



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

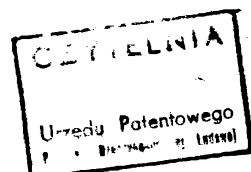
Zgłoszono: 31.10.78 (P. 210624)

Pierwszeństwo: 01.11.77 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 16.07.79

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1984

Int. Cl.³ A01N 43/10
A01N 43/08



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Chevron Research Company, San Francisco
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający 3-(N-acylo-N-aryloamino)- γ -butyrolaktony i — γ -butyrotiolaktony jako substancję czynną.

Stwierdzono, że pochodne te są wyjątkowo skuteczne w zwalczaniu grzybów, zwłaszcza grzybic powodowanych przez Peronosporaceae i Phytophthora infestans. Środki według wynalazku działają zarówno jako fungicydy ochronne, które zapobiegają i chronią przed infekcją grzybiczą, jak również jako fungicydy lecznicze, które usuwają i leczą zaistniałą już infekcję. Środki według wynalazku szczególnie korzystnie zwalczają grzybicę winorośli.

Stanowiące substancję czynną 3-(N-acylo-N-aryloamino)- γ -butyrolaktony i - γ -butyrotiolaktony przedstawione są wzorem ogólnym 1, w którym Ar oznacza rodnik fenyłowy, naftyłowy albo rodnik fenyłowy lub naftyłowy podstawiony 1 — 4 jednakowymi lub różnymi podstawnikami, takimi jak fluor, chlor, brom, rodnik alkilowy o 1 — 4 atomach węgla lub grupa alkoksylowa o 1 — 4 atomach węgla, R¹ oznacza grupę hydroksymetylową, chlorowcometylową o 1 — 3 jednakowych lub różnych atomach chlorowca, takich, jak fluor, chlor lub brom, grupę alkoksymetylową o 2 — 6 atomach węgla, grupę alkilotiometylową o 2 — 6 atomach węgla, grupę fenylotiometylową, fenoksymetylową, grupę fenylotiometylową lub fenoksymetylową podstawioną w pierścieniu fenyłowym

2

1 — 2 jednakowymi lub różnymi podstawnikami, takimi jak fluor, chlor, brom, rodnik alkilowy o 1 — 4 atomach węgla lub grupa alkoksylowa o 1 — 4 atomach węgla, R² oznacza atom wodoru, chloru, bromu, rodnik alkilowy o 1 — 6 atomach węgla, rodnik fenyłowy lub rodnik fenyłowy podstawiony 1 — 2 jednakowymi lub różnymi podstawnikami, takimi jak fluor, chlor, brom lub rodnik alkilowy o 1 — 6 atomach węgla, a Y oznacza tlen lub siarkę, z tym, że gdy Ar oznacza rodnik fenyłowy lub podstawiony fenyłowy, a R¹ oznacza rodnik chlorowcometyłowy, Y nie może oznaczać tlenu, oraz z tym, że gdy Ar oznacza rodnik fenyłowy co najmniej dwupodstawiony w pozycjach 2 i 6 rodnikiem alkilowym o 1 — 4 atomach węgla, grupą alkoksylową o 1 — 4 atomach węgla, atomem fluoru, chloru lub bromu, R¹ oznacza grupę alkilotioalkilową, o 2 — 5 atomach węgla lub grupę alkoksyalilową o 2 — 5 atomach węgla, a R² oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1 — 6 atomach węgla, Y nie może oznaczać atomu tlenu.

Przykładami podstawionych grup fenyłowych Ar są grupy takie, jak rodnik 2-fluorofenyłowy, 2,4-dwuchlorofenyłowy, 3,5-dwubromofenyłowy, 4-metylofenyłowy, 2,6-dwuetylofenyłowy, 4-metoksyfenyłowy, 4-nitrofenyłowy, 2,6-dwumetylo-4-chlorofenyłowy, 2,3,6-trójmetylofenyłowy; 2,3,5,6-czterowodorofenyłowy.

Korzystnymi podstawionymi grupami fenyłowy-

mi Ar są grupy fenyłowe podstawione 1 — 2 jednakowymi lub różnymi podstawnikami, takimi jak chlor, brom, rodnik alkilowy o 1 — 4 atomach węgla lub grupa alkoksylowa o 1 — 4 atomach węgla, a szczególnie korzystnymi podstawionymi grupami fenyłowymi Ar są grupy 2,6-dwualkilofenyłowe, zwłaszcza grupa 2,6-dwumetylofenylo-

Jako przykłady podstawionych grup naftyłowych Ar wymienia się rodnik 1-naftyłowy, 2-naftyłowy, 1-metylo-2-naftyłowy, 4-metylo-2-naftyłowy, 4-metylo-1-naftyłowy, 2-chloro-1-naftyłowy, 2-metoksy-1-naftyłowy, 2,4-dwumetylo-1-naftyłowy i 2,7-dwumetylo-1-naftyłowy. Korzystnymi podstawionymi grupami naftyłowymi Ar są grupy 2-alkilo-1-naftyłowe, zwłaszcza grupa 2-metylo-1-naftyłowa.

Przykładami grup chloroometyłowych R¹ są grupy takie, jak grupa fluorometyłowa, chlorometyłowa, bromometyłowa, dwuchlorometyłowa, trójbromometyłowa i fluorodwuchlorometyłowa. Korzystną grupą chloroometyłową R¹ jest grupa chlorometyłowa.

Przykładem grup alkoksymetyłowych R¹ jest grupa metoksymetyłowa, etoksymetyłowa, izopropoksymetyłowa i n-pentoksymetyłowa. Korzystną grupą alkoksymetyłową R¹ jest grupa metoksymetyłowa.

Przykładem grupy alkilotiometyłowej R¹ jest grupa metylotiometyłowa, n-propylotiometyłowa i n-pentylotiometyłowa.

Przykładem podstawionej grupy fenylotiometyłowej i podstawionej grupy fenoksymetyłowej R¹ jest grupa 4-chlorofenylotiometyłowa, 4-metylofenoksymetyłowa, 2,4-dwuchlorofenoksymetyłowa, 3,5-dwumetylofenylotiometyłowa i 2-chloro-4-metylofenoksymetyłowa.

Przykładami rodników alkilowych R² są: rodnik metylowy, etylowy, izopropylowy i n-heksylowy. Przykładem podstawionego rodnika fenyłowego R² jest rodnik 2-chlorofenyłowy, 2,4-dwuchlorofenyłowy, 4-metylofenyłowy i 2,3-dwumetylofenyłowy.

Korzystnie Ar oznacza rodnik fenyłowy podstawiony 1—2 jednakowymi lub różnymi podstawnikami, takimi jak fluor, chlor, brom lub rodnik alkilowy o 1 — atomach węgla, albo oznacza rodnik 2-alkilo-1-naftyłowy. Szczególnie korzystnie Ar oznacza grupę 2,6-dwumetylofenolową lub 2-metylo-1-naftyłową.

Korzystnie R¹ oznacza grupę alkoksymetyłową o 1 — 6 atomach węgla, grupę chlorometyłową lub bromometyłową, a zwłaszcza R¹ oznacza grupę metoksymetyłową lub chlorometyłową.

