



MD 1315 C2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1315 (13) C2
(51) Int. Cl.7: A 01 N 37/00; C 07 C 251/60

(12) BREVET DE INVENȚIE

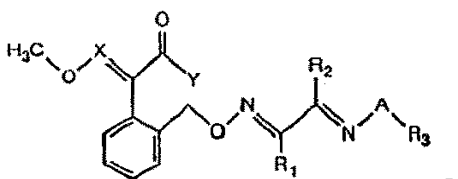
Table with 2 columns containing technical details: (21) Nr. depozit: 96-0291, (22) Data depozit: 1994.12.27, (31) Nr.: 12/94-9; 2117/94-0, (32) Data: 1994.01.05; 1994.07.01, (33) Țara: CH, (41) Data publicării cererii: 1997.10.31, BOPI nr. 7/97, (44) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului cu examinarea in fond: 1999.09.30, BOPI nr. 9/99, (85) 1996.08.05, (86) PCT/EP 94/04318, 1994.12.27, (87) WO 95/18789, 1995.07.13, (71) Solicitant: Novartis AG, CH, (72) Inventatori: ZIEGLER, Hugo, CH; TRAH Stephan, DE; FAROOQ, Saleem, CH; ZURFLUH, Rene, CH, (73) Titular: Novartis AG, CH, (74) Mandatar: Sokolova Sofia "INTELS-MDV" S.R.L., MD

(54) Eteri oximici și compuși intermediari, procedeu de obținere a lor, compoziții, procedeu de control și combatere a dăunătorilor
(57) Rezumat:

1

2

Invenția se referă la eteri oximici cu formula I

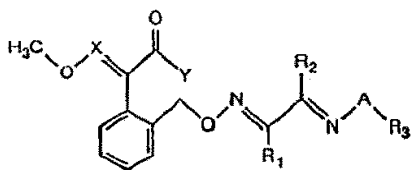


I,

10

Descriere:

Invenția se referă la eteri oximici cu formula I



I,

compuși intermediari, procedeu de obținere a lor, compoziții, procedeu de control și combatere a dăunătorilor. Compușii au proprietăți fungicide, acaricide și insecticide și pot fi utilizați în agricultură.

Revendicări: 52

MD 1315 C2

MD 1315 C2

2

compuși intermediari, procedeu de obținere a lor, compoziții, procedeu de control și combatere a dăunătorilor. Compușii au proprietăți fungicide, acaricide și insecticide și pot fi utilizați în agricultură.

Sunt cunoscuți eteri oximici derivați ai acidului propenoic, cu proprietăți fungicide. Acești compuși au unele elemente structural analoage cu formula I în cazul când $X=CH$ [1].

5 Mai sunt cunoscuți eteri oximici derivați ai acidului o-hidroxitolilglioilic cu proprietăți fungicide [2, 3].

Sunt cunoscute procedee de obținere a compușilor analogi prin interacțiunea compușilor intermediari, utilizând reacția de nitrozare a derivaților acidului fenilacetic sau reacția de oximare a derivaților acidului o-tolilglioilic.

10 Însă compușii sus-menționați posedă un spectru nu prea larg de activitate biocidă.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este obținerea și utilizarea unei grupe mari de compuși din clasa eterilor oximici cu un spectru larg de activitate biocidă.

Problema pusă se rezolvă prin aceea că s-au obținut compuși noi din clasa eterilor oximici cu proprietăți biocide și având formula I în care:

15 X este un atom N și

Y este OR_{11} sau $N(R_{12})R_{13}$

și în care:

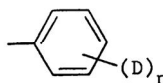
R_{11} este (C₁-C₄) alchil;

R_{12} și R_{13} , independent, sunt (C₁-C₄)alchil;

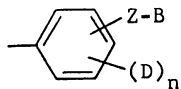
20 A este un atom O sau o grupare NR_4 ;

R_1 este H, (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)haloalchil, ciclopropil, ciano sau metiltilio;

R_2 este H, (C₁-C₆)alchil, (C₃-C₆)cicloalchil, o grupare



grupare



25 , sau tienil

Radicalii D sunt identici sau diferiți și sunt halogen, (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)alcoxi, (C₁-C₂)haloalchil, (C₁-C₂)haloalcoxi, (C₃-C₆)alcheniloxi, (C₃-C₆)alchiniloxi, (C₁-C₄)alchilendioxi, ciano sau nitro;

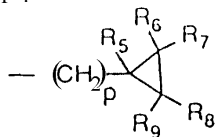
n este 0, 1, 2, 3 sau 4;

30 Z este -O-, -O-(C₁-C₄alchil)-, -(C₁-C₄alchil)-O-, -S(O)_m-, -(C₁-C₄alchil)-S(O)_m-, S(O)_m-(C₁-C₄alchil)-;

m este 0, 1 sau 2;

B este (C₁-C₆)alchil, (C₁-C₆)haloalchil, (C₃-C₆)cicloalchil, sau este (C₂-C₆)alchenil sau (C₂-C₄)alchinil-(C₁-C₂)alchil, fiecare dintre aceștia fiind nesubstituit sau substituit de 1-3 atomi de halogen, sau este aril sau heterociclic, fiecare dintre aceștia doi, independent, fiind nesubstituit sau mono- sau pentasubstituit de (C₁-C₆)alchil, (C₁-C₆)haloalchil, halogen, (C₁-C₆)alcoxi sau (C₁-C₆)haloalcoxi,

35 sau o grupare



, sau trimetilsilil;

R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 , independent, sunt hidrogen, (C₁-C₄)alchil sau halogen și p este 0, 1, 2 sau 3;

R_3 este H, (C₁-C₆)alchil, (C₁-C₆)haloalchil având 1-5 atomi de halogen, (C₁-C₄)alcoxi-(C₁-C₂)alchil, (C₂-C₄)alchenil-(C₁-C₂)alchil, care este nesubstituit sau substituit de 1-3 atomi de halogen, (C₂-C₄)alchinil-(C₁-C₂)alchil, (C₃-C₆)cicloalchil care este nesubstituit sau substituit de 1-4 atomi de halogen, (C₃-C₆)cicloalchil-(C₁-C₄)alchil care este nesubstituit sau substituit de 1-4 atomi de halogen, ciano-(C₁-C₄)alchil;

45 (C₁-C₄)alcoxycarbonil-(C₁-C₂)alchil, (C₁-C₄)alcoxycarbamoil-(C₁-C₂)alchil, fenil-(C₁-C₃)alchil care este nesubstituit sau substituit de halogen, (C₁-C₃)alchil, (C₁-C₄)alcoxi, (C₁-C₄)haloalchil, ciano, nitro sau (C₁-C₄)alchilendioxi, fiind posibil ca gruparea fenil să fie de la monosubstituită la trisubstituită de substituenți identici sau diferiți; fenil care este nesubstituit sau de la mono- la disubstituit, independent, de către (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)alcoxi, halogen (C₁-C₂)haloalchil având între 1 și 3 atomi de halogen,

MD 1315 C2

3

nitro sau ciano, sau piridil care este nesubstituit sau de la mono- la disubstituit, independent, de (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)alcoxi, halogen, (C₁-C₂)haloalchil avand 1-3 atomi de hidrogen, nitro sau ciano;

R₄ este (C₁-C₄)alchil, fenil sau

- 5 R₃ și R₄ împreună cu atomul de azot de care sunt legați formează un nucleu saturat sau nesaturat cu 5-7 membri, care este nesubstituit sau substituit de (C₁-C₄)alchil și care poate avea 1-3 atomi adiționali selectați dintre N, O și S.

- 10 Dacă există atomi de carbon asimetrici în compușii cu formula I, compușii menționați sunt optic activi. Compușii există în orice caz sub formele E sau/și Z, datorită prezenței legăturilor duble alifatiche, oximino și hidrazono. În plus, mai poate exista atropizomerism. Formula I include toate aceste forme izomerice posibile precum și amestecurile acestora, de exemplu amestecurile racemice și orice amestecuri E/Z.

Dacă nu se specifică altfel, termenii generali utilizați anterior și în cele ce urmează, înseamnă următoarele:

Halogen este fluor, clor, brom sau iod.

- 15 Alchil este fie o catenă dreaptă, de exemplu metil, etil, n-propil, n-butil, n-hexil, n-octil, n-decil, n-dodecil, n-hexadecil, sau n-octadecil, sau catenă ramificată, de exemplu izopropil, izobutil, sec-butil, terț-butil, izopentil, neopentil sau izohexil.

