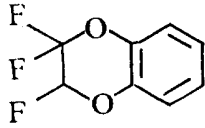
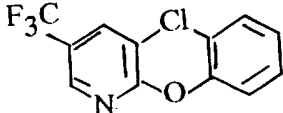
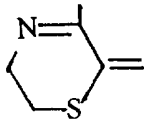
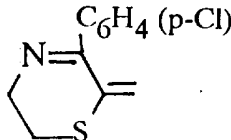
Analogišku būdu, dažniausiai pagal metodą 4, gali būti gauti tokie metoksiiminoglioksilo rūgšties dariniai, pateikti 2 lentelėje kristalų arba alyvos pavidale, kurie charakterizuojami lydymosi temperatūra ir/arba masės-spektrais (MS).

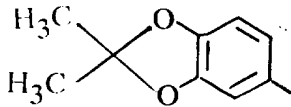
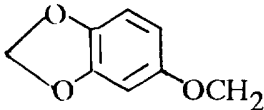
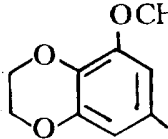
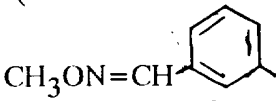
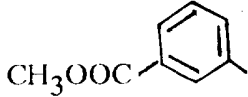
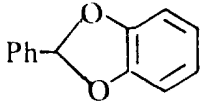
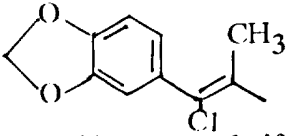


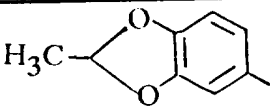
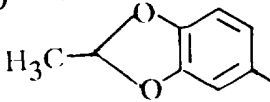
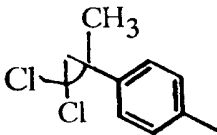
Lentelė 2

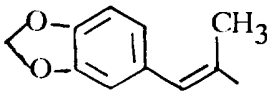
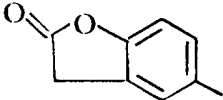
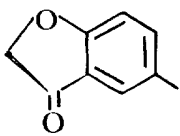
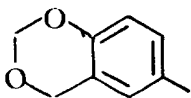
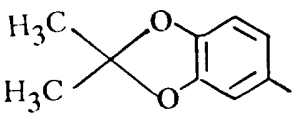
| Pavyzdys | R <sub>2</sub>  | R <sub>3</sub>           | Fizikiniai duomenys            |
|----------|-----------------|--------------------------|--------------------------------|
| 1        | 2               | 3                        | 4                              |
| 12       | CH <sub>3</sub> | α,α,α-trifluor-n-tolilas | alyva 408( 0,5); 186           |
| 13       | CH <sub>3</sub> | 3,4-dichlorfenilas       | lyd. t. 103-105 <sup>o</sup> C |
| 14       | CH <sub>3</sub> | 2- tienilas              | alyva 346(2);116               |
| 15       | CH <sub>3</sub> | 2-piridilas              | lyd. t. 82-84 <sup>o</sup> C   |

| 1  | 2                                              | 3                                   | 4                     |
|----|------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| 16 | 1, 2, 3, 4-tetrahydro- $\alpha$ -naf-tilidenas |                                     | alyva 366(1); 116     |
| 17 | CH <sub>3</sub>                                | 4- chlorfenilas                     | krist. 343(2); 116    |
| 18 | n-propilas                                     | fenilas                             | krist. 368 (0,5); 116 |
| 19 | CH <sub>3</sub>                                | 4-metoksifenilas                    | krist. 370(10); 116   |
| 20 | CH <sub>3</sub>                                | 3,4,5-trifluormet-oksifenilas       | alyva 430(49); 116    |
| 21 | CH <sub>3</sub>                                | 2-furilas                           | lyd. t. 95-97 °C      |
| 22 | CH <sub>3</sub>                                | 3- bromfenilas                      | krist. 389(0,5); 116  |
| 23 | CH <sub>3</sub>                                | 1,4,8-trimetilnona-1, 3,7-trienilas | alyva 426(2); 116     |
| 24 | CH <sub>3</sub>                                | 3-trifluormetilbenzilas             | alyva 422(4); 116     |
| 25 | CH <sub>3</sub>                                | 4-nitrofenilas                      | krist. 354(1); 116    |
| 26 | CH <sub>3</sub>                                | 3-nitrofenilas                      | krist. 354(0,5); 116  |
| 27 | CF <sub>3</sub>                                | fenilas                             | krist. 222(4); 116    |
| 28 | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>                | fenilas                             | alyva 323 (2); 116    |
| 29 | izo-propil                                     | fenilas                             | alyva 368(1); 116     |
| 30 | CF <sub>3</sub>                                | 3- bromfenilas                      | alyva 252(2); 116     |
| 31 | CF <sub>3</sub>                                | 4-tolilas                           | krist. 222(6); 116    |
| 32 | CH <sub>3</sub>                                | 2-benzofurilas                      | lyd.t. 110-112°C      |
| 33 | CH <sub>3</sub>                                | 3,5-di(trifluormetil)-fenilas       | lyd. t. 76-78°C       |
| 34 | CH <sub>3</sub>                                | 4-fluorfenilas                      | lyd. t. 89-90°C       |
| 35 | CH <sub>3</sub> O-CH <sub>2</sub> -            | $\beta$ -naftilas                   | alyva 420(4); 45      |
| 36 | ciklopropilas                                  | fenilas                             | alyva 355(3); 116     |
| 37 | CH <sub>3</sub>                                | 1-fenoksietilas                     | krist.291 (63); 116   |
| 38 | CH <sub>3</sub>                                | 3,4-metilendioksi-fenilas           | alyva 384(12); 116    |
| 39 | CF <sub>3</sub>                                | 3-trifluormetilfenilas              | alyva 240(3); 116     |
| 40 | CH <sub>3</sub>                                | 3-fluorfenilas                      |                       |
| 41 | ciklopropilas                                  | 3,4-metilendioksifenilas            |                       |
| 42 | izo-propilas                                   | 3,4-metilendioksifenilas            |                       |
| 43 | CH <sub>3</sub>                                | 6-/1,4- benzodioksanilas            |                       |
| 44 | ciklopropilas                                  | 6-/1,4- benzodioksanilas            |                       |