Korzystnie R² oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy.

N-fenyloamino- i podstawione N-fenyloamino-tiolaktony można przedstawić wzorem 2, w którym Ar oznacza rodnik fenyłowy albo podstawiony rodnik fenyłowy, jak wyżej określono, a R¹ i R² mają znaczenie wyżej podane. We wzorze 2 Ar oznacza korzystnie rodnik fenyłowy podstawiony 1 — 2 jednakowymi lub różnymi podstawnikami, takimi jak fluor, chlor, brom, rodnik alkilowy o 1 — 4 atomach węgla lub grupa alkoksylowa o 1 — 4 atomach węgla. Korzystnymi N-fenyloami-

no- i podstawionymi N-fenyloamino-tiolaktonami są związki o wzorze 3, w którym R¹ oznacza grupę chlorometyłową lub alkoksymetyłową o 1 — 4 atomach węgla, R² oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, a R⁴ i R⁵ oznaczają rodniki metylowe lub etylowe. Szczególnie korzystnymi związkami o wzorze 3 są związki, w których R¹ oznacza grupę chlorometyłową lub metoksymetyłową, R² oznacza atom wodoru, a R⁴ i R⁵ oznaczają rodniki metylowe.

N-fenyloamino- i podstawione N-fenylaminolaktony można przedstawić wzorem 4, w którym Ar oznacza rodnik fenyłowy lub podstawiony rodnik fenyłowy, jak wyżej określono, R² ma znaczenie wyżej podane, a R¹ oznacza grupę hydroksymetyłową, alkoksymetyłową o 1—6 atomach węgla, alkilotiometyłową, fenylotiometyłową, fenoksymetyłową, albo grupę fenylotiometyłową lub fenoksymetyłową podstawioną w pierścieniu fenyłowym 1—2 jednakowymi lub różnymi podstawnikami, takimi jak fluor, chlor, brom, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub grupa alkoksylowa o 1—4 atomach węgla. Szczególnie korzystne N-fenyloamino- i podstawione N-fenyloamino-laktony przedstawione są wzorem 5, w którym R¹ oznacza grupę alkoksymetyłową o 1—4 atomach węgla, R² oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, a R⁴ i R⁵ oznaczają rodniki metylowe lub etylowe.

Korzystnymi związkami o wzorze 5 są związki, w których R¹ oznacza grupę metoksymetyłową, R² oznacza atom wodoru, a R⁴ i R⁵ oznaczają rodniki metylowe.

N-naftyloamino- i podstawione N-naftyloamino-laktony i -tiolaktony można przedstawić wzorem 6, w którym Ar oznacza rodnik naftyłowy lub podstawiony rodnik naftyłowy, a R¹, R² i Y mają znaczenie wyżej podane. Korzystnymi N-naftylo- i podstawionymi N-metylo-amino-laktonami i tiolaktonami są związki o wzorze 7, w którym R¹ oznacza rodnik chlorometyłowy, bromometyłowy lub alkoksymetyłowy o 1—4 atomach węgla, R³ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, a Y oznacza tlen lub siarkę. Szczególnie korzystnymi związkami o wzorze 7 są związki, w których R¹ oznacza grupę chlorometyłową lub alkoksymetyłową, R³ oznacza rodnik metylowy, a Y oznacza tlen.

Jako przykłady związków o wzorze 1 wymienia się 3-(N-bromoacetylo-N-fenyloamino)- γ -butyrotiolakton, 3-(N-izopropoksyacetylo-N-4-chlorofenyloamino)- γ -butyrotiolakton, 3-(N-fenoksyacetylo-N-4-metoksyfenyloamino)- γ -butyrotiolakton, 3-(N-chloroacetylo-N-2,6-dwumetylofenyloamino)-5-metylo- γ -butyrotiolakton, 3-(N-dwuchloroacetylo-N-2,6-dwumetylofenyloamino)- γ -butyrotiolakton, 3-(N-hydroksyacetylo-N-3,4-dwumetylofenyloamino)- γ -butyrotiolakton, 3-(N-chloroacetylo-N-4-metylofenyloamino)-5-chloro- γ -butyrotiolakton, 3-(N-hydroksyacetylo-N-2-metoksyfenyloamino)- γ -butyrotiolakton, 3-(N-chloroacetylo-N-2-metyloamino)-5-fenylo- γ -butyrotiolakton, 3-(N-metoksyacetylo-N-2-metyloamino)- γ -butyrotiolakton, 3-(N-chloroacetylo-N-1-naftyloamino)-5-metylo- γ -butyrotiolakton, 3-(N-hydroksyacetylo-N-2-

-metylo-naftylo-1-amino)- γ -butyrolakton i 3-(N-ace-toksyacetylo-N-2-metylo-naftylo-1-amino)- γ -buty-rolakton.

Związki laktonowe i tiolaktonowe stanowiące substancję czynną środka według wynalazku można wytwarzać drogą alkilowania aniliny o wzorze 8 za pomocą α -chlorowco- γ -butyrolaktonu albo α -chlorowco- γ -butyrotiolaktonu o wzorze 9 i następnie drogą acylowania α -(N-aryloamino)- γ -butyrolaktonu albo -butyrotiolaktonu o wzorze 10 za pomocą halogenku acylowego o wzorze 11, otrzymując 3-(N-acylo-N-aryloamino)- γ -butyrolakton albo -butyrotiolakton o wzorze 1, jak to ilustrują schematy 1 i 2, w których Ar, R¹, R² i Y mają znaczenie wyżej podane, a X oznacza atom chloru lub bromu.

Reakcję alkilowania według schematu 1 prowadzi się w obecności zasady. Jako zasady korzystnie stosuje się nieorganiczne węglany metali alkalicznych, takie jak węgiel sodu lub węgiel potasu, albo aminy organiczne, takie jak trójalkilaminy, na przykład trójetyloamina albo związki pirydynowe, na przykład pirydyna lub 2,6-dwumetylopirydyna. Zasadniczo stosuje się równomolowe ilości związków o wzorze 8 i 9. Można również molowy nadmiar aniliny o wzorze 8 stosować jako zasadę i wówczas nie wprowadza się już dodatkowej zasady. Reakcję prowadzi się w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, takim jak rozpuszczalnik niepolarny diprotyczny, na przykład dwumetyloformamid i acetonitryl oraz węglowodory aromatyczne; takie jak benzen i toluen. Reakcję prowadzi się w temperaturze 25–150°C. Jako dodatkowy rozpuszczalnik można stosować wodę. Reakcję można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym albo niższym lub wyższym od atmosferycznego.

Korzystnie jednak reakcję prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym. Czas trwania reakcji zależy od składników reakcji i od temperatury. Zasadniczo czas trwania reakcji wynosi 0,25–24 godzin. Związek o wzorze 10 oczyszcza się zasadniczo w znany sposób, na przykład drogą ekstrakcji, destylacji lub krystalizacji, przed wprowadzeniem do reakcji acylowania według schematu 2.

Korzystne warunki reakcji alkilowania podane są bardziej szczegółowo w pracy Richard N. Reynolds, Jr. pod tytułem („Alkylation of Aniline with a Lactone in the Presence of Water”).

