

**Descriere:**

Invenția se referă la compuși biologic activi, care posedă capacități fungicide și se utilizează în agricultură și horticultură.

Invenția se referă de asemenea la procedeul de obținere a compușilor biologic activi, ce posedă capacități fungicide, la un agent fungicid, care cuprinde astfel de compuși, precum și la un procedeu de inhibare a fungilor fitopatogeni.

Domeniul de întrebuintare - agricultură, horticultură și protecția lemnului.

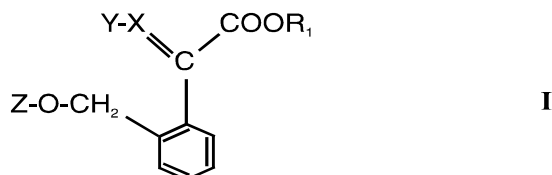
Compușii prezentați în invenție reprezintă compuși chimici noi.

Este cunoscut procedeul bazat pe reacția de substituție nucleofilă, ce poate decurge în condiții obișnuite pentru această substituție. Este mai rațional a efectua reacția în solvent organic inert cu prezența bazei, aminei terțiare sau oxidului de argint la temperaturi de la 20°C până la 80°C [1].

Este cunoscut de asemenea procedeul bazat pe reacțiile, care pot fi efectuate prin deplasarea catalitică a fazelor într-un dizolvant organic în prezența unei soluții apoase de alcalii, cât și în prezența catalizatorului deplasării fazelor la temperatura camerei [2].

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție reprezintă obținerea unor compuși fungicizi noi utilizați pentru protecția contra fungilor fitopatogeni.

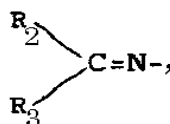
În calitate de astfel de compuși au fost obținuți oximeteerii cu formula generală:



în care R<sub>1</sub> reprezintă C<sub>1-4</sub>-alchil,

(Y-X) reprezintă CH<sub>2</sub>=, C<sub>1-2</sub>-alchiltio-CH= sau C<sub>1-2</sub>-alchil-ON=,

Z reprezintă grupa aldimină sau cetimină, și anume grupa



în care

R<sub>2</sub> reprezintă hidrogen, C<sub>1-4</sub>-alchil, C<sub>1-4</sub>-halogen-alchil, C<sub>3-6</sub>-cicloalchil, C<sub>2-4</sub>-alchenil, C<sub>2-4</sub>-alchinil, C<sub>1-2</sub>-alcoximetil, C<sub>1-2</sub>-alchiltiometil, C<sub>1-4</sub>-alchilsulfonil, C<sub>1-3</sub>-alcoxi, C<sub>1-3</sub>-alchiltio sau ciano și

R<sub>3</sub> reprezintă C<sub>1-6</sub>-alchil, aril- C<sub>1-4</sub>-alchil, heteroaril- C<sub>1-4</sub>-alchil, C<sub>2-12</sub>-alchenil, aril-C<sub>2-1</sub>-alchenil, ariloxi-C<sub>1-4</sub>-alchil, heteroariloxi-C<sub>1-4</sub>-alchil, heteroaril-C<sub>2-4</sub>-alchenil, C<sub>3-6</sub>-cicloalchil, aril, heteroaril, sau

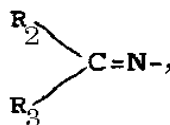
R<sub>2</sub> și R<sub>3</sub> împreună cu atomul de carbon, cu care ei sunt legați, formează un inel saturat sau nesaturat din 4-7 membri substituit, ce conține în caz de necesitate atomi de sulf și/sau atom de azot, care în afară de aceasta poate avea inelul benzenic condensat substituit.

În sens strict, prezenta invenție se referă la oximeterul cu formula I, în care

R<sub>1</sub> reprezintă C<sub>1-4</sub>-alchil,

(Z-X) reprezintă CH<sub>2</sub>=, C<sub>1-2</sub>-alchiltio-CH= sau C<sub>1-2</sub>-alchil-ON=

și Z reprezintă grupa aldimină sau cetimină, în particular grupa



în care R<sub>2</sub> reprezintă hidrogen, C<sub>1-4</sub>-alchil, C<sub>1-4</sub>-halogenalchil, C<sub>3-6</sub>-cicloalchil

și R<sub>3</sub> semnifică C<sub>1-6</sub>-alchil, aril-C<sub>1-4</sub>-alchil, heteroaril-C<sub>1-4</sub>-alchil, C<sub>2-6</sub>-alchenil, aril-C<sub>2-4</sub>-alchenil, heteroaril-C<sub>2-1</sub>-alchenil, C<sub>3-6</sub>-cicloalchil, aril, heteroaril, C<sub>2-5</sub>-alcanoil, aroil ori heteroaroil,

sau R<sub>2</sub> și R<sub>3</sub> împreună cu atomul de carbon, cu care sunt legați, formează în caz de necesitate un inel saturat cu 4-7 membri, ce conține în caz de necesitate atomul de oxigen sau de sulf, care în afară de aceasta poate avea un inel benzenic condensat substituit.

În formula I și în continuare, toate grupele "alchil" și "alchenil" singulare, sau cu părți componente ale grupelor mari, de exemplu heteroarilalchil, în funcție de numărul atomilor de carbon, pot fi liniare și ramificate. În afară de aceasta, grupele alchenil pot avea una sau mai multe legături duble. Halogenul ca substituent înseamnă fluor, clor, brom sau iod, totodată având prioritate fluorul, clorul și bromul. Grupa halogen-alchil poate avea unul sau mulți halogeni-substituenți de același fel sau diferiți. Prin aril se subînțelege, în particular, fenil, naftil, fanantril ori fluorenil. Heteroaril înseamnă grupa heterociclică cu caracter aromatic și 1-3 heteroatomi de N, O, și/sau S. De preferință sunt triazol și alte penta- sau hexa-cicluri cu 1-2 heteroatomi, care de asemenea adăugător pot avea unul sau două inele de benzen condensate.

Drept exemple, care nu au însemnătate limitată, dar care, printre altele, în continuare trebuie să se numească "grupe Het\*", pot fi pirolil, piridil, furil, tienil, izoxazolil, tiazolil, pirazinil, piridazinil, imidazolil, pirimidinil sau triazolil, sau aceste (asemănătoare) grupe cu benzenul condensat, de exemplu, hinolinil, hinoxalinil, benzofuril, benzotienil sau dibenzofuril. Acestea după sens acționează ca analog și "aril" sau "heteroaril" ca părți ale grupelor mari, de exemplu, aralchil ori heteroarilalchil.

Grupe aril și heteroaril pot avea, în funcție de condiții, unul ori mai mulți din substituenții următori: halogen, C<sub>1-4</sub>-alchil, C<sub>1-4</sub>-halogenalchil, aril- C<sub>1-4</sub>-alchil, ariloxi- C<sub>1-4</sub>-alchil, C<sub>2-4</sub>-alchenil, aril- C<sub>2-4</sub>-alchenil, C<sub>2-4</sub>-alchinil, C<sub>3-6</sub>-cicloalchil, aril, C<sub>1-4</sub>-alcoxi, C<sub>1-</sub>

4-halogen-alcoxi, aril- C<sub>1-4</sub>-alcoxi; C<sub>1-4</sub>-alchilio, ariloxi, cian, nitro, C<sub>2-4</sub>-halogenalchenil, C<sub>2-4</sub>-halogenalchinil, C<sub>2-4</sub>-alcheniloxi, C<sub>2-4</sub>-halogenalcheniloxi, C<sub>3-4</sub>-alchiniloxi, C<sub>3-4</sub>-halogenalchiniloxi, ciclopropilmetoxi, ciclopropil (în condițiile date substituit prin unul-trei halogeni și/sau metil), cianometoxi (-OCH<sub>2</sub>CN), C<sub>1-4</sub>-alcoximetil, C<sub>1-4</sub>-alchiltiometil, C<sub>1-4</sub>-alchilsulfonilmetil, C<sub>1-4</sub>-alchilsulfonilmetil, ariltio, tiocianato, C<sub>1-4</sub>-alcoxiiminometil, C<sub>1-4</sub>-alcanoiloxi, C<sub>1-4</sub>-alcoxicarbonil;

precum și grupele heteroaril (radical), heteroaril- C<sub>1-4</sub>-alchil, heteroariloxi- C<sub>1-4</sub>-alchil, heteroaril- C<sub>2-4</sub>-alchenil, heteroaril- C<sub>1-4</sub>-alcoxi sau heteroariloxi; printre altele, aici prin noțiunea "heteroaril" se subînțelege reprezentantul "grupeii Het\*" menționate mai sus.