| 1  | 2               | 3                                                                                                                                              | 4 |
|----|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| 45 | CH <sub>3</sub> | 3,4-(difluormetilendioksi)<br>fenilas                                                                                                          |   |
| 46 | CH <sub>3</sub> | 3,4-(difluormetilendioksi)<br>benzilas                                                                                                         |   |
| 47 | CH <sub>3</sub> | 3,4-(etilendioksi) benzilas                                                                                                                    |   |
| 48 | CH <sub>3</sub> | 2,5-(difluormetilendioksi)<br>fenilas                                                                                                          |   |
| 49 | CH <sub>3</sub> | 4-metoksi-3-(metiltiometil)-<br>fenilas                                                                                                        |   |
| 50 | CH <sub>3</sub> |                                                               |   |
| 51 | CH <sub>3</sub> | <br>C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (m-CF <sub>3</sub> , p-Cl) |   |
| 52 |                 |                                                             |   |
| 53 |                 | <br>C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (p-Cl)                   |   |
| 54 | CH <sub>3</sub> | 3,4-(metilendioksi)benzilas                                                                                                                    |   |
| 55 | CH <sub>3</sub> | 6-nitro3,4-(metilengioksi)-<br>fenilas                                                                                                         |   |
| 56 | H               | 3,4- (difluormetilendioksi)<br>fenilas                                                                                                         |   |
| 57 | CH <sub>3</sub> | 2-(3,4- metilendioksi)etenilas                                                                                                                 |   |
| 58 | CH <sub>3</sub> | 2-(3,4-metilendioksifenil)etilas                                                                                                               |   |

| 1  | 2               | 3                                                                                    | 4 |
|----|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---|
| 59 | CH <sub>3</sub> | 4-metoksi-3-(metilsulfinilmetil)-<br>fenilas                                         |   |
| 60 | CH <sub>3</sub> | 4-metoksi-3-(metilsulfonilmetil)<br>fenilas                                          |   |
| 61 | CH <sub>3</sub> | 3,4-propilendioksifenilas                                                            |   |
| 62 | CH <sub>3</sub> |    |   |
| 63 | CH <sub>3</sub> |    |   |
| 64 | CH <sub>3</sub> | 3,4-metilendioksibenzoilas                                                           |   |
| 65 | CH <sub>3</sub> |   |   |
| 66 | CH <sub>3</sub> | 3-aliloksifenilas                                                                    |   |
| 67 | CH <sub>3</sub> | 3-propargiloksifenilas                                                               |   |
| 68 | CH <sub>3</sub> | 3-ciklopropilmetoksifenilas                                                          |   |
| 69 | CH <sub>3</sub> | 3-(2,2-dichlorviniloksi)fenilas                                                      |   |
| 70 | CH <sub>3</sub> | 3-cianofenilas                                                                       |   |
| 71 | CH <sub>3</sub> | 3-tiociannaftofenilas                                                                |   |
| 72 | CH <sub>3</sub> | 4-(2,2-dichlorvinil)fenilas                                                          |   |
| 73 | CH <sub>3</sub> | 5-(2-cianobenzofurilas                                                               |   |
| 74 | CH <sub>3</sub> |  |   |
| 75 | CH <sub>3</sub> |  |   |
| 76 | CH <sub>4</sub> |   |   |
| 77 | H               |  |   |
| 78 | CH <sub>3</sub> | 4-difluormetoksifenilas                                                              |   |
| 79 | CH <sub>3</sub> | 3-acetoksifenilas                                                                    |   |