Alchenil este o catenă dreaptă sau o catenă ramificată, de exemplu vinil, 1-metilvinil, alil, 1-butenil, izopropenil, în particular alil.

- 20 Alchinil este, de exemplu, etinil, 1-propinil, sau 1-butenil, în particular propargil.

Cicloalchil este ciclopropil, ciclobutil, ciclopentil sau ciclohexil.

- 25 Grupările substituie de halogen, precum haloalchil și haloalcoxi pot fi halogenate parțial sau total de substituenți identici sau diferiți. Exemple de haloalchil sunt metil, care este de la mono- la trisubstituit de fluor, clor și/sau brom, precum CHF₂, CF₃ sau CH₂Cl; etil care este de la mono- la pentasubstituit de fluor, clor și/sau brom, precum CH₂CF₃, CF₂CF₃, CF₂CCl₃, CF₂CHCl₂, CF₂CHF₂, CF₂CFCl₂, CH₂CH₂Cl, CF₂CHBr₂, CF₂CHClF, CF₂CHBrF sau ClCFCHClF; trifluorometil este preferat în mod deosebit.

Catena dreaptă C₁-C₄alchilendioxi este -O-CH₂-O-, -O-CH₂CH₂-O-, -O-CH₂CH₂CH₂-O- sau -O-CH₂CH₂CH₂CH₂-O-.

- 30 Aril este, de exemplu, fenil sau naftil, în particular fenil.

Heterocicilul este un nucleu aromatic sau nearomatic cu 5-7 membri, avand 1-3 atomi selectați dintre N, O și S. Preferați sunt nucleii aromatici cu 5 și 6 membri care au un atom de azot.

- 35 Nucleul cu 5-7 membri care este format de R₃ și R₄ împreună cu atomul de azot de care sunt legați, include, în particular, pirolidină, piperidină, morfolină, tiomorfolină, hexametilemină, imidazol, pirazol, pirol, 1,2,4-triazol, 1,2,3-triazol, tetrazol, izoxazol, oxazol, izoxazolidină, oxazolidină, tiazol, izotiazol, tiazolină și izotiazolidină.

Preferati sunt:

(1) Compușii din formula I în care

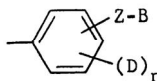
- 40 a) X este un atom de N și
Y este OCH₃ sau NHCH₃, sau
b) X este CH și
Y este OCH₃,

și în care:

- 45 A este un atom de O sau gruparea NR₄;

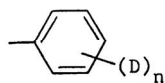
R₁ este H, C₁-C₄ alchil, halo-C₁-C₄ alchil, ciclopropil, ciano sau metilto;

R₂ este H, C₁-C₆ alchil, C₃-C₆ cicloalchil, o grupare



- 50

o grupare



, sau tienil.

MD 1315 C2

4

Radicalii D sunt identici sau diferiți și sunt halogen, C₁-C₄ alchil, C₁-C₄ alcoxi, C₁-C₂ haloalchil, C₁-C₂ haloalcoxi, C₃-C₆ alcheniloxi, C₃-C₆ alchiniloxi, C₁-C₄ alchilendioxi, ciano sau nitro;

n este 0, 1, 2, 3 sau 4;

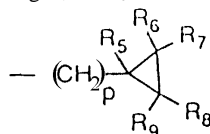
Z este -O-, -O-(C₁-C₄alchil)-, -(C₁-C₄alchil)-O-, -S(O)_m-, -(C₁-C₄alchil)-S(O)_m-,

5 -S(O)_m-(C₁-C₄ alchil)-,

m este 0, 1 sau 2,

B este C₁-C₆ alchil, halo-C₁-C₆ alchil, C₃-C₆ cicloalchil, sau este C₂-C₆ alchenil sau C₂-C₄ alchinil-C₁-C₂ alchil, fiecare dintre aceștia fiind nesubstituit sau substituit de 1-3 atomi de halogen, sau este aril sau heterociclic, fiecare dintre aceștia doi, independent, fiind nesubstituit sau mono- sau pentasubstituit

10 de C₁-C₆ alchil, halo-C₁-C₆ alchil, halogen, C₁-C₆ alcoxi sau halo-C₁-C₆ alcoxi, sau o grupare



, sau trimetilsilil;

R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, independent, sunt hidrogen, C₁-C₄ alchil sau halogen și p este 0, 1, 2 sau 3;

15 R₃ este H, C₁-C₆ alchil, C₁-C₆ haloalchil având 1-5 atomi de halogen, C₁-C₄ alcoxi-C₁-C₂alchil, C₂-C₄ alchenil-C₁-C₂alchil, care este nesubstituit sau substituit de 1-3 atomi de halogen, C₂-C₄alchinil-C₁-C₂-alchil, C₃-C₆cicloalchil care este nesubstituit sau substituit de 1-4 atomi de halogen, C₃-C₆-cicloalchil-C₁-C₄alchil care este nesubstituit sau substituit de 1-4 atomi halogen, ciano-C₁-C₄alchil;

20 C₁-C₄alcoxicarbonil-C₁-C₂alchil, C₁-C₄alcoxicarbamoil-C₁-C₂alchil, fenil-C₁-C₃alchil care este nesubstituit sau substituit de halogen, C₁-C₃alchil, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄haloalchil, ciano, nitro sau C₁-C₄alchilendioxi, fiind posibil ca gruparea fenil să fie de la monosubstituită la trisubstituită de substituenți identici sau diferiți; fenil care este nesubstituit sau de la mono- la disubstituit, independent, de către C₁-C₄alchil, C₁-C₄alcoxi, halogen, C₁-C₂ haloalchil având între 1 și 3 atomi de halogen, nitro sau ciano, sau piridil care este nesubstituit sau de la mono- la disubstituit, independent, de C₁-C₄alchil,

25 C₁-C₄alcoxi, halogen, C₁-C₂haloalchil având 1-3 atomi de hidrogen, nitro sau ciano;

R₄ este C₁-C₄alchil, fenil, sau

R₃ și R₄ împreună cu atomul de azot de care sunt legați formează un nucleu saturat sau nesaturat cu 5-7 membri, care este nesubstituit sau substituit de C₁-C₄alchil și care poate avea 1-3 atomi adiționali selectați dintre N, O și S.

30 (2) Compușii din formula I în care X este N și Y este OCH₃.

(3) Compușii din formula I în care X este CH.

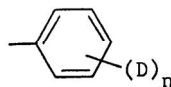
(4) Compușii din formula I în care X este N, Y este NHCH₃ și R₁ este H, CH₃, ciclopropil sau CN.

(5) Compușii din formula I în care A este O, NCH₃ sau n-C₆H₅, în particular O sau NCH₃, preferabil O.

35 (6) Compușii din formula I în care R₁ este H, metil, ciclopropil sau ciano, în particular metil.

(7) Compușii din formula I în care R₂ este C₁-C₄alchil sau ciclopropil, în particular metil sau ciclopropil.

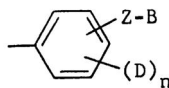
(8) Compușii din formula I în care R₂ este o grupare



40 și D este halogen, C₁-C₄alchil, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₂alchil care este substituit de la 1 până la 5 atomi de halogen, C₁-C₂haloalcoxi, C₃-C₆alcheniloxi, C₁-C₄alchilendioxi, ciano sau nitro, sau tienil,

D este, în particular, fluor, clor, brom, C₁-C₄alchil sau -CF₃.

(9) Compușii din formula I în care R₂ este o grupare



45

și Z este -O-, -O-(C₁-C₄alchil)-, -(C₁-C₄alchil)-O-, -S(O)₂-, -(C₁-C₄alchil)-S(O)₂-, -S(O)₂-(C₁-C₄alchil)-,

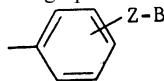
în particular -O-, -CH₂-O- sau -O-CH₂-,

MD 1315 C2

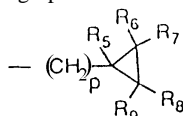
5

extrem de particular -O-CH₂;

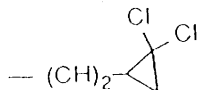
(10) Compușii din formula I în care R este o grupare



- și B este C₁-C₄alchil, halogen-C₁-C₄alchil, sau este C₂-C₄alchenil sau C₂-C₄alchinil-C₂-C₄alchil, fiecare fiind nesubstituit sau substituit de la 1 până la 3 atomi de halogen, sau care este aril sau aril monosubstituit sau disubstituit, independent, de către C₁-C₂alchil, halo-C₁-C₂alchil, halogen, C₁-C₂alcoxi sau halo-C₁-C₂alcoxi, sau este o grupare



- R₅, R₆, R₇, R₈ și R₉, independent, sunt H, C₁-C₂alchil sau halogen, și p este 0, 1, 2 sau 3; B este, în particular, C₁-C₂alchil, halo-C₁-C₃alchil sau este alil sau propargil, fiecare dintre aceștia fiind nesubstituit sau substituit de 1 sau 2 atomi de halogen sau două grupări metil, sau fenil, fenil care este substituit de un substituent ales dintre fluor, clor, brom și CF₃ sau o grupare



- (11) Compușii din formula I în care B₂ este o grupare fenil care este substituită în poziția a 4-a de Z-B.