Reakcję acylowania według schematu 1 prowadzi się zasadniczo w znany sposób. Reagenty o wzorze 10 i 11 łączy się korzystnie w ilościach równomolowych w obojętnym rozpuszczalniku organicznym w temperaturze 0–100°C. Jako obojętny rozpuszczalnik organiczny stosuje się octan etylu, chlorek metylenu, dwumetoksyetan, benzen itd. Produkt wyodrębnia się i oczyszcza w znany sposób, na przykład drogą ekstrakcji, destylacji, chromatografii, krystalizacji itp.

W przypadku wytwarzania związku butyrolaktonowego (związki o wzorze 1, w którym Y=O), stosuje się aminę organiczną, taką jak trójalkilamina lub pirydyna, jako środek wiążący kwas. W przypadku wytwarzania związku butyrotiolak-

tonowego (związki o wzorze 1, w którym Y=S), do reakcji nie trzeba wprowadzać aminy organicznej.

Korzystne warunki reakcji acylowania omówione są bardziej szczegółowo w pracy Richard N. Reynolds, Jr., Stephen D. Ziman i David C. K. Chan pod tytułem „Acylation of Lactone — Substituted Aniline Compound in the Absence of an Acid Acceptor”.

Związki o wzorze 1, w którym R¹ oznacza grupę alkilotiometylową, fenylootiometylową lub podstawioną grupę fenylootiometylową, można wytwarzać z odpowiednich związków, w których R¹ oznacza grupę chlorowcometylową, przez reakcję z merkaptidami metalu alkalicznego według znanych metod, jak to ilustruje schemat 3, w którym Ar, R², X i Y mają znaczenie wyżej podane, M oznacza atom metalu alkalicznego, a R oznacza rodnik alkilowy, fenyłowy lub podstawiony rodnik fenyłowy. W reakcji według schematu 3 Y korzystnie oznacza atom tlenu.

Związki o wzorze 1, w którym R¹ oznacza grupę hydroksymetylową, a Y oznacza tlen, można wytwarzać drogą traktowania odpowiedniego związku, w którym R¹ oznacza grupę chlorowcometylową, nieorganicznym wodorotlenkiem metalu alkalicznego, takim jak wodny roztwór wodorotlenku sodu. Związki o wzorze 1, w którym R¹ oznacza grupę hydroksymetylową, a Y oznacza tlen lub siarkę, można wytwarzać przez hydrolizę odpowiednich związków, w których R¹ oznacza grupę alkanoiłometylową.

Związki o wzorze 1, w którym R² oznacza atom chloru lub bromu, można otrzymywać przez chlorowanie lub bromowanie odpowiednich związków, w których R² oznacza atom wodoru, za pomocą czynnika chlorującego lub bromującego, takiego jak N-bromosukcynimid albo N-chlorosukcynimid, znanymi metodami, jak to ilustruje schemat 4, w którym Ar, R¹, Y i X mają znaczenie wyżej podane.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku można stosować do zwalczania grzybów, zwłaszcza grzybic roślinnych. Niektóre środki według wynalazku są jednak bardziej aktywne w stosunku do niektórych grzybów niż pozostałe. Na przykład aktywność korzystnych związków jest wysoko specyficzna w stosunku do niektórych grzybów, takich jak mączniaki rzekome, na przykład *Plasmopara viticola* (winorośl) i *Pero-nospora parasitica* (kapusta głowiasta i liściasta), grzybic powodowanych przez *Phytophthora infestans* (pomidory i ziemniaki) oraz grzybic korzeni, na przykład *Phytophthora*.

Środki według wynalazku są zwłaszcza korzystnymi fungicydami, ponieważ działają leczniczo w przypadku już zaistniałej infekcji grzybiczej. Pozwala to na ekonomiczne stosowanie środków grzybobójczych, ponieważ nie występuje tu konieczność aplikowania ich roślinom, o ile nie nastąpiła infekcja grzybicza. A więc zapobiegawcze działanie środkami grzybobójczymi przeciwko potencjalnej infekcji grzybiczej nie jest konieczne. Środki grzybobójcze według wynalazku stosuje

się w ilościach grzybobójczo skutecznych na grzyby i/lub ich środowisko, na przykład na żywicieli wegetatywnych i nie wegetatywnych, takich jak produkty zwierzęce. Stosowana dawka zależy od szeregu czynników, takich jak żywiciel, typ grzyba i rodzaj substancji czynnej. Jak zwykle w przypadku większości środków ochrony roślin, substancji grzybobójczych według wynalazku na ogół nie stosuje się jako takich, lecz zasadniczo w mieszaninie z konwencjonalnymi, biologicznie obojętnymi rozcieńczalnikami lub nośnikami zwykle stosowanymi w celu ułatwienia rozpraszania środków grzybobójczych, pod warunkiem, że postać kompozycji i sposób aplikowania nie będzie niekorzystnie wpływać na aktywność grzybobójczego środka. Środki według wynalazku mogą więc występować i być stosowane w postaci granulatów, proszków pylistych, proszków zwilżalnych, koncentratów emulsyjnych, roztworów, albo innych typów preparatów, w zależności od wybranego sposobu aplikowania.

Proszki zwilżalne występują w postaci subtelnie rozdrobionych cząstek, dających się łatwo dyspergować w wodzie lub innym środku dyspergującym. Kompozycje te zawierają zwykle około 5—80% substancji grzybobójczej oraz obojętny materiał, taki jak dyspergator, emulgator i środek zwilżający. Proszek ten można stosować do gleby w postaci suchej albo korzystnie jako zawiesinę w wodzie. Jako nośniki stosuje się glinę folarską, kaolin, krzemionkę i inne zwilżalne w wodzie, nieorganiczne rozcieńczalniki o wysokim stopniu absorpcji. Jako środki zwilżające, dyspergujące lub emulgujące stosuje się na przykład arylo- i alkiloarylosulfoniany oraz ich sole sodowe, alkilamidodisulfoniany, na przykład metylotaurydy tłuszczowe, alkiloarylowe polietery alkoholi, siarczany wyższych alkoholi i alkohole poliwinylowe, tlenki polietylenu, sulfonowane tłuszcze zwierzęce i roślinne, sulfonowane produkty ropy naftowej, estry kwasów tłuszczowych i alkoholi wielowodorotlenowych oraz produkty addycji tlenku etylenu do takich estrów a także produkty addycji merkaptanów o długim łańcuchu i tlenku etylenu. Inne typy stosowanych środków powierzchniowo czynnych są dostępne w handlu. Środek grzybobójczy zawiera zwykle 1—15% wagowych środka powierzchniowo czynnego.

Preparaty sproszkowane stanowią mieszaninę grzybobójczej substancji czynnej ze sproszkowanymi substancjami stałymi, takimi jak talk, glina, ziemia krzemkowa, pirofilit, kreda, diatomit, fosforany wapnia, węglany wapnia i magnezu, siarka, wapno, mączki oraz inne organiczne i nieorganiczne substancje stałe działające jako dyspergatory i nośniki substancji czynnej.

