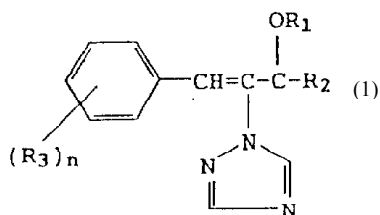


Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de protecție a plantelor de fitopatogeni prin aplicarea compusului triazolic cu formula (I):



în care:

R₁ reprezintă atom de hidrogen, grupa C₁-C₄-alchil, C₃-C₄-alchenil sau grupa 2-propinil;

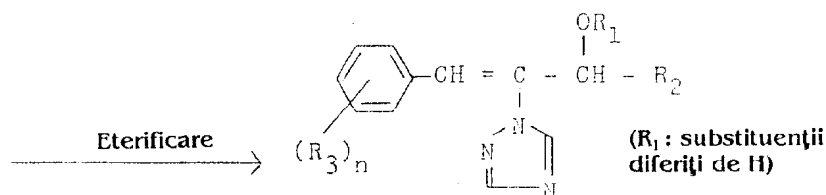
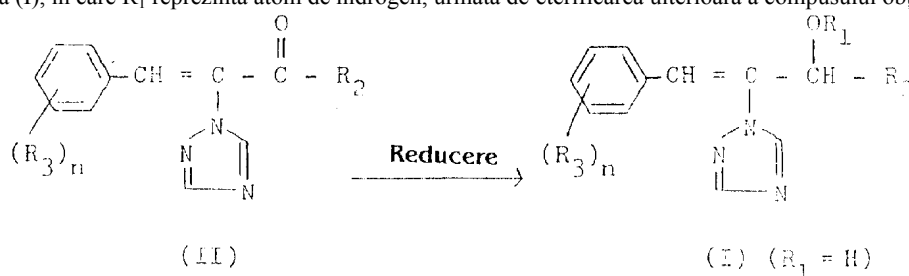
R₂ reprezintă grupa C₁-C₆-alchil, ciclopropil sau 1-metilciclopropil;

R₃ poate fi identic sau diferit și reprezintă atom de halogen, selectat din grupa care conține clor, brom și fluor, grupa C₁-C₄-alchil, grupa C₁-C₃-alchil substituită prin halogen, grupa C₁-C₄-alcoxi, fenoxi, fenilică, ciano sau nitro;

n este număr întreg de la 0 până la 3

sau a sărurilor lui în doză de la 0,02 până la 5 kg la hectar, astfel încât să se formeze un strat protector pe suprafața tulpinii plantei sau pe suprafața solului în care cresc sau vor crește plantele, fapt care protejează plantele de fitopatogeni.

Compusul triazolic cu formula (I) se obține prin reducerea compusului triazolic cu formula (II), formând compusul triazolic cu formula (I), în care R₁ reprezintă atom de hidrogen, urmată de eterificarea ulterioară a compusului obținut:



în care R₁, R₂, R₃ și n sunt definiți mai sus.

Astfel, unul din doi izomeri geometrici ai compusului triazolic (II), al cărui proton olefinic apare în câmpul magnetic mai puternic al spectrului RMN în deuterocloroform, se definește ca izomer II-A, iar celălalt se definește ca izomerul II-B al cărui proton olefinic apare în câmpul magnetic mai slab al spectrului RMN în deuterocloroform.

În continuare compusul (I), în care R₁ reprezintă atom de hidrogen, obținut prin reducerea izomerului II-A, se definește ca izomerul I'-A; compusul (I), în care R₁ reprezintă substituentul menționat, diferit de atomul de hidrogen, obținut prin eterificarea izomerului I'-A, se definește ca izomerul I''-A și izomerii I'-A și I''-A fiind definiți, de regulă, ca izomer I-A.

Compușii respectivi, obținuți din izomerul II-B în mod analogic sunt definiți ca izomer I'-B, izomerul I''-B și izomerul I-B, respectiv.

Invenția se referă la izomerul I-A și izomerul II-A, intermediar pentru izomerul I-A.

Până în prezent a fost elaborat un număr mare de compuși organici sintetici, care au contribuit considerabil în calitate de agrochimicale la obținerea roadelor stabile de culturile agricole și horticole, datorită activității lor contra bolilor și dăunătorilor acestor culturi. Au rămas, însă, multiple probleme care necesită a fi soluționate. Aceste probleme uneori se soluționează, de exemplu, prin crearea unor pesticide noi mai dezirabile sau studiind pesticidele obișnuite pentru determinarea formelor potrivite de utilizare a chimicalelor agricole [1, 2, 3].

Însă acești compuși sunt insuficienți pentru controlul eficient asupra diferiților fitopatogeni.

În rezultatul unui studiu aprofundat autorii invenției au stabilit că fitopatogenii pot fi controlați eficient, utilizând compusul triazolic cu formula (I) astfel, încât stratul protector, conținând compusul triazolic cu formula (I), să se poată forma pe suprafața tulpinii plantei și/sau pe suprafața solului.

Termenul "strat protector" în invenție semnifică o acoperire și/sau peliculă, sau strat, format din granule microfine, lipite de suprafața tulpinii plantei sau solului.

Termenul "peliculă sau acoperire" poate fi format prin aplicarea compusului triazolic împreună cu surfactantul cu o valoare echilibrată de HLB și, opțional, un purtător potrivit.

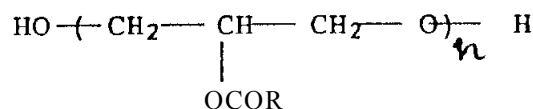
Stratul format din granule microfine poate fi obținut, aplicând compusul triazolic, care reprezintă o matrice formată din granule microfine pe tulpina plantei și/sau pe sol, astfel, încât granulele microfine se lipesc de suprafața tulpinii plantei sau a solului datorită componentelor formatoare ale matricei.

Ca surfactant, utilizat în invenție, poate fi examinată substanța cu valorile HLB în banda de la 8 până la 18.

Poate fi utilizat orice surfactant, dacă are valorile menționate.

În calitate de materiale formatoare ale matricei pot fi utilizate următoarele substanțe: derivații celulozei, cum este carboximetilceluloza, hidroxipropilceluloza, acidul poli(met)acrilic, cum este polimerul carboxil-vinilic.

Granulele microfine pot fi obținute prin topirea și fuzionarea compusului triazolic cu formula (I) cu esterul acidului alifatic poliglicerinic, cum este esterul poliglicerinei, reprezentat prin formula



în care:

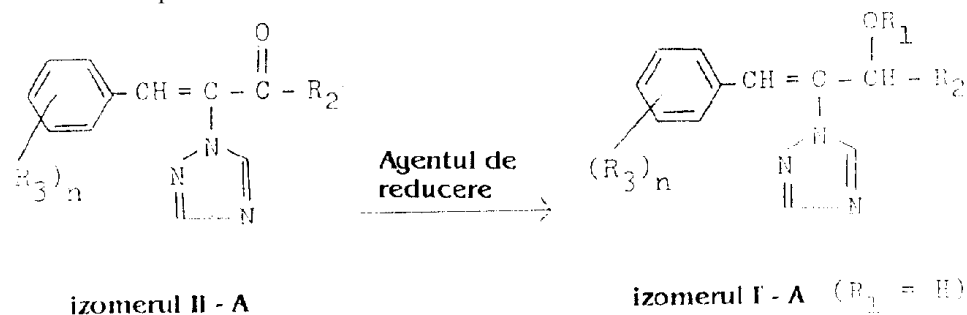
n reprezintă număr întreg mai mare sau egal cu 2, precum și cu un acid alifatic, cum este acidul lauric, acidul palmitic, acidul stearic, acidul behenic, acidul oleic, acidul linoleic și alți acizi similari, în amestecul obținut adăugându-se materialul formator al matricei, urmând amestecarea minuțioasă a amestecului obținut și picurarea amestecului obținut pe un disc de aluminiu, care se rotește cu viteza de 1500 rot./min sau mai mult. În rezultat se obțin granule microfine cu dimensiunile particulelor de la 30 până la 80 mesh.

Compușii, conform invenției (izomerul I-A), pot exercita o activitate protectoare excelentă față de un șir de afecțiuni, cum este piricularioza orezului (*Pyricularia oryzae*), putregaiul învelișului orezului (*Pellicularia sasakii*), cancerul mărulei (*Valsa mali*), putregaiul florilor de măr (*Sclerotinia mali*), mana merelor (*Podosphaera leucotricha*), rapănul mărulei (*Venturia inaequalis*), pestrițarea merelor (*Mycosphaerella pomi*), pestrițarea frunzelor de măr (*Alternaria mali*), pestrițarea neagră a părului (*Alternaria kikuchiana*), mana părului (*Phyllactinia pyri*), rugina părului (*Gymnosporangium haraeaeum*), rapănul părului (*Venturia nashicola*), melanoza citricelor (*Diaporthe citri*), rapănul citricelor (*Elsinae fawcetti*), mucegaiul verde obișnuit al fructelor citrice (*Penicillium digitatum*), mucegaiul albastru al portocalelor (*Penicillium italicum*), putregaiul brun al piersicilor (*Sclerotinia cinerea*), antracnoza viței de vie (*Elsinoe ampelina*), mucegaiul strugurilor (*Glomerella cingulata*), mucegaiul gri al viței de vie (*Botrytis cinerea*), mildiul viței de vie (*Uncinula necator*), rugina viței de vie (*Phakopsora ampelopsidis*), rugina vârfurilor ovăzului (*Puccinia coronata*), mana orzului (*Erysiphe graminis*), pestrițarea frunzelor de orz (*Rhynchosporium secalis*), pestrițarea orzului (*Helminthosporium gramineum*), mătura poroasă a orzului (*Ustilago nuda*), mătura solidă a orzului (*Ustilago hordei*), putregaiul albicios al orzului (*Typhula incarnata*), rugina tulpinii orzului (*Puccinia graminis*), rugina frunzelor de grâu (*Puccinia recondita*), mătura poroasă a grâului (*Ustilago tritici*), mătura solidă a grâului (*Tilletia caries*), pestrițarea frunzelor de grâu (*Septoria tritici*), pestrițarea spicelor de grâu (*Septoria nodorum*), rugina galbenă a grâului (*Puccinia striiformis*), rugina tulpinii grâului (*Puccinia graminis*), mana grâului (*Erysiphe graminis*), mana castraveților (*Sphaerotheca fuliginea*), putregaiul cenușiu al castraveților (*Botrytis cinerea*), putregaiul gumos al tulpinilor castraveților (*Mycosphaerella melonis*), putregaiul semințelor de castraveți (*Sclerotinia sclerotiorum*), antracnoza castraveților (*Collectotrichum lagenarium*), putregaiul frunzelor tomatelor (*Cladosporium fulvum*), mana tomatelor (*Erysiphe cichoracearum*), putregaiul timpuriu al tomatelor (*Alternaria solani*), putregaiul cenușiu al pătlăgelelor vinete (*Botrytis cinerea*), verticilioza pătlăgelelor vinete (*Verticillium albo-atrum*), mana pătlăgelelor vinete (*Erysiphe cichoracearum*), mana ardeiului aromat (*Leveillula taurica*), putregaiul cenușiu al fragilor (*Botrytis cinerea*), mana fragilor (*Sphaerotheca humuli*), pestrițarea brună a tutunului (*Alternaria longipes*), mana tutunului (*Erysiphe cichoracearum*), pestrițarea frunzelor de sfeclă (*Cercospora beticola*), pestrițarea frunzelor de mază verde (*Cercospora personata*), pestrițarea brună a frunzelor de mază (*Cercospora arachidicola*) etc.

În continuare vor fi descrise detaliat procedeele de obținere a compușilor, conform invenției.

Procedeele A

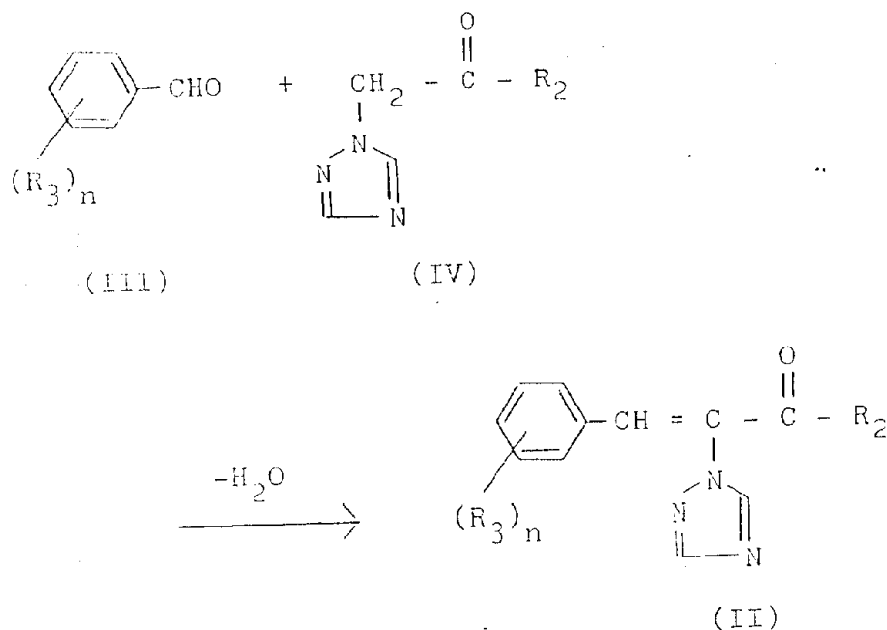
Reducerea compusului triazolic II



în care R_2 , R_3 și n sunt definiți mai sus.