(12) Compușii cu formula I în care

- R₃ este H, C₁-C₆ alchil, C₁-C₄ haloalchil având 1-4 atomi de halogen, C₁-C₂ alcoxi-C₁-C₂-alchil, C₁-C₄ alcoxycarbonil-C₁-C₂alchil, propenil care este nesubstituit sau substituit de 1-3 atomi de halogen, propargil, C₃-C₆cicloalchil, ciclopropilmetil care este nesubstituit sau substituit de 1-2 atomi de halogen, ciano-C₁-C₂alchil, fenil-C₁-C₂alchil care este nesubstituit sau substituit de halogen, metil, metoxi sau halometil având 1-3 atomi de halogen, fiind posibil ca gruparea fenil să fie nesubstituită sau monosubstituită sau disubstituită, independent, de halogen, metil, metoxi, halometil având 1-3 atomi de halogen, ciano sau nitro; sau R₃ și R₄ împreună cu atomul de azot de care sunt legați formează un nucleu saturat sau nesaturat cu 5-7 membri, care este nesubstituit sau substituit de C₁-C₄alchil și care poate avea 1-3 atomi adiționali selectați dintre N, O și S;

- R₃ este preferabil H, C₁-C₆alchil, C₁-C₄haloalchil având 1-3 atomi de halogen, C₁-C₂alcoximetil, prop-2-en-1-il care este nesubstituit sau substituit de 1-3 atomi de halogen, propargil, C₁-C₆cicloalchil, ciclopropilmetil care este nesubstituit sau substituit de 1-2 atomi de fluor sau clor, ciano-C₁-C₂alchil, fenil-C₁-C₂alchil care este nesubstituit sau substituit de halogen, metil, metoxi sau halometil având 1-3 atomi de halogen, fiind posibil ca gruparea metil să fie mono- sau disubstituită de substituenți identici sau diferiți; fenil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, metil, metoxi, halometil având 1-3 atomi de halogen, ciano sau nitro; sau piridil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, metil, metoxi, halometil având 1-3 atomi de halogen, ciano sau nitro; sau R₃ și R₄ împreună cu atomul de azot de care sunt legați sunt 1,2,4-triazolil, 4-morfolinil, 1-azepinil, 1-piperidinil sau 1-pirolidinil, R₃ este preferabil metil.

(13) Compușii din formula I în care R₄ este metil sau fenil, în particular metil.

(14) Compușii din formula I în care

X este CH; Y este OCH₃; R₁ este CH₃; A este O; R₂ este fie 4-metilfenil, fie 4-aliloxifenil, fie 4-(3-trifluorometilbenziloxi)fenil, fie 4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)fenil și R₃ este CH₃.

- (15) Compușii din formula I în care

a) X este un atom de N

Y este OCH₃ sau NHCH₃, sau

b) X este CH și

Y este OCH₃,

- și în care

A este un atom de O sau gruparea NR₄;

R₁ este H; C₁-C₄alchil; ciclopropil; ciano sau metiltio;

- R₂ este H; C₁-C₆alchil; C₃-C₆cicloalchil; fenil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, C₁-C₄alchil, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₂haloalchil, C₁-C₂alchendioxi, C₃-C₆alchiniloxi, C₁-C₄alchilendioxi, ciano sau nitro; tienil;

MD 1315 C2

6

5 R_3 este H; C_1 - C_6 haloalchil având 1-5 atomi de halogen; C_1 - C_4 alcoxi- C_1 - C_2 alchil; C_2 - C_4 alchenil- C_1 - C_2 alchil care este nesubstituit sau substituit de 1-3 atomi de halogen; C_2 - C_4 alchinil- C_1 - C_2 -alchil; C_3 - C_6 cicloalchil care este nesubstituit sau substituit de 1-4 atomi de halogen; C_3 - C_6 cicloalchil- C_1 - C_4 alchil care este nesubstituit sau substituit de 1-4 atomi de halogen; ciano- C_1 - C_4 alchil; C_1 - C_4 alcoxicarbonil- C_1 - C_2 alchil; fenil- C_1 - C_3 alchil care este nesubstituit sau substituit de halogen; C_1 - C_3 alchil, C_1 - C_4 haloalcoxi, ciano, nitro, C_1 - C_4 alchilendioxi, fiind posibil ca gruparea fenil să fie mono- până la trisubstituită de substituenți identici sau diferiți; fenil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de C_1 - C_4 alchil, C_1 - C_4 alcoxi, halogen, C_1 - C_2 haloalchil având 1-3 atomi de halogen, nitro sau ciano; piridil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de C_1 - C_4 alchil, C_1 - C_4 alcoxi, halogen, C_1 - C_2 haloalchil având 1-3 atomi de halogen, nitro sau ciano;

10 R_4 este C_1 - C_4 alchil; fenil; sau

R_3 și R_4 împreună cu atomul de azot de care sunt legați formează un nucleu saturat sau nesaturat cu 5-7 membri, care este nesubstituit sau substituit de C_1 - C_4 alchil și care poate avea 1-3 atomi adiționali selectați dintre N, O și S.

15 (16) Compușii din formula I în care

X este CH sau N;

Y este OCH_3 ;

A este O sau N- R_4 ;

R_1 este metil, ciclopropil sau metiltio;

20 R_2 este metil; ciclopropil; fenil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, C_1 - C_4 alchil, C_1 - C_4 alcoxi, C_1 - C_2 alchil care este substituit de 1-5 atomi de halogen, C_1 - C_2 haloalcoxi, C_3 - C_6 alchilendioxi, C_3 - C_6 alchinildioxi, C_1 - C_4 alchilendioxi, ciano sau nitro; sau tienil; și în care R_3 este definit ca în formula I și

R_4 este metil sau fenil, sau

25 R_3 și R_4 împreună cu atomul de azot de care sunt legați sunt pirolidină, piperidină, morfolină, tiomorfolină, hexametenimină, imidazol, pirazol, pirol, 1,2,4-triazol sau 1,2,3-triazol.

(17) Compușii din formula I în care:

X este N,

Y este $NHCH_3$,

30 A este O sau N- R_4 ,

R_1 este metil, ciclopropil sau metiltio;

R_2 este metil; ciclopropil; fenil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, C_1 - C_4 alchil, C_1 - C_4 alcoxi, C_1 - C_2 alchil care este substituit de 1-5 atomi de halogen, C_1 - C_2 haloalcoxi, C_3 - C_6 alchilendioxi, C_3 - C_6 alchiniloxi, C_1 - C_4 alchilendioxi, ciano sau nitro; sau tienil;

35 și în care R_3 este definit ca în formula I și

R_4 este metil sau fenil, sau

R_3 și R_4 împreună cu atomul de azot de care sunt legați sunt pirolidină, piperidină, morfolină, tiomorfolină, hexametenimină, imidazol, pirazol, pirol, 1,2,4-triazol sau 1,2,3-triazol.

(18) Compușii din formula I în care:

40 A este O,

R_1 este metil,

R_2 este metil; fenil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, C_1 - C_4 alchil, C_1 - C_4 alcoxi, C_1 - C_2 alchil care este substituit de 1-5 atomi de halogen, C_1 - C_2 haloalcoxi, C_3 - C_6 alchilendioxi, C_3 - C_6 alchiniloxi, C_1 - C_4 alchilendioxi, ciano sau nitro; sau tienil; și

45 R_3 este C_1 - C_6 alchil;

iar X și Y sunt definiți ca în formula I.

(19) Compușii din formula I în care

R_1 este metil,

R_2 este metil și

50 R_3 este descris ca în formula I și

R_4 este metil sau fenil, sau

R_3 și R_4 împreună cu atomul de azot de care sunt legați formează un nucleu saturat sau nesaturat cu 5-7 membri, care este nesubstituit sau substituit de C_1 - C_4 alchil și care poate avea 1-3 atomi adiționali selectați dintre N, O și S;

55 iar A, X și Y sunt definiți ca în formula I.