Majoritatea substituenților dintre cei menționați pentru grupele aril și heteroaril se pot întâlni o dată sau de 2 ori, de regulă o dată, cu excepția C<sub>1-4</sub>-alchil, ce poate servi ca substituent până de 4 ori, și a halogenului, ce se întâlnește până de 3 ori, în cazul fluorului chiar până de 5 ori.

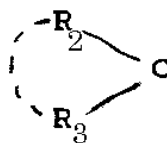
Dintre grupele aril prioritate are fenil, indiferent de faptul dacă este solitară sau parte componentă a altui substituent. Respectiv, benzoilul este cel mai preferat dintre grupele aril.

C<sub>2</sub>-alcanoil semnifică acetil. Prin halogenalchil se subînțelege gupa alchil, care poate fi până de 6 ori substituită prin halogeni - fluor, brom și/sau iod - de același fel sau diferiți. Drept exemple de grupe halogenalchile, de sine stătătoare sau ca părți ale altor substituenți (ca halogenalcoxi) sunt CH<sub>2</sub>Cl, CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>, CHBr<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, CHCl-CHCl<sub>2</sub>, CR<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>I, CR<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>R<sub>5</sub>, CR<sub>2</sub>-CR<sub>2</sub>Cl, CHR<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>R, CR<sub>2</sub>CHFCR<sub>3</sub>.

Se preferă trifluormetil, difluormetoxi și trifluormetoxi.

În afară de aceasta, grupele aril (în particular, fenil) pot avea inelul saturat sau nesaturat din 5-6-7 membri ce conține unul sau doi atomi de oxigen, și care în condițiile date poate fi o dată sau de mai multe ori substituit prin metil, metoxi, fenil, halogen, ciano ori oxi (C=O). În calitate de astfel de grupe pot fi 5-benzofuril, 6-benzodioxanil și 5-(1,3-benzodioxolil).

Dacă R<sub>2</sub> și R<sub>3</sub> împreună cu atomul de carbon cu care sunt legați formează în caz de necesitate un inel substituit, așa cum este descris în detaliu mai sus, ca substituenți ai ciclului



ei se referă în particular la C<sub>1-6</sub>-alchil sau în caz de necesitate la fenilul substituit. Inelul benzenic condensat prezent pretutindeni de asemenea poate fi substituit. În calitate de substituenți ai grupeii fenil sau ai inelului benzenic se consideră substituenții menționați în raport cu grupa aril.

În cazul când în formula I sunt atomi de carbon asimetrici, compușii sunt în formă optică activă. Numai datorită legăturii alifatică sau duble X=C și duble legături a grupeii aldimino sau cetimine Z compușii apar în fiecare caz în forma [E] sau [Z]. În continuare poate să apară și atropoizomeria. Formula I trebuie să cuprindă toate aceste forme de izomerie posibile, cât și amestecurile lor, spre exemplu, amestecurile racemice și arbitrare E/Z.

În cazul compușilor formulei I, R<sub>1</sub> semnifică preponderent metil; și independent de aceasta, (Y-X) înseamnă preponderent metilen, metiltiometilen (CH-SCH<sub>3</sub>) sau metoxiimin (N-OCH<sub>3</sub>); de preferință sunt compușii în care R<sub>1</sub> reprezintă metoxiimin.

În grupa (R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)C=N-R<sub>2</sub> este preponderent hidrogen, C<sub>1-4</sub>-alchil (în particular, metil sau etil), C<sub>1-4</sub>-halogenalchil (în particular, trifluormetil) sau C<sub>3-6</sub>-cicloalchil (în particular, ciclopropil), iar R<sub>3</sub> este preponderent, în condițiile date fenil substituit, naftil (în particular, β-naftil) sau benzil; totodată toți substituenții sunt, de regulă, până la 3 atomi de halogen de același fel sau diferiți (în particular, fluor, clor și/sau brom), grupele C<sub>1-4</sub>-alchil (în particular, metil), C<sub>1-4</sub>-halogenalchil (în particular, trifluormetil), C<sub>1-4</sub>-halogenalcoxi (în particular, trifluormetoxi) și alchilendioxi (în particular, 3,4-metilendioxi), sau heteroaril, în particular, în condițiile date furilul substituit prin 2 grupe de metil, în condițiile date tienilul, piridilul și benzofurilul clor- și metil- substituit.

În cazul când R<sub>3</sub> semnifică heteroaril, R<sub>2</sub> este de regulă metil.

Alți reprezentanți ai compușilor formulei I sunt cei în care:

R<sub>1</sub> reprezintă metil,

(Y-X) reprezintă CH<sub>2</sub>,

Z reprezintă (R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)C=N-,

R<sub>2</sub> reprezintă metil și

R<sub>3</sub> reprezintă 3-trifluormetilbenzil, 4-clor-3-trifluormetilbenzil, 1,4,8-trimetil-nona-1,3,7-tienil, fenil, 3-clorfenil, 4-clorfenil, 3-bromfenil, 3,4-diclorfenil, 3,5-diclorfenil, 3-nitrofenil, 4-nitrofenil, 2-fluor-5-metil-fenil, 4-metoxifenil, 3,4,5-trimetoxifenil, 3-trifluormetoxifenil, 3,5-di-(trifluormetil)-fenil, β-naftil, 2-furil, 2-tienil, 2-piridil, 2-benzofuril sau 5-clor-2-tienil;

acei compuși cu formula I,

în care R<sub>1</sub> reprezintă metil,

(Y-X) reprezintă CH<sub>2</sub>,

Z reprezintă grupa (R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)C=N-,

R<sub>3</sub> reprezintă fenil și

R<sub>2</sub> reprezintă etil, propil și izopropil;

acei compuși cu formula I, în care

R<sub>1</sub> reprezintă metil,

(Y-X) reprezintă CH<sub>2</sub>,

Z reprezintă (R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)C=N-,

R<sub>2</sub> reprezintă trifluormetil și

R<sub>3</sub> reprezintă 2-(β-naftil)-etenil, fenil, 3-clorfenil, 4-clorfenil, n-tolil, α,α,α-trifluor-m-tolil, β-naftil sau 2-piridil;

acei compuși cu formula I, în care

R<sub>1</sub> reprezintă metil,

(Y-X) reprezintă CH<sub>2</sub>,

Z reprezintă  $(R_2)(R_3)O=N-$ ,

$R_2$  reprezintă ciclopropil și

$R_3$  reprezintă fenil, 3-clorfenil, 4-clorfenil, 3-bromfenil,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-m-tolil, 4-fenoxifenil sau  $\beta$ -naftil;  
acei compuși cu formula I, în care