Izomerul I'-A se obține prin reducerea izomerului II-A într-un solvent potrivit cu un complex metal-hidură (de exemplu, hidură de litiu aluminiu, hidură de sodiu bor) sau cu alcoxid de aluminiu (de exemplu, izopropoxid de aluminiu).

Izomerul II-A care se reduce poate fi obținut în formă pură, de exemplu, prin cristalizarea fracționată sau prin cromatografia pe coloană a amestecului de izomeri geometrice ai compusului triazolic (II), obținut conform schemei reacției care urmează. Izomerul II-A, de asemenea, se poate obține ușor și cu mare randament, de exemplu, prin iradierea amestecului cu raze ultraviolete pentru efectuarea fotoizomerizării. Explicații mai detaliate vor fi prezentate în continuare cu referire la procedeele C și D.



în care R_2 , R_3 și n sunt definiți anterior.

Solvenții care pot fi utilizați în reacția de reducere cu complexul metal-hidură includ, de exemplu, eteri (de exemplu, eter dietilic, tetrahidrofuran) și alcoolii (de exemplu, metanol, etanol, izopropanol). Dacă în calitate de complex metal-hidură se utilizează hidrura de sodiu bor, reacția se efectuează adăugând în solvent un mol de izomer II-A și de la 0,25 până la 2 moli hidură de sodiu bor. Temperatura reacției se menține, de preferință, în intervalul de la 0°C până la temperatura camerei. Solvenții utilizați includ, de exemplu, eteri (de exemplu, eter dietilic, tetrahidrofuran) și alcoolii (de exemplu, etanol, metanol, izopropanol). Dacă drept complex de metal-hidură se utilizează hidrura de litiu aluminiu, reacția se efectuează dizolvând hidrura de litiu aluminiu în cantitate de la 0,25 până la 0,8

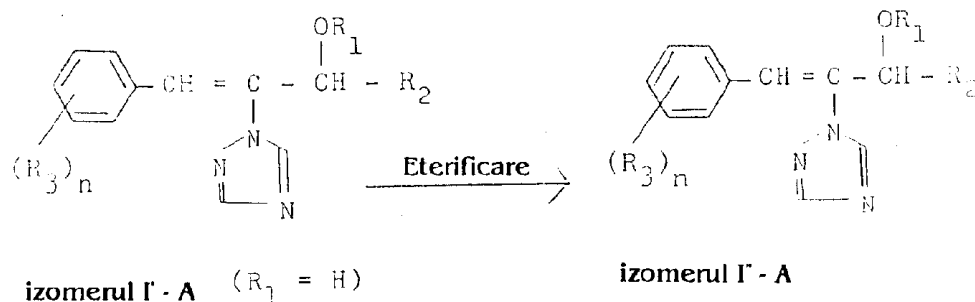
moli, calculată pentru izomerul II-A în solvent, și adăugând soluția obținută la soluția izomerului în același solvent. Temperatura reacției se menține, de preferință, între -60°C și 70°C. Solvenții utilizați includ eteri (de exemplu, eter dietilic, tetrahidrofuran). După finalizarea reacției apa sau acidul diluat cu apă se introduce în soluția de reacție și după neutralizarea cu o bază, în caz de necesitate, cristalele sedimentate se colectează prin filtrare sau extragere cu un solvent organic, solubil moderat în apă. Tratarea ulterioară se efectuează prin procedee obișnuite.

Dacă în calitate de agent de reducere se utilizează izopropoxidul de aluminiu, este preferențială utilizarea unor solvenți, ca alcoolii (de exemplu, izopropanolul) sau hidrocarburile aromatice (de exemplu, benzenul). De regulă, se dă posibilitatea interacțiunii unui mol de izomer II-A cu unu-doi moli de izopropoxid de aluminiu în intervalul de la temperatura camerei până la 100°C. Compusul de aluminiu obținut se descompune cu acid sulfuric diluat sau cu soluție apoasă de hidroxid de sodiu, apoi se extrage cu un solvent organic, solubil moderat în apă. Tratarea ulterioară se efectuează prin procedee obișnuite.

Sărurile izomerului I'-A se referă la sărurile obținute din acizi vegetali și fiziologic acceptabili, de exemplu, hidroacizi de halogeni (de exemplu, acid bromhidric, acid clorhidric, acid iodhidric), acizi carboxilici (de exemplu, acid acetic, acid tricloracetic, acid maleic, acid succinic), acizi sulfonici (de exemplu, acid p-toluensulfonic, acid metansulfonic), acid azotic, acid sulfuric și acid fosforic. În caz de necesitate, aceste săruri se obțin prin procedee obișnuite.

Procedeeul B

Eterificarea izomerului I'-A



$(R_1$: substituenții diferiți de H)

în care R_1 , R_2 , R_3 și n sunt definiți anterior.

Compușii, conform invenției izomerului I'-A, se obțin prin interacțiunea izomerului I'-A cu derivatul reactiv C_1 - C_4 -alchil, C_3 - C_4 -alchenil sau 2-propinil într-un solvent potrivit în prezența unei baze. Derivații reactivi includ, de exemplu, alchil-, alchenil- sau alchinil-halogeni (de exemplu, iodură de metil, bromură de alil, bromură de propargil), sulfați (de exemplu, dimetilsulfat, dietilsulfat) și sulfonați (de exemplu, p-toluensulfonat, naftalensulfonat). Solvenții includ, de exemplu, solvenți organici inerti generali, de

exemplu, eter dietilic, tetrahidrofuran, dioxan, benzen, toluen, xilen și dimetilformamidă. Această reacție poate fi efectuată în prezența apei, utilizând catalizatorul de transfer al fazei, cunoscut ca accelerator al reacției (de exemplu, clorura de trietilbenzilamoniu, bromura de trimetilbenzilamoniu). Bazele includ, de exemplu, baze puternice potrivite (de exemplu, hidruri de metale alcaline, cum este hidrura de sodiu; amide de metale alcaline, de exemplu, amida de sodiu), carbonați (de exemplu, carbonat de sodiu, carbonat de potasiu) și hidroxizi ai metalelor alcaline (de exemplu, hidroxid de potasiu, hidroxid de sodiu).

Această reacție se realizează amestecând izomerul I'-A, derivatul reactiv C₁-C₄-alchil, C₃-C₄-alchenil sau 2-propinil și o bază, de preferință în raport echimolar, într-un solvent potrivit. Reacția se efectuează în intervalul de temperatură de 0°C și 100°C și, preferențial, între 20°C și 60°C. Uneori este convenabilă efectuarea inițială a reacției izomerului I'-A cu o bază puternică potrivită (de exemplu, cu hidruri de metale alcaline, amide de metale alcaline) într-un solvent inert, apoi sarea obținută a metalului alcalin interacționează cu derivatul reactiv C₁-C₄-alchil, C₃-C₄-alchenil sau 2-propinil.

În unele cazuri pentru separarea compușilor I'-A conform invenției poate fi potrivit următorul mod.

Amestecul de reacție se separă din solvent prin evaporare; la reziduu se adaugă apă și solvent organic, solubil moderat în apă; după extragere se separă stratul organic, purificându-l ulterior prin procedee obișnuite.

Sărurile izomerului I'-A se referă la sărurile obținute cu acizi fiziologic acceptabili, cum sunt, de exemplu, acizii halogen-hidrici (de exemplu, acidul bromhidric, acidul clorhidric, acidul iodhidric), acizii carboxilici (de exemplu, acidul acetic, acidul tricloracetic, acidul maleic, acidul succinic), acizii sulfonici (de exemplu, acidul p-toluensulfonic, acidul metansulfonic), acidul azotic, acidul sulfuric și acidul fosforic. În caz de necesitate acești acizi se obțin prin procedee obișnuite.

Invenția se ilustrează mai detaliat cu referințe la următoarele exemple.

Dacă lipsesc alte indicații, spectrul RMN în exemple este indicat prin δ valori cu deuterochloroform ca solvent și tetrametilsilan ca standard intern.

Exemplul 1

Sinteza izomerului I'-A al 1-(4-clorfenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-penten-3-olului (compusul nr. 1) prin procedeul A.

Izomerul II-A (2,9 g, 0,01 mol, p.t. 108-109°C) al 1-(4-clorfenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-penten-3-olului (compusul nr. 1') se dizolvă în metanol (50 ml). La acest amestec se adaugă hidrură de sodiu-bor (0,38 g, 0,01 mol), menținând temperatura reacției de 20°C sau mai puțin, răcind cu gheață. Amestecul de reacție se menține la temperatura de 20°C timp de 3 ore, iar apoi se descompune adăugând apă (100 ml) și acid acetic (1 ml). Stratul organic se extrage cu acetat de etil (100 ml), extractul obținut se spală cu soluție apoasă de 5% de bicarbonat de sodiu (50 ml) și se usucă deasupra sulfatului de sodiu anhidru. Apoi solventul se elimină sub presiune joasă și reziduu obținut se recrystalizează din izopropanol până se formează 2 g izomer I'-A (randamentul 69%), punctul de topire al căruia constituie 153-155°C. Analiza elementară și spectrul RMN obținut al acestuia sunt prezentate în continuare.

Analiza elementară:

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
Calculat pentru C ₁₅ H ₁₈ N ₃ OCl	61,74	6,23	14,40	12,15
Constatat	61,82	6,33	14,38	12,15

Spectrul RMN:

8,52 (1H, s, protonul de triazol)
 7,98 (1H, s, protonul de triazol)
 7,30 (4H, s, protonul de fenil)
 6,91 (1H, s, protonul de olefină)
 4,56 (2H, singlet lat, protonul de hidroxil și protonul de metin conținând grupa OH)
 0,66 (9H, s, protonul de butil).

Exemplul comparativ 1

Sinteza izomerului I'-B al 1-(4-clorfenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-penten-3-olului (compusul nr. 1).

Izomerul II-B (2,9 g, 0,01 mol, p.t. 78-79°C) al 1-(4-clorfenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-penten-3-olului (compusul nr. 1') se dizolvă în metanol (50 ml). Acest izomer se lasă să interacționeze cu hidrura de sodiu-bor, iar apoi se tratează prin procedeul similar celui descris în exemplul 1. Reziduu obținut se recrystalizează din amestecul 1:10 de tetraclorură de carbon și n-hexan, până se formează 2,2 g izomer I'-B al compusului nr. 1 (randamentul 76%), punctul de topire 116-117°C. Analiza elementară și spectrul RMN sunt prezentate în continuare.

Analiza elementară:

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
Calculat pentru C ₁₅ H ₁₈ N ₃ OCl	61,74	6,23	14,40	12,15
Constatat	61,80	6,25	14,52	12,09

Spectrul RMN

7,92 (s, protonul de triazol)
 7,77 (1H, s, protonul de triazol)
 7,05 (2H, d, protonul de fenil, J=9Hz)
 6,58 (2H, d, protonul de fenil, J=9Hz)
 6,66 (1H, s, protonul de olefină)
 4,28 (1H, d, protonul de metilen conținând grupa OH, J=6Hz)
 3,21 (1H, d, protonul de hidroxil, J=6Hz)
 0,80 (9H, s, protonul de butil).

Exemplul 2

Sinteza izomerului I'-A al 3-(4-clorfenil)-1-(1-metilciclopropil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-2-propen-1-olului (compusul nr. 30) conform procedeului A.

Izomerul I'-A (2,9 g; 0,01 mol, p.t. 89-98°C) al 3-(4-clorfenil)-1-(1-metilciclopropil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-2-propen-1-unei (compusul nr. 29') caracterizat prin spectrul RMN, descris în continuare, se dizolvă în metanol (50 ml). Apoi se adaugă hidrură de sodiu bor (0,38 g, 0,01 mol), menținând temperatura de 20°C și mai joasă cu gheață. Temperatura reacției se menține de 20°C timp de 3 ore, apoi amestecul se descompune, adăugând apă (100 ml) și acid acetic (2 ml). Stratul organic se extrage cu cloroform (100 ml), extractul se spală cu soluție apoasă de 5% de bicarbonat de sodiu (5 ml) și se usucă deasupra sulfatului de magneziu anhidru. Sub presiune joasă se elimină solventul, iar reziduul obținut se recrystalizează din amestecul tetraclorură de carbon / n-hexan (1:1) (5 ml) până se formează 2,4 g de compus menționat în titlu (randamentul 85%).