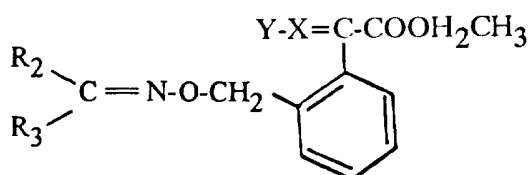
| 1   | 2                                               | 3                                                                                  | 4     |
|-----|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 80  | CH <sub>3</sub>                                 |   |       |
| 81  | CH <sub>3</sub>                                 |  |       |
| 82  | CH <sub>3</sub>                                 | 4-metoksi-3-nitrofenilas                                                           |       |
| 83  | CH <sub>3</sub>                                 | 4-metoksi-3-(metoksimetil)-fenilas                                                 |       |
| 84  | CH <sub>3</sub>                                 | 3-aliloksi-4-metoksifenilas                                                        |       |
| 85  | CH <sub>3</sub>                                 | 3-etoksi-4-metoksifenilas                                                          |       |
| 86  | CH <sub>3</sub>                                 |  | alyva |
| 87  | CH <sub>3</sub>                                 | 3-(2,5-dimetiltienilas)                                                            |       |
| 88  | CH <sub>3</sub>                                 | 2-(5-metiltienilas)                                                                |       |
| 89  | ciklopropilas                                   | 4-fluorfenilas                                                                     |       |
| 90  | CH <sub>3</sub>                                 | 4-fluor-3-trifluormetilen-fenilas                                                  |       |
| 91  | H                                               | 3-nitrofenilas                                                                     |       |
| 92  | CH <sub>3</sub>                                 | 3-cianometoksifenilas                                                              |       |
| 93  | CH <sub>3</sub>                                 | 4-fluor-3-fenoksifenilas                                                           |       |
| 94  | CH <sub>3</sub>                                 | 4-tiocianato-3-trifluormetil-fenilas                                               |       |
| 95  | CH <sub>3</sub> CH=CH                           | 3,4-metilendioksifenilas                                                           |       |
| 96  | CN                                              | 3,4-metilendioksifenilas                                                           |       |
| 97  | CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>                 | 3,4-metilendioksifenilas                                                           |       |
| 98  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>                 | 3,4-(difluormetilendioksi)fenilas                                                  |       |
| 99  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | 3,4-(difluormetilendioksi)fenilas                                                  |       |
| 100 | izopropilas                                     | 3,4-(difluormetilendioksi)fenilas                                                  |       |
| 101 | ciklopropilas                                   | 3,4-(difluormetilendioksi)fenilas                                                  |       |
| 102 | CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>                | 3,4-(difluormetilendioksi)fenilas                                                  |       |
| 103 | CH <sub>3</sub>                                 | 1-(3,4-metilendioksifenil)etilas                                                   |       |
| 104 | H                                               | 1-metil-1-(3,4-metilendioksifenil)etilas                                           |       |

| 1   | 2                                               | 3                                                                                    | 4     |
|-----|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 105 | H                                               | 2-tienoilas                                                                          |       |
| 106 | CH <sub>3</sub>                                 | 4-(pentafluoretoksi)fenilas                                                          |       |
| 107 | CH <sub>3</sub>                                 | 4-(2,2,2-trifluoretoksi)fenilas                                                      | alyva |
| 108 | CH <sub>3</sub>                                 | 4-(1,1,2,3,3-heksafluorpropoksi)-<br>fenilas                                         |       |
| 109 | CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub>                | 3,4-metilendioksifenilas                                                             |       |
| 110 | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>                 | 2-tienilas                                                                           |       |
| 111 | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | 4-tolilas                                                                            |       |
| 112 | CH <sub>3</sub>                                 | 4-chlor-2-metoksifenilas                                                             |       |
| 113 | CH <sub>3</sub> CH=CH                           | 3-trifluormetilfenilas                                                               |       |
| 114 | H                                               |     |       |
| 115 | CH <sub>3</sub>                                 |     |       |
| 116 | CH <sub>3</sub>                                 |   |       |
| 117 | CH <sub>3</sub>                                 |  |       |
| 118 | CH <sub>3</sub>                                 |  |       |
| 119 | CH <sub>3</sub>                                 | 6-metoksi-β-naftilas                                                                 |       |
| 120 | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>                 | β-naftilas                                                                           |       |
| 121 | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | β-naftilas                                                                           |       |
| 122 | izopropilas                                     | β-naftilas                                                                           |       |
| 123 | tret.butilas                                    | β-naftilas                                                                           |       |
| 124 | CH <sub>3</sub> S                               | fenilas                                                                              | alyva |
| 125 | CH <sub>3</sub> S                               | 4-chlorfenilas                                                                       |       |
| 126 | CH <sub>3</sub> S                               | 3-trifluormetilfenilas                                                               |       |
| 127 | CH <sub>3</sub> O                               | 4-chlorfenilas                                                                       |       |