(20) Compușii din formula I în care:

R_3 este H; C_1 - C_4 alchil; C_1 - C_4 haloalchil având 1-3 atomi de halogen; C_1 - C_2 alcoxi- C_1 - C_2 alchil; propenil care este nesubstituit sau substituit de 1-3 atomi de halogen; propargil; C_3 - C_6 cicloalchil; C_3 -

MD 1315 C2

7

C₆cicloalchilmetil care este nesubstituit sau substituit de 1-2 atomi de halogen; ciano-C₁-C₂alchil; C₁-C₂alcoxycarbonil-C₁-C₂alchil; fenil-C₁-C₂alchil care este nesubstituit sau substituit de halogen, metil, metoxi, halometil având 1-3 atomi de halogen, ciano, nitro sau C₁-C₂alchilendioxi, fiind posibil ca gruparea fenil să fie monosubstituită sau disubstituită de substituenți identici sau diferiți; fenil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, metil, metoxi, halometil având 1-3 atomi de halogen, ciano sau nitro; sau piridil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, metil, metoxi, halometil având 1-3 atomi de halogen, ciano sau nitro;

R₄ este metil sau fenil; sau

R₃ și R₄ împreună cu atomul de azot de care sunt legați formează un nucleu saturat sau nesaturat cu 5-7 membri, care este nesubstituit sau substituit de C₁-C₄alchil și care poate avea 1-3 atomi adiționali selectați dintre N, O și S;

iar A, X, Y, R₁ și R₂ sunt definiți ca în formula I.

(21) Printre compușii din formula I menționați la punctul (20), aceia în care R₃ și R₄ împreună cu atomul de azot de care sunt legați, sunt triazolil, morfolinil, 2,6-dimetilmorfolinil, azepinil, piperidil sau pirolidinil.

(22) Compușii din formula I în care:

A este O,

R₁ este metil,

R₂ este metil; fenil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, C₁-C₄alchil, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₂alchil care este substituit de 1-5 atomi de halogen, C₁-C₂haloalcoxi, C₃-C₆alcheniloxi, C₃-C₆alchinoxiloxi, C₁-C₄alchilendioxi, ciano sau nitro; sau tienil și

R₃ este H; C₁-C₄alchil; C₁-C₄haloalchil având 1-3 atomi de halogen; C₁-C₂alcoxi-C₁-C₂alchil; propenil care este nesubstituit sau substituit de 1-3 atomi de halogen; propargil; C₃-C₆cicloalchil; C₃-C₆cicloalchilmetil care este nesubstituit sau substituit de 1-2 atomi de halogen; ciano-C₁-C₂alchil; C₁-C₂alcoxycarbonil-C₁-C₂alchil; fenil-C₁-C₂alchil care este nesubstituit sau substituit de halogen, metil, metoxi, halometil având 1-3 atomi de halogen, ciano, nitro sau C₁-C₂alchilendioxi, fiind posibil ca gruparea fenil să fie mono- sau disubstituită de substituenți identici sau diferiți; fenil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, metil, metoxi, halometil având 1-3 atomi de halogen, ciano sau nitro; sau piridil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, metil, metoxi, halometil având 1-3 atomi de halogen, ciano sau nitro;

iar X și Y sunt definiți ca în formula I.

(23) Compușii din formula I menționați la punctul (22), în care:

A este O,

R₁ este metil; fenil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, metil, metoxi, trifluorometil sau trifluorometoxi; și

R₃ este metil.

(24) Compușii din formula I în care:

A este NCH₃,

R₁ este metil,

R₂ este metil; fenil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, metil, metoxi, trifluorometil sau trifluorometoxi;

R₃ este metil; fenil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, metil, metoxi, halometil având 1-3 atomi de halogen, ciano sau nitro; sau piridil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, metil, metoxi, halometil având 1-3 atomi de halogen, ciano sau nitro;

iar X și Y sunt definiți ca în formula I.

(25) Compușii din formula I în care:

X este un atom de N;

Y este OR₁₁;

R₁₁ este C₁-C₄alchil; și în care

A, R₁, R₂ și R₃ sunt definiți ca în formula I.

(26) Compușii din formula I menționați la punctul (25), în care:

A este atom de O;

R₁ și R₂ sunt metil;

R₃ este H; C₁-C₄alchil; C₁-C₄haloalchil având 1-3 atomi de halogen; C₁-C₂alcoxi-C₁-C₂alchil; propenil care este nesubstituit sau substituit de 1-3 atomi de halogen; propargil; C₃-C₆cicloalchil; C₃-C₆cicloalchilmetil care este nesubstituit sau substituit de 1-2 atomi de halogen, ciano-C₁-C₂alchil; C₁-C₂alcoxycarbonil-C₁-C₂alchil; fenil-C₁-C₂alchil care este nesubstituit sau substituit de halogen, metil,

MD 1315 C2

8

metoxi, halometil avand 1-3 atomi de halogen, ciano, nitro sau C₁-C₂alchilendioxi, fiind posibil ca gruparea fenil să fie mono- sau disubstituită de substituenți identici sau diferiți; fenil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, metil, metoxi, halometil avand 1-3 atomi de halogen, ciano sau nitro; sau piridil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, metil, metoxi, halometil avand 1-3 atomi de halogen, ciano sau nitro.

5

(27) Compușii menționați la punctul (26), în care:

R₃ este H; C₁-C₄alchil sau C₁-C₄haloalchil avand 1-3 atomi de halogen.

(28) Compușii din formula I în care:

X este atom de N;

10

Y este N(R₁₂)R₁₃;

R₁₂ și R₁₃, independent, sunt H sau C₁-C₄alchil; și în care

A, R₁, R₂ și R₃ sunt definiți ca în formula I.

(29) Compușii menționați la punctul (28), în care:

Y este NH₂, N(CH₃)₂ sau NCH₂H₅;

15

A este O;

R₁ și R₂ sunt metil;

R₃ este H; C₁-C₄alchil; C₁-C₄haloalchil avand 1-3 atomi de halogen; C₁-C₂alcoxi-C₁-C₂alchil; propenil care este nesubstituit sau substituit de 1-3 atomi de halogen; propargil; C₃-C₆cicloalchil; C₃-C₆cicloalchilmetil care este nesubstituit sau substituit de 1-2 atomi de halogen; ciano-C₁-C₂-alchil; C₁-C₂alcoxicarbonil-C₁-C₂alchil; fenil-C₁-C₂alchil care este nesubstituit sau substituit de halogen, metil, metoxi, halometil avand 1-3 atomi de halogen, ciano, nitro sau C₁-C₂alchilendioxi, fiind posibil ca gruparea fenil să fie mono- sau disubstituită de substituenți identici sau diferiți; fenil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, metil, metoxi, halometil avand 1-3 atomi de halogen, ciano sau nitro; sau piridil care este nesubstituit sau mono- sau disubstituit, independent, de halogen, metil, metoxi, halometil avand 1-3 atomi de halogen, ciano sau nitro.

25

(30) Compușii menționați la punctul (29), în care:

R₃ este H; C₁-C₄alchil sau C₁-C₄haloalchil avand 1-3 atomi de halogen.

(31) Compușii din formula I în care dubla legătură X=C este sub forma E.

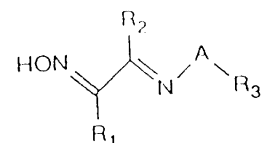
Compușii din formula I pot fi preparați după cum urmează:

30

A) Pentru a obține un compus din formula I în care Y este N(R₁₂)R₁₃, un compus din formula I în care Y este OR₁₁ este reacționat cu HN(R₁₂)R₁₃. Reacția este condusă avantajos într-un diluent organic inert, de exemplu într-un alcool precum etanolul, într-un eter precum tetrahidrofuranul sau dioxanul, într-un ester precum acetatul de etil, într-un sulfoxid precum dimetil sulfoxidul, într-o amidă precum dimetilformamida sau într-o cetonă precum metilizobutil cetona. Metilamina poate fi utilizată sub formă gazeasă sau sub formă dizolvată, de exemplu sub forma unei soluții în etanol. Temperatura procesului este între 0°C și 40°C, preferabilă este temperatura camerei.