Te subtelnie rozrobione substancje stałe powinny mieć cząsteczki wielkości mniejszej niż w przybliżeniu 50 mikronów. Typowy preparat sproszkowany zawiera 75% krzemionki i 25% substancji czynnej.

Stosowane koncentraty ciekłe, z koncentratami emulsyjnymi włącznie, stanowiące homogeniczne kompozycje w postaci cieczy lub past, zdyspergo-

wane w wodzie lub innych dyspergatorach, mogą zawierać substancję grzybobójczą wraz z ciekłym lub stałym emulgatorem, jak również ciekły nośnik, taki jak ksylen, ciężka benzyna aromatyczna, izoforon i inne nietłotne rozpuszczalniki organiczne. Koncentraty te dysperguje się w wodzie lub innych ciekłych nośnikach i stosuje jako spray.

Inną korzystną postacią preparatu środka grzybobójczego jest roztwór substancji czynnej w dyspergatorze, w którym substancja ta jest całkowicie rozpuszczalna przy żądanym stężeniu, takim jak aceton, alkilonaftaleny, ksyleny lub inne rozpuszczalniki organiczne. Można również stosować spray do rozpylania pod ciśnieniem, zwłaszcza aerozole, w których substancja czynna występuje w postaci subtelnie rozdrobionej w wyniku odparowywania nisko wrzącego rozpuszczalnika dyspergującego, takiego jak Freon. Wszystkie te techniki sporządzania kompozycji i stosowania ich są ogólnie znane.

Zawartość procentowa wagowa substancji grzybobójczej może zmieniać się w zależności od stosowanego preparatu i celu stosowania, ale zasadniczo wynosi 0,5—95% wagowych substancji czynnej w środku grzybobójczym.

Środki grzybobójcze według wynalazku mogą zawierać inne substancje czynne, takie jak inne substancje grzybobójcze, owadobójcze, nicieniobójcze, bakterioobójcze, regulatory wzrostu roślin, nawozy itp.

Przykład I. 3-(N-chloroacetylo-N-2,6-dwumetylofenylo)- γ -butyrotiolakton

Roztwór 10 g (0,055 moli) α -bromo- γ -butyrotiolaktonu, 6,68 g (0,055 moli) 2,6-dwumetyloaniliny i 5,58 g (0,055 moli) dwumetylopirydyny ogrzewa się w temperaturze 85—90°C w ciągu 12 godzin, po czym mieszaninę reakcyjną chłodzi się, rozcieńcza wodą i sączy przez krótką kolumnę z żelalem krzemionkowym. Przesącz odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, otrzymując oleistą pozostałość. Pozostałość przemywa się 5% wodnym roztworem kwasu solnego, następnie przemywa wodą i suszy nad siarczanem magnezu, otrzymując 7,2 g 3-(N-dwumetylofenyloamino)- γ -butyrotiolaktonu. Widmo w podczerwieni produktu tiolaktonowego wykazuje wyraźne pasmo karbonylowe przy 5,88 mikronów. Analiza elementarna dla $C_{12}H_{15}NOS$: % S-obliczono 14,5; znaleziono 14,2.

Roztwór 1,52 g (0,134 moli) chlorku chloroacetylu w 10 ml toluenu wkrapla się do roztworu 2,97 g (0,0134 moli) 3-(N-dwumetylofenyloamino)- γ -butyrotiolaktonu w 100 ml benzenu i utrzymuje w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną.

Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do chwili, gdy zakończy się wydzielanie gazowego chlorowodoru (około 3 godzin), chłodzi się i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując brunatne ciało stałe. W wyniku przekształcenia z izopropanolu otrzymuje się 2,5 g 3-(N-chloroacetylo-N-2,6-dwumetylofenyloamino)- γ -butyrotiolaktonu w postaci brunatnych kryształów o temperaturze topnienia 138—139°C. Widmo w podczerwieni wykazuje dwa wyraźne pasma

karbonylowe przy 5,88 mikronów i 6,02 mikronów. Produkt ten wymieniony jest w tablicy 1 jako związek A-1.

Przykład II. 3-(N-chloroacetylo-N-2-chloro-6-metylofenyloamino)- γ -butyrotiolakton

Roztwór 8 g (0,044 moli) α -bromo- γ -butyrotiolaktonu, 6,23 g (0,044 moli) 2-chloro-6-metyloaniliny i 4,7 g (0,044 moli) 2,6-dwumetylopirydyny ogrzewa się w ciągu około 16 godzin w temperaturze około 95°C w atmosferze azotu. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się, rozcieńcza 60 ml dwuchlorometanu, przemywa wodą, następnie przemywa 10% wodnym roztworem kwasu solnego i sączy. Przesącz suszy się nad siarczanem magnezu i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując ciemną gęstą pozostałość. Pozostałość tę eluuje się na krótkiej kolumnie chromatograficznej z żelom krzemionkowym za pomocą dwuchlorometanu.

Fracje zatwierdzające produkt odparowuje się, otrzymując 4,59 g 3-(N-2-chloro-6-metylofenyloamino)- γ -butyrotiolaktonu. W wyniku chromatografii cienkowarstwowej produktu otrzymuje się pojedynczą dużą plamę. Widmo w podczerwieni wykazuje wyraźne pasmo karbonylowe przy 5,88 mikronów, a widmo magnetycznego rezonansu jądrowego wykazuje singlet protonu 3 dla grupy metylowej przy 2,33 ppm (w odniesieniu do czterometylosilanu).

Roztwór 2,15 g (0,019 moli) chlorku chloroacetylu w 10 ml toluenu wkrapla się do wrzącego roztworu 4,59 g (0,019 moli) 3-(N-2-chloro-6-metylofenyloamino)- γ -butyrotiolaktonu w 150 ml toluenu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 7 godzin (wydziela się HCl), miesza w ciągu około 16 godzin w temperaturze 25°C i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując ciemną pozostałość.

W wyniku chromatografii cienkowarstwowej tej pozostałości uzyskuje się dwie plamy. Pozostałość tę chromatografuje się na kolumnie z żelom krzemionkowym i eluuje acetonem/dwuchlorometanem. Frakcje zawierające drugi materiał eluowany z kolumny łączy się i odparowuje, otrzymując żądany produkt, który przekształca się z alkoholu izopropylowego, uzyskując 0,98 g brunatnego produktu o temperaturze topnienia 133–137°C. Widmo w podczerwieni wykazuje dwa wyraźne pasma karbonylowe przy 5,84 mikronów i 5,95 mikronów. Związek ten wymieniony jest w tablicy 1 jako związek A-3.

Przykład III. 3-(N-metoksymetylo-N-2,6-dwumetylofenyloamino)- γ -butyrotiolakton

Roztwór 1,46 g (0,0135 moli) chlorku metoksyacetylu w 10 ml dwuchlorometanu wkrapla się do wrzącego roztworu 3 g (0,0135 moli) 3-(N-2,6-dwumetylofenyloamino)- γ -butyrotiolaktonu w 200 ml toluenu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin i odparowuje do sucha. Stałą pozostałość przekształca się z mieszaniny rozpuszczalników eter(benzen)heksan 10:1:10, uzyskując 1,8 g brunatnego produktu o temperaturze topnienia 86–87°C. Widmo w podczerwieni wykazuje dwa pasma karbonylowe przy

5,85 mikronów i 6,03 mikronów. Produkt ten wymieniony jest w tablicy 1 jako związek A-4.