Spectrul RMN al materialului inițial: izomerul II-A al 3-(4-clorfenil)-1-(1-metilciclopropil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-2-propen-1-unei, este următorul:

8,28 (1H, s, protonul de triazol)
 8,07 (1H, s, protonul de triazol)
 7,32 (4H, s, protonul de fenil)
 7,19 (1H, s, protonul de olefină)
 1,45 - 1,15 (2H, m, protonul de metilenă al grupei ciclopropil)
 1,25 (3H, s, protonul de metil)
 0,99 - 0,75 (2H, m, protonul de metilenă al grupei ciclopropil)

Exemplul comparativ 2

Sinteza izomerului I'-B al 3-(4-clorfenil)-1-(1-metilciclopropil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-2-propen-1-olului (compusul nr. 30).

Izomerul I'-B (2 g, 0,007 mol, p.t. 74-75°C) al 3-(4-clorfenil)-1-(1-metilciclopropil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-2-propen-1-unei (compusul nr. 29'), caracterizat prin spectrul RMN descris în continuare, se reduce prin procedeul similar celui descris în exemplul 2, cu hidrură de sodiu-brom (0,27 g, 0,007 mol) în metanol (50 ml). Astfel se obțin 1,7 g de compus menționat în titlu (randamentul 85%).

Spectrul RMN al materialului inițial: izomerul II-B al 3-(4-clorfenil)-1-(1-metilciclopropil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-2-propen-1-unei, este următorul:

8,12 (1H, s, protonul de triazol)
 8,03 (1H, s, protonul de triazol)
 7,55 (1H, s, protonul de olefină)
 7,21 (2H, d, protonul de fenil, J=8Hz)
 6,81 (2H, d, protonul de fenil, J=8Hz)
 1,50 - 1,25 (2H, m, protonul de metilenă al grupei ciclopropil)
 1,28 (3H, s, protonul de metil)
 0,90 - 0,65 (2H, m, protonul de metilenă al grupei ciclopropil)

Exemplul 3

Sinteza izomerului I'-A al 1-(4-clorfenil)-4,4-dimetil-3-metoxi-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-pentenei (compusul nr. 35) conform procedurii B.

Izomerul I'-A (2 g) al 1-p-clorfenil-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-penten-3-olului (compusul nr. 1) se dizolvă în dimetilformamidă (20 cm³) și la acest amestec se adaugă hidrură de sodiu de 65% în ulei (0,26 g). După agitare timp de o oră la temperatura camerei amestecul de reacție se răcește până la 10°C și se adaugă metiliodură (1 g). După expunere la temperatura camerei timp de 20 ore solventul se elimină sub presiune joasă, iar reziduul obținut se extrage adăugând apă glacială (100 g) și cloroform (100 cm³). Stratul organic se usucă deasupra sulfatului de magneziu anhidru, solventul se elimină sub presiune joasă. Produsul brut obținut se purifică pe coloană cromatografică cu silicagel (acetona:n-hexan=1:10), apoi se recrystalizează din amestecul tetraclorură de carbon și n-hexan (1:2), până se formează 1,6 g de compus menționat în titlu (p.t. 63-66°C).

Exemplul comparativ 3

Sinteza izomerului I''-B al 1-p-clorfenil-4,4-dimetil-3-metoxi-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-pentenei (compusul nr. 35).

Izomerul I'-B (2 g) al 1-(4-clorfenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-penten-3-olului (compusul nr. 1) se dizolvă în dimetilformamidă (20 cm³), la care se adaugă hidrură de sodiu de 65% (0,26 g). După agitare timp de o oră la temperatura camerei amestecul se răcește până la 10°C și se adaugă metiliodură (1 g). Amestecul de reacție se menține la temperatura de 10°C timp de o oră, apoi se lasă la temperatura camerei timp de o oră. Sub presiune joasă se elimină dimetilformamida, reziduul obținut se extrage adăugând apă glacială (100 g) și cloroform (100 cm³). Stratul organic se usucă deasupra sulfatului de magneziu anhidru, solventul se elimină sub presiune joasă. Produsul brut astfel obținut se purifică pe coloană cromatografică cu silicagel (acetona / n-hexan=1:10) până se formează 1,6 g de compus menționat în titlu, sub formă de produs uleios.

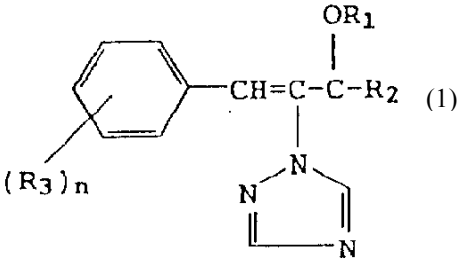
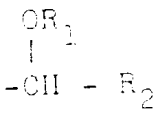
Indicele de refracție n_D^{27} 1,5435.

Analiza elementară:

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
Calculat pentru C ₁ H ₂₀ N ₃ OCl	62,84	6,59	13,74	11,59
Constatat	62,90	6,60	13,77	11,50

Compușii, conform invenției (izomerii I-A), obținuți conform procedurilor A și B sunt prezentați în tabelul 1. Pentru comparație sunt prezentate și datele pentru izomerii I-B. Dacă lipsesc alte indicații, spectrele RMN în tabele sunt prezentate în valorile δ pentru CDCl₃, ca solvent, și tetrametilsilan, ca standard intern. Izomerul I'-A și izomerul I''-A, de regulă, se numesc izomer I-A, iar izomerul I'-B și izomerul I''-B se numesc, de regulă, izomerul I-B. Această indicație generică se folosește, de asemenea, în exemplele testelor prezentate în continuare.

Tabelul 1

 (1)					Spectrul RMN	
Com- pusul nr.	R ₁	R ₂	(R ₃) _n	Tipul izo- merului geometric	Constanta fizică	Protonul de triazol
1	H	C(CH ₃) ₃	4 - Cl	I-A I-B	p.t. 153-155°C p.t. 116-117°C	8,52; 7,98 7,92; 7,77
2	"	"	2,4 - di - Cl	I-A I-B	p.t. 148-149°C p.t. 146-147°C	8,45; 7,97 7,90; 7,65
3	"	"	4 - Br	I-A I-B	p.t. 146-149°C p.t. 127-128°C	8,55; 8,02 7,98; 7,82
4	"	"	4 - F	I-A I-B	p.t. 203-204°C p.t. 82- 85°C	8,82; 8,09 7,93; 7,76
Spectrul RMN						
Protonul de olefină				Protonul R ₂		
6,91		4,56		0,66		
6,60		4,28 (d, J = 6 Hz)		0,80		
6,80		4,35		0,63		
6,72		4,36 (d, J = 6 Hz)		0,88		
6,90		4,58 (d, J = 9 Hz)		0,70		
6,62		4,30 (d, J = 5 Hz)		0,80		
7,04		4,61 (d, J = 4 Hz)		0,63		
7,14		4,25		0,81		

Tabelul 1 (continuare)

5	H	C(CH ₃) ₃	2 - Cl	I-A I-B	p.t. 168-170°C p.t. 109-110°C	8,90; 8,11 8,02; 7,75
6	"	"	4 - fenil	I-A I-B	p.t. 158-161°C p.t. 172-173°C	8,50; 8,01 7,98; 7,84
7	"	"	4 - OCH ₃	I-A I-B	p.t. 162-163°C p.t. 102-104°C	8,36; 7,95 8,10; 7,95
8	"	"	4 - CN	I-A I-B	p.t. 191-194°C p.t. 111-114°C	8,56; 8,00 8,09; 7,94
9	"	"	H	I-A I-B	p.t. 153-155°C p.t. 88-90°C	8,45; 7,95 7,91; 7,62
10	"	"	4 - CH ₃	I-A I-B	p.t. 155-157°C p.t. 127-128°C	8,50; 7,99 8,05; 7,85
11	"	"	4 - NO ₂	I-A I-B	p.t. 194-195°C p.t. 123-124°C	8,90; 8,23 8,09; 7,99
12	"	"	4 - fenoxi	I-A	p.t. 164-165°C	8,47; 7,98

Tabelul 1 (continuare)

7,08	4,50 (d, J = 4 Hz)	0,59 * 5
6,89	4,95	0,82
6,97	4,73 (d, J = 9 Hz)	0,70
6,68	4,30	0,82
6,82	4,63 (d, J = 9 Hz)	0,68
6,72	4,25	0,84
6,98	4,54 (d, J = 8 Hz)	0,68
6,79	4,40	0,85
6,92	4,63	0,66
6,65	4,28	0,83
6,92	4,80 - 4,30 (m)	0,68
6,70	4,30	0,82

7,15	4,69 (d, J = 5 Hz)	0,66 * 5
6,85	4,46 (d, J = 5 Hz)	0,85
7,43 - 6,80 (m) *1	4,80 - 4,25 (m)	0,70

Tabelul 1 (continuare)

13	H	CH ₃	4 - Cl	I-A I-B	p.t. 88-89°C p.t. 141-142°C	8,52; 8,02 8,07; 7,84
14	"		"	I-A I-B	p.t. 110-112°C n _D ²⁶ 1.5600	8,62; 8,02 8,08; 7,92
15	"		"	I-A I-B	pp.t. 127-128,5°C p.t. 106-107°C	8,59; 8,02 8,10; 7,89
16	"	C(CH ₃) ₃	3 - CF ₃	I-A I-B	n _D ²⁵ 1.5055 p.t. 117-119°C	8,73; 8,06 8,05; 7,88
17	"	"	2-Cl-5-NO ₂	I-A I-B	p.t. 136-139°C p.t. 192-194°C	8,79; 8,45-7,90 (m)*2 8,42; 7,96
18	"	"	3-F-4-OCH ₃	I-A I-B	p.t. 167-168°C p.t. 67-70°C	8,52; 8,00 8,09; 7,98

Tabelul 1 (continuare)

6,90	5,11 (m)	1,35 (d, J = 6 Hz)
6,77	4,95 - 4,50 (m)	1,31 (d, J = 6 Hz)
6,96	4,14 (d, J = 7 Hz)	1,10-0,65 (1H, m); 0,60-0,01 (4H, m)
6,84	4,00 - 3,65 (m)	1,15-0,65 (1H, m); 0,60-0,01 (4H, m)

(continuare)

7,01	4,36 (d, J = 9 Hz)	1,54 (1H, m); 1,01 (3H, d, J = 6 Hz) 0,72 (3H, d, J = 6 Hz)
6,75	4,23 (dd, J = 6 Hz, 7 Hz)	1,52 (1H, m); 1,00 (3H, d, J = 6 Hz) 0,97 (3H, d, J = 6 Hz)
7,10	5,00 - 4,50 (m)	0,74
6,78	4,36	0,85
7,05	4,43 (d, J = 8 Hz)	0,71
6,87	4,43 (d, J = 5 Hz)	0,88
7,30 - 6,80 (m) *1	4,80 - 4,40 (m)	0,70
6,90 - 6,35 (m) *1	4,40 - 4,10 (m)	0,81

Tabelul 1 (continuare)

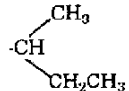
19	H	C(CH ₃) ₃	2-OCH ₃	I-A I-B	p.t. 176,5°C p.t. 187°C	8,55; 8,01 7,93; 7,76
20	"	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	4-Cl	I-A I-B	n _D ²⁶ 1.5500 p.t. 70-73°C	8,55; 8,01 8,06; 7,86
21	"	C(CH ₃) ₃	2, 3-di-Cl	I-A I-B	p.t. 164-166°C p.t. 84-85°C	8,72; 8,05 7,99; 7,73
22	"	-(CH ₂) ₅ CH ₃	4-Cl	I-A I-B	n _D ²⁶ 1.5413 p.t. 70-72°C	8,56; 7,99 8,03; 7,84
23	"	C(CH ₃) ₃	4-CH(CH ₃) ₂	I-A I-B	n _D ²⁴ 1.5288 n _D ²⁴ 1.5392	8,49; 7,95 8,04; 7,94
24	"	"	4-OCH ₂ CH ₃	I-A I-B	p.t. 142-144°C p.t. 131-132°C	8,40; 7,96 8,14; 7,99
25	"		4-Cl	I-A I-B	p.t. 126-128°C p.t. 109-110°C	8,50; 8,02 8,08; 7,85

Tabelul 1 (continuare)

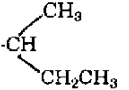
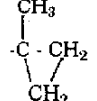
6,95	4,57	0,67
------	------	------