| 1   | 2               | 3                                | 4     |
|-----|-----------------|----------------------------------|-------|
| 128 | CH <sub>3</sub> | 4-fluorbenzoilas                 |       |
| 129 | CH <sub>3</sub> | 3-brombenzoilas                  |       |
| 130 | CH <sub>3</sub> | 3-nitrobenzoilas                 |       |
| 131 | CH <sub>3</sub> | 3-trifluormetilbenzoilas         |       |
| 132 | CH <sub>3</sub> | 2-toluilas                       |       |
| 133 | CH <sub>3</sub> | 4-chlor-3-trifluormetilbenzoilas |       |
| 134 | CH <sub>3</sub> | fenilas                          |       |
| 135 | CH <sub>3</sub> | 3-chlorfenilas                   |       |
| 136 | CH <sub>3</sub> | 3,5-dichlorfenilas               |       |
| 137 | CH <sub>3</sub> | 6-fluor-3-tolilas                |       |
| 138 | CH <sub>3</sub> | 3-trifluor-metoksi-fenilas       | alyva |
| 139 | CH <sub>3</sub> | 2-(5-chlortienilas)              |       |
| 140 | CF <sub>3</sub> | 2-(β-naftil)etenilas             |       |
| 141 | CF <sub>3</sub> | 3-chlorfenilas                   |       |
| 142 | CF <sub>3</sub> | 4-chlorfenilas                   |       |
| 143 | CF <sub>3</sub> | β-naftilas                       |       |
| 144 | CF <sub>3</sub> | 2-piridilas                      |       |
| 145 | ciklopropilas   | 3-chlorfenilas                   |       |
| 146 | ciklopropilas   | 4-chlorfenilas                   |       |
| 147 | ciklopropilas   | 3-bromfenilas                    |       |
| 148 | ciklopropilas   | 3-trifluormetilfenilas           |       |
| 149 | ciklopropilas   | 4-fenoksifenilas                 |       |
| 150 | ciklopropilas   | β-naftilas                       |       |

Pavyzdžiai 151-157

Analogiškai būdui, aprašytame 1 pavyzdyje ("Metodas 1") iš atitinkamo o-pakeisto benzoibromido formulės III(V=Br) ir atitinkamo formulės II oksimo, gaunami lentelėje 3 pateikti formulės I junginiai alyvos pavidale:



Lentelė 3

| Pavyzdys | Y-X             | R <sub>2</sub>  | R <sub>3</sub>     | Fizikiniai duomenys |
|----------|-----------------|-----------------|--------------------|---------------------|
| 151      | CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | 4-fluorfenilas     | 341(3); 115         |
| 152*     | CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | 2-tienilas         | 329(4); 115         |
| 153*     | CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | 2-tienilas         | 329(6); 115         |
| 154      | CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | 3,4-dichlorfenilas | 391(2); 115         |
| 155      | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub> | fenilas            | 205(0,5); 115       |
| 156      | CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | 4-nitrofenilas     | 368(2); 115         |
| 157      | CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | β-naftilas         | 373(7); 115         |

\* Junginiai 152 ir 153-E/Z-izomerai.

#### Kompozicijų sudarymo pavyzdžiai

Fl:

Besiemulguojantis koncentratas turi, pvz., sekančią sudėtį:

|                                                        | g/l      |
|--------------------------------------------------------|----------|
| Veiklioji medžiaga iš 1-3 lentelių                     | 100,0    |
| Nonilfenolio-(10)etoksilatas(nejonogeninis emulgiklis) | 50,0     |
| Kalcio dodecilbenzolsulfonatas (anijoninis emulgiklis) | 25,0     |
| N-metil-2-pirolidonas (tirpinimo agentas)              | 200,0    |
| Alkilbenzenų mišinys                                   | 1 litras |

Veiklioji medžiaga ir emulgikliai ištirpinami tirpiklyje ir tirpinimo agente. Emulguojant šį koncentratą vandenyje galima pagaminti gatavą naudojimą tirpalą purškimui.

F2

Purškimo milteliai gali turėti, pvz., sekančią sudėtį:

|                                           | svorio% |
|-------------------------------------------|---------|
| Veiklioji medžiaga iš lentelių 1-3        | 25,0    |
| Silicio rūgštis (hidratuota; nešiklis)    | 20,0    |
| Natrio laurilsulfatas (drėkinimo agentas) | 2,0     |
| Natrio lignosulfonatas (dispergiklis)     | 4,0     |
| Kaolinas (nešiklis)                       | 49,0    |

Komponentai vienas su kitu sumaišomi ir sumalami atitinkamame malūne. Mišinį disperguojant vandenyje, susidaro suspensija, kuri tinka naudoti kaip purškimo preparatas.