Przykład IV. 3-(N-chloroacetylo)-N-2,6-dwumetylofenyloamino)-5-chloro- γ -butyrolakton

Zawiesinę 16 g (0,06 moli) 3-(N-chloroacetylo-N-2,6-dwumetylofenyloamino)- γ -butyrolaktonu, 11 g (0,08 moli) N-chlorosukcynimidu i 0,5 g nadtlenu benzoilu w 200 ml czterochlorku węgla ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 18 godzin.

Mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury około 25°C, przy czym wydziela się stała substancja, którą odsąca się i przemywa 200 ml dwuchlorometanu. Ług macierzysty przemywa się wodą, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując oleistą pozostałość, którą przekształca się z eteru, otrzymując 19,5 g produktu o temperaturze topnienia 103–106°C. Produkt ten wymieniony jest w tablicy 2 jako związek B-1.

Przykład V. 3-(N-acetoksyacetylo-N-2,6-dwumetylofenyloamino)- γ -butyrolakton

13,7 g (0,1 mola) chlorku acetoksyacetylu wkrapla się do roztworu 20,5 g (0,1 mola) N-2,6-dwumetylofenyloamino- γ -butyrolaktonu i 7,9 g (0,1 mola) pirydyny w 150 ml benzenu. Po zakończeniu dodawania mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze około 25°C w ciągu 4 godzin, po czym przemywa wodą, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem do uzyskania oleistej pozostałości. Pozostałość tę przekształca się z mieszaniny eteru etylowego i heksanu, otrzymując 27,3 g produktu o temperaturze topnienia 90–91°C. Produkt ten wymieniony jest w tablicy 2 jako związek B-2.

Przykład VI. N-hydroksyacetylo-N-2,6-dwumetylofenyloamino)- γ -butyrolakton

Roztwór 50 g (0,18 moli) 3-(N-chloroacetylo-N-2,6-dwumetylofenyloamino)- γ -butyrolaktonu, 14,5 g (0,36 moli) wodorotlenku sodu rozpuszczonego w 50 ml wody i 450 ml dwumetoksyetanu miesza się w temperaturze 25°C w ciągu 16 godzin. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną sączy się i rozcieńcza 500 ml dwuchlorometanu. Przez mieszaninę reakcyjną przepuszcza się pęcherzyki gazowego chlorowodoru w ciągu 1 godziny. Mieszaninę reakcyjną sączy się, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przemywa się mieszaniną 10% eteru etylowego i 90% heksanu, sączy i suszy na powietrzu, otrzymując 36,5 g produktu w postaci białego krystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 173–174°C.

Produkt ten wymieniony jest w tablicy 2 jako związek B-3.

Przykład VII. N-etoksyacetylo-N-2,6-dwumetylofenyloamino)- γ -butyrolakton

6,2 g (0,05 mola) chlorku etoksyacetylu wkrapla się do wrzącego roztworu. 10,3 g (0,05 mola) 3-(N-2,6-dwumetylofenyloamino)- γ -butyrolaktonu w 150 ml toluenu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się następnie pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Po ochłodzeniu mieszaninę przemywa się wodą, następnie przemywa się nasyconym roztworem

wodorowęglanu sodowego, ponownie przemywa wodą, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje otrzymując 11,2 g 3-(N-etoksyacetylo-N-2,6-dwumetylofenyloamino)- γ -butyrolaktonu o temperaturze topnienia 73—75°C. Produkt ten wymieniony jest w tablicy 2 jako związek B-9.

Przykład VIII. N-metylotioacetylo-N-2,6-dwumetylofenyloamino- γ -butyrolakton.

22 g (0,3 mola) metylomerkaptydu sodowego dodaje się w małych porcjach do roztworu 25,3 g (0,08 moli) N-bromoacetylo-N-2,6-dwumetylofenylofenyloamino)- γ -butyrolaktonu o temperaturze topnienia 116—117°C w 200 ml sulfotlenku dwumetylowego. Następuje słaba reakcja egzotermiczna. Mieszaninę miesza się w temperaturze około 25°C w ciągu około 16 godzin, po czym mieszaninę ogrzewa się do temperatury około 150°C pod ciśnieniem zmniejszonym za pomocą pompki wodnej w celu usunięcia części sulfotlenku dwumetylowego. Pozostałość rozcieńcza się wodą i oddziela warstwę wodną. Fazę organiczną rozpuszcza się w 350 ml dwuchlorometanu, przemywa wodą, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując oleistą pozostałość. Olej ten chromatografuje się na kolumnie z żelazem krzemionkowym, eluując mieszaniną 20% acetonu i 80% eteru naftowego i otrzymuje się 11 g produktu, który po krystalizacji z mieszaniny eteru etylowego i acetonu topnieje w temperaturze 77—78°C. Produkt ten wymieniony jest w tablicy 2 jako związek B-6.

Przykład IX. 3-(N-chloroacetylo-N-2-metylo-naftylo-1-amino)- γ -butyrolakton.

200 ml kolbę okrągłodenną zaopatrzoną w płaszcz grzewczy i połączoną z układem próżniowego aspiratora wodnego napełnia się 15,0 g (0,1 mola) 1-amino-2-metylo-naftalenu, 16,4 g (0,1 mola) α -bromo- γ -butyrolaktonu i 10,7 g (0,1 mola) 2,6-dwumetylopirydyny. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze około 94—101°C pod ciśnieniem 160 mm Hg w ciągu około 7 godzin. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się, rozcieńcza 100 ml acetonu i sączy. Przesącz odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując oleistą pozostałość, którą chromatografuje się na kolumnie z żelazem krzemionkowym, eluując mieszaniną 15% acetonu i 85% eteru naftowego i otrzymuje 14,6 g 3-(N-2-metylo-naftylo-1-amino)- γ -butyrolaktonu o temperaturze topnienia 92—94°C.

Analiza elementarna dla $C_{15}H_{15}NO_2$:
obliczono: 75,0% C 5,9% H 5,8% N
znaleziono: 74,5% C 5,6% H 5,6% N

2,4 g (0,021 mola) chlorku chloroacetylu wprowadza się do wrzącego roztworu 5,0 (0,021 mola) 3-(N-2-metylo-naftylo-1-amino)- γ -butyrolaktonu w 100 ml toluenu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 30 minut.

Następuje wydzielanie gazu i powstaje biały osad w czasie 30-minutowego okresu ogrzewania pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę chłodzi się, przemywa wodą, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 4,3 g produktu w postaci białego ciała sta-

łego o temperaturze topnienia 121—122°C. Widmo w podczerwieni wykazuje dwa wyraźne pasma karbonylowe, przy 5,62 mikronów i 5,88 mikronów. Produkt ten wymieniony jest w tablicy 3 jako związek C-1.

Przykład X. 3-(N-metoksymetylo-N-2-metylo-naftylo-1-amino)- γ -butyrolakton.