6,81	4,37 (d, J = 5 Hz)	0,81
6,95	5,10 - 4,70 (m)	1,70 - 0,60 (m)
6,76	4,90 - 4,30 (m)	1,70 - 0,70 (m)
7,00	4,41 (d, J = 8 Hz)	0,67
6,86	4,45 (d, J = 6 Hz)	0,85
6,96	5,10 - 4,60 (m)	1,80 - 0,70 (m)
6,74	4,70 - 4,20 (m)	1,70 - 0,70 (m)
6,91	4,90 - 4,40 (m)	0,70
6,71	4,32	0,82
6,81	4,61	0,68
6,75	4,30 (d, J = 6 Hz)	0,82
6,89	5,20 - 4,70 (m)	1,90-1,25 (3H, m), 0,82 (6H, dd, J = 6 Hz, 2 Hz)
6,75	4,82 - 4,46 (m)	1,90-1,20 (3H, m), 0,93 (6H, dd, J = 6 Hz, 2 Hz)

Tabelul 1 (continuare)

26	H		4 - Cl	I-A I-B	p.t. 74-75,5°C n _D ²³ 1.5452	8,57; 8,00 8,03; 7,81
27	“	C(CH ₃) ₃	“	I-A I-B	p.t. 151-152°C p.t. 168-169°C	*4 *4
28	“	CH ₂ CH ₂ CH ₃	“	I-A I-B	n _D ²⁴ 1.5639 p.t. 114-115°C	8,60; 7,88 8,06; 7,84

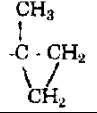
(continuare)

29	“		2, 4 - di - Cl	I-A I-B	p.t. 125-127°C p.t. 127-130°C	8,55; 8,02 7,98; 7,70
30	“		4 - Cl	I-A I-B	p.t. 103-105°C p.t. 120-122°C	8,50; 8,00 8,08; 7,86
31	“	“	2,4 - di - Cl ₂	I-A I-B	p.t. 118-119°C p.t. 139-140°C	8,46; 8,01 7,96; 7,70

Tabelul 1 (continuare)

6,98	4,70 - 4,00 (m)	1,40 - 0,60 (m)
6,80	4,50 - 4,10 (m)	1,60 - 0,60 (m)
6,95	5,10 - 4,70 (m)	2,00 - 0,60 (m)
6,72	4,70 - 4,30 (m)	1,70 - 0,70 (m)
6,93	4,25 (t, J = 9 Hz)	1,80 - 0,50 (m)
6,80	4,70 - 4,20 (m)	1,60 - 0,80 (m)
6,96	5,00 - 4,70 (m)	0,88 (3H, S); 0,60 - 0,30 (2H, m) 0,25 - 0,00 (2H, m)
6,94	4,01	1,06 (3H, S); 0,50 - 0,00 (4H, m)
6,90	4,56 - 4,52 (m)	0,82 (3H, S); 0,42 (3H, S); 0,05 (3H, S)
7,02	4,11 (d, J = 4 Hz)	1,11 (3H, S); 0,65 - 0,00 (4H, m)

Tabelul 1 (continuare)

32	H		4 - Br	I-A I-B	p.t. 105-107°C p.t. 123-125°C	8,51; 8,01 8,15; 7,92
33	“	“	4 - F	I-A I-B	p.t. 120-124°C p.t. 81-83°C	8,54; 8,05 8,04; 7,81
34	“	“	H	I-A I-B	p.t. 125-127°C p.t. 120-121°C	8,49; 7,92 8,09; 7,83
35	CH ₃	C(CH ₃) ₃	4 - Cl	I-A I-B	p.t. 63 - 66°C n _D ²⁷ 1.5435	8,56; 8,00 -
36	CH ₂ CH ₃	“	“	I-A I-B	n _D ²⁶ 1.5452 n _D ²⁷ 1.5380	8,58; 7,95 -
37	-(CH ₂) ₃ CH ₃	“	“	I-A	n _D ²⁶ 1.5390	8,60; 7,95

Tabelul 1 (continuare)

6,95	4,95 - 4,75 (m)	0,86 (3H, S); 0,55 (2H, m); 0,20 - 0,00 (2H, m)
------	-----------------	---

		m)
6,96	4,10 - 3,90 (m)	1,06 (3H, S); 0,35 - 0,00 (4H, m)
7,55 - 6,80 (m) *1	4,86 (d, J = 8 Hz)	0,90 (3H, S); 0,50 - 0,35 (2H, m), 0,20 - 0,00 (2H, m)
6,98 - 6,70 (m) *1	4,10 - 3,95 (m)	1,06 (3H, S); 0,40 - 0,00 (4H, m)
7,00	4,91 (d, J = 7 Hz)	0,85 (3H, S); 0,60 - 0,30 (2H, m), 0,25 - 0,00 (2H, m)
7,30 - 6,65 (m) *m	4,04 (d, J = 4 Hz)	1,06 (3H, S); 0,40 - 0,00 (4H, m)
7,35	4,10	0,73
–	–	–
7,29	4,16	0,74
–	–	–
7,27	4,13	0,74

Tabelul 1 (continuare)

38	CH ₂ CH = CH ₂	C(CH ₃) ₃	4 - Cl	I-A I-B	n _D ²⁶ 1.5464 n _D ²⁷ 1.5310	8,52; 7,93 –
39	CH ₂ CH = CHCH ₃	“	“	I-A I-B	n _D ²⁶ 1.5503 *3	8,57; 7,94
40	CH ₃	“	4 - F	I-A	p.t. 72-73°C	8,57; 8,00

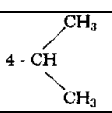
(continuare)

41	CH ₂ CH ₂ CH ₃	“	“	I-A	n _D ²⁵ 1.5195	8,68; 8,03
42	CH ₂ CH = CH ₂	“	“	I-A	n _D ²⁵ 1.5220	8,55; 7,96
43	CH ₃	“	H	I-A I-B	n _D ²⁶ 1.5382 n _D ²⁵ 1.5355	8,51; 7,98
44	CH ₃	“	4 - Br	I-A	n _D ²⁶ 1.5619	8,50; 7,93
45	CH ₂ CH = CH ₂	“	“	I-A	n _D ²⁶ 1.5638	8,54; 7,94
46	CH ₃	“	4 - NO ₂	I-A	n _D ²⁶ 1.5520	7,96; 7,32

Tabelul 1 (continuare)

7,27		4,23	0,77
–		–	–
7,25		4,22	0,75
7,23		4,09	0,74
7,24		4,17	0,75
7,19		4,24	0,77
7,36		4,12	0,74
7,27		4,00	0,72
7,23		4,25	0,79
6,69		3,85	0,85

Tabelul 1 (continuare)

47	CH ₂ C ≡ CH	C(CH ₃) ₃	4 - Cl	I-A I-B	n _D ²³ 1.5550 n _D ²⁶ 1.5450	8,52; 7,94
48	CH ₃	“		I-A	n _D ²⁴ 1.5360	8,52; 8,00
49	CH ₂ CH = CH ₂	“	2, 3 - di - Cl	I-A	n _D ²² 1.5570	8,61; 7,99
50	CH ₂ CH = CH ₂	“	2 - OCH ₃	I-A	n _D ²² 1.5380	8,52; 7,96
51	CH ₃	“	2, 4 - di - Cl	I-A I-B	n _D ²⁵ 1.5535 n _D ²⁷ 1.5461	8,68; 8,07
52	CH ₂ CH = CH ₂	“	“	I-A	n _D ²⁵ 1.5510	8,62; 8,00
53	H	“	3, 5 - di - Cl	I-A I-B	p.t. 161-162°C p.t. 120-121°C	8,60; 8,00 8,02; 7,84
54	H	“	4 - C ₂ H ₅	I-A I-B	p.t. 85-86°C p.t. 136-137°C	8,52; 8,00 8,03; 7,84

Tabelul 1 (continuare)

7,31		4,44	0,75
7,35		4,20	0,75
7,30		4,10	0,75
7,35 - 7,15 (m)*1		4,20	0,75
7,40		3,97	0,76
7,30		4,08	0,75
6,88		4,54	0,73

6,72 - 6,55 (m)*1	4,30 (d, J = 6 Hz)	0,81
6,92	4,71 (d, J = 7 Hz)	0,70
6,69	4,26 (d, J = 6 Hz)	0,81

Tabelul 1 (continuare)

55	H	C(CH ₃) ₃	2 - F - 4 - Cl	I-A I-B	p.t. 159-160°C p.t. 128-129°C	8,61; 8,02 8,04; 7,95
56	H	"	3, 4, 5-tri-OCH ₃	I-A I-B	p.t. 155-156°C p.t. 113-114°C	8,61; 8,00 8,07; 8,02

Tabelul 1 (continuare)

7,52 - 6,80 (m)*1	4,51	0,71
6,75	4,42 (d, J = 6 Hz)	0,82
6,94	5,00 - 4,60 (m)	0,74
6,60	4,40 - 4,10 (m)	0,81

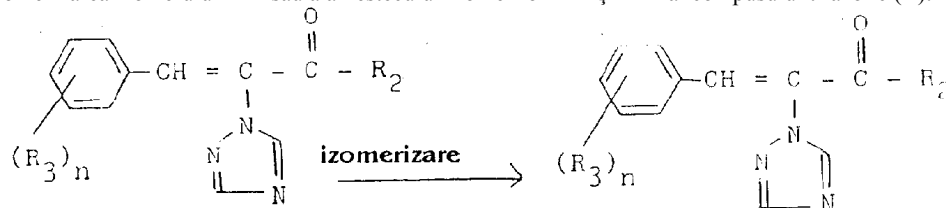
Notă:

- *1 Protonul de olefină și protonul de fenil se manifestă în aceeași poziție
- *2 Protonul de triazol și protonul de fenil se manifestă în aceeași poziție
- *3 Produs rășinos
- *4 Sarea acidului clorhidric
- *5 Solvent: (CD₃)₂SO

În continuare se descrie obținerea izomerului II-A al compusului triazolic (II), care reprezintă materialul inițial pentru izomerul I'-A al compusului triazolic (I).

Procedeu C

Izomerizarea izomerului II-B sau a amestecului izomerilor II-B și II-A ai compusului triazolic (II):



**izomerul II - B sau amestecul
izomerilor II - B și II - A**

izomerul II - A

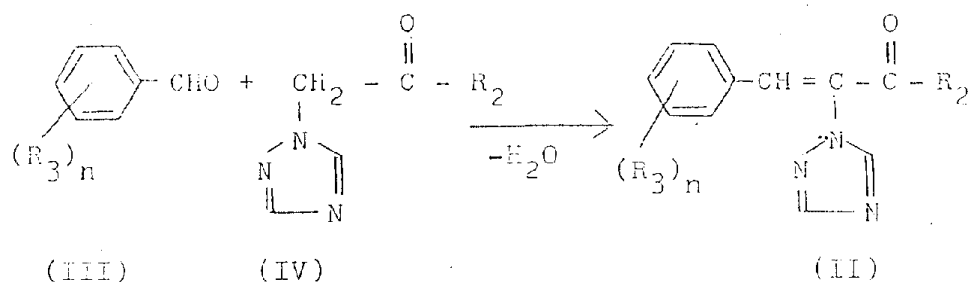
în care R₂, R₃ și n sunt definiți anterior.

Izomerul II-A se obține iradiind izomerul II-B sau amestecul de izomeri II-B și II-A cu lămpi UV sau cu lămpi cu xenon sau experimental, cu lămpi fluorescente sau raze solare, într-un solvent inert față de aceste raze. Drept solvent utilizat de obicei sunt indicați, de exemplu, alcoolii (de exemplu, metanolul, etanolul, propanolul), eterii (de exemplu, tetrahydrofuranul, dioxanul), cetonele (de exemplu, acetona, metililetetona, metilizobutiletetona), hidrocarburi alifatiche (de exemplu, hexanul, ciclohexanul, eterul de petrol) și hidrocarburi aromatice (de exemplu, benzenul, toluenul, xilenul). Reacția poate fi efectuată la temperatura, la care decurge fotoizomerizarea, însă în practică sunt preferențiale temperaturile între 0 și 100°C. Bineînțeles, reacția se poate efectua adăugând un sensibilizator, utilizat, de regulă, în fotoreacții, de exemplu, fenilcetonele, cum este acetofenona și propiofenona, însă avantajul este infim.

În continuare se descrie procedeu de obținere a compusului triazolic, reprezentat prin formula (II).

Procedeu D

Obținerea amestecului de izomeri geometrici ai compusului triazolic (II) și a fiecăruia din izomeri (II-B și II-A).



în care R₂, R₃ și n sunt definiți anterior.