### Biologiniai bandymai

#### B1 Pavyzdys : *Puocinia coronata* (gydymas).

30-40 miežių daigų rūšies "Selma" (patalpintų 7 cm diametro 2 puodeliuose) apipurškiama sporų vandenine suspensija (apie 150000 uredosporų/ ml) ir infekuojama puocinia coronata. Po to testuojami daigai inkubuojami 24 val. 20-24°C rasos taško sąlygomis. Po to miežių daigai gerai apdulkinami iš visų pusių preparatu, pagamintu iš veikliosios medžiagos (160m.d./ml<sup>-1</sup>/veiklios medžiagos).Toliau kultivavimas vykdomas klimatinėje kameroje 19°C temperatūroje, esant 14 val. fotoperijodui. Bandymo rezultatai vertinami po 9-10 dienų po infekcijos sukeltos *Puocinia coronata* ant lapų procentais infekuotose augaluose, bet neapdorotų kontrolei.

Esant dozei 160m.d., daugiau nei 75 % poveikį parodė, pvz., sekantys junginiai: 3, 8, 9, 11, 12, 17, 78, 90, 107, 128, 131, 133, 138, 148.

Neapdoroti, bet infekuoti kontroliniai augalai rodo 100 % pažeidimą grybeliu Puccinia coronata.

#### B2 Pavyzdys: Poveikis prieš *Ceriospora orachidicola* žemės riešutams (gydymas).

Du žemės riešutų pavyzdžiai rūšies "Tamnut", esantys 4-to lapo stadijoje, apipurškiami konidine *Cereospora arachidicola* suspensija (apie 20000 konidijų/ml) ir po to inkubuojama 25-26°C rasos taško sąlygomis. Po 2 dienų augalai iš visų pusių stropiai apipurškiami preparatu, paruoštu iš miltelių tipo medžiagos (160 m.d. veikliosios medžiagos). Paveikti augalai inkubuojami klimatinėje kameroje esant sekančioms sąlygoms: 25-27°C, 80 % oro drėgmė - dieną, 20°C ir rasos taško sąlygos - naktį; fotoperijodas sudaro, atitinkamai, 16 valandų . Po apdorojimo praėjus 12 dienų, atliekamas eksperimento įvertinimas, nustatant sužalotų lapų paviršių procentais infekuotų augalų atžvilgiu kontrolinėje grupėje.

Sulyginus su neapdorotais, bet infekuotais kontroliniais augalais (dėmių skaičius ir dydis = 100%), žemės riešutų pavyzdžiai, apdoroti aktyviais junginiais iš lentelių, rodo didelį sumažėjimą grybelio *Coreospora arachidicola* poveikiui.

Esant dozei 160 m.d., daugiau nei 75% poveikį parodė, pvz., sekantys junginiai : 3, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 17, 19, 22, 24, 25, 26, 30, 32, 33, 34, 36, 38, 40, 41, 44, 49, 52, 66, 68, 71, 83, 90, 101, 129, 130, 133, 138, 145, 148.

B3 Pavyzdys : *Erysiphe graminis* (apsauginis poveikis ).

30-40 kviečių daigų rūšies "Lita" (patalpintų 7 cm diametro 2 puodeliuose) 1-mo lapo stadijoje stropiai apipurškiami preparatu, pagamintu iš miltelių tipo veiklios medžiagos ( 160 m.d. ) ir po to tuoj pat kultivuojama šiltnamyje. Po dienos augalai apdulkinami konidija *Erysiphe graminis*. Bandymo rezultatai vertinami praėjus 7 dienoms po infekcijos, nustatant procentais lapų paviršiuje "peraugimą" *Erysiphe graminis* poveikyje, palyginus su tik infekuotais kontroliniais augalais.

Esant dozei 160 m.d., daugiau negu 75% poveikį parodė, pvz., sekantys junginiai: 1, 3, 4, 5, 7 A, 8, 9, 10, 11, 13, 15, 16, 18, 23, 24, 25, 27, 29, 31, 33, 34, 37, 39, 40, 52, 53, 70, 86, 89, 105, 119, 120, 126, 127, 128, 135, 137, 141, 149.

Neapdoroti, bet infekuoti kontroliniai augalai rodo 100% grybelio *Erysiphe graminis* poveikį.

Pavyzdys B4 : *Venturia inaequalis* ( gydomas poveikis ).

2 obelų sodinukai rūšies "Golden Delicians" apipurškiami konidijos *Venturia inaequalis* suspensija ir po to inkubuojami 18°C rasos taške. Po 24 val. augalai stropiai iš visų pusių apipurškiami preparatu, pagamintu iš miltelių tipo veikliosios medžiagos (50 m.d.). Apdoroti sodinukai po to kultivuojami šiltnamyje. Praėjus 9-10 dienų po apdorojimo, įvertinami bandymo rezultatai, procentiškai nustatant ant lapų paviršiaus "peraugimo" požymius *Venturia inaequalis* poveikyje, palyginus tik su infekuotais kontroliniais augalais.