2,4 g (0,022 mola) chlorku metoksyacetylu wkrapla się do roztworu 5,5 g (0,022 mola) 3-(N-2-metylo-naftylo-1-amino)- γ -butyrolaktonu i 1,7 g (0,022 mola) pirydyny w 100 ml dwuchlorometanu. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze około 25°C, po czym ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin. Mieszaninę chłodzi się następnie przez noc, po czym przemywa kolejno wodę, nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego i wodą, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość chromatografuje się na kolumnie z żelazem krzemionkowym, eluując mieszaniną 25% acetonu i 75% eteru naftowego i otrzymuje 4,3 g produktu o temperaturze topnienia 42—46°C. Produkt ten wymieniony jest w tablicy 3 jako związek C-2.

Związki wymienione w tablicach 1, 2 i 3 można otrzymać w sposób analogiczny do opisanego w przykładach I — X. Struktura każdego związku wymienionego w tablicach 1, 2 i 3 została potwierdzona za pomocą widma magnetycznego rezonansu jądrowego i/lub analizy widmowej w podczerwieni.

Przykład XI. Działanie zapobiegawcze przeciwko *Phytophthora infestans* na pomidorach.

Środki według wynalazku testuje się pod kątem działania zapobiegawczego przeciwko *Phytophthora infestans* na pomidorach, stosując 5—6-tygodniowe sadzonki pomidorów gatunku *Bonny Best*.

Rośliny pomidorów spryskuje się zawiesiną zawierającą 250 ppm testowanego związku w acetonie, wodzie i niewielkiej ilości niejonowego emulgatora. Spryskane rośliny zakaża się po upływie 1 dnia wymienionym organizmem, umieszcza w komorze środowiskowej i hoduje w temperaturze 18,9—20°C i 100% względnej wilgotności w ciągu 16 godzin. Następnie rośliny utrzymuje się w cieplarni w 60—80% względnej wilgotności w ciągu około 7 dni. Zwalczenie zakażenia określa się w procentach jako zmniejszenie stopnia infekcji w porównaniu z nietraktowanymi roślinami kontrolnymi. Wyniki testu zebrane są w tablicy 4.

W tablicy 4 stężenie substancji czynnej wynosi 250 ppm, jeśli nie podano inaczej.

Przykład XII. Działanie wyplenające *Phytophthora infestans* na pomidorach.

Środki według wynalazku bada się pod kątem działania wyplenającego w stosunku do *Phytophthora infestans* na pomidorach, stosując 5—6-tygodniowe sadzonki pomidorów gatunku *Bonny Best*. Rośliny pomidorów zakaża się grzybem, umieszcza w komorze środowiskowej i hoduje w temperaturze 18—22°C przy 100% względnej wilgotności w ciągu 2 dni. Rośliny spryskuje się następnie zawiesiną zawierającą 250 ppm testowa-

nego związku w acetonie, wodzie i niewielkiej ilości niejonowego emulgatora. Spryskane rośliny pozostawia się do osuszenia, po czym przetrzymuje w cieplarni w temperaturze 18–22°C przy 95–100% względnej wilgotności. Po upływie 7 dni od zakażenia ocenia się grzybiczą infekcję roślin. Stopień, skuteczności badanego związku określa się na podstawie zmniejszenia zakażenia grzybem w porównaniu z nietraktowanymi roślinami kontrolnymi. Wyniki testu zebrane są w tablicy 4 stężenie substancji czynnej wynosi 250 ppm, jeżeli nie podano inaczej.

Przykład XIII. Działanie zapobiegawcze przeciwko *Plasmopara viticola* na winorośli.

Środki według wynalazku bada się pod kątem zapobiegania infekcji *Plasmopara viticola* na winorośli, stosując luźne liście o średnicy 70–85 mm z 7-tygodniowych sadzonek z uprawy winorośli *Vitis vinifera* gatunku Emperor. Liście spryskuje się roztworem testowanej substancji w acetonie. Spryskane liście osusza się, zakaża zawiesiną zarodników grzyba, umieszcza w wilgotnej komorze środowiskowej i hoduje w temperaturze 18–22°C przy 100% względnej wilgotności. Po upływie 7–9 dni od zakażenia określa się stopień skuteczności w procentach na podstawie zmniejszenia zakażenia grzybem w porównaniu do nietraktowanych roślin kontrolnych. Wyniki testu zebrane są w tablicy 4.

Przykład XIV. Działanie wyplenające *Plasmopara viticola* na winorośli.

Środki według wynalazku bada się pod kątem działania wyplenającego względem *Plasmopara viticola* na winorośli, stosując luźne liście o średnicy 70–85 mm z 7-tygodniowych sadzonek uprawy winorośli *Vitis vinifera* gatunku Emperor. Liście zakaża się grzybem, umieszcza w komorze

środowiskowej i hoduje w temperaturze 18–22°C przy 100% względnej wilgotności w ciągu 2 dni. Następnie liście spryskuje się roztworem testowanej substancji w acetonie. Spryskane liście utrzymuje się w temperaturze 18–22°C i przy 100% względnej wilgotności.

Po upływie 7–9 dni od infekcji określa się stopień zakażenia w procentach na podstawie zmniejszenia zakażenia grzybem w porównaniu do nietraktowanych roślin kontrolnych. Wyniki zebrane są w tablicy 4.

Przykład XV. Badanie działania systematycznego przez nasączoną glebę przeciwko *Phytophthora oryptogea* i *P. parasitica*.

Związek B-4 (4-metoksyacetylo-N-2,6-dwumetylofenyloamino- γ -butyrolakton) testuje się w celu zbadania jego aktywności systemicznej, przez nasączoną glebę przeciwko *Phytophthora oryptogea* i *P. parasitica*, stosując 2-tygodniowe sadzonki krokosza. Doniczki zawierające sadzonki nasącza się wodną zawiesiną testowanego związku o różnych stężeniach (po 4 doniczki dla każdego stężenia). Po upływie 1 dnia od traktowania powierzchni gleby w doniczkach umieszcza się grzybnię grzyba.

Grzybnię przygotowuje się drogą hodowania grzyba w mieszaninie płatków owsianych, dekstrozy ziemniaczanej i gleby. Następnie zakażone sadzonki utrzymuje się w cieplarni w temperaturze 20–25°C w ciągu dnia i 15–20°C w ciągu nocy. Po upływie 3–4 tygodni po zakażeniu korzenie oraz nadziemne części roślin ocenia się pod kątem zakażenia grzybem. Stopień zakażenia określa się w procentach na podstawie zmniejszenia infekcji w porównaniu z nietraktowanymi roślinami kontrolnymi.

Testowane stężenia i stopień działania w procentach zebrane są w tablicy 5.