Compusul triazolic (II) se obține la interacțiunea unui mol de cetonă cu formula (IV) cu unu-doi moli de benzaldehidă cu formula (III) într-un solvent potrivit în prezența catalizatorului bazic. Catalizatorii bazici includ, de exemplu, hidroxizi ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase (de exemplu, hidroxidul de sodiu, hidroxidul de potasiu, hidroxidul de calciu), alcoolați ai metalelor alcaline (de exemplu, metilatul de sodiu, etilatul de sodiu, metilatul de potasiu), carbonați (de exemplu, carbonatul de sodiu, carbonatul de potasiu), acetati (de exemplu, acetatul de sodiu, acetatul de potasiu), amine secundare (de exemplu, dietilamina,

dipropilamina, pirolidina, piperidina, morfolina) și amine terțiare (de exemplu, trietilamina, tributilamina, piridina, picolina, dimetilamină) și se utilizează în cantități de la 0,01 mol până la 10,0 moli. Solvenții includ, de exemplu, alcoolii (de exemplu, metanol, etanol), hidrocarburi aromatice (de exemplu, benzen, toluen, xilen), eteri (de exemplu, eter dietilic, tetrahidrofuran, dioxan), apă și amestecurile lor. Reacția se efectuează în intervalul de temperatură de la 0°C până la temperatura de fierbere a solventului.

Dacă în calitate de catalizator bazic se utilizează acetaji (de exemplu, acetatul de sodiu, acetatul de potasiu), carbonați (de exemplu, carbonatul de sodiu, carbonatul de potasiu) sau amine terțiare, ca solvent pentru această reacție se folosește acidul acetic glacial sau anhidrida acetică.

Compusul triazolic (II) astfel obținut este un amestec din doi izomeri geometrici, de exemplu, izomerul II-A și izomerul II-B, fiecare din izomeri putând fi separat prin cromatografie pe coloană sau prin cristalizare fracționată. În amestecul izomerilor geometrici, de regulă, cantitatea de izomer II-B depășește cantitatea de izomer II-A. Toți izomerii II-A ai compusului cetonei reprezintă, desigur, compuși noi, iar din izomeri II-B noi sunt acei compuși, în care R₂ reprezintă grupa 1-metilciclopropil.

În continuare procedeele C și D se ilustrează mai detaliat cu referințe la următoarele exemple.

Exemplul 4

Sinteza 1-(4-clorfenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-penten-3-unei (compusul nr. 1') conform procedurii D.

α-(1,2,4-triazol-1-il)-pinacolona (50 g), carbonatul de potasiu anhidru (41 g), anhidrida acetică (200 ml) și 4-clorbenzaldehidă (46,3 g) se fuzionează și amestecul obținut se încălzește la temperatura de 90°C timp de 12 ore, agitându-l. După răcirea amestecului de reacție precipitatul format se filtrează. Câte o picătură de filtrat obținut se adaugă în apă caldă (500 ml) la temperatura de 60°C pentru descompunerea anhidridei acetice, apoi se adaugă câte puțin carbonat de potasiu pentru alcalinizarea soluției. Produsul uleios obținut se extrage cu acetat de etil (500 ml) și stratul organic se usucă deasupra sulfatului de sodiu anhidru, apoi se concentrează sub presiune joasă. O picătură de reziduu format se dizolvă în acetonă și această soluție se analizează prin cromatografia gazoasă în condițiile descrise în continuare. Apoi se determină că timpul de reținere pentru vârful conform izomerului II-A constituie 300 s, iar timpul conform vârfului pentru izomerul II-B constituie 360 s. Raportul ambilor izomeri, obținut prin calculul suprafețelor vârfulor, constituie 19,8/61,2, adică circa 1/3.

Condițiile efectuării analizei cromatografiei gazoase sunt următoarele:

Utilaj: Cromatograful gazos Nippon Denshi 20K, echipat cu detectorul FID;

Coloana: Coloana de sticlă cu lungimea de 1 m;

Faza lichidă: 5% XE-60;

Purtătorul: Cromosorb W;

Temperatura (coloanei): 200°C;

Temperatura (injectării): 240°C;

Gazul-purtător: azotul gazos, 1 kg/cm².

Reziduuul se dizolvă în benzen (100 ml). Soluția obținută se trece prin coloana completată cu silicagel cu dimensiunile particulelor 100-200 mesh. (1,2 kg) și se efectuează cromatografia cu amestecul n-hexan/acetona (10:1) în calitate de solvent de dezvoltare. Frațiile corespunzătoare fiecărui izomer se recristalizează din tetraclorură de carbon, formându-se 36 g (randamentul 41,6%) izomer II-B pur, p.t. 78-79°C, și 10 g (randamentul 11,5%) izomer II-A pur, p.t. 108-109°C. Solventul de dezvoltare n-hexan/acetona (10/3) se trece ulterior prin coloană, după care se separă 8 g de α-(1,2,4-triazol-1-il)-pinacolona. Analiza elementară și spectrul RMN al fiecărui izomer este prezentat în continuare. Spectrul RMN se măsoară cu deuterocloroform, ca solvent, și modificările chimice se exprimă în valorile δ cu tetrametilsilan, în calitate de standard intern.

Izomerul II-A al 1-(4-clorfenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-penten-3-unei (compusul nr. 1'):

Analiza elementară:

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
Calculat pentru C ₁₅ H ₁₆ N ₃ OCl	62,17	5,58	14,50	12,23
Constatat	62,32	5,60	14,41	12,20

Spectrul RMN:

8,11 (1H, s, protonul de triazol)

7,90 (1H, s, protonul de triazol)

7,15 (4H, s, protonul de fenil)

6,99 (1H, s, protonul de olefină)

0,99 (9H, s, protonul de butil)

Izomerul II-B al 1-(4-clorfenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-penten-3-unei (compusul nr. 1'):

Analiza elementară:

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
Constatat	62,35	5,59	14,38	12,18

Spectrul RMN:

8,14 (1H, s, protonul de triazol)

7,98 (1H, s, protonul de triazol)

7,22 (2H, d, protonul de fenil, J = 8 Hz)

6,73 (2H, d, protonul de fenil, J = 8 Hz)

7,49 (1H, s, protonul de olefină)

1,22 (9H, s, protonul de butil)

Exemplul 5

Sinteza izomerului II-A al 1-(4-clorfenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-penten-3-unei conform procedurii C.

Izomerul II-B (8,0 g) al 1-(4-clorfenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-penten-3-unei, obținut în exemplul 4, se dizolvă în acetonă (500 ml) și se izomerizează la temperatura de 45°C sub acțiunea unui generator de raze ultraviolete, echipat cu o lampă cu mercur de presiune înaltă de 500 W. Pe parcursul reacției periodice se colectează resturi de soluție de reacție și prin cromatografia gazoasă, efectuată în aceleași condiții, ca și cele descrise în exemplul 4, se măsoară raportul izomerilor [izomerul II-B/izomerul II-A].

Se obțin următoarele rezultate:

Timpul (min.)	Raportul izomerilor [II-B/II-A]
0	100/0
20	10/90
60	6/94
120	6/94

Peste 2,5 ore soluția de reacție se transferă într-un balon de 500 ml, de forma pătlăgelei vinete, și se separă acetona sub presiune joasă, în rezultat obținându-se 7,9 g de cristale. Cristalele formate se recrystalizează din tetracolorura de carbon și se formează 6,2 g de cristale (randamentul 78%), p.t. 108-109°C. Acest compus se dizolvă în acetonă și se determină cromatografia gazoasă în condițiile descrise anterior, însă în aceste condiții nu se înregistrează vârful conform izomerului II-B.

Exemplul 6

Sinteza izomerului II-A din amestecul de izomeri geometrici ai 1-(4-clorfenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-penten-3-unei (compusul nr. 1').

Amestecul de reacție (10 g) conținând izomerii II-A și II-B în raportul 1/3, obținut în exemplul 4, se iradiază cu raze ultraviolete în condițiile descrise în exemplul 5. După 1,5 ore prin cromatografia gazoasă se măsoară din nou raportul izomerului II-A și izomerului II-B, stabilind că acesta constituie 19/1. După evaporarea solventului cristalele obținute se recrystalizează din tetracolorura de carbon, până se formează 5,1 g de izomer II-A.

Exemplul 7

(A) Sinteza 3-(4-clorfenil)-1-(1-metil-ciclopropil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-2-propen-1-unei (compusul nr. 29') conform procedurii C.

Se amestecă 1-(1-metil-ciclopropil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etan-1-ona (10 g, 0,06 mol), carbonatul de potasiu anhidru (8 g, 0,06 mol) și anhidrida acetică (100 ml) și amestecul obținut se încălzește la temperatura de 100°C timp de 6 ore, agitându-l. Precipitatul format în reacție se elimină prin filtrare și filtratul obținut se concentrează sub presiune joasă până la formarea unui produs uleios. Acest produs uleios se extrage cu cloroform (300 ml) și extractul format se spală cu apă saturată cu bicarbonat de sodiu (300 ml). Stratul organic se usucă deasupra sulfatului de sodiu anhidru și se concentrează sub presiune joasă. O picătură de reziduu format se dizolvă în acetonă și această soluție se analizează prin cromatografia gazoasă în condițiile descrise în continuare.

Vârful corespunzător izomerului II-A, după cum s-a determinat, are timpul de reținere 250 s, iar vârful respectiv al izomerului II-B se caracterizează prin timpul de reținere 300 s. Raportul ambilor izomeri constituie 19,8/61,2, adică circa 1/3, ceea ce s-a calculat din raporturile procentuale ale fiecărei suprafețe.

Condițiile pentru cromatografia gazoasă:

Utilaj: Cromatograful gazos Nippon Denshi 20K, echipat cu detectorul FID;

Coloana: Coloana de sticlă cu lungimea de 1 m;

Faza lichidă: 5% XE-60;

Purtătorul: Cromosorb W;

Temperatura (coloanei): 181°C;

Temperatura (injectării): 240°C;

Gazul-purtător: azotul gazos, 1 kg/cm².

Reziduuul format se dizolvă în benzen (100 ml). Soluția obținută se trece prin coloana completată cu silicagel (300 g) cu dimensiunile particulelor de 100-200 mesh. (1,2 kg) și se efectuează cromatografia cu amestecul n-hexan/acetonă (10:1) în calitate de solvent de dezvoltare. Frațiile corespunzătoare fiecărui izomer se recrystalizează din tetracolorura de carbon până la separarea celor doi izomeri geometrici menționați.

Spectrele RMN ale fiecărui izomer sunt prezentate în tabelul 2.

Izomerul II-A: 1,7 g (randamentul 10%)

Izomerul II-B: 6,7 g (randamentul 33%)

(B) Sinteza materialului inițial, 1-(1-metilciclopropil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etan-1-unei.

La amestecul de metil-1-metilciclopropil cetonă (28 g, compus bine cunoscut, descris în Bull. Soc. Chim. Fr., 1708 (1960)), clorat de potasiu (5,8 g) și apă (70 ml) se adaugă 28 g de brom la temperatura de la 40°C până la 50°C timp de 4 ore agitând intens, apoi amestecul de reacție se agită timp de două ore la temperatura camerei. Soluția de reacție se extrage cu două porții de eter a câte 200 ml; stratul organic se usucă deasupra clorurii de calciu și se concentrează sub presiune joasă până la formarea a 53 g de produs brut, 1-(1-metilciclopropil)-2-brometan-1-onă.

Amestecul din 1,2,4-triazol (18,3 g), carbonat de potasiu anhidru (37 g) și acetonitril (250 ml) se fierbe în reflux timp de o oră, apoi se răcește până la 60°C. 1-(1-metilciclopropil)-2-brometan-1-ona (53 g) brută obținută anterior se adaugă la acest amestec timp de două ore, după care agitarea continuă timp de o noapte. Precipitatele formate în această reacție se elimină prin filtrare, filtratul obținut se concentrează sub presiune joasă. Reziduuul format se extrage adăugând 100 ml de apă și 300 ml de cloroform și stratul organic se usucă deasupra sulfatului de magneziu anhidru și se concentrează sub presiune joasă. Reziduuul uleios obținut se recrystalizează din 100 ml de eter de petrol și se formează 27 g de 1-(1-metilciclopropil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etan-1-onă (randamentul 57% pe bază de metil-1-metilciclopropil cetonă, p.t. 57-60°C).

Exemplul 8

Sinteza izomerului II-A al 3-(4-clorfenil)-1-(1-metilciclopropil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-2-propen-1-inei din izomerul II-B conform procedurii C.

Izomerul II-B (4 g) al 3-(4-clorfenil)-1-(1-metilciclopropil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-2-propen-1-inei, obținut în exemplul 7, se dizolvă în 500 ml de acetonă și se izomerizează la temperatura de 45°C timp de două ore cu un generator de raze ultraviolete, echipat cu o lampă cu mercur de presiune înaltă de 500 W. Raportul izomerului II-A față de izomerul II-B se măsoară prin cromatografia gazoasă, în mod analogic exemplului 7. S-a stabilit că acest raport constituie 81,2/18,1. Soluția de reacție se concentrează sub presiune joasă până la formarea a 3,9 g de cristale. Aceste cristale se recrystalizează din tetraclorură de carbon până se formează 2,8 g de izomer II-A (randamentul 70%).