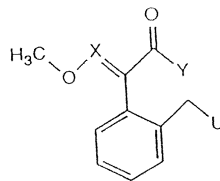
35

B) Pentru a prepara un compus din formula I în care X, Y, A și R₁-R₃ sunt definiți ca pentru formula I (și în care R₃ nu este H) un compus din formula generală



40

în care A și R₁-R₃ sunt definiți ca mai sus este reacționat cu un compus din formula generală



45

în care X și Y sunt definiți mai sus și U este o grupare care pleacă. Această reacție este o reacție de substituție nucleofilică ce poate fi condusă în condițiile de reacție utilizate convențional într-un astfel de caz. Gruparea U care pleacă este de preferință clor, brom, iod, meziloxi sau toziloxi. Reacția este condusă avantajos într-un diluent organic inert precum eterul ciclic, de exemplu tetrahidrofuran sau dioxan, o cetonă precum acetona, o amidă precum dimetilformamida, un

MD 1315 C2

9

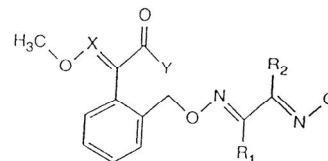
sulfoxid precum dimetil sulfoxidul, în prezența unei baze precum hidridul de sodiu, carbonatul de sodiu, carbonatul de potasiu, amida de sodiu, o amină terțiară, de exemplu trialchilamină, în particular diazabicliclononan sau diazabicliclodecan, sau oxid de argint, la temperaturi între - 20°C și 80°C, preferabil între 0 și 50°C.

5 Alternativ, reacția poate fi condusă cu cataliză cu transfer de fază într-un solvent organic, de exemplu clorură de metilen, în prezența unei soluții apoase alcaline, de exemplu soluție de hidroxid de sodiu, și în prezența unui catalizator cu transfer de fază, de exemplu tetrabutilamoniu hidrogen sulfat, la temperatura camerei.

10 Compușii rezultanți din formula I pot fi izolați și purificați prin metode cunoscute. De asemenea, amestecurile izomerice obținute, de exemplu amestecurile izomerice E/Z, pot fi separate prin metode cunoscute, pentru a se obține izomeri puri, de exemplu prin cromatografie sau cristalizare fracțională. Oximele din formula generală II care sunt utilizate ca materii prime sunt fie cunoscute fie pot fi preparate prin metode cunoscute (J. Chem. Soc., Perkin Trans II 537 (1990); Ber. Deutsch. Chem. Ges. 62, 866 (1929); Gazz. Chim. Ital. 3711, 147 (1907); Liebigs Ann.Chem. 262, 305 (1891)).

15 De asemenea, materiile prime din formula III pot fi preparate într-o manieră cunoscută, de exemplu așa cum se descrie în EP-A-203606 sau în Angew.Chem. 71, 349-365 (1959).

C) Pentru a prepara un compus din formula I în care A este O, iar X, Y și R₁-R₃ sunt definiți ca în formula I un compus din formula generală



IV

20

în care X, Y, R₁ și R₂ sunt definiți ca mai sus, este reacționat cu un compus din formula generală

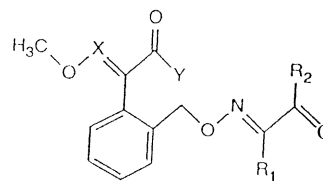
U - R₃

V

25 R₃ fiind definit ca în formula I, iar U fiind definit ca în formula III (și R₃ nefiind nici H, nici fenil, nici piridil).

Această reacție este o reacție de substituție nucleofilică descrisă ca la punctul B).

D) Pentru prepararea unui compus din formula IV în care X, Y, R₁ și R₂ sunt definiți ca în formula I, se folosește un procedeu în care un compus din formula generală



VI

30

35 în care X, Y, R₁ și R₂ sunt definiți ca mai sus, este reacționat cu hidroxilamină sau cu o sare a acesteia, de exemplu hidrocilorură. Reacția este condusă avantajos în solvent care constă din piridină sau metanol și la temperaturi între -20 și 80°C sau la punctul de fierbere al metanolului, preferabil între 0 și 50°C, fiind necesară o bază, dacă se utilizează metanolul, de exemplu un carbonat de metal alcalin, precum carbonatul de potasiu, o amină terțiară, precum trietilamina sau diazabicliclononanul, piridina sau oxidul de argint.

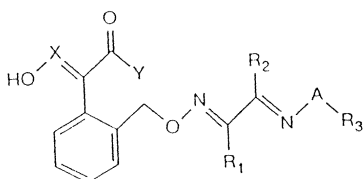
Cetona din formula generală VI este preparată în mod analogic cu metoda descrisă la punctul B). Cetonele din formula generală VI și prepararea acestora sunt descrise, de exemplu, în EP-370629, EP-506149, EP-403618, EP-414153, EP-463488, EP-472300, EP-460575, WO-92/18494, etc.

40

E) Pentru a prepara un compus din formula I în care A, X, Y, R₁ și R₂ sunt definiți ca pentru formula I, dar în care R₃ nu este H, se urmează o procedură în care un compus din formula generală:

MD 1315 C2

10

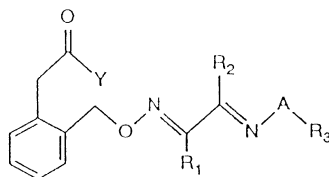


VII

în care A, X, Y și R₁-R₃ sunt definiți ca mai sus, este reacționat cu un agent de metilare, de exemplu iodură de metil, dimetil sulfat sau diazometan. Reacția este condusă avantajos în prezența unei baze, de exemplu carbonat de potasiu sau hidrură de sodiu, într-un solvent adecvat și la temperaturi de reacție adecvate.

5

F) Pentru a prepara un compus din formula VII în care A, X, Y și R₁-R₃ sunt definiți ca pentru formula I, se urmează o procedură în care un compus cu formula



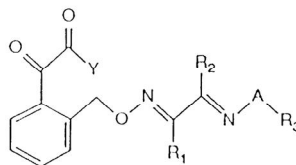
VIII

în care A, Y și R₁-R₂ sunt definiți ca mai sus, este reacționat cu un format în prezența unei baze, analogic metodei descrise în EP-A-178826, sau este supus nitrozării cu acid nitric sau un nitrit în prezența unei baze analogic metodei descrise în EP-A-254426.

10

O altă posibilitate de sintetizare a unui compus din formula VII este următoarea reacție:

15

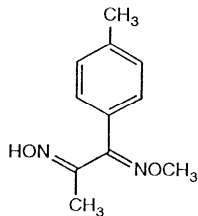


IX

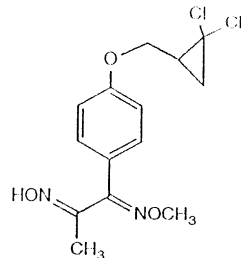
în care A, Y și R₁-R₃ sunt definiți ca mai sus, este reacționat cu metoximetilentrifenilfosforan, analogic metodei descrise în EP-A-178826, sau cu O-metilhidroxilamină (sau o sare a acesteia) analogic metodei descrise în EP-A-254426.

20

Compușii noi din formulele II, VII, VIII și IX fac, de asemenea, obiectul invenției de față, în particular compușii cu formulele II.1 și II.2.



II.1



II.2

S-a descoperit că compușii din formula I au un spectru microbicid pentru combaterea microorganismelor fitopatogene, în particular a fungilor, care este deosebit de favorabil pentru cazurile practice. Ei au proprietăți curative, preventive și sistemice avantajoase și pot fi utilizați pentru protejarea unui număr mare de plante de recoltă. Folosind ingredientele active din formula I, dăunătorii de pe plante sau de pe părți ale plantelor (fructe, flori, tulpini, rădăcini) pot fi distruși.

25

Compușii din formula I pot fi utilizați ca agenți de acoperire a semințelor, la tratamentul semințelor împotriva infecțiilor cu fungi și împotriva fungilor fitopatogeni din sol.

30

Compușii din formula I sunt eficace, de exemplu, împotriva fungilor fitopatogeni care aparțin următoarelor clase: fungi imperfecti (în particular *Botris*, *Piricularia*, *Helminthosporium*, *Fusarium*,

MD 1315 C2

11

Septoria, *Cercospora*, *Cercospora* și *Alternaria*); bazidiomicete (de exemplu *Rizoctonia*, *Hemileia*, *Puccinia*); ascomicete (de exemplu *Venturia* și *Erisiphe*, *Podospheera*, *Monilinia*, *Uncinula*); oomicete (de exemplu *Fitophthora*, *Pernospora*, *Bremia*, *Pitium*, *Plasmopara*).