Esant dozei 50 m.d., daugiau negu 75 % poveikio parodo, pvz., sekantys augalai: 1, 3, 7 A, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 19, 20, 22, 24, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 38, 44, 49, 54, 61, 64, 66, 78, 82, 83, 85, 105, 106, 117, 124, 131, 134, 135, 139, 142, 147, 154, 157.

Pavyzdys B5: *Alternaria brassicae* (apsauginis poveikis).

4 kopūstų augalai rūšies "Forbote", pasodinti į 2 puodelius, 6-to lapo stadijoje stropiai apipurškiami preparatu, pagamintu iš miltelių tipo veiklios medžiagos (50 m.d.), ir po to kultivuojami klimatinėje kameroje 19°C ir apšviesti 16 val. į parą. Po 2 dienų vykdoma augalų infekcija, apdulkinus augalus konidijos suspensija (apie 3000 konidijų/ml). Po to kopūstų augalai inkubuojami 24-26°C rasos taške, esant apšvietimui 16 val. Po infekcijos

praėjus 2-5 dienoms, vertinami bandymo rezultatai, nustatant procentais pažeistų lapų paviršių grybeliu *Alternaria brassicae*, lyginant tik su infekuotais, bet neapdorotais preparatu augalais.

Esant dozei 50 m.d., daugiau negu 75% poveikio parodo, pvz., sekantys junginiai: 1, 3, 4, 8, 9, 12, 13, 14, 17, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 38, 54, 55, 67, 92, 105, 124, 130, 136, 138, 143, 150, 157.

Pavyzdys B6: Poveikis prieš *Phytophthora infestans* pomidorams

a) Gydomasis poveikis

Pomidorų daigai rūšis "Raudonasis gnomas" po 3 savaičių augimo apipurškiami grybelių zoosporų suspensija ir inkubuojami 18-20°C ir prisotintoje drėgmės kameroje. Augalai laistomi kas 24 val. Augalams išdžiūvus, jie purškiami tirpalu, kur veikliosios medžiagos yra 200 m.d. Išdžiūvus apipurškštiems augalams, jie vėl patalpinami į kamerą 4 paroms. Skaičius ir dydis atsiradusių ant lapų tipiškų dėmių, yra medžiagos poveikio vertinimo rodiklis.

b) Apsauginis sisteminis poveikis

Paruošti dulkių pavidalo milteliai turintys veikliosios medžiagos 60 m.d. (palyginus su dirvožemio tūriu), beriami ant dirvos paviršiaus, kur auga 3 savaičių "Raudonas gnomas" rūšies pomidorai. Po 3 dienų apatinės lapų pusės intensyviai apipurškiamos zoosporų *Phytophthora infestans* emulsija. Po to augalai 5 dienas laikomi kameroje esant pastoviam smulkialašeliniam purškimui 18-20°C. Čia susidaro tipiškos dėmės ant lapų, kurių skaičius ir dydis nurodo tiriamo junginio efektyvų poveikį.

Junginiai iš lentelių 1-3 stabdo kenksmingą poveikį į augalą iki 20%.

Pavyzdys B7: *Plasmopara viticola* (apsauginis poveikis).

2 vynuogių sodinukai rūšies "Rislingas ir Silvaner" 4-5-to lapo stadijoje iš visų pusių apipurškiami preparatu, pagamintu iš miltelių tipo veiklaus junginio (160 m. d.) ir po to patalpinami į klimatinę kamerą kur 170°C ir santykinė oro drėgmė sudaro 70-80%. Apšviestas periodas sudaro 16 val. Po 6 dienų vykdoma infekcija apipurškiant apatines lapo puses grybelio *Plasmopara viticola zoosporanhiensis*, suspenduotais distiliuotame vandenyje (apie 30000 sporanhienu/ml). Po to vynuogių sodinukai inkubuojami sekančia tvarka: 1 diena 22°C rasos taško sąlygomis tamsoje, o po to 4 dienas šiltnamyje.

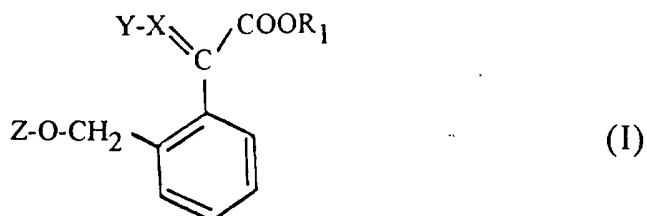
Tam, kad inkubuotusi Plasmopara viticola augimas, vynuogių sodinukai po infekcijos 5 dienas laikomi infekavimo kameroje rasos taško sąlygomis 22°C temperatūroje.