$R_1$  reprezintă metil,

(Y-X) reprezintă metiltiometilen ( $=CH-SCH_3$ ),

Z reprezintă  $(R_2)(R_3)C=N-$ ,

$R_2$  reprezintă metil și

$R_3$  reprezintă 5-trifluorometil-benzil, 4-clor-3-trifluorometilbenzil, 1,4,8-trimetil-nona-1,3,7-trienil, fenil, 4-fluorfenil, 3-clorfenil, 4-clorfenil, 3-bromfenil, 3,5-diclorfenil, 3-nitrofenil, 4-nitrofenil, 2-fluor-5-metilfenil, 4-metoxifenil, 3,4,5-trimetoxifenil, 3-trifluorometoxifenil, 3,5-di-(trifluorometil)-fenil, 2-furil, 2-benzofuril sau 5-clor-2-tienil;

acei compuși cu formula I, în care

$R_1$  reprezintă metil,

(Y-X) reprezintă metiltiometilen,

Z reprezintă  $(R_2)(R_3)C=N-$ ,

$R_2$  reprezintă trifluorometil și

$R_3$  reprezintă 2( $\beta$ -naftil)-etenil, fenil, 3-clorfenil, 4-clorfenil, n-tolil,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-m-tolil,  $\beta$ -naftil sau 2-piridil;

acei compuși cu formula I, în care

$R_1$  reprezintă metil,

(Y-X) reprezintă metiltiometilen,

Z reprezintă  $(R_2)(R_3)C=N-$ ,

$R_2$  reprezintă ciclopropil,

$R_3$  reprezintă fenil, 3-clorfenil, 4-clorfenil, 3-bromfenil,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-m-tolil, 4-fenoxifenil sau  $\beta$ -naftil;

acei compuși cu formula I, în care

$R_1$  reprezintă metil,

(Y-X) reprezintă metoxiimino ( $=N-OCH_3$ ),

Z reprezintă  $(R_2)(R_3)C=N-$ ,

$R_2$  reprezintă metil și

$R_3$  reprezintă 4-clor-3-trifluorometilbenzil, fenil, 3-clorfenil, 3,5-diclorfenil, 2-fluor-5-metilfenil, 3-trifluor-metoxi-fenil sau 5-clor-2-tienil;

acei compuși cu formula I, în care

$R_1$  reprezintă metil,

(Y-X) reprezintă metoxiimino,

Z reprezintă  $(R_2)(R_3)C=N-$ ,

$R_2$  reprezintă trifluorometil și

$R_3$  reprezintă 2-( $\beta$ -naftil)-etenil, fenil, 3-clorfenil, 4-clorfenil, n-tolil,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-m-tolil,  $\beta$ -naftil, sau 2-piridil;

acei compuși cu formula I, în care

$R_1$  reprezintă metil,

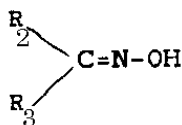
(Y-X) reprezintă metoxiimino,

Z reprezintă  $(R_2)(R_3)C=N-$ ,

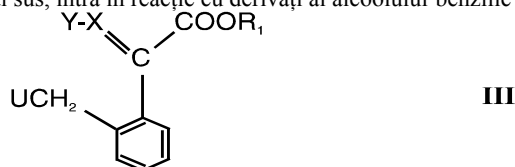
$R_2$  reprezintă ciclopropil, și

$R_3$  reprezintă 3-clorfenil, 4-clorfenil, 3-bromfenil,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-m-tolil, 4-fenoxifenil sau  $\beta$ -naftil.

Metoda de preparare a compușilor cu formula I propusă în invenție se deosebește prin aceea că oximul Z-OH, în particular, oxim cu formula generală



unde  $R_2$  și  $R_3$  au valoarea indicată mai sus, intră în reacție cu derivați ai alcoolului benzilic cu formula generală III,



unde  $R_1$  și Y-X au valoarea prestabilită mai sus.

Această reacție se referă la substituția nucleofilă, ce poate decurge în condiții obișnuite pentru această substituție. Prin grupa U ce figurează în derivatul alcoolului benzilic cu formula III și care se substituie, se subînțelege preponderent clor, brom, iod, meziloxi, benzolsulfoniloxi sau toziloxi. Este rațional a efectua reacția în solvent organic inert, de exemplu, eter ciclic ca tetrahydrofuran sau dioxan, acetonă, dimetilformamidă sau dimetilsulfoxid, cu prezența bazei, spre exemplu a hidroxidului de natriu, carbonatului de natriu sau calciu, aminei terțiare, de exemplu trialchilamină, în particular, diazabicyclononan sau diazabicycloundecan sau oxid de argint la temperaturi între  $-20^\circ$  și  $80^\circ C$ , preponderent în intervalul de la  $0^\circ C$  până la  $20^\circ C$ .

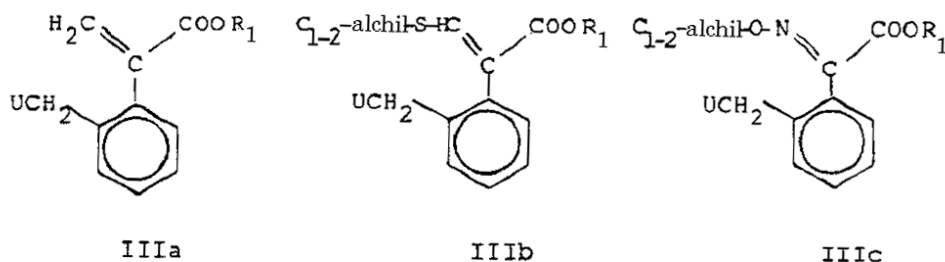
În calitate de alternativă, reacția se poate efectua prin deplasarea catalitică a fazelor, în solvent organic, spre exemplu, în clorură de metilen, în prezența soluției apoase de alcali, spre exemplu, soluției de hidroxid de natriu, cât și în prezența catalizatorului

deplasării fazelor, spre exemplu, hidrosulfat de tetrabutilamoniu, la temperatura camerei (vezi de exemplu, V.E. Kepler, "Reacții cu transfer de faze": W.E. Keller, "Phasen-Transfer Reactions", Fluka Corupendium, Vol. I și II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1986), (1987), se remarcă, în particular, în Chemistry Letters, 1980, p. 869-870).

Separarea și purificarea compuşilor cu formula I obținuți astfel se poate efectua prin metode cunoscute. De asemenea prin metode cunoscute, fiecare din amestecurile obținute de izomeri, de exemplu, amestecul E/Z - izomeri, poate fi separat în izomeri singurari, de exemplu, prin cromatografie sau cristalizare fracționată.

Materialele inițiale, folosite în metodica invenției propuse, oximi Z-OH, de exemplu, cu formula II, fie că sunt cunoscuți, fie că pot fi preparați prin metode cunoscute, de exemplu, prin intermediul reacției dintre compusul carbonilic corespunzător  $R_2R_3C=O$  cu hidroxilaminhidroclorură în prezența bazei, de exemplu, hidroxidului de sodiu sau caliu, sau piridinei. Alte metode pot fi găsite în cartea: Gouben-Zeil "Metode ale chimiei organice", vol. X/4, p. 3-308 (1948) ("Prepararea și transformarea oximilor").

De asemenea, materialele inițiale cu formula III, adică acidul  $\alpha$ -(2-UCH<sub>2</sub>-fenil)acrilic-alchilester cu formula IIIa, acidul  $\alpha$ -(2-UCH<sub>2</sub>-fenil)- $\beta$ -(C<sub>1,2</sub>-alchilio)acrilic-alchilester cu formula IIIb, cât și acidul  $\alpha$ -(2-UCH<sub>2</sub>-fenil-gliocilic-alchilester-O)C<sub>1,2</sub>-alchil-oxim cu formula IIIc



fie că sunt cunoscute, fie că pot fi preparate prin metode cunoscute. Astfel, în brevetul european (EP) 348, 766 este descrisă obținerea esterului metilic  $\alpha$ -(2-brom-metil-fenil) al acidului acrilic, în EP 310, 954 și în revista Angew. Chem. 71, 349-365 (1959) - prepararea esterului metilic  $\alpha$ -(2-brom-metil-fenil)- $\beta$ -metiltio al acidului acrilic și în EP 363,818 și iarăși în Angew. Chem. 71, 349-365 (1959) - prepararea acidului 2-(2-brommetilic-fenil)-glioxilic-ester metilic-O-metiloxim. Alți compuși noi cu formula IIIa, IIIb și IIIc alcătuiesc obiectul de mai departe al invenției propuse.