5 Compușii din formula I sunt, de asemenea, eficace împotriva insectelor și acarienilor ce se găsesc pe plantele pentru agricultură și horticultură, în particular pe orez, bumbac, legume și fructe, și în păduri, și sunt bine tolerate de speciile cu sange cald, pești și plante. Compușii din formula I sunt adecvați pentru combaterea insectelor care dăunează culturilor de orez, fructe și legume. Alt domeniu de aplicare al invenției pentru compușii din formula I este protejarea produselor stocate și a materialelor și în sectorul igienei la protejarea animalelor domestice. Compușii din formula I sunt eficace împotriva
10 tuturor dăunătorilor cu rezistență și sensibilitate normală. Acțiunea lor este evidentă fie imediat, fie după scurgerea unei anumite perioade de timp. Dăunătorii sus-menționați includ, de exemplu:

* din ordinul *Lepidoptera*:

Acleris, *Adoxophies*, *Aegeria*, *Agrotis*, *Alabama argillaceae*, *Amilois*, *Anticarsia gemmatalis*, *Archips*, *Argirotaenia*, *Autographa*, *Bosseola plusca*, *Cadra cautella*, *Carposina nipponensis*, *Chilo*,
15 *Choristoneura*, *Clisia ambiguella*, *Cnaphalocrosis*, *Cnephasia*, *Cochlis*, *Coleophora*, *Crocidolomia binotalis*, *Criptophlebia leucotera*, *Diatraea*, *Diparopsis castanaea*, *Earias*, *Ephestia*, *Eucosma*, *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis*, *Euxoa*, *Grapholita*, *Hedia nubipherana*, *Heliotis*, *Hellula undalis*, *Hiphantria cunea* *Keipheria licopersicella*, *Leucoptera scitella*, *Litocolletis*, *Lobesia botrana*,
20 *Limantria*, *Lionetia*, *Malacosoma*, *Mamaestra brassicae*, *Manduca sexta*, *Operophtera*, *Ostrinia nubilalis*, *Pammene*, *Pandemis*, *Panolis phlanmea*, *Pectinophora gossypiella*, *Ftorimaea operculella*, *Pieris rapae*, *Pieris*, *Plutella xilostella*, *Prais*, *Scirpophaga*, *Sesamia*, *Sparganotis*, *Spodoptera*, *Sinantedon*, *Taumatopoea*, *Tortrix*, *Trichoplusia* și *Iponomeuta*;

* din ordinul *Coleoptera*:

Agriotes, *Antonomus*, *Atomaria linearis*, *Chaetocnema tibialis*, *Cosmopolites*, *Curculio*,
25 *Dermestes*, *Diabrotica*, *Epilachna*, *Eremnus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus*, *Melolonta*, *Oricaephilus*, *Otiorhynchus*, *Phlctinus*, *Popillia*, *Psilliodes*, *Rhizopertha*, *Scarabeidae*, *Sitophilus*, *Sitotroga*, *Tenebrio*, *Tribolium* și *Trogoderma*;

* din ordinul *Orthoptera*:

Blatta, *Blattella*, *Grillotalpa*, *Leucophaea maderae*, *Locusta*, *Perplaneta* și *Schistocerca*;

30 * din ordinul *Isoptera*:

Reticulitermes;

* din ordinul *Psocoptera*:

Liposcelis;

* din ordinul *Anoplura*:

35 *Haematopinus*, *Linognatus*, *Pediculus*, *Pemphigus* și *Phylloxera*;

* din ordinul *Mallophaga*;

Damalinea și *Trichodectes*;

* din ordinul *Thisanoptera*:

Frankliniella, *Hercinotrips*, *Taeniotrips*, *Trips palmi*, *Trips tabaci* și *Scirtotrips aurantii*;

40 * din ordinul *Heteroptera*:

Cimex, *Distantiella teobroma*, *Disdercus*, *Euchistus*, *Eurigaster*, *Leptocorisa*, *Nezara*, *Piesma*, *Rhodnius*, *Sahlbergella singularis*, *Scotinophara* și *Triatoma*;

* din ordinul *Homoptera*:

45 *Aleurotrixus floccosus*, *Aleiodes brassicae*, *Aonidiella*, *Apgididae*, *Aphis*, *Aspidiotus*, *Bemisia tabaci*, *Ceroplaster*, *Chrisomphalus aonidium*, *Crisomphalus dictiospermi*, *Coccus hesperidum*, *Empoasca*, *Eriosoma larigerum*, *Eritroneura*, *Gascardia*, *Laodelphax*, *Lecanium corni*, *Lepidosaphes*, *Macrosiphus*, *Mizus*, *Nephotettix*, *Nilaparvatta*, *Pratoria*, *Pemphigus*, *Planococcus*, *Pseudaulacaspis*, *Pseudococcus*, *Psilla*, *Pulvinaria aethiopica*, *Quadraspidiotus*, *Rhopalosium*, *Saissetia*, *Scaphoideus*, *Schizaphis*, *Sitobion*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Trioza*, *eritreae* și *Unapsis citri*;

50 * din ordinul *Himenoptera*:

Acromirmex, *Atta*, *Cephus*, *Diprion*, *Diprionidae*, *Gilpinia politoma*, *Hoplocampa*, *Lasius*, *Monomorium pharaonis*, *Neodiprion*, *Solenopsis* și *Vespa*;

* din ordinul *Diptera*:

55 *Aedes*, *Antherigona soccata*, *Bibio hortulanus*, *Calliphora eritrocephala*, *Ceratitis*, *Chrisomia*, *Culex*, *Cuterebra*, *Dacus*, *Drosophila melanogaster*, *Fannia*, *Gastrophilus*, *Glossina*, *Hipoderma*,

MD 1315 C2

12

Hippobosca, Liriomiza, Lucilia, Melanagromiza, Musca, Oestrus, Orseolia, Oscinella frit, Pegomia hiosciam, Phorbia, Rhagoletis pomonella, Sciara, Stomoxis, Tabanus, Tannia și Tipula;

* din ordinul *Siphonaptera*:

Ceratophyllus și Xenopsilla cheopis;

5 * din ordinul *Thisanura*:

Lepisma saccharina;

* din ordinul *Acarina*:

Acarus siro, Aceria sheldoni, Aculus schlechtendali, Ambliomma, Argas, Boophilus Brevipalpus, Briobia praetiosa, Calpitrimerus, Chorioptes, Dermanissus gallinae, Eotetranychus carpini, Eriophies, Hialomma, Ixodes, Oligonichus pratensis, Ornithodoros, Panonichus, Phillocoptruta oleivora, Polifağotarsonemus lautus, Psoroptes, Rhipicephalus, Rhizoglyphus, Sarcoptes, Tarsonemus și Tetranychus.

15 Plantele care se protejează cu compușii conform invenției sunt: cerealele (grâu, ovăz, orz, secară, orez, porumb, sorg și specii inrudite); sfecla; fructiferele (meri, peri, pruni, piersici, migdali, cireși, căpșuni, frați și afini); păstăile (linte, mazăre, fasole, soia); oleaginoasele (muștar, măsline, rapiță, floarea soarelui, nucă-de-cocos, cacao, arahide); cucurbitaceele (dovleci, castraveți, pepeni); plantele fibroase (bumbac, in, cânepă); citricele (portocali, lămâi, grapefruit, mandarină); legumele (spanac, morcovi, ceapă, roșii, cartofi, salată, asparagus, ardei iute); familia dafinilor (avocado, scorțișoară, camfor), și plante gen tutun, nuci, cafea, vânăță, trestie de zahăr, ceai, piper, banani, plante de latex și ornamentale.

20 Acțiunea compușilor din formula I, conform invenției, și a compozițiilor acestora, poate fi considerabil lărgită și adaptată, prin adăugarea altor microbicide, insecticide și/sau acaricide. Reprezentații ai următoarelor clase de ingrediente active sunt următorii aditivi: compuși organofosforici, nitrofenoli și derivați ai acestora, formamide, uree, carbamate, piretoide, hidrocarburi clorinate și preparatii cu *Bacillus thuringiensis*.

25 De regulă, ingredientele active din formula I sunt utilizate sub formă de compoziții și nu pot fi aplicate pe suprafețe sau pe plante, simultan sau succesiv cu alte ingrediente active. Aceste alte ingrediente active pot fi fertilizatori, oligoelemente sau alte preparatii care au efect asupra creșterii plantelor. Se pot folosi, de asemenea, erbicide selective, insecticide, fungicide, bactericide, nematocide, moluscicide sau amestecuri ale acestora, surfactanți sau alți aditivi.

30 Suporturile și aditivii adecvați pot fi de natură solidă sau lichidă, de exemplu substanțe minerale, regenerabile, solvenți, dispersanți, agenți de umectare, agenți de legătură sau fertilizatori.