Praėjus 6 dienoms po infekcijos, vertinami bandymo rezultatai, stebint Plasmopara viticola pažeistus lapus procentais, palyginus tik su infekuotais, bet neapdorotais kontroliniais augalais.

Esant dozei 160 m.d., daugiau negu 75% poveikio parodo, pvz., sekantys junginiai: 3, 4, 8, 9, 11, 12, 17, 22, 24, 28, 29, 30, 31, 32, 36, 38, 41, 43, 45, 53, 61, 62, 82, 102, 107, 120, 125, 129, 135, 138, 147, 150.

## IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Oksimų esteriai, turintys bendrą formulę,

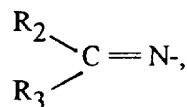


kurioje

$R_1$  reiškia  $C_{1-4}$  - alkilą,

(Y-X) reiškia  $\text{CH}_2 =$ ,  $C_{1-2}$  -alkiltio- $\text{CH} =$  arba  $C_{1-2}$ -alkil- $\text{ON} =$ , ir Z reiškia aldimino- arba ketimino-grupę, pasižymintys fungicidiniu aktyvumu.

2. Oksimų esteriai pagal 1 punktą, besiskiriantys tuo, kad Z reiškia grupę



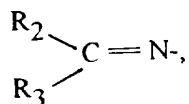
kurioje

$R_2$  reiškia vandenilį,  $C_{1-4}$ -alkilą,  $C_{1-4}$  -halogenalkilą arba  $C_{3-6}$  -cikloalkilą, ir  $R_3$  reiškia  $C_{1-6}$  -alkilą, aril- $C_{1-4}$ -alkilą, heteroaril- $C_{1-4}$ -alkilą,  $C_{2-6}$ -alkenilą, aril- $C_{2-4}$ -alkenilą, heteroaril- $C_{2-4}$ -alkenilą,  $C_{3-6}$ -cikloalkilą, arilą, heteroarilą,  $C_{2-4}$ -alkanoilą, aroilą arba heteroaroilą; arba  $R_2$  ir  $R_3$  kartu su anglies atomu, su kuriuo jie surišti, esant reikalui, sudaro pakeistą, pagal reikalą turintį atomą deguonies arba atomą sieros, keturnarį-septynarianį žiedą, kuris, be to, gali turėti pakeistą kondensuotą benzeno žiedą.

3. Junginiai pagal 1 punktą, besiskiriantys tuo, kad  $R_1$  reiškia metilą.

4. Junginiai pagal vieną iš 1-3 punktų, besiskiriantys tuo, kad (Y-X) reiškia metileną, metiltimetileną arba metoksiiminą.

5. Junginiai pagal 1 punktą, besiskiriantys tuo, kad Z reiškia grupę



kurioje

$R_2$  reiškia vandenilį,  $C_{1-4}$ -alkilą,  $C_{1-4}$ -halogenalkilą,  $C_{3-6}$ -cikloalkilą,  $C_{2-4}$ -alkenilą,  $C_{2-4}$ -alkinilą,  $C_{1-2}$ -alkoksimetilą,  $C_{1-2}$ -alkiltiometilą,  $C_{1-4}$ -alkilsulfonilą,  $C_{1-3}$ -alkoksi,  $C_{1-3}$ -alkiltio arba ciano;

ir  $R_3$  reiškia  $C_{1-6}$ -alkilą, aril- $C_{1-4}$ -alkilą, heteroaril- $C_{1-4}$ -alkilą,  $C_{2-12}$ -alkenilą, aril- $C_{2-4}$ -alkenilą, ariloksi- $C_{1-4}$ -alkilą, heteroariloksi- $C_{1-4}$ -alkilą, heteroaril- $C_{2-4}$ -alkenilą,  $C_{3-6}$ -cikloalkilą, arilą, heteroarilą,  $C_{2-5}$ -alkanoilą, aroilą arba heteroaroilą;

arba  $R_2$  ir  $R_3$  kartu su anglies atomu su kuriuo jie surišti, duotomis sąlygomis sudaro pakeistą, turintį duotomis sąlygomis, deguonies atomą, atomą sieros ir/arba azoto atomą, keturnari-septynianių žiedą, kuris be to, duotomis sąlygomis, gali turėti pakeistą kondensuotą benzeno žiedą.

6. Junginiai pagal 5 punktą, besiskiriantys tuo, kad  $R_1$  reiškia metilą, ir (Y-X) reiškia metoksiiminą.

7. Junginiai pagal vieną iš punktų 2-4, besiskiriantys tuo, kad  $R_2R_3C=N$ - grupėje pakaitas  $R_2$  reiškia vandenilį,  $C_{1-4}$ -alkilą,  $C_{1-4}$ -halogenalkilą arba  $C_{3-6}$ -cikloalkilą, o pakaitas  $R_3$  reiškia duotomis sąlygomis pakeistą fenilą arba heteroarilą.