Pentru prepararea esterului C<sub>1,4</sub>-alchilic al acidului  $\alpha$ -(2-brommetilfenil)- $\beta$ -metiltio-acrilic se poate de asemenea folosi metoda de sinteză, ce se deosebește de cea descrisă în EP 310,954, care prevede la I etapă bromurarea esterului respectiv C<sub>1,4</sub>-alchilic al acidului 3-(4-brombenzensulfoniloxi)-2-(o-tolil)acrilic cu N-bromsuccinimidă până la formarea esterului C<sub>1,4</sub>-alchilic al acidului 3-(4-brombenzensulfoniloxi)-2-(2-brommetil-fenil)-acrilic, și la etapa II - reacția ultimului ester cu metantioalatul de sodiu cu formarea produsului necesar. Materialul inițial acidul 3-(4-brombenzensulfoniloxi)-2-(o-tolil)-acrilic-ester metilic este descris, spre exemplu, în EP 310,954.

Rezultatul tehnic rezidă în faptul că compușii noi prezentați în invenție posedă o acțiune fungicidă, asigurând inhibarea sau prevenirea micozelor.

În special, ei pot fi folosiți pentru reducerea dezvoltării sau distrugerea fungilor fitopatogeni pe diferite părți ale plantelor, de exemplu, pe frunze, tulpini, rădăcini, tuberculi, fructe sau flori, sau pe semințe, cât și a fungilor dăunători din sol. De asemenea cu ajutorul compușilor propuși în invenție se pot combate fungii, ce distrug lemnul și îi schimbă culoarea. Compușii propuși în invenție sunt efectivi în inhibarea fungilor din următoarele clase:

*Deutermycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes și Phycomycetes.*

Compușii propuși în invenție sunt deosebit de efectivi pentru inhibarea următorilor dăunători:

Ciupercile perisporiale

(de exemplu, *Erysiphe graminis*, *Erysiphe cichoracearum*, *Podospaera leucotricha*, *Uncinula necator*, *Spherotheca spp.*)

Ciupercile uredinale

(de exemplu, *Puccinia tritici*, *Puccinia recondita*, *Puccinia hordei*, *Puccinia coronata*, *Puccinia striiformis*, *Puccinia arachidis*,

*Hemileta vastatrix*, *Uromyces fabae*)

Ciuperci de crustă

(de exemplu, *Venturia inaequalis*)

*Cercospora spp.* (de exemplu, *Cercospora arachidicola*, *Cercospora beticola*)

*Mycosphaerella spp.* (de exemplu, *Mycosphaerella fijiensis*)

*Alternaria spp.* (de exemplu, *Alternaria brassicae*, *Alternaria mali*)

*Septoria spp.* (de exemplu, *Septoria nodorum*)

*Helminthosporium spp.* (de exemplu, *Helminthosporium teres*, *Helminthosporium oryzae*)

*Plasmopara spp.* (de exemplu, *Plasmopara viticola*)

*Pseudoperonospora spp.* (de exemplu, *Pseudoperonosporacubensis*)

*Phytophthora spp.* (de exemplu, *Phytophthora infestans*)

*Pseudocercospora spp.* (de exemplu, *Pseudocercospora herpotrichoides*)

*Piricularia spp.* (de exemplu, *Piricularia oryzae*)

Compușii acționează și contra micozei din următoarele specii:

*Tilletia*, *Ustilago*, *Rhizoctonia*, *Verticillium*, *Fusarium*, *Pythium*, *Gaeumannomyces*, *Sclerotinia*, *Monilia*, *Botrytis*, *Peronospora*, *Bremia*, *Gloeosporium*, *Cercosporidium*, *Penicillium*, *Ceratocystis*, *Rhynchosporium*, *Pyrenophora*, *Diaporthe*, *Ramularia*, *Leptosphaeria*.

Reprezentantul cunoscut al compușilor propuși în invenție posedă în afară de aceasta și o acțiune contra micozei ce atacă lemnul, de exemplu, a ciupercii de următoarele specii:

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

Compușii conform invenției pot fi preparați sub diferite forme, de exemplu, soluții, suspensii, emulsii, concentrate emulgate și sub formă de prafuri.

Substanțele fungicide propuse în invenție se caracterizează prin aceea că conțin cel puțin un compus activ cu formula generală I, cum este determinat mai sus, precum și substanțe auxiliare pentru compunerea recepturii. Este rațională includerea în preparate a cel puțin uneia din următoarele substanțe auxiliare la compunerea recepturii:

purtători solizi, solvenți sau dispersanți, substanțe superficial active (agenți de înmuiere și emulgatori), agenți de dispersare fără acțiunea substanțelor superficial active) și stabilizatori.

În calitate de purtători solizi pot fi folosite substanțe minerale naturale, bunăoară caolin, argilă, kieselgur, talc, bentonit, cretă, de exemplu, cretă levigabă, var, cuarț, dolomită, atapulgită, montmorillonit și pământ diatomic; cât și substanțe minerale sintetice, așa ca acidul silicic înalt dispersat, oxidul de aluminiu și silicații; și substanțe organice, așa ca celuloza, amidonul, ureea și rășini sintetice; și îngrășăminte minerale, așa ca fosfații și nitriții; totodată acești purtători pot fi folosiți și sub formă de granule sau praf.

În calitate de solvenți sau dispersanți pot fi folosite în primul rând următoarele substanțe: hidrocarburi aromatice, bunăoară toluen, xilen, benzen și alchilnaftaline; hidrocarburi aromatice clorurate și hidrocarburi alifatiche clorurate, bunăoară clorbenzen, cloretilen și metilenclorură; hidrocarburi alifatiche, bunăoară ciclohexan și parafine, de exemplu, fracții petroliere, așa ca butanol și glicol, cât și eterii și esterii lor; cetone, așa ca acetona, metil-exilcetona, metilizobutilcetona și ciclohexenonul; și solvenți tare polari sau dispersanți, așa ca dimetilformamid, N-metilpirolidon și dimetilsulfoxid, și printre altele așa solvenți sau dispersanți, care se caracterizează prin temperatură de inflamare nu mai mare de 30°C și punctul de fierbere nu mai jos de 50°C, de asemenea și apa.

În calitate de solvenți sau dispersanți pot fi de asemenea folosiți așa-numiții purtători ori solvenți gazoși lichefiați, care sunt astfel de produse încât la temperatura camerei și presiune normală se află în stare gazoasă. Drept exemplu de astfel de produse pot servi, în particular, gazele de lucru aerosoli, așa ca (halogen) hidrocarburile.

În cazul utilizării apei în calitate de solvent pot fi folosiți, de exemplu, solvenții organici ca solvenți auxiliari.

Substanțe superficial active (agenți de înmuiere și emulgatori) pot fi compușii neionogeni, așa ca produsele condensării acizilor și alcoolilor grași cu oxid de etilenă; eterul și esterul acidului gras și hidraților de carbon sau ai alcoolilor polivalenți; produsele obținute din hidrați de carbon și alcooli polivalenți prin condensare cu oxidul de etilenă; St-copolimeri ai oxidului de etilenă și propilenă sau alchil-dimetilaminoxizi.

Substanțele superficial active pot fi de asemenea compuși anionici, așa ca săpunurile; esterii sulfaților acizilor grași, de exemplu, dodecilsulfat de natriu, octadecilsulfat de natriu și cetilsulfat de natriu; alchilsulfonați, arilsulfonați, și sulfonați aromatici grași, așa ca alchilbenzensulfonați, de exemplu, calciu-dodecilbenzensulfonat și butilnaftalinsulfonați; și sulfonații complecși și acizilor grași, de exemplu, produsele condensăției amide a acidului oleic și N-metiltaurinei și sulfonatului de natriu.

În încheiere, substanțele superficial active pot fi și compuși cationici, așa ca clorura alchil-dimetilbenzilamoniu, dialchil-dimetilamoniu, alchiltrimetilamoniu și cloruri de amoniu cuaternare etoxilate.

În calitate de dispersanți (fără acțiune superficial activă) pot fi folosite lignina, sărurile de natriu și amoniu ale acidului ligninsulfonic, sărurile de natriu ale acidului maleic anhidru-diizobutilen-copolimeri, sărurile de natriu și amoniu ale produselor policondensării naftalinei și formaldehidei, și leșii sulfite folosite.