35 Următorii solvenți sunt adecvați: hidrocarburi aromatice, preferabil fracțiunile de la C₈ la C₁₂, de exemplu amestecurile de xilen sau naftaline substituite, ftalați precum dibutil ftalat sau dioctil ftalat, hidrocarburi aromatice precum ciclohexan sau parafine, alcoolii și glicoli precum și eterii și esterii lor, cum ar fi etanol, etilenglicol, etilenglicol monometil eter sau etil eter, cetone precum ciclohexanona, solvenți polari precum N-metil-2-pirolidona, dimetil sulfoxid sau dimetilformamidă, și uleiuri vegetale epoxidice sau neepoxidice, precum ulei epoxidic de nucă-de-cocos sau ulei de soia; sau apă.

40 Purtătorii solizi care sunt utilizați în general, de exemplu pentru prafuri și pulberi de împrăștiere, sunt roci naturale, cum ar fi calcit, talc, caolin, montmorilonită sau atapulgită.

Deosebit de avantajoase pentru aplicare, în sensul reducerii cantităților folosite, sunt aditivii naturali (de natură animală sau vegetală) sau fosfolipidele sintetice din grupele cetalinelor și lecitinelor, care pot fi obținute, de exemplu, din boabele de soia.

45 Compuși activi pe suprafață sunt, în funcție de natura ingredientului activ din formula I, surfactanți non-ionici, cationici și/sau anionici care au proprietăți de emulsifiere, dispersare și umectare bune. Prin surfactanți se înțelege, de asemenea, și amestecuri de surfactanți.

Surfactanți anionici adecvați pot fi așa-numitele săruri solubile în apă și, de asemenea, compușii sintetici activi la suprafață solubili în apă.

50 Săpunuri sunt sărurile metalelor alcaline, sărurile metalelor alcalino-pământoase sau sărurile de amoniu substituite sau nesubstituite ale acizilor grași (C₁₀-C₂₂), de exemplu sărurile de sodiu sau de potasiu ale acizilor oleic sau stearic, sau ale amestecurilor naturale ale acizilor grași care pot fi obținute, de exemplu, din ulei de nucă-de-cocos sau ulei de grăsime animală. Trebuie menționați, de asemenea, și metiltauratii acizilor grași.

55 Surfactanți non-ionici adecvați sunt derivații de poliglicol eter ai alcoolilor alifatici sau cicloalifatici, acizi grași saturați sau nesaturați și alchilfenoli care au 3-30 grupări glicol eter și 8-20 atomi de carbon în radicalul hidrocarbon (alifatic) și 6-18 atomi de carbon în radicalul alchil al alchilfenolilor.

MD 1315 C2

13

Exemplu de surfactanți non-ionici sunt polietoxietanolii nonilfenolului, poliglicol eterii uleiului de ricin, oxidul de polipropilenă/polietilenă de adiție, tributilfenoxipolietoxietanol, polietilen glicol și octilfenoxipolietoxietanol.

5 Alte substanțe adecvate sunt esterii acizilor grași ai sorbitanului de polioxiolenă, precum trioleatul sorbitan de polioxiolenă.

Surfactanții cationici sunt în principal săruri cuaternare de amoniu care au, ca N-substituenți, cel puțin, un radical alchil având 8-22 atomi de C, și ca alți substituenți, radicali inferiori, halogenați sau liberi, alchil, benzil sau inferior hidroalchil.

10 De regulă, preparațiile agrochimice conțin 0,1-99%, în particular 0,1-95%, ingredient activ din formula I, 99,9-1%, în particular 99,9-5%, aditiv solid sau lichid, și 0-25%, în particular 0,1-25% surfactant.

În timp ce compozițiile concentrate sunt mai preferate ca produse comerciale, consumatorul va utiliza compoziții diluate.

15 Compozițiile pot cuprinde, de asemenea, alți aditivi cum ar fi stabilizatori, antispumanti, regulatori de viscozitate, lianți, fertilizatori sau alte ingrediente active, pentru a se obține efectele specifice.

Compozițiile, preparațiile sau combinațiile conținând ingredientul activ din formula I, fără sau împreună cu un aditiv solid sau lichid, sunt produse prin metode cunoscute, de exemplu prin amestecarea și/sau măcinarea ingredientului activ cu un diluant, de exemplu un solvent, un purtător solid și, dacă este cazul, compuși activi la suprafață (surfactanți).

20 Un procedeu preferat pentru aplicarea unui ingredient activ din formula I sau o compoziție agrochimică care cuprinde, cel puțin, unul dintre aceste ingrediente active, este aplicarea pe frunziș. Frecvența și viteza de aplicare depind de pericolul atacului patogenului implicat. Oricum, ingredientele active din formula I pot ajunge în plantă din sol, prin rădăcină (acțiune sistemică), prin aplicarea pe locul unde se află planta a unui preparat sub formă lichidă sau prin încorporarea de substanțe solide în sol, de exemplu sub formă de granule (aplicarea în sol). În cazul orezului nedecorticat, astfel de granule pot fi dozate pe cultura de orez inundată. Alternativ, compușii din formula I pot fi aplicați pe sămburii semințelor (învelire), fie prin înmuierea sămburilor într-un preparat lichid al ingredientului activ sau prin învelirea acestora cu un preparat solid. În principiu, orice tip de material de propagare în plante poate fi protejat folosindu-se compușii din formula I, de exemplu semințe, rădăcini sau tulpini.

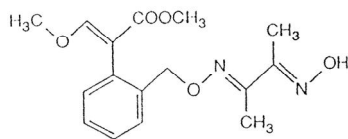
30 Compușii din formula I sunt utilizați sub formă pură sau, preferabil, împreună cu auxiliarii utilizați convențional în tehnică. Ei sunt procesați avantajos prin metode cunoscute pentru a se obține, de exemplu, concentrate de emulsie, paste pentru imprăștiere, soluții pentru aplicare directă sau soluții pentru diluare, emulsii diluate, pulberi umectabile, pulberi solubile, prafuri, granule și incapsulări, de exemplu în substanțele polimere. Metodele de aplicare, precum sprayarea, pulverizarea, prăfuirea, vopsirea sau turnarea, precum și natura compozițiilor, se aleg în funcție de scopurile propuse și de circumstanțe pentru fiecare caz în parte. De regulă, cantitățile aplicare sunt 1 g - 2 kg ingredient activ (i.a) per ha, preferabil 25 g - 800 g i.a./ha, preferabil în particular 50 g - 400 g i.a./ha. Atunci când se utilizează ca înveliș pentru semințe, cantitățile utilizate sunt 0,001 g - 1 g i.a./kg semințe.

40 Exemplele care urmează prezintă mai în detaliu invenția, fără a constitui însă vreo restricție.

Exemple de preparare

Exemplul H-1:

Prepararea unui compus cu formula



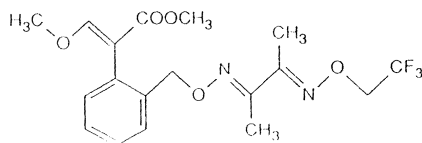
45 1,32 g hidrociorură de hidroxilamină sunt adăugate într-o soluție de 5,2 g, metil-3-metoxi-2-[[[(3-oxo-2-butil)imino]oxi]o-tolil]acrilat (EP-A-370629, No. 156) în 20 ml piridină. După ce amestecul a fost amestecat timp de 6 ore la 30°C, se adaugă apă cu gheață, cristalele care se vor forma peste câteva ore sunt filtrate și spălate cu apă. Recristalizarea din etanol/apă de 4,8 g metil-3-metoxi-2-[[[(3-oxo-2-butil)imino]oxi]o-tolil]acrilat (Comp. No. 1.73) sub formă de cristale lichide cu punctul de topire 104...107°C.

Exemplul H-2

50 Prepararea unui compus cu formula

MD 1315 C2

14

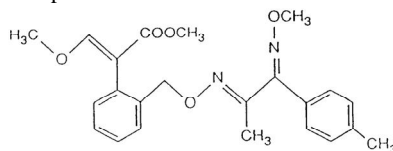


Intr-o conductă sub presiune, 5 ml dimetilformamidă se adaugă la 0,2 g suspensie de hidrid de sodiu 65% spălat cu hexan, apoi, 1,6 g metil-3-metoxi-2-[[[(3-hidroxiimino-2-butil)imino]oxi]o-toil]acrilat și se adaugă 1,1 g iodură de 2,2,2-trifluoroetil. După degajarea hidrogenului, conducta sub presiune este etanșată, iar amestecul agitat timp de 5 ore la 50°C. Apoi, soluția de reacție este turnată în apă cu gheață și extrasă, folosind acetat de etil, iar produsul este cromatografiat pe silicagel, folosind acetat de etil/hexan (1:3). Se obține astfel 1,2 g metil-3-metoxi-2-[[[(3-hidroxiimino-2-butil)imino]oxi]o-toil]acrilat (Comp. No. 1.74) sub forma unui ulei incolor.