Exemplul 9

Sinteza izomerului II-A al 3-(4-clorfenil)-1-(1-metilciclopropil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-2-propen-1-inei din amestecul izomerilor geometrice.

Amestecul de reacție (3 g) conținând izomerii II-A și II-B (II-A/II-B=1/3), obținut în exemplul 7, se iradiază cu raze ultraviolete timp de 1,5 oră în condiții similare celor descrise în exemplul 8. Apoi se măsoară raportul izomerului II-A față de izomerul II-B prin cromatografia gazoasă. S-a stabilit că acest raport s-a modificat de la 1/3 până la 7/3. După eliminarea solventului prin evaporare cristalele obținute se recrystalizează din tetraclorura de carbon, până rezultă 1,5 g de izomer II-A.

Exemplul 10

Sinteza izomerului II-B al 1-(4-clorfenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-hepten-3-inei (compusul nr. 22) conform procedurii D.

La amestecul de 2-hexanonă (50 g) și metanol (300 ml) se adaugă 80 g brom la temperatura de 0°C și amestecul obținut se menține la temperatura de 10°C timp de două ore. Apoi în el se adaugă 200 ml de apă și 50 g de acid sulfuric concentrat și după agitare timp de 16 ore se mai adaugă 500 ml de apă. Amestecul de reacție se transferă în coloana de separare și se extrage cu 500 ml de eter. Stratul organic se spală cu soluție apoasă de carbonat de potasiu de 5% și se usucă deasupra clorurii de calciu. Apoi solventul se elimină sub presiune joasă până se formează 89 g de 1-brom-2-hexanol brut sub formă de produs uleios.

Amestecul de triazol (35 g), carbonat de potasiu anhidru (69 g) și acetoneitril (300 ml) se fierbe în reflux timp de o oră și se lasă să se răcească până la 50°C. 1-brom-2-hexanona brută (89 g), obținută anterior, se adaugă cu picătura la amestecul obținut, agitat apoi la temperatura camerei timp de 16 ore. Precipitatul din soluția de reacție se elimină prin filtrare și solventul se elimină sub presiune joasă. La reziduul astfel obținut se adaugă 200 ml de apă și 200 ml de cloroform și amestecul obținut se transferă într-o pâlnie de separare și apoi se extrage. Stratul organic se usucă deasupra sulfatului de magneziu anhidru, solventul se elimină sub presiune joasă, până se formează 77 g de 1-(1,2,4-triazolil)-2-hexanonă brută sub formă de produs uleios.

1-(1,2,4-triazolil)-2-hexanonă obținută (20 g), carbonatul de potasiu anhidru (20 g), p-clorbenzaldehida (20 g) și anhidrida acetică se amestecă și se încălzesc la temperatura de 90°C timp de 5 ore. Apoi amestecul de reacție se concentrează sub presiune joasă, reziduul format se dizolvă în acetat de etil (500 ml) și se transferă în pâlnia de separare. Soluția de acetat de etil se spală cu apă saturată cu carbonat de potasiu (200 ml) și se separă stratul organic. Solventul se elimină din stratul organic sub presiune joasă, reziduul se trece prin coloana cu silicagel (0,5 kg de silicagel cu dimensiunea particulelor de 100-200 mesh.) și se determină prin cromatografie, utilizând amestecul n-hexan/acetona (10:1) ca solvent de dezvoltare. Astfel se obțin 3,7 g de izomer II-B (p.t. 117-120°C) al 1-(4-clorfenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-hepten-3-inei și 9 g de 1-(4-clorfenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-3-acetoxi-1,3-heptadienă (p.t. 112-113°C).

La 1-(4-clorfenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-3-acetoxi-1,3-heptadiena (9 g) obținută se adaugă acidul clorhidric concentrat (100 ml) și amestecul se încălzește la temperatura de 50°C timp de două ore, după care se toarnă peste apa cu gheață (500 ml). Soluția apoasă se neutralizează cu carbonat de potasiu și se extrage cu acetat de etil (300 ml). Stratul organic se usucă deasupra sulfatului de magneziu anhidru și solventul se elimină prin evaporare. Reziduul cristalin se recrystalizează din amestecul tetraclorură de carbon/n-hexan (1:1), rezultă 6 g de izomer II-B al 1-(4-clorfenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-hepten-3-inei.

Exemplul 11

Sinteza izomerului I-A al 1-(2,4-diclorfenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-4,4-dimetil-1-penten-3-olului (compusul nr. 2).

Prima etapă (de condensare). Procedurii D

Amestecul de α -(1,2,4-triazol-1-il)-pinacolona (200 g), 2,4-diclorbenzaldehidă (220 g) și anhidridă acetică (700 cm³) se încălzește până la temperatura de 50°C și se mai adaugă 255 g de trietilamină. Timp de 7 ore se menține temperatura de 70°C, apoi anhidrida acetică se elimină sub presiune joasă. La reziduul se adaugă 3 l de apă și cristalele formate se filtrează, se spală cu apă și se usucă. Produsul brut obținut se recrystalizează din etanol (600 cm³), până se formează 304 g de izomer II-B al 1-(2,4-diclorfenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-4,4-dimetil-1-penten-3-inei (compusul nr. 2').

Etapă a doua (de fotoizomerizare). Procedurii C

Izomerul II-B (300 g) al compusului nr. 2', obținut în prima etapă, se dizolvă în 2 l de acetonă și se izomerizează la temperatura de 30°C timp de 26 ore sub acțiunea unui generator de raze ultraviolete, echipat cu o lampă cu mercur de presiune înaltă de 500 W. Apoi se elimină solventul sub presiune joasă până se formează 300 g de produs uleios. Cromatografia gazoasă demonstrează că produsul obținut reprezintă un amestec, care constă din 75% de izomer II-A al compusului nr. 2' și 25% de izomer II-B al aceluiași compus. Acest produs se transferă în etapa următoare, neseparând izomerii.

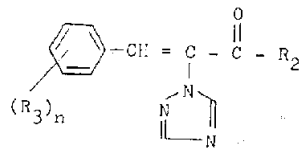


Etapă a treia (de reducere). Procedurii A





300 g de amestec de izomeri geometrice ai compusului nr. 2', obținut în etapa a doua, se trec în suspensie în metanol (1 kg) și la acest amestec se adaugă borohidruură de sodiu (38g) în porții, răcind amestecul de reacție până la temperatura de 10°C. După agitare la temperatura camerei timp de 1 oră soluția de reacție se concentrează sub presiune joasă. Reziduul obținut se extrage adăugând soluția apoasă de 10% de acid acetic (2 l) și acetat de etil (3 l). Stratul organic separat se spală cu soluție apoasă de 5% de carbonat de potasiu (1 l) și se usucă deasupra sulfatului de magneziu anhidru (100 g). După eliminarea prin filtrare a agentului de uscare se separă solventul sub presiune joasă și se formează 280 g de produs brut sub formă de cristale. Acest produs prezintă un amestec de izomeri I-A și I-B ai compusului nr. 2 (raportul amestecului I-A/I-B este egal cu 75/25). Produsul brut (280 g) se recrystalizează din tetraclorură de carbon (600 cm³) și rezultă 209 g de compus menționat în titlu (izomerul I-A al compusului nr. 2). Soluția-mamă de la

recristalizare se concentrează până la jumătate din volum și se formează 25 g de izomer I-B al compusului nr. 2 sub formă de cristale secundare.

Izomerii II-A ai compusului cetonei (II), obținuți prin procedeele C și D, sunt prezentați în tabelul 2 paralel cu izomerii II-B. Spectrele RMN în tabel sunt indicate la fel ca și în tabelul 1.


Tabelul 2

				Spectrul RMN			
Com-pusul nr.	R ₂	(R ₃) _n	Genul izome-rului geome-tric	Constanta fizică	Protonul de triazol	Protonul de olefină O -CH=C-C-	Protonul R ₂
1'	C(CH ₃) ₃	4 - Cl	II - A II - B	p.t. 108-109°C p.t. 78-79°C	8,11; 7,90 8,14; 7,98	6,99 7,49	0,99 1,22
2'	"	2,4-di-Cl	II - A II - B	p.t. 92 - 93°C p.t. 119-120°C	8,30; 8,40 7,94; 7,80	7,22 7,46	0,97 1,27
3'	"	4 - Br	II - A II - B	p.t. 129-131°C p.t. 93-94°C	8,25; 8,05 8,02; 7,86	7,12 7,38	1,02 1,17
4'	"	4 - F	II - A II - B	p.t. 69-71°C n _D ^{24,5} 1.5568	8,28; 8,06 8,08; 7,94	7,47-6,92 (m)*1 7,48	1,00 1,21
5'	C(CH ₃) ₃	2 - Cl	II - A II - B	p.t. 93-95°C p.t. 62-64°C	8,34; 8,04 8,08; 7,91	7,45-7,20 (m)*1 7,68	0,93 1,30
6'	"	4 -fenil	II - A II - B	p.t. 185-186°C p.t. 111-112°C	8,30; 8,09 8,06; 7,91	7,22 7,51	1,05 1,21
7'	"	4- OCH ₃	II - A II - B	p.t. 112-113°C *3	8,22; 8,01 8,20; 8,06	7,08 7,64	1,03 1,24
8'	"	4 - CN	II - A II - B	p.t. 110-113°C p.t. 114-115°C	8,30; 8,08 8,15; 7,99	7,21 7,45	1,01 1,23
9'	"	H	II - A II - B	p.t. 73-74°C p.t. 62-64°C	8,26; 8,03 8,20; 8,03	7,16 7,60	1,00 1,24
10'	"	4 - CH ₃	II - A II - B	p.t. 87-88°C n _D ²² 1.5607	8,30; 8,07 8,13; 7,95	7,15 7,56	1,02 1,22
11'	"	4 - NO ₂	II - A II - B	p.t. 114-116°C p.t. 65-68°C	8,28; 8,19 8,20; 8,15	7,24 7,54	1,00 1,25
12'	"	4-fenoxi	II - A II - B	p.t. 100-101°C *3	8,20; 8,00 8,20; 7,98	7,40-6,82 (m)*1 7,55	1,02 1,22
13'	CH ₃	4 - Cl	II - A II - B	p.t. 38-41°C p.t. 124-126°C	8,39; 8,08 8,21; 8,06	7,40 7,76	2,22 2,28
14'		4 - Cl	II - A II - B	n _D ²⁴ 1.6060 p.t. 122-125°C	8,35; 8,05 8,20; 8,07	7,52 7,79	2,00-1,65 (1H,m); 1,45-1,10 (2H,m) 1,10-0,75 (2H, m) 2,05-1,70 (1H,m); 1,35-0,80 (4H,m)
15'		4 - Cl	II - A II - B	p.t. 76-78°C p.t. 100-101°C	8,32; 8,06 8,20; 8,04	7,43 7,76	2,65(1H, m); 1,09 (6H, d, J = 7 Hz) 2,97(1H, m); 1,15 (6H, d, J = 7 Hz)
16'	C(CH ₃) ₃	3 - CF ₃	II - A II - B	n _D ²⁵ 1.5181 n _D ²⁵ 1.5205	8,27; 8,07 8,12; 8,95	7,20 7,52	1,00 1,22
17'	"	3-F-4- OCH ₃	II - A II - B	p.t. 116-117°C n _D ²⁶ 1.5611	8,25; 8,03 8,23; 8,08	7,18-6,90 (m)*1 7,58	1,06 1,24
18'	"	2-Cl-5- NO ₂	II - A II - B	p.t. 131-134°C p.t. 121-122°C	8,37; 8,22- 8,05(m)*2 8,06; 8,02	7,28 7,53	1,00 1,29
19'	"	2 -OCH ₃	II - A II - B	p.t. 89,4°C *3	8,28; 7,97 8,03; 7,89	7,26 7,95	1,00 1,27