În calitate de dispersanți, care sunt deosebit de efectivi ca coagulanți sau agenți antisedimentari, pot fi folosite, de exemplu, metilceluloza, carboximetilceluloza, hidroxietilceluloza, alcoolul polivinilic, alghinați, cazeinați și albumina sângelui.

Drept exemple de stabilizatori servesc substanțele, ce pot forma acizi, de exemplu, epiclorhidrina, eterul fenilglicinic și epoxizii soiei; antioxidanți, de exemplu, esterul acidului galic și butilhidroxitoluol, absorbentul ultraviolet, de exemplu, benzofenon substituit, esterul acidului difenilacrilnitrilic și esterul acidului cinamic, și dezactivatori, de exemplu, sărurile acidului etilendiamintetraacetic și poliglicolii.

Substanțele fungicide, corespunzătoare invenției, pe lângă partea activă a formulei I pot conține și alte substanțe active, de exemplu, alte substanțe fungicide, insecticide și acaricide, bactericide, regulatori ai creșterii plantelor și îngrășăminte minerale. Această combinație contribuie la lărgirea spectrului acțiunii preparatelor sau exercită o acțiune specifică asupra creșterii plantelor.

În general, preparatele ce corespund invenției, în funcție de fel, conțin între 0,0001 și 85% de masă compuși ce corespund invenției în calitate de substanțe active. Ele pot avea o formă optimă pentru păstrare și transformare. În astfel de forme, de exemplu, în concentratele de emulgatori concentrația substanței active în condiții normale corespunde unor indici mai înalți decât cei indicați în intervalul de concentrații de mai sus. Aceste forme ulterior pot fi diluate cu ajutorul diferitelor substanțe auxiliare sau identice pentru compunerea recepturii, până la o concentrație a substanței active, care este necesară pentru utilizare practică, și aceste concentrații, de regulă, corespund limitei de jos a intervalului indicat mai sus.

Concentratele emulgante conțin în general de la 5 la 85% de masă, de preferință, de la 25 până la 75% de masă a compusului (compușilor) propuși în invenție. Pe lângă alte forme se folosesc și soluțiile, emulsiile și suspensiile gata pentru folosire, de exemplu, pentru pulverizare.

Concentrațiile acestei compoziții pot avea între 0,0001 și 20% de masă. În metoda volumetrică ultrajoasă se pot compune recepturi de preparate cu un conținut de la 0,5 până la 20% de masă substanță activă, în timp ce în metoda volumetrică joasă și ridicată concentrația substanței active în recepturile soluțiilor pentru pulverizare constituie de preferință de la 0,02 până la 1,0 și de la 0,002 până la 0,1% de masă.

Agenții fungicizi corespunzători invenției pot fi pregătiți datorită faptului că cel puțin unul din compușii propuși în invenție se amestecă cu substanțe auxiliare pentru compunerea recepturii.

Fabricarea preparatului poate fi efectuată prin metode cunoscute, de exemplu, prin amestecarea substanței active cu purtători solizi, sau prin dizolvarea sau trecerea în suspensie în solvent corespunzător sau dispersant, în funcție de necesități, cu folosirea substanțelor superficial active ca agenți de înmuiere sau emulgatori, sau dispersanților; precum și prin diluarea concentratelor emulgante, pregătite anterior cu ajutorul solvenților sau sistemelor dispersionale, etc.

În cazul preparatelor sub formă de prafuri, substanța activă se poate amesteca cu purtători solizi, de exemplu, prin măcinare în comun; sau se poate impregna purtătorul solid cu o soluție sau o suspensie a substanței active, și ulterior prin evaporare, încălzire sau aspirare la presiune joasă se elimină solventul sau dispersantul. Prin adăugarea substanțelor superficial active sau dispersante se pot

obține astfel de preparate sub formă de prafuri ușor umectabile cu apă, încât să poată fi transformate în suspensii apoase, utilizabile, de exemplu, pentru pulverizare.

Conform invenției, compușii propuși pot fi amestecați cu substanță superficial activă și purtător solid pentru formarea prafului umectabil, care se dispersează în apă sau pot fi amestecate cu purtătorul solid, prealabil granulat pentru formarea preparatului granulat.

După dorință, substanța propusă în invenție poate fi dizolvată cu ajutorul solventului, care nu se amestecă cu apa, spre exemplu, cetona aciclică, ce conține emulgatorul dizolvat, datorită căruia la adăugarea apei soluția devine de la sine emulgată. În alt caz substanța activă se poate amesteca cu emulgator și amestecul se diluează cu apă până la concentrația dorită. În afară de aceasta substanța activă poate fi dizolvată în solvent și apoi amestecată cu emulgator. Un astfel de amestec poate fi absolut la fel diluat cu apă până la concentrația necesară. Astfel se obțin concentratele emulgante sau emulsiile gata pentru folosire.

Aplicarea substanțelor propuse conform invenției se poate efectua la protecția plantelor sau în agricultură prin metode obișnuite. Conform invenției, metoda propusă de combatere a micozei se deosebește prin aceea că locul sau materialul supus tratamentului, de exemplu, plantele, părțile plantelor sau semințele, se tratează cu o cantitate efectivă de compus propus în invenție sau de agent propus în invenție.

Exemple de realizare a invenției

#### 1. Prepararea substanței active cu formula I:

##### Exemplul 1

La suspensia de 0,24 g hidroxid de natriu (55-60% în ulei) în 20 ml dimetilformamid în atmosferă de argon la temperatura 5-10°C, se adaugă cu picătura 0,637 g eter metilic al acidului 2-(2-brommetilfenil) acrilic, și 0,5 g 3-trifluormetil-acetofenoxim în 2 ml dimetilformamid. Amestecul de reacție se agită 30 min. După terminarea reacției amestecul se toarnă în apă și se extrage amestecul apos cu trei porții de etilacetat. Fazele organice curățite se spală de 2 ori cu apă, se usucă pe sulfat de natriu anhidru și se evaporă la presiune scăzută. Uleiul rămas se purifică apoi pe silicagel prin metoda cromatografică cu folosirea amestecului de n-hexan/metilenclorură (1:1) în calitate de eluent.

Astfel se obține eterul metilic al acidului 2-[ $\alpha$ -{(E/Z-metil-3-trifluormetil-benzen)imino}oxi]-o-tolil]-acrilic sub formă de ulei incolor (MS: 377(4); 115).

##### Exemplul 2

1,27 g eter metilic al acidului 2-(2-brommetil-fenil)acrilic și 0,94 g fenilciclohexanoxim se adaugă la amestecul difazic a 30 ml metilenclorură și 30 ml 2,2 N hidroxid de natriu, ce conține 4,38 g hidrosulfat tetrabutilamoniu în calitate de catalizator de deplasare a fazelor. Apoi amestecul se agită intens în decurs de 30 min. După terminarea reacției faza organică se separă și se usucă pe sulfat de natriu anhidru, apoi solventul organic se distilează. Uleiul rămas se purifică prin metoda cromatografică pe silicagel cu folosirea amestecului de etilacetat/n-hexan (1:9) în calitate de eluent.

Astfel se obține eterul metilic al acidului 2-[ $\alpha$ -{(4-fenilciclohexiliden)amino}oxi]-o-tolil]-acrilic sub formă de ulei galben (MS: 363(5); 115).

##### Exemplul 3

1 g eter metilic al acidului  $\alpha$ -(2-brommetil-fenil)- $\beta$ -metiltioacrilic și 0,67 g 3-trimetil-acetofenon-oxim se adaugă la amestecul difazic a 3 ml metilenclorură și 3 ml 2,2 N soluție hidroxid de natriu, care conține 1,5 g hidrosulfat tetrabutilamoniu în calitate de catalizator de deplasare a fazelor. Amestecul reactant se agită intens aproximativ 15 min la temperatura camerei. Apoi se adaugă aceeași cantitate de metilenclorură, 2,2 N soluție hidroxid de natriu și hidrosulfat tetrabutilamoniu și se amestecă încă 15 min. După terminarea reacției amestecul se neutralizează cu soluție saturată de hidrocarbonat de natriu și, eliminând faza organică, se spală de 3 ori cu apă și se usucă pe sulfat de natriu anhidru. După distilarea solventului organic, uleiul rămas se purifică prin cromatografie pe silicagel cu folosirea amestecului de eter dietilic/n-hexan (1:1) în calitate de solvent.