8. Junginiai pagal 1 punktą, besiskiriantys tuo, kad jie parinkti iš:

2-( $\alpha$ )-/( $\alpha$ -metil-3-trifluormetilbenzil imino)-oksi-o-toluil/-3-metiltio akrilo rūgšties metilo esterio, 3-metiltio-2-( $\alpha$ )-/(1-( $\beta$ -naftil)-etil(imino)-oksi-o-toluil/akrilo rūgšties metilo esterio,

2-( $\alpha$ )-/( $\alpha$ -metil-2-tienil(imino)(oksi)-o-toluil/-3-metiltioakrilo rūgšties metilo esterio,

2-( $\alpha$ )-/( $\alpha$ -metil-3,4-dichlorbenzil(imino)(oksi)-o-toluil/-3-metiltioakrilo rūgšties metilo esterio,

2-( $\alpha$ )-/1-( $\alpha$ -naftil)-etil(imino)(oksi)-o-toluil/glioksilo rūgšties-metilo esterio-O-metiloksimo,

2-( $\alpha$ )-/( $\alpha$ -metil-3-trifluormetilbenzil(imino)(oksi)-o-toluil/-glioksilo rūgšties-metilo esterio-O-metiloksimo,

2-( $\alpha$ )-/( $\alpha$ -metil)(2-tienil)(imino)(oksi)-o-toluil/glioksilo rūgšties-metilo esterio-O-metiloksimo,

ir

2-( $\alpha$ )-/( $\alpha$ -metil)(3-trifluormetilbenzil)(imino)(oksi)-o-toluil/akrilo rūgšties metilo esterio.

9. Junginiai pagal 5 punktą, besiskiriantys tuo, kad jie parinkti iš:

2-( $\alpha$ )-/( $\alpha$ -metil-3-brombenzil(imino)(oksi)-o-toluil/-glioksilo rūgšties-  
metilo esterio-0-metiloksimo,

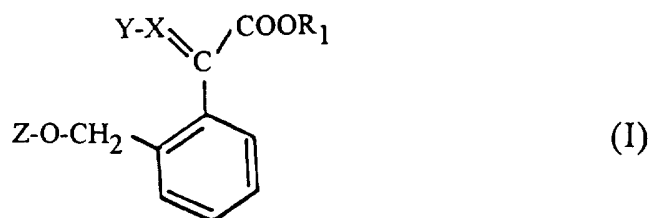
2-( $\alpha$ )-/( $\alpha$ -metil)-m-trifluormetil(fenetil)(imino)(oksi)-o-toluil/-glioksilo  
rūgšties-metilo esterio-0-metiloksimo,

2-( $\alpha$ )-/1-(2-benzofuriletal(imino)(oksi)-o-totuil/-glioksilo rūgšties-  
metilo esterio-0-metiloksimo,

2-( $\alpha$ )-/( $\alpha$ -metil-3,5-bis-trifluormetilbenzil(imino)(oksi)-o-totuil/-  
glioksilo rūgšties-metilo esterio-0-metiloksimo, ir

2-( $\alpha$ )-/( $\alpha$ -metil-3,4-metilendioksibenzil(imino)(oksi)-o-totuil/-glioksilo  
rūgšties-metilo esterio-0-metiloksimo.

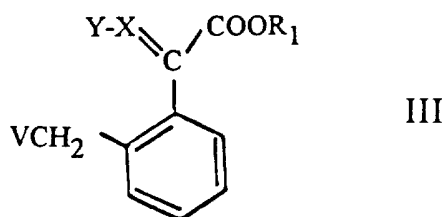
10. Junginių, turinčių bendrą formulę



kurioje

$R_1$  reiškia  $C_{1-4}$ -alkilą,

(Y-X)  $CH_2=$ ,  $C_{1-2}$ -alkiltio- $CH=$  arba  $C_{1-2}$ -alkil- $N=$  ir Z reiškia  
aldimino- arba ketimino- grupę, gavimo būdas, besiskiriantis tuo, kad  
oksimą Z-OH, kur Z reiškia aldimino- arba ketimino- grupę, veikia benzilo  
alkoholio dariniais, turinčiais bendrą formulę



kurioje

$R_1$  ir (Y-X) turi aukščiau nurodytas reikšmes, o V reiškia atskyrančią  
grupę.

11. Būdas pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad atskyrančia  
grupe V yra chloras, bromas, jodas, meziloksi-, benzensulfoniloksi- arba  
toziloksigrupės.

12. Fungicidinė medžiaga, turinti veikliąją dalį ir įprastų priedų,  
besiskirianti tuo, kad veikliąja dalimi yra formulės I oksimų esteriai  
0,0001-85 % kiekiu, o likusi dalis - reikalingi priedai.

13. Formulės I junginiai pagal 1-9 punktą skirti grybelinių susirgimų žemės ūkyje ir sodininkystėje sunaikinimui arba sustabdymui arba medienos apsaugai.