20'		4 - Cl	II - A	p.t. 55.5-56°C	8,27; 7,97	7,36	2,40 (1H, m); 1,44 (2H, m); 1,00 (3H, d, J=7Hz), 0,77 (3H, t, J = 6 Hz)
			II - B	p.t. 59.5-60°C	8,15; 7,98	7,70	2,75 (1H, m), 1,50 (2H, m), 1,14 (3H, d, J=7Hz), 0,87 (3H, t, J = 7 Hz)
21'	-(CH ₂) ₂ CH ₃	4 - Cl	II - A	p.t. 65-67°C	8,30; 8,01	7,30	2,49 (2H, t, J =7 Hz); 1,90 - 1,00 (4H, m), 0,83 (3H, t, J = 6 Hz)
			II - B	p.t. 117-120°C	8,20; 8,04	7,75	2,53 (2H, t, J =7 Hz); 1,90 - 1,00 (4H, m), 0,90 (3H, t, J = 6 Hz)
22'	C(CH ₃) ₃	2,3 - di - Cl	II - A II - B	p.t. 81-82°C p.t. 83-84°C	8,35; 8,08 8,09; 7,95	7,40-7,15 (m)*1 7,60	0,98 1,29
23'	-(CH ₂) ₅ CH ₃	4 - Cl	II - A	n _D ^{23.5} 1.5616	8,26; 7,98	7,28	2,46 (2H, t, J =8 Hz); 1,80 - 1,00(8H, m); 0,85 (3H, t, J = 5 Hz)
			II - B	p.t. 60-62°C	8,16; 7,98	7,70	2,52 (2H, t, J =7 Hz); 2,00 - 1,00(8H, m); 0,88 (3H, t, J = 5 Hz)
24'	C(CH ₃) ₃	4-CH(CH ₃) ₂	II - A	p.t. 59-62°C	8,27; 8,03	7,09	1,01
			II - B	n _D ²⁴ 1.5572	8,17; 8,00	7,60	1,20
25'		4 - Cl	II - A	p.t. 78-80°C	8,34; 8,05	7,28	2,50-2,00 (3H, m); 0,87 (6H,d, J = 7 Hz)
			II - B	p.t. 86-87°C	8,18; 7,99	7,71	2,60-2,00 (3H, m); 0,95 (6H,d, J = 6 Hz)
26'	C(CH ₃) ₃	4 - OC ₂ H ₅	II - A II - B	*3 p.t. 82-83°C	8,20; 7,99 8,18; 8,01	7,30-6,70 (m)*1 7,63	1,00 1,22
27'		4 - Cl	II - A	n _D ²⁴ 1.5693	8,31; 8,05	7,35	2,45 (2H, t, J =7 Hz); 1,90 - 1,30 (2H,m); 0,85 (3H, t, J = 7 Hz)
			II - B	p.t. 110-111°C	8,20; 8,00	7,72	2,50 (2H, t, J =7 Hz); 2,00 - 1,40 (2H,m); 0,92 (3H, t, J = 7 Hz)
28'		2, 4-di-Cl	II - A	n _D ²⁶ 1.5787	8,32; 8,06	7,59-7,20 (m)*1	2,50-2,00 (1H, m); 1,80- 1,20 (2H, m); 1,01 (3H, d, J =7 Hz); 0,78 (3H, t, J = 7 Hz)
			II - B	p.t. 88-89°C	8,12; 7,99	7,99	3,10-2,50 (1H, m); 1,90- 1,40 (2H, m); 1,20 (3H, d, J

							= 7 Hz); 0,92 (3H, t, J = 7 Hz)
--	--	--	--	--	--	--	---------------------------------------

(continuare)

29'		4- Cl	II - A	p.t. 89-92°C	8,28; 8,07	7,19	1,45-1,15 (2H, m); 1,25 (3H, S); 0,99-0,75 (2H, m).
			II - B	p.t. 74-75°C	8,12; 8,03	7,55	1,50-1,25 (2H, m); 1,28 (3H, S); 0,90- 0,65 (2H, m).
30'	-	2,4-di-Cl	II - A	p.t. 81-83°C	8,25; 8,05	7,48-7,20 (m)*1	1,45-1,15 (2H, m); 1,21 (3H, S); 0,95- 0,70 (2H, m).
			II - B	p.t. 89-90°C	8,10 (2H, S)	7,76	1,50-1,30 (2H, m); 1,34 (3H, S); 0,97- 0,75 (2H, m).
31'	“	4 - Br	II - A	p.t. 88-89°C	8,27; 8,02	7,14	1,55-1,15 (2H, m); 1,23 (3H, S); 1,10- 0,75 (2H, m).
			II - B	p.t. 73-74°C	8,16; 8,05	7,56	1,50-1,21 (2H, m); 1,28 (3H, S); 0,90- 0,65 (2H, m).
32'	“	4 - F	II - A	n _D ²⁷ 1.5683	8,38; 8,07	7,40-6,90 (m)*1	1,40-1,20 (2H, m); 1,25 (3H, S); 0,98- 0,70 (2H, m).
			II - B	n _D ²⁶ 1.5662	8,15; 8,05	7,61	1,45-1,15 (2H, m); 1,29 (3H, S); 0,90- 0,65 (2H, m).
33'	“	H	II - A	n _D ²⁷ 1.5842	8,30; 8,09	7,26	1,50-1,20 (2H, m); 1,25 (3H, S); 0,95- 0,75 (2H, m).
			II - B	n _D ²⁶ 1.5849	8,14; 8,03	7,65	1,50-1,25 (2H, m); 1,31 (3H, S); 0,90- 0,68 (2H, m).
34'	-C(CH ₃) ₃	3,5-di-Cl	II - A	n _D ²⁰ 1.5785	8,23; 8,04	7,05	1,03
			II - B	p.t. 107-108°C	8,32; 8,14	7,50	1,26
35'	“	4 - C ₂ H ₅	II - A	p.t. 77-78°C	8,25; 8,00	7,09	1,01
			II - B	p.t. 93-94°C	8,13; 7,97	7,59	1,20
36'	“	2-F-4-Cl	II - A	p.t. 107-108°C	8,31; 8,05	7,30-6,97 (m)*1	1,00
			II - B	p.t. 71-72°C	8,11; 8,01	7,56	1,25
37'	“	3,4,5-tri- OCH ₃	II - A	n _D ²⁶ 1.5575	8,31; 8,06	7,11	1,01
			II - B	p.t. 103°C	8,19; 8,06	7,58	1,24

Notă:

*1 Protonul de olefină și protonul de fenil se manifestă în aceeași poziție.

*2 Protonul de triazol și protonul de fenil se manifestă în aceeași poziție.

*3 Produs rășinos.

Conform invenției, la aplicarea în practică a compușilor obținuți prin procedeele descrise ei pot fi utilizați de sine stătător fără alte componente sau în amestec cu purtători pentru facilitarea utilizării lor în calitate de fungicide, erbicide și reglatori de creștere a plantelor. Preparatele utilizate includ, de regulă, dusturi, prafuri umectabile, compoziții uleioase pulverizante, concentrate emulsionate, tablete, granule, granule fine, aerosoli și preparate fluide.

Preparatele descrise conțin, de regulă, 0,1-95,0% din greutate ingredient activ (inclusiv și alte ingrediente ale amestecului). Cantitatea potrivită de ingredient activ utilizat de obicei constituie 2-500 g la 10 ari, iar concentrația ingredientului activ folosit este, de regulă, de 0,001-1,0%. Însă, deoarece cantitatea și concentrația depind de forma preparatului, de timpul utilizării, de dispozitivele utilizate, de afecțiunile culturilor și de originea lor, aceste valori pot fi reduse sau mărite în funcție de intervalele menționate.

Pentru formarea fungicidului, erbicidului și regulatorului de creștere a plantelor, conform invenției, se amestecă purtători solizi sau lichizi potriviți. Ca purtători solizi pot fi indicați, de exemplu, compuși neorganici (de exemplu, argile reprezentate prin grupa caolinei, grupa montmorilonitei și grupa atapulgei, talc, mică, pirofilită, piatră ponce, vermiculită, ghips, carbonat de calciu, dolomită, diatomit, magneziu, var, apatită, zeolit, anhidrida acidului silicic, silicat de calciu sintetic), compuși organici vegetali (de exemplu, praf de soia, tutun, praf de nuci, făină, praf de lemn, amidon, celuloză cristalică), compuși sintetici sau naturali macromoleculari (de exemplu, rășini de cumaronă, rășini de petrol, rășini alchide, clorură de polivinil, polialchilenglicol, rășini cetonice, rășini esterice, copal, rășini damare), precum și ceară (de exemplu, ceară de carnauba, ceară de albine) și uree.

Exemple de purtători lichizi pot fi hidrocarburile parafinice sau naftenice (de exemplu, petrolul, uleiul mineral, uleiul fiert, uleiul alb), hidrocarburile aromatice (de exemplu, benzenul, toluenul, xilenul, etilbenzenul, cumenul, metilnaftalina), hidrocarburile halogenate (de exemplu, tetraclorura de carbon, clorofomul, tricloretilena, monoclorbenzenul, o-clortoluenul), eterii (de exemplu, dioxanul, tetrahidrofuranul), cetonele (de exemplu, acetona, metil-etil-cetona, diizobutil-cetona, ciclohexanona, acetofenona, izoforona), esterii (de exemplu, acetatul de etil, amilacetatul, etilen-glicolacetatul, dietilenglicolacetatul, dibutilmaleatul, dietilsuccinatul), alcoolii (de exemplu, metanolul, n-hexanolul, etilenglicolul, dietilenglicolul, ciclohexanolul, benzilalcoholul), eterii alcoolilor (de exemplu, eterul etilic al etilenglicolului, eterul fenilic al etilenglicolului, eterul etilic al dietilenglicolului, eterul butilic al dietilenglicolului), solvenții polari (de exemplu, dimetilformamida, dimetilsulfoxidul) și apa.

Se pot folosi surfactanți pentru emulsionare, dispersare, umectare, repartizare pe suprafață, fixare, reglarea dezintegrării, stabilizarea ingredientului activ, ameliorarea fluidității și rezistenței la coroziune, din clasa surfactanților neionici, anionici, cationici și amfoterici cu valorile HLB de la 8 până la 18, dar, de regulă, se utilizează agenți neionici și/sau anionici. Ca surfactanți neionici potriviți se pot utiliza compușii obținuți prin polimerizarea oxidului de etilenă și a unui alcool superior (de exemplu, alcool laurilic, stearic, oleic), oxidului de etilenă și a unui alchilfenol (de exemplu, izooctilfenol, nonilfenol), oxidului de etilenă și a unui alchilnaftol (de exemplu, butilnaftol, octilnaftol), oxidului de etilenă și a unui acid alifatic superior (de exemplu, acid palmitic, acid stearic, acid oleic), oxidului de etilenă și a unui mono- sau di-alchil fosfat (de exemplu, stearil fosfat, dilauril fosfat) sau a oxidului de etilenă și a unei amine (de exemplu, dodecilamină, amida acidului stearic), a esterilor acizilor alifatici superiori și a unui alcool polihidric (de exemplu, sorbită), precum și a compușilor obținuți prin polimerizarea esterilor menționați și a oxidului de etilenă și a polimerii pe baza oxidului de etilenă/oxidului de propilenă.

Surfactanți anionici potriviți pot fi sărurile alchil sulfatului (de exemplu, lauril-sulfatul de sodiu, sărurile amine ale oleilsulfatului), alchilsulfonații (de exemplu, sarea de sodiu a diocilsulfosuccinatului, 2-etil-hexensulfonatul de sodiu), precum și arilsulfonații (de exemplu, izopropilnaftalensulfonatul de sodiu, metilenbisnaftalensulfonatul de sodiu, lignosulfonatul de sodiu, dodecilbenzensulfonatul de sodiu).

În plus, granulele microfine de compuși conform invenției pot conține compuși macromoleculari și alți agenți auxiliari în scopul ameliorării caracteristicilor tehnologice și ale activității biologice. Acești compuși macromoleculari includ, de exemplu, cazeină, gelatină, albumină, clei, alginat de sodiu, carboximetilceluloză, metilceluloză, hidroxietilceluloză și alcool polivinilic.

Purtătorii indicați mai sus și agenții auxiliari se utilizează, de regulă, de sine stătător sau în combinație, conform utilizării preconizate, având în vedere forma preparatului și tehnica aplicării.

Conținutul ingredientului activ în dusturi constituie, de regulă, 1-25 părți de greutate, restul revenindu-i purtătorului solid.

În prafurile umectabile conținutul ingredientului activ constituie 25-90 de părți de greutate. Restul reprezintă purtătorul solid și agentul dispersant-umectant și, dacă este cazul, se adaugă coloidul protector, agentul tixotrop și agentul antispumant.

În granulele conținutul de ingredient activ, de regulă, constituie 1-35 de părți de greutate, restul în mare parte revenindu-i purtătorului solid. Ingredientul activ omogen se fuzionează cu purtătorul solid sau se fixează omogen sau se absoarbe pe suprafața purtătorului solid. Aceste particule au diametrul de 0,2-1,5 mm.

În concentratele emulsionate conținutul de ingredient activ constituie, de regulă, 5-30 de părți de greutate, emulgatorul constituind 5-20 de părți de greutate, restul fiind purtător lichid. Dacă este necesar, se adaugă agenți antimucegai.