Astfel se obține eterul metilic al acidului 2-[ $\alpha$ -{(4-metil-3-trifluormetil-benzil)imino}oxi]-o-tolil]-3-metiltio-acrilic sub forma uleiului galben (MS: 376(30); 161).

##### Exemplul 4

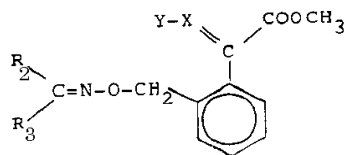
La suspensia din 0,78 g hidroxid de natriu (80% în ulei) în 20 ml dimetilformamid în prezența argonului, la temperatura 0°C se adaugă cu picătura 5 g de acid 2-(2-brommetil-fenil) glioxilic-eterul metilic-O-metiloxim și 3,2 g  $\beta$ -acetonafonoxim în 80 ml dimetilformamid, și amestecul de reacție se agită în decurs de 4 ore la 0°C. După terminarea reacției amestecul se hidrolizează cu soluție saturată de clorură de amoniu și se extrage de 3 ori cu eterul dietilic. Fazele organice purificate se usucă pe sulfat de natriu anhidru și solventul se distilează. Uleiul rămas se purifică prin metoda cromatografică pe silicagel cu folosirea în calitate de solvent a amestecului eterului dietilic/n-hexan (1:1), și produsul se cristalizează din amestecul metilenclorură/eter dietilic/n-hexan.

Astfel se obține acidul 2-[ $\alpha$ -{(1-( $\beta$ -naftil)-etil)imino}oxi]-o-tolil]-glioxilic-eter metilic-O-metiloxim sub formă de cristale albe, temperatura de topire 97-98°C (MS: 390(4); 116).

##### Exemplele 5-41

Analogic procedeele descrise în exemplul 1 ("Metoda 1"), exemplul 2 ("Metoda 2"), exemplul 3 ("Metoda 3") sau exemplul 4 ("Metoda 4") din benzilbromidul respectiv o-substituit cu formula III (U=Br) și oximul respectiv cu formula II se obțin compușii 5-11 cu formula I, enumerați în tabelele de mai jos, care se obțin sub formă de ulei.

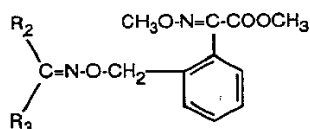
Aceștia, ca și compușii din exemplele 1-4, se caracterizează prin valorile spectrelor de masă. Prima valoare corespunde masei maxime, iar a doua - celui mai intensiv pic. În paranteze se indică intensitatea picului maxim în procente față de cel mai intensiv (100%).



Tabelul 1

Exemplul	Y-X	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Date fizice	Metode
5	CH <sub>2</sub>	H	4-clorfenil	329(1); 115	1
6	CH <sub>2</sub>	H	fenil	295(2); 115	2
7	CH <sub>2</sub>	4-butilhexiliden terțiar		343(6); 115	2
7a	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	3,4-metilen-dioxifenil	353(6); 115	1
8	CH <sub>3</sub> S-CH	CH <sub>3</sub>	3,4-diclor-fenil	424(2); 161	3
9	CH <sub>3</sub> S-CH	CH <sub>3</sub>	β-naftil	404(1); 161	3
10	CH <sub>3</sub> S-CH	CH <sub>3</sub>	2-tienil	314(29); 161	3
11	CH <sub>3</sub> S-CH	CH <sub>3</sub>	2-piridil	356(0,5); 161	3

În mod analogic, în special prin metoda 4, pot fi obținuți următorii derivați ai acidului metoxiiminogloxilic din tabelul 2, sub formă de coloranți sau uleiuri, care se caracterizează prin temperatură de topire și/sau spectru de masă (MS).

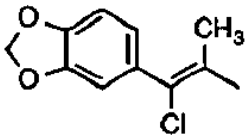
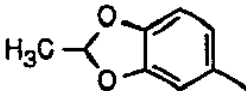
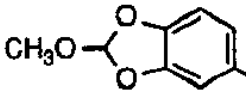
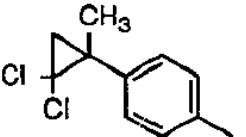
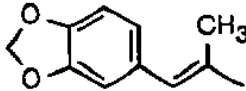
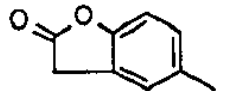
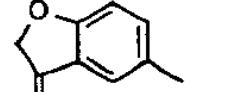
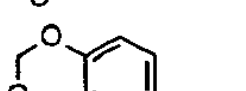


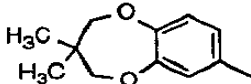
Tabelul 2

Exemplul	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Datele fizice
12	CH <sub>3</sub>	a,a,a-trifluor-m-tolil	ulei 405(<0,5); 166
13	CH <sub>3</sub>	3,4-diclorfenil	Ttop. 103-105°C
14	CH <sub>3</sub>	2-tienil	ulei 346(2); 116
15	CH <sub>3</sub>	2-piridil	Ttop. 82-84°C
16	1,2,3,4-tetra-hidro- -α-naftiliden		ulei 366(1); 116
17	CH <sub>3</sub>	4-clorfenil	crist. 343(2); 116
18	n-propil	fenil	crist. 368(<0,5); 116
19	CH <sub>3</sub>	4-metoxifenil	crist. 370(10); 116
20	CH <sub>3</sub>	3,4,5-trimetoxifenil	ulei 430(49); 116
21	CH <sub>3</sub>	2-furil	Ttop. 95-97°C
22	CH <sub>3</sub>	3-bromfenil	crist. 389(0,5); 116
23	CH <sub>3</sub>	1,4,8-trimetil-nona-1,3,7-trienil	ulei 426(2); 116
24	CH <sub>3</sub>	3-trifluormetil-benzil	ulei 422(4); 116
25	CH <sub>3</sub>	4-nitrofenil	crist. 354(1); 116
26	CH <sub>3</sub>	3-nitrofenil	crist. 354(0,5); 116
27	CR <sub>3</sub>	fenil	crist. 222(4); 116
28	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	fenil	ulei 323(2); 116
29	Izopropil	fenil	ulei 368(1); 116
30	CR <sub>3</sub>	3-bromfenil	ulei 252(2); 116
31	CR <sub>3</sub>	4-tolil	crist. 222(6); 116
32	CH <sub>3</sub>	2-benzofuril	Ttop. 110-112°C
33	CH <sub>3</sub>	3,5-di(trifluormetil)-fenil	Ttop. 76-78°C
34	CH <sub>3</sub>	4-fluorfenil	Ttop. 89-90°C
35	CH <sub>3</sub> O-CH <sub>2</sub> -	β-naftil	ulei 420(4); 45
36	Ciclopropil	fenil	ulei 355(3); 116
37	CH <sub>3</sub>	1-fenoxi-etil	crist. 291(63); 116
38	CH <sub>3</sub>	3,4-metilendioxifenil	ulei 384(12); 116
39	CR <sub>3</sub>	3-trifluormetil-fenil	ulei 240(3); 116
40	CH <sub>3</sub>	3-fluorfenil	
41	Ciclopropil	3,4-metilendioxifenil	
42	Izopropil	3,4-metilendioxifenil	
43	CH <sub>3</sub>	6-(1,4-benzodioxanil)	
44	Ciclopropil	6-(1,4-benzodioxamin)	
45	CH <sub>3</sub>	3,4-(difluormetilendioxi)fenil	
46	CH <sub>3</sub>	3,4-(difluormetilendioxi)benzil	
47	CH <sub>3</sub>	3,4-etilendioxi-benzil	