Tablica 1
Związek o wzorze 1a

Nr związku	Ar	R ¹	Temperatura topnienia °C	Analiza elementarna			
				Cl		S	
				obl.	znal.	obl.	znal.
A-1	2,6-(CH ₃) ₂ Ø	ClCH ₂	130–131	11.9	13.1	10.8	11.7
A-2	2,6-(CH ₃) ₂ Ø	CH ₃ CO ₂ CH ₂	124–125	—	—	10.0	10.2
A-3	2-Cl-6-CH ₃ Ø	ClCH ₂	133–137	22.3	23.6	10.0	11.0
A-4	2,6-(CH ₃)Ø	CH ₃ OCH ₂	86–87	—	—	10.9	11.2
A-5	2-Cl-6-CH ₃ Ø	CH ₃ CO ₂ CH ₂	99–100	10.4	11.7	9.4	9.1
A-6	3,4-(Cl) ₂ Ø	ClCH ₂	olej	31.5	32.7	9.4	9.3
A-7	2,6-(C ₂ H ₅) ₂ Ø	ClCH ₂	108–114	10.9	12.6	9.8	10.3
A-8	2,6-(C ₂ H ₅) ₂ Ø	CH ₃ OCH ₂	74–82	—	—	10.0	10.6
A-9	2,3-(CH ₃) ₂ Ø	ClCH ₂	99–102	11.9	11.7	10.8	10.2
A-10	2,3-(CH ₃) ₂ Ø	CH ₃ OCH ₂	olej	—	—	10.9	10.3
A-11	2-CH ₃ -6-C ₂ H ₅ Ø	ClCH ₂	110–120	57.8	57.8 ¹	5.8	5.8 ²
A-12	2-CH ₃ -6-C ₂ H ₅ Ø	CH ₃ OCH ₂	88–90	62.4	62.5 ¹	6.8	6.8 ²
A-13	2,3,6-(CH ₃) ₃ Ø	CH ₃ OCH ₂	101–103	62.5	60.2 ¹	6.8	6.7 ²
A-14	2,3,6-(CH ₃) ₃ Ø	ClCH ₂	104–107	57.8	56.5 ¹	5.8	5.8 ²
A-15	2,3,5,6-(CH ₃) ₄ Ø	ClCH ₂	140–143	59.0	60.1 ¹	6.1	6.3 ²
A-16	2,3,5,6-(CH ₃) ₄ Ø	CH ₃ OCH ₂	122–123	63.6	65.8 ¹	7.2	7.4 ²

¹ węgiel ² wodór Ø = fenyl obl. = obliczono
znal. = znaleziono

Tablica 2
Związki o wzorze 4

Nr związku	Ar	R ¹	R ²	Tempera- tura topnienia °C	Analiza elementarna							
					C		H		N		X	
					obl.	znal.	obl.	znal.	obl.	znal.	obl.	znal.
B-1	(1)	ClCH ₂	Cl	103—106	—	—	—	—	—	—	22.4	21.0 ¹
B-2	(1)	CH ₃ CO ₂ CH ₂	H	90—91	63.0	63.3	6.3	6.7	4.6	4.5	—	—
B-3	(1)	HOCH ₂	H	173—174	63.9	63.2	6.5	6.6	5.3	4.4	—	—
B-4	(1)	CH ₃ OCH ₂	H	133—134	65.0	65.5	6.9	6.8	5.1	5.2	—	—
B-5	(1)	ØSCH ₂	H	84—86	—	—	—	—	—	—	8.9	9.0 ²
B-6	(1)	CH ₃ SCH ₂	H	77—78	—	—	—	—	—	—	10.9	9.1 ²
B-7	(2)	ClCH ₂	H	olej	—	—	—	—	—	—	9.2	11.1 ¹
B-8	(2)	CH ₂ OCH ₂	H	olej	67.0	66.0	7.2	7.2	4.8	4.0	—	—
B-9	(1)	CH ₃ CH ₂ OCH ₂	H	73—75	66.0	66.0	7.3	7.2	4.8	5.0	—	—
B-10	(3)	ClCH ₂	H	128—130	—	—	—	—	—	—	11.5	13.2 ¹
B-11	(3)	CH ₃ OCH ₂	H	104—105	66.9	67.5	7.5	7.5	4.6	4.5	—	—
B-12	(1)	i-C ₃ H ₇ OCH ₂	H	olej	66.9	66.9	7.6	7.5	4.6	4.1	—	—
B-13	(1)	ClCH ₂	Br	98—102	46.6	47.7	4.2	4.4	3.9	4.2	—	—

(1) 2,6-(CH₃)₂Ø¹chlor (2) 2,3,6-(CH₃)₃Ø²siarka (3) 2,3,4,6-(CH₃)₄Ø³ obl. = obliczone
znal. = znaleziono

Tablica 3
Związki o wzorze 1b

Nr związku	Ar	R ¹	Tempera- tura topnienia °C	Analiza elementarna							
				C		H		N		X	
				obl.	znal.	obl.	znal.	obl.	znal.	obl.	znal.
C-1	(1)	ClCH ₂	121—122	—	—	—	—	—	—	11.2	12.5(Cl)
C-2	(1)	CH ₃ OCH ₂	42—46	69.0	72.6	6.1	6.6	4.5	4.5	—	—
C-3	(1)	BrCH ₂	116—118	—	—	—	—	—	—	22.1	21.5(Br)
C-4	(1)	CH ₃ SCH ₂	52—55	65.6	62.3	5.8	5.4	—	—	—	—
C-5	(2)	ClCH ₂	110—113	63.3	63.3	4.7	4.8	4.6	4.5	—	—
C-6	(2)	CH ₃ OCH ₂	109—111	68.2	69.6	5.7	5.9	4.7	5.3	—	—

(1) 1-(2-metylonafyl) obl. = obliczone
(2) 1-(nafyl) znal. = znaleziono

Tablica 4
Stopień skuteczności w %

Nr związku	Phytophthora infestans (pomidory) działanie		Plasmopara viticola (winorośl) działanie	
	zapobie- gawcze (ppm)	wyplenia- jące (ppm)	zapobie- gawcze (ppm)	wyplenia- jące (ppm)
A-1	98	84 (100)	82 (40)	5 (100)
A-2	14	—	—	3 (100)
A-3	100	42 (100)	—	7 (100)
A-4	96 (40)	81 (100)	98 (100)	10 (100)
A-5	29	—	—	0 (100)
A-6	23	—	—	0 (100)
A-7	98	54	93 (16)	80 (16)
A-8	26 (100)	—	—	0 (100)
A-9	68 (40)	—	—	12 (100)
A-10	89 (100)	95	—	80 (100)
A-11	80	—	—	—
A-12	89	—	—	—
A-13	100	—	—	—
A-14	100	—	—	—
A-15	37	—	—	—
A-16	100	—	—	—

Nr związku	Phytophthora infestns (pomidory) działanie		Plasmopara viticola (winorośl) działanie	
	zapobie- gawcze (ppm)	wyplenia- jące (ppm)	zapobie- gawcze (ppm)	wyplenia- jące (ppm)
B-1	100	92 (100)	0 (100)	88 (100)
B-2	88	—	—	9 (100)
B-3	92 (100)	92 (100)	—	0 (100)
B-4	88 (16)	96 (40)	100 (40)	95 (16)
B-5	84	58	—	73 (100)
B-6	97	96	—	54 (100)
B-7	77	—	—	—
B-8	100	93 (100)	—	—
B-9	97	—	—	—
B-10	37	—	—	—
B-11	100	—	—	—
B-12	95	—	—	—
C-1	100	55 (100)	96 (16)	84 (16)
C-2	0	—	—	—