În plus, compușii conform invenției pot fi utilizați în amestec cu alte fungicide, erbicide și regulatori de creștere a plantelor fără reducerea efectului regulator al fiecărui ingredient activ al amestecului.

Ca fungicide se pot utiliza N-(3,5-diclorfenil)-1,2-dimetilciclopropan-1,2-dicarboxamida; S-n-butil-S-p-terț-butilbenzilditiocarbamidatul, O,O-dimetil-O-(2,6-diclor-4-metil-fenil)fosfortioatul, metil-1-butilcarbamoil-1H-benzimidazol-2-il-carbamatul, N-triclorometiltio-4-ciclohexenă-1,2-dicarboximida, cis-N-(1,1,2,2-tetracloretiltio)-4-ciclohexenă-1,2-dicarboximida, polioxina, streptomina, zinc etilen-bis(ditiocarbamatul), zinc dimetiltiocarbamatul, mangan etilen-bis(ditiocarbamatul), bis(N,N-dimetiltio-carbamoil)disulfura, tetraclorizofaloniurilul, 8-hidroxichinolina, acetatul de dodecilguanidină, 5,6-dihidro-2-metil-1,4-oxatiin-3-carboxanilida, N'-diclorfluormetiltio-N,N-dimetil-N'-fenilsulfamida, 1-(4-clorfenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-2-butanona, 1,2-bis(3-metoxycarbonil-2-tioureido)-benzenul, metil-N-(2,6-dimetilfenil)-N-metoxiacetil-2-metilglicinatul, etilfosfitul de aluminiu etc.

Ca erbicide se pot utiliza așa erbicide ale șirului fenoxi, cum este acidul 2,4-diclorfenoxiacetic, acidul 2-metil-4-clorfenoxiacetic, acidul 2-metil-4-clorfenoxibutiric și acidul 2-metil-4-clorfenoxiacetic (inclusiv esterii și sărurile), erbicidele șirului eterilor difenilici, cum este eterul 2,4-diclorfenil-4'-nitrofenil, eterul 2,4,6-triclorfenil-4'-nitrofenil, eterul 2-clor-4-trifluormetilfenil 3'-etoxi-4'-nitrofenil, eterul 2,4-diclorfenil 4'-nitro-3'-metoxifenil și eterul 2,4-diclorfenil-3'-metoxycarbonil-4'-nitrofenil; erbicidele șirului triazinic, cum este 2-clor-4,6-bis-etilamino-1,3,5-triazina, 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-1,3,5-triazina, 2-metiltio-4,6-bis-etilamino-1,3,5-triazina și 2-metiltio-4,6-bisizopropilamino-1,3,5-triazina; erbicidele șirului ureei, cum este 3-(3,4-diclorfenil)-1,1-dimetilureea, 3-(3,4-diclorfenil)-1-metoxi-1-metilureea, 1-(α,α -dimetilbenzil)-3-p-tolilureea și 1-(2-benzotiazolil)-1,3-dimetilureea; erbicidele șirului carbamat, cum este izopropil-N-(3-clorfenil)-carbamatul și metil-N-(3,4-diclorfenil)carbamatul; erbicidele șirului tiolcarbamat, cum este S-(4-clorbenzil)-N,N-dietiltiolcarbamatul și S-etil-N,N-hexametilolcarbamatul; erbicidele șirului acidului anilidic, cum este 3,4-diclorpropionanilida, 2-clor-N-metoximetil-2',6'-dietilacetanilida, 2-clor-N-2',6'-dietil-N-(butoximetil)acetanilida, 2-clor-2',6'-dietil-N-(n-propoxietil) acetanilida și N-cloracetil-N-(2,6-dietilfenil)glicina etil ester; erbicidele șirului uracil, cum este 5-brom-3-sec-butil-6-metiluracilul și 3-ciclohexil-5,6-trimetilenuracilul; erbicidele șirului sărurilor piridinice, cum este clorura de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridiniu; erbicidele conținând fosfor, cum este N-(fosfonometil)glicina, N,N-bis(fosfonometil)glicina, O-etil O-(2-nitro-5-metilfenil) N-sec-butil fosforamidotoiatul, S-(2-metil-1-piperidil-carbonilmetil) O,O-din-propil-dimiofosfatul și S-(2-metil-1-piperidil-carbonilmetil) O,O-difenil-ditiofosfatul; erbicidele șirului toluidinei, cum este α,α,α -trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina, 5-terț-butil-3-(2,4-diclor-5-izopropoxi-fenil)-1,3,4-oxadiazolin-2-ona, 3-izopropil-

(1H)-2,1,3-benzotiadiazin-(3H)-on-2,2-dioxidul, α -(β -naftoksi)propionanilida, 4-(2,4-diclorbenzoi)-1,3-dimetilpirazol-5-il-p-toluen-sulfonatul; 3-(metoxicarbonilamino)fenil-3-metilfenilcarbamatul, 4-amino-3-metil-6-fenil-1,2,4-triazina etc.

Compușii conform invenției se pot utiliza în amestec cu alte insecticide, fără a reduce efectul fiecărui ingredient activ al amestecului. În calitate de astfel de insecticide se pot utiliza insecticidele fosfor-organice, cum este O,O-dimetil-O-(4-nitro-3-metilfenil)-fosfortioatul, O-(4-cianfenil) O,O-dimetilfosfortioatul, O-(4-cian-fenil) O-etil-fenilfosfortioatul, O,O-dimetil-S-(N-meticarbamoilmetil)fosforditioatul, 2-metoxi-4H-1,3, 2-benzodioxafosforin-2-sulfura și O,O-dimetil-S-(1-etoxicarbonil-1-fenilmetil) fosforditioatul; și insecticidele șirului piretroid, cum este α -cian-3-fenoxibenzil-2-(4-clorfenil)izovaleratul, 3-fenoxibenzil 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorvinil)ciclopropancarboxilatul și α -cian-3-fenoxibenzil 2,2-dimetil-3-(2,2-dibromvinil)ciclopropancarboxilatul. Deci, concomitent se poate controla una sau mai multe afecțiuni și insecte și, în plus, se poate aștepta un efect sinergetic la amestecarea lor.

În continuare utilitatea compușilor conform invenției în calitate de fungicide, erbicide și regulatori de creștere a plantelor pentru agricultură și pomicultură se ilustrează mai detaliat în testările și exemplele de preparare, prezentate ulterior.

Exemplul de testare 1

Efectul fungicid

Se dizolvă la încălzire un amestec din 5 g de polipeptonă, 20 g de extract de malț, 20 g de zaharoză și 20 g de geloză luate la 1 l de apă. În această soluție apoasă s-a adăugat concentrat emulsionat de fiecare compus testat, astfel încât valorile concentrațiilor compușilor testați să fie prestabilite. După o agitare minuțioasă amestecul se transferă într-o caniculă de sticlă Petri pentru obținerea stratului de geloză. După solidificarea gelozei în el se inoculează discul de miceliu sau sporii suspensiei de funghi testați. Denumirea fungilor testați și perioada de cultivare din momentul inoculării până la obținerea rezultatelor sunt prezentate în continuare. În procesul de cultivare a *Venturia inaequalis* se menține temperatura de 20°C, pentru ceilalți funghi - 28°C.

Denumirea fungilor	Abrevierea	Perioada de cultivare
<i>Helminthosporium gramineum</i>	Hg	6 zile
<i>Penicillium italicum</i>	Pi	6 zile
<i>Venturia inaequalis</i>	Vi	7 zile
<i>Valsa mali</i>	Vm	4 zile
<i>Mycosphaerella melonis</i>	Mm	4 zile
<i>Diaporthe citri</i>	Dc	6 zile
<i>Ustilago nuda</i>	Un	6 zile
<i>Verticillium albo-atrum</i>	Va	7 zile
<i>Septoria tritici</i>	St	7 zile
<i>Cercospora beticola</i>	Cb	7 zile
<i>Fusarium oxysporum</i> f. sp. <i>Lycopersici</i>	Fo	4 zile
<i>Alternaria kikuchiana</i>	Ak	4 zile

Gradul de inhibare a compușilor testați se evaluează în patru nivele: A, B, C și D:

A:	Gradul de inhibare a creșterii 100%	
B:	---	90% și mai mult
C:	---	89-50%
D:	---	40% sau mai puțin.

Se relevă (vezi tabelul 3) că izomerul I-A, conform invenției, are un spectru antimicrobian suficient de vast, precum și o activitate foarte înaltă în comparație cu izomerii I-B, II-A și II-B.

Tabelul 3

Compușul testat nr.	Concentrația ingredientului activ (ppm)	Gradul de inhibare a creșterii											
		Hg	Pi	Vi	Vm	Mm	Dc	Un	Va	St	Cb	Fo	Ak
Izomerul I-A al compusului 1	5	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	-	-
--- 2	"	A	A	A	A	A	A	C	C	A	A	-	-
--- 3	"	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	-	-
--- 4	"	B	A	C	C	C	A	C	C	C	A	-	-
--- 5	"	A	A	A	A	A	B	C	C	A	A	-	-
--- 6	"	C	B	A	A	C	B	C	C	A	C	-	-
--- 7	"	B	A	A	C	A	B	C	C	A	B	-	-
--- 8	"	B	B	B	C	C	B	C	C	C	B	-	-
--- 9	"	B	B	A	C	B	B	C	C	A	A	-	-
--- 10	"	A	A	A	B	A	B	C	C	A	B	-	-
--- 11	"	B	B	B	C	B	B	C	C	C	B	-	-
--- 12	"	B	C	B	C	B	B	C	C	B	C	-	-
--- 13	20	B	C	B	A	C	C	C	C	A	A	-	-
--- 14	5	B	B	B	C	B	B	C	C	B	B	-	-
--- 15	"	B	B	B	B	B	C	C	C	B	C	-	-
--- 16	"	B	B	B	B	B	B	C	C	B	C	-	-
--- 17	"	B	B	B	B	B	B	C	C	B	B	-	-
--- 18	"	A	C	A	C	B	A	C	C	C	B	-	-
--- 19	"	B	B	A	B	B	B	C	B	A	B	-	-

--	11'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	12'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	13'	20	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	14'	5	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	15'	"	D	D	D	C	D	D	D	D	D	D	-	-
--	16'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	17'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	18'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	19'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	20'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	21'	"	D	D	D	C	D	D	D	D	D	D	-	-
--	22'	"	D	D	D	C	D	D	D	D	D	D	-	-
--	23'	"	D	D	D	C	D	D	D	D	D	D	-	-
--	24'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	25'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	26'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	27'	5	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	28'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	29'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	30'	"	D	D	C	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	31'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	32'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	33'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
Izomerul II-B al compusului 1'														
--	2'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	3'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	4'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	5'	"	D	D	C	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	6'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	7'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	8'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	9'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	10'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	11'	"	D	D	D	C	D	D	D	D	D	D	-	-
--	12'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	13'	20	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	14'	5	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	15'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	16'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	17'	-	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	18'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	19'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	20'	"	D	D	C	C	D	D	D	D	D	D	-	-
--	21'	"	D	D	D	C	D	D	D	D	D	D	-	-
--	22'	"	D	D	D	C	D	D	D	D	D	D	-	-
--	23'	"	D	D	C	C	D	D	D	D	D	D	-	-
--	24'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	25'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	26'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	27'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	28'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	29'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	30'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	31'	"	D	D	C	C	D	D	D	D	D	D	-	-
--	32'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-
--	33'	"	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	-	-

Exemplul de testare 2

Cu granulele microfine obținute conform Exemplului de preparare 2 se presoară varza, calculând 30 kg la hectar. Praful din granulele microfine aderă la suprafața frunzelor și rămâne pe ele.

Efectul protector se menține timp de cel puțin 30 de zile după aplicare.

Exemplul de preparare 1. Praf umectabil

30 de părți de izomer I-A al fiecărui compus conform invenției (1)-(52), 45 de părți diatomit, 20 părți de cărbune alb, 3 părți de agent umectabil cu valoarea HLB de la 8 până la 18 și 2 părți de agent de dispersie (lignosulfonat de calciu) se agită bine, până se obține un praf umectabil conținând 30% de ingredient activ.

Exemplul de preparare 2

1 kg de penta (tetra) gliceridă a acidului stearic se încălzește până la 85°C pentru a-l topi într-un vas de reacție. Apoi se adaugă 30 g de fiecare izomer I-A al compusului triazolului dat, prezentat în tabelul 1. După obținerea unui amestec omogen se mai adaugă 200 g de Carbpole#934 (produs de The B.F.Goodrich Co., Ltd), se agită timp de 15 min, menținându-se aceeași temperatură. Amestecul obținut se picură pe un disc de aluminiu, care se rotește cu viteza de 1500 rot./min, pentru obținerea granulelor microfine cu dimensiunile particulelor de la 30 până la 80 mesh.