48	CH <sub>3</sub>	2,5-(difluormetilendioxi)tenil
49	CH <sub>3</sub>	4-metoxi-3-(metiltiometil)-fenil
50	CH <sub>3</sub>	
51	CH <sub>3</sub>	
52		C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (m-CF <sub>3</sub> p-Cl) 
53		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (p-Cl) 
54	CH <sub>3</sub>	3,4-metilendioxi-benzil
55	CH <sub>3</sub>	6-nitro-3,4-(metilendioxi)fenil
56	H	3,4-(difluormetilendioxi)fenil
57	CH <sub>3</sub>	2-(3,4-metilendioxi)fenil)etenil
58	CH <sub>3</sub>	2-(3,4-metilendioxi)fenil)etil
59	CH <sub>3</sub>	4-metoxi-3-(metilsulfinilmetil)fenil
60	CH <sub>3</sub>	4-metoxi-3-(metilsulfonilmetil)fenil
61	CH <sub>3</sub>	3,4-propilendioxi)fenil
62	CH <sub>3</sub>	
63	CH <sub>3</sub>	
64	CH <sub>3</sub>	3,4-metilendioxi)benzoil
65	CH <sub>3</sub>	
66	CH <sub>3</sub>	3-aliloxifenil
67	CH <sub>3</sub>	3-propargiloxifenil
68	CH <sub>3</sub>	3-ciclopropilmetoxi-fenil
69	CH <sub>3</sub>	3-(2,2-dicloroviniloxi) fenil
70	CH <sub>3</sub>	3-cianofenil
71	CH <sub>3</sub>	3-tiocianatofenil
72	CH <sub>3</sub>	4-(2,2-diclorovinil)fenil
73	CH <sub>3</sub>	5-(2-cianobenzofuril)
74	CH <sub>3</sub>	
75	CH <sub>3</sub>	
76	CH <sub>4</sub>	

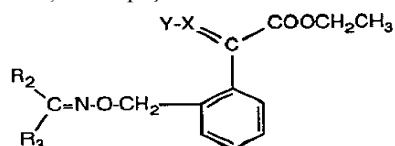


77	H		
78	CH <sub>3</sub>	4-difluorometoxifenil	
79	CH <sub>3</sub>	3-acetoxifenil	
80	CH <sub>3</sub>		
81	CH <sub>3</sub>		
82	CH <sub>3</sub>	4-metoksi-3-nitrofenil	
83	CH <sub>3</sub>	4-metoksi-3-(metoximetil)fenil	
84	CH <sub>3</sub>	3-aliloksi-4-metoxifenil	
85	CH <sub>3</sub>	3-etoksi-4-metoxifenil	
86	CH <sub>3</sub>		ulei
87	CH <sub>3</sub>	3-(2,5-dimetiltienil)	
88	CH <sub>3</sub>	2-(5-metiltienil)	
89	Ciclopropil	4-fluorfenil	
90	CH <sub>3</sub>	4-fluor-3-trifluorometilfenil	
91	H	3-nitrofenil	
92	CH <sub>3</sub>	3-cianometoxifenil	
93	CH <sub>3</sub>	4-fluor-3-fenoxifenil	
94	CH <sub>3</sub>	4-tiocianato-3-trifluorometilfenil	
95	CH <sub>3</sub> CH=CH	3,4-metilendioxifenil	
96	CN	3,4-metilendioxifenil	
97	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	3,4-metilendioxifenil	
98	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	3,4-(difluormetilendioxi)fenil	
99	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	3,4-(difluormetilendioxi)fenil	
100	Izopropil	3,4-(difluormetilendioxi)fenil	
101	Ciclopropil	3,4-(difluormetilendioxi)fenil	
102	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	3,4-(difluormetilendioxi)fenil	
103	CH <sub>3</sub>	1-(3,4-metilendioxifenil)etil	
104	H	1-metil-1-(3,4-metilendioxifenil)etil	
105	H	2-tienoil	
106	CH <sub>3</sub>	4-(pentafluoretoxi)fenil	
107	CH <sub>3</sub>	4-(2,2,2-trifluoretoxi)fenil	ulei
108	CH <sub>3</sub>	4-(1,1,2,3,3-hexafluorpropoxi)fenil	
109	CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub>	3,4-metilendioxifenil	
110	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	2-tienil	
111	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	4-tolil	
112	CH <sub>3</sub>	4-clor-2-metoxifenil	
113	CH <sub>3</sub> CH=CH	3-trifluorometilfenil	
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-metoxi-β-naftil	
120	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	β-naftil	
121	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	β-naftil	
122	Izopropil	β-naftil	
123	Butil terțiar	β-naftil	
124	CH <sub>3</sub> S	fenil	ulei
125	CH <sub>3</sub> S	4-clorfenil	
126	CH <sub>3</sub> S	3-trifluormetilfenil	
127	CH <sub>3</sub> O	4-clorfenil	
128	CH <sub>3</sub>	4-fluorbenzoil	
129	CH <sub>3</sub>	3-brombenzoil	
130	CH <sub>3</sub>	3-nitrobenzoil	
131	CH <sub>3</sub>	3-trifluormetilbenzoil	
132	CH <sub>3</sub>	2-toluil	
133	CH <sub>3</sub>	4-clor-3-trifluormetil-benzil	
134	CH <sub>3</sub>	fenil	
135	CH <sub>3</sub>	3-clorfenil	
136	CH <sub>3</sub>	3,5-diclorfenil	
137	CH <sub>3</sub>	6-fluor-3-tolil	
138	CH <sub>3</sub>	3-trifluor-metoxi-fenil-ulei	
139	CH <sub>3</sub>	2-(5-clortienil)	
140	CR <sub>3</sub>	2-(β-naftil)-etenil	
141	CR <sub>3</sub>	3-clorfenil	
142	CR <sub>3</sub>	4-clorfenil	
143	CR <sub>3</sub>	β-naftil	
144	CR <sub>3</sub>	2-piridil	
145	Ciclopropil	3-clorfenil	
146	Ciclopropil	4-clorfenil	
147	Ciclopropil	3-bromfenil	
148	Ciclopropil	3-trifluormetil-fenil	
149	Ciclopropil	4-fenoxifenil	
150	Ciclopropil	β-naftil	

## Exemplele 151-157

Analogic modului descris în exemplul 1 ("Metoda 1"), din benzilbromidul respectiv o-substituit cu formula III (U=Br) și oximul respectiv cu formula II se obțin compuși cu formula I sub formă de ulei, indicați în tabelul 3:



Tabelul 3

Exemplul	Y-X	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Date fizice
151	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	4-fluor-fenil	341(3); 115
152 <sup>x)</sup>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	2-tienil	329(4); 115
153 <sup>x)</sup>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	2-tienil	329(6); 115
154	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	3,4-diclorfenil	391(2); 115
155	CH <sub>2</sub>	CR <sub>3</sub>	fenil	205(0,5); 115
156	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	4-nitrofenil	368(2); 115
157	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	β-naftil	373(7); 115

<sup>x)</sup> Compuși 152 și 153 sunt E/Z - izomeri.

## Exemple de alcătuire a recepturilor

F1:

Concentratul emulgant, de exemplu, are următoarea compoziție:

	g/l
Substanța activă din tab. 1-3	100
Nonilfenol-(10)etoxilat (emulgator neionogen)	50
Dodecilbenzensulfonat de calciu (emulgator anionic)	25
N-metil-2-pirolidon (agent de dizolvare)	200
Amestec de alchilbenzeni	1 litru.

Substanța activă și emulgatorii se dizolvă în solvent și agentul de dizolvare. Prin emulgarea acestui concentrat în apă se poate pregăti soluție gata pentru pulverizare de orice concentrație.

F2:

Praful pentru stropire are, de exemplu, următoarea compoziție:

	% pond.
Substanța activă din tab. 1-3	25,0
Acidul silicic (hidratat; purtător)	20,0
Laurilsulfat de sodiu (umectant)	2,0
Lignosulfonat de sodiu (dispersant)	4,0
Caolin (purtător)	49,0

Compoziția se amestecă unul cu altul și se mărunțesc într-o râșniță specială. Prin dispersarea amestecului în apă se formează suspensia, care poate fi folosită ca preparat pentru stropire.