Tablica 5
Działanie przez glebę (krokosz)

Związek	Stężenie ppm	Skuteczność w %	
		P. Crypto- gea	P. Parasi- tica
B-4	100*)	98	100
	40	78	100
	16	14	97
Standard**) (5- -etoksy-3-trój- chlorometylo-1, 2,4-tiadiazol)	100	78	98
	40	12	78
	16	0	17

* 100 ppm = 50 mikrogramów/cm²

** — opisy patentowe Stanów Zjedn. Am.
nr nr 3.260.588 i 3.260.725

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy, **znamienny tym**, że jako 45
substancję czynną zawiera grzybobójczo skuteczną
ilość 3-(N-acylo-N-aryloamino)- γ -butyrolaktonów i
 γ -butyrotiolaktonów o wzorze 1, w którym Ar
oznacza rodnik fenyłowy, naftyłowy, albo rodnik
fenyłowy lub naftyłowy podstawiony 1—4 jedna- 50
kowymi lub różnymi podstawnikami, takimi jak
atomy fluoru, chloru, bromu, rodniki alkilowe
o 1—4 atomach węgla lub grupy alkoksylowe
o 1—4 atomach węgla, R¹ oznacza rodnik hydro-
ksymetyłowy, chlorowcometyłowy o 1—3 jedno- 55
wych lub różnych atomach chlorowca, takich jak
fluor, chlor, brom, rodnik alkoksymetyłowy o 2—6
atomach węgla, rodnik alkilotiometyłowy o 2—6
atomach węgla, rodnik fenylotiometyłowy, fenoksy-
metyłowy, fenylotiometyłowy lub fenoksymetyłowy, 60
podstawiony w pierścieniu fenyłowym 1—2
jednakowymi lub różnymi podstawnikami, takimi
jak fluor, chlor, brom, rodnik alkilowy o 1—4
atomach węgla lub grupa alkoksylowa o 1—4 ato-
mach węgla, R² oznacza atom wodoru, chloru, bro-

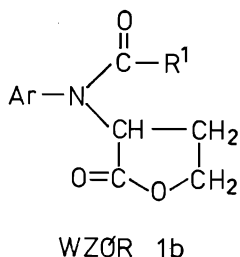
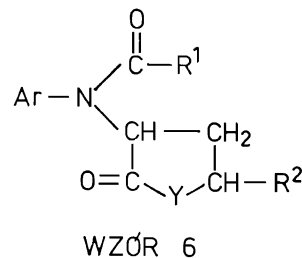
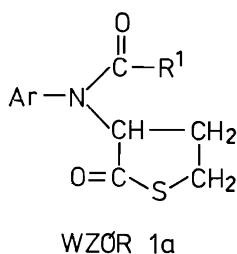
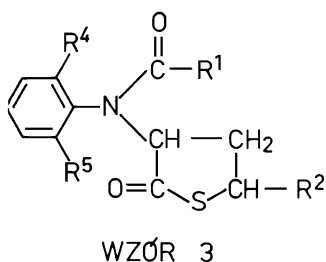
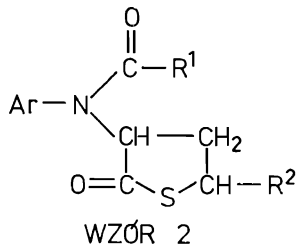
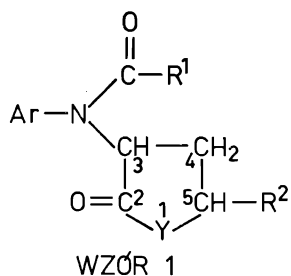
mu, rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, rodnik
fenyłowy lub rodnik fenyłowy podstawiony 1—2
jednakowymi lub różnymi podstawnikami, takimi
jak fluor, chlor, brom i rodnik alkilowy o 1—6
atomach węgla, a Y oznacza atom tlenu lub siar-
ki, z tym, że gdy Ar oznacza rodnik fenyłowy
lub podstawiony rodnik fenyłowy, a R¹ oznacza
grupę chlorowcometyłową, Y nie może oznaczać
atomu tlenu oraz z tym, że gdy Ar oznacza rod-
nik fenyłowy co najmniej dwupodstawiony w po-
zycjach 2 i 6 rodnikiem alkilowym o 1—4 ato-
mach węgla, grupą alkoksylową o 1—4 atomach
węgla, atomem fluoru, chloru lub bromu, R¹ ozna-
cza grupę alkilotioalkilową o 2—5 atomach węgla
lub grupę alkoksyalalkilową o 2—5 atomach węgla,
a R² oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy
o 1—6 atomach węgla, Y nie może oznaczać ato-
mu tlenu, oraz zawiera biologicznie obojętny noś-
nik.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
zawiera związek o wzorze 2, w którym Ar ozna-
cza rodnik fenyłowy podstawiony 1—2 jedno- 65

wymi lub różnymi podstawnikami, takimi jak fluor, chlor, brom, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub grupa alkoksylowa o 1—4 atomach węgla.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 3, w którym R¹ oznacza rodnik chlorometylowy lub alkoksymetylowy o 2—4 atomach węgla, R² oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, a R⁴ i R⁵ oznaczają niezależnie od siebie rodniki metylowe lub etylowe.

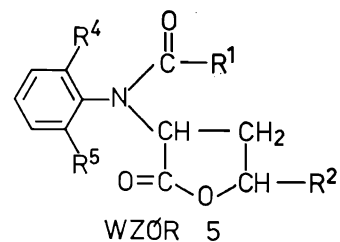
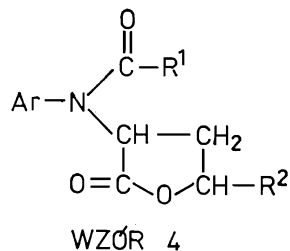
4. Środek według zastrz. 3, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 3, w którym R¹ oznacza rodnik chlorometylowy lub metoksymetylowy,

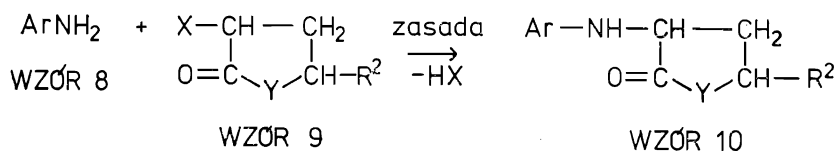
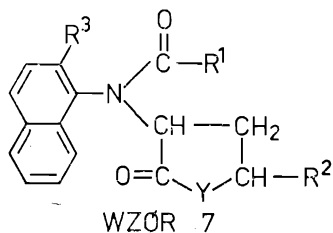


R² oznacza atom wodoru, a R⁴ i R⁵ oznaczają rodniki metylowe.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 7, w którym R¹ oznacza rodnik chlorometylowy lub rodnik alkoksymetylowy o 2—4 atomach węgla, R³ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, a Y oznacza atom tlenu lub siarki.

6. Środek według zastrz. 5, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 7, w którym R¹ oznacza rodnik chlorometylowy lub alkoksymetylowy o 2—4 atomach węgla, R³ oznacza rodnik metylowy, a Y oznacza atom tlenu.





SCHEMAT 1