Exemple biologice

Exemplul B1: *Puccinia coronata* (acțiune curativă)

30-40 plantele de ovăz soiul "Selima" (repartizate în 2 oale cu diametrul 7 cm) prin stropire cu o suspensie apoasă de spori (aproximativ 150 000 uredospori/ml) se infectează cu *Puccinia coronata*. Plantele testate se mențin în decurs de 24 ore la temperatura 20-24°C în incubator în condițiile punctului de rouă. Apoi plantele de ovăz se stropesc abundent din toate părțile cu preparatul pregătit din substanța activă (160 ppm/ml<sup>-1</sup>/substanță activă). Cultivarea ulterioară se efectuează în camera de climatizare la temperatura 19°C și fotoperioada 14 ore. Evaluarea experienței se efectuează peste 9-10 zile după infectare prin calcularea suprafețelor frunzelor atacate de *Puccinia coronata* în procente față de cele de control infectate, dar nesupuse tratamentului.

Mai mult de 75% de acțiune la 160 ppm indică, de exemplu, următorii compuși: 3, 8, 9, 11, 12, 17, 78, 90, 107, 128, 131, 133, 138, 148.

Plantele de control, nesupuse tratamentului, dar infectate, sunt atacate la 100% de ciuperca *Puccinia coronata*.

Exemplul B2: Acțiunea contra *Cereospora arachidicola* la alune de pământ (acțiune curativă)

Două probe de alune de pământ de soiul "Tamnut" la stadiul frunzei a patra se stropesc cu suspensia de conidii *Cereospora arachidicola* (aproximativ 200 000 conidii/ml) și apoi se incubează la 25-26°C în condițiile punctului de rouă. După două zile plantele se stropesc abundent din toate părțile cu preparatul pregătit din substanța activă sub formă de praf (160 ppm substanță activă). Plantele supuse tratării, în încheiere, se incubează în camera de climatizare în următoarele condiții: 25-27°C, 80% umiditatea aerului ziua, 20°C condițiile punctului de rouă - noaptea; fotoperioada constituie respectiv 16 ore. După 12 zile de tratare se evaluează experiența prin calcularea suprafețelor atacate ale frunzelor în procente, față de controlul atacat.

În comparație cu plantele de control nesupuse tratării (cantitatea și mărimea petelor = 100%), probele alunelor de pământ, tratate cu substanța activă din tabele, indică un grad foarte redus de atacare cu ciuperca *Cereospora arachidicola*.

O acțiune peste 75% la 160 ppm indică, de exemplu, următorii compuși: 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.

Exemplul B3: *Erysiphe graminis* (acțiune de protecție)

30-40 plantele de grâu soiul "Lita" (sunt repartizate în două oale cu diametrul 7 cm) la etapa primei frunze se stropesc abundent cu preparat pregătit din substanță activă sub formă de praf (160 ppm substanță activă) și imediat se cultivă în seră. Peste o zi după tratare, plantele se stropesc cu conidii *Erysiphe graminis*. Evaluarea rezultatelor experienței se efectuează peste 7 zile după infectare, prin calcularea în procente a suprafeței frunzelor, ce au "supraviețuit" la acțiunea *Erysiphe graminis*, în raport cu controlul infectat.

O acțiune peste 75% la 160 ppm indică, de exemplu, următorii compuși: 1, 3, 4, 5, 7A, 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.

Plantele de control netratate, dar infectate indică 100% atacare de ciupercile *Erysiphe graminis*.

Exemplul B4: *Venturia inalqualis* (acțiune curativă)

Doi puietii de măr soiul *Golden Delicios* se stropesc cu suspensia de conidii *Venturia inalqualis* și după aceasta se incubează la 18°C în condițiile punctului de rouă. După 24 ore puietii se stropesc abundent și din toate părțile cu preparatul, pregătit din substanța activă sub formă de praf (50 ppm substanță activă). Apoi, puietii tratați se cultivă în seră. Peste 9-10 zile după tratare se evaluează rezultatele experienței prin calcularea în procente a suprafeței frunzelor, ce au "supraviețuit" la acțiunea *Venturia inalqualis* în raport cu controlul infectat.

O acțiune peste 75% la 50 ppm arată, de exemplu, următorii compuși: 1, 3, 7A, 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.

Exemplul B5: *Alternaria brassicae* (acțiune protectoare)

4 fire de răsad de varză soiul "Forbota", repartizate în 2 oale, la etapa a 6 frunze, se stropesc abundent cu preparatul, pregătit din substanță activă sub formă de praf (50 ppm substanță activă) și apoi se cultivă în camera de climatizare la 19°C câte 16 ore de iluminare în fiecare zi. Peste 2 zile după tratare se efectuează infectarea plantelor prin pulverizarea suspensiei apoase de conidii (aproximativ 30 000 conidii/ml). Apoi probele de varză se incubează la 24-26°C în condițiile punctului de rouă și fotoperioadei de 16 ore. Peste 2-3 zile după infectare se evaluează rezultatele experienței prin calcularea în procente a suprafeței frunzelor atacate de ciuperca *Alternaria brassicae* în raport cu cele de control, infectate, dar nesupuse tratării.

O acțiune peste 75% la 50 ppm arată, de exemplu, următorii compuși: 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.

Exemplul B6: Acțiune contra *Phytophthora infectans* pe tomate

a) acțiune curativă

Răsadul de tomate soiul "Piticul roșu" la 3 săptămâni după răsărire se stropește cu suspensia zoospori de ciuperci și se incubează în cameră la 18-20°C și umiditate saturată a aerului. După 24 ore umiditatea se înlătură. După uscarea plantelor, ele se stropesc cu soluție, care în calitate de substanță activă conține praful pulverizant cu concentrația 200 ppm. După uscarea preparatului pulverizat pe plante, ultimele se introduc din nou în camera cu aer umed pe 4 zile. Numărul și mărimea petelor tipice, apărute după această perioadă pe frunze servesc drept scară de evaluare a acțiunii substanței experimentate.

b) acțiune sistematică preventivă

Substanța activă, pregătită sub formă de praf pulverizant, cu concentrația 60 ppm (în raport cu volumul solului) se repartizează pe suprafața solului probelor de tomate soiul "Piticul roșu" de 3 săptămâni. Peste 3 zile părțile de jos ale frunzelor se stropesc abundent cu suspensie de zoospori *Phytophthora infectans*. Apoi probele plantelor se mențin în decurs de 5 zile în cameră cu stropire continuă cu picături mici la 18-20°C și umiditate saturată a aerului. Aici se formează petele tipice pe frunze, numărul și mărimea cărora servește pentru evaluarea eficacității acțiunii preparatului, supus experimentării.

Compușii din tabelele 1-3 frânează dezvoltarea bolii până la 20%.

Exemplul B7: *Plasmopara viticola* (acțiune protectoare)

2 butași de viță de vie soiul "Risling și Silvaner" la etapa dezvoltării a 4-5 frunze se stropesc abundent din toate părțile cu preparatul pregătit din substanță activă sub formă de praf (160 ppm substanță activă) și apoi se plasează în camera de climatizare la 17°C și umiditatea relativă a aerului 70-80%, fotoperioadă - 16 ore. După 6 zile se efectuează infectarea plantelor experimentale prin stropirea părții de jos a frunzelor cu zoospori, suspendați în apă distilată (aproximativ 300 000 sporangi (ml)) ai ciupercii *Plasmopara viticola*. Apoi probele de viță de vie se incubează în felul următor:

o zi la 22°C în condițiile punctului de rouă la întuneric, apoi în decurs de 4 zile - în seră.

Pentru a condiționa fructificarea *Plasmopara viticola*, probele de viță de vie la a cincea zi după infectare se transferă în camera de climatizare cu temperatura 22°C în condițiile punctului de rouă.

Evaluarea rezultatelor experienței se efectuează respectiv în ziua a șasea după infectare prin calcularea suprafeței frunzelor atacate de *Plasmopara viticola* în procente în raport cu controlul infectat, dar nesupus tratării.

O acțiune mai mare de 75% la 160 ppm arată, de exemplu, compușii următori: 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.