¹H RMN in CDCl₃: deplasarea chimică a celor două grupări metil imino-substituite: 1,99 și 2,04 ppm.

Exemplul H-3:

Prepararea unui compus cu formula



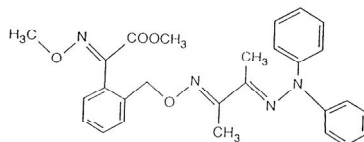
O soluție de 15 g p-metilpropiofenonă și 20 ml nitrit de izopentil în 30 ml metanol este adăugată picătură cu picătură la 20 ml metilat de sodiu (30% în metanol). După ce amestecul a fost agitat timp de 5 ore, se adauga picătură cu picătură 30 ml apă, și apoi amestecul este acidificat folosindu-se acid acetic. Amestecul este extras utilizând acetat de etil, iar extractul este spălat cu apă, uscat (Na₂SO₄) și concentrat in vacuum. Reziduul este recristalizat din dietil eter/hexan. Se obține alfa-hidroxiimino-4-metilpropiofenonă sub formă de cristale incolore, cu p.t. 122...124°C.

8,1 g din compusul obținut anterior și 4,6 g hidroclorură o-metilhidroxilaminică în 40 ml piridină sunt refluxate timp de 1 oră. După adăugarea toluenului, amestecul este concentrat in vacuum, tratat cu apă și extras, folosindu-se acetat de etil. Faza organică este spălată cu apă, uscată cu sulfat de sodiu și concentrată în vacuum. Alfa-hidroxiimino-4-metilpropiofenona-O-metil oxima este cristalizată din dietil eter/n-hexan sub formă de cristale incolore cu p.t. 156...157°C.

1,87 g din oxima obținută anterior și 2,58 g metil-2-(alfa-bromo-o-toil)-3-metoxiacrilat sunt adăugate la o suspensie de 0,41 g hidrid de sodiu în 25 ml N,N-dimetilformamidă, iar amestecul de reacție este agitat timp de 3 ore. Apoi este acidificat folosind acid acetic, tratat cu apă și extras cu acetat de etil. Faza organică este spălată de două ori cu soluție saturată de carbonat hidrogen de sodiu și spălată o dată cu soluție saturată de clorură de sodiu. După uscare cu sulfat anhidrid de sodiu, solventul este distilat in vacuum. H-3 se cristalizează din dietil eter/n-hexan sub formă de cristale incolore cu p.t. 98...101°C (Comp. no. 1.117).

Exemplul H-4:

Obținerea compusului cu formula



0,37 g suspensie hidrură de sodiu 65% este spălată cu hexan și se adaugă 10 ml dimetilformamidă. Un amestec de 2,59 g O-metiloximă de metil-2-(2-bromometilfenil)glioxilat și 2,42 g 2-(difenilhidrazono)-3-hidroxiiminobutan se adaugă la această suspensie, iar apoi amestecul este încălzit la 40...50°C folosind un suflător de aer cald. Amestecul este apoi agitat timp de o oră cu excluderea umezelii și turnat în apă cu gheață. Extragerea cu acetat de etil și cromatografia pe silicagel folosind acetat de etil/hexan (1:2) dă 3,7 g O-metiloximă de metil 2-[[[(3-difenilhidrazono-2-butil)-imino]oxi]o-toil]glioxilat (Comp. no. 2.19) sub forma unui ulei galben.

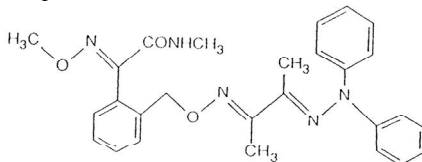
¹H RMN in CDCl₃: deplasarea chimică a celor două grupări metil imino-substituite: 1,64 și 2,12 ppm.

45 Exemplul H-5

MD 1315 C2

15

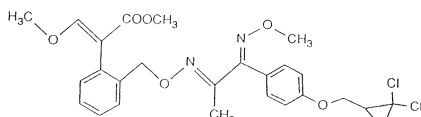
Prepararea unui compus cu formula



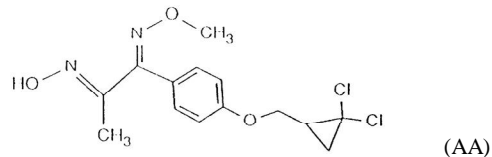
5 1,9 g O-metiloximă de metil 2-(((3-difenilhidrazono-2-butil)-imino)oxi)-tolil]glioixilat sunt agitate timp de 2 ore la temperatura camerei în 10 ml soluție de metilamină în etanol 33%. Excesul de etanol și metilamină sunt distilate. Reziduul este absorbit în dietil eter, soluția se filtrează, filtratul se evaporă până la uscare, produsul rămânând sub forma unui solid cristalizat. Spălarea cu hexan dă 1,8 g N-monometil 2-(((3-difenilhidrazono-2-butil)-imino)oxi)-tolil]glioixilat O-metiloximă (Comp. no. 3.19) sub formă de cristale bej-pale cu p.t. 135...136°C.

Exemplul H-6

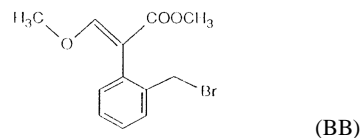
10 Obținerea compusului cu formula



15 1,74 g de 1-[4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)fenil]propan-1,2-dion 1-(O-metiloximă)-2-oximă, din formula (AA), sunt adăugate la 0,13 g hidrură de sodiu în 25 ml N,N-dimetilformamidă. 1,5 g metil 2-(2-bromometilfenil)-3-metoxiacrilat, din formula (BB), sunt adăugate în continuare, și amestecul este agitat în continuare timp de 3 ore la temperatura camerei. Amestecul este acidulat folosind acid acetic, și se adaugă apă și acid acetic. Faza apoasă se separă, iar faza organică este spălată o dată cu soluție saturată de bicarbonat de sodiu și uscată cu sulfat anhidru de sodiu. Solventul este evaporat în vacuum, iar reziduul obținut este purificat pe silicagel utilizând acetat de etil/hexan (3:1). Compusul titlu este obținut sub forma unui ulei. Separarea prin cromatografie pe coloana pe silicagel (hexan : soluție de acetat de etil 3:1) de trei izomeri : izomerul A, p.t. 86...88°C, izomerul B, ulei, izomerul C, ulei (Compusul 5.9).



25

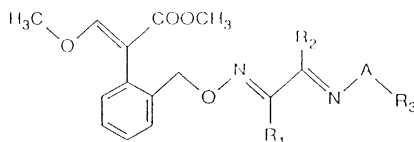


Următorii compuși pot fi preparați în acest mod sau analog cu unele din metodele descrise mai sus: (Abrevieri: Me=metil, Et=etil, Δ= ciclopropil, Ph = fenil, p.t. = temperatura de topire).

RMN: deplasările chimice sunt date ca s (ppm) în CDCl₃.

30

Tabelul 1



Ex. No.	A	R ₁	R ₂	R ₃ sau NR ₃ R ₄	Datele fizice**
1.1	NMe	Me	Me	6-CF ₃ -2-piridil	2.17/2.19
1.2	NMe	H	Me	6-CF ₃ -2-piridil	

MD 1315 C2

16

Ex. No.	A	R ₁	R ₂	R ₃ sau NR ₃ R ₄	Datele fizice**
1.3	NMe	Me	Δ	6-CF ₃ -2-piridil	
1.4	NMe	Me	H	fenil	
1.5	NMe	Me	Me	fenil	2.09/2.18
1.6	NMe	Δ	Me	fenil	
1.7	NMe	Me	Me	4- CF ₃ -2-piridil	p.t. 100°C
1.8	NMe	H	Me	4- CF ₃ -2-piridil	
1.9	NMe	Δ	Δ	fenil	
1.10	NMe	Me	Me	5- CF ₃ -2-piridil	2.17/2.18
1.11	NMe	H	Me	5- CF ₃ -2-piridil	
1.12	-	H	Me	4-(1,2,4-triazolil)	
1.13	-	Me	Me	4-(1,2,4-triazolil)	161-163°C
1.14	-	Me	Δ	4-(1,2,4-triazolil)	
1.15	-	Me	Δ	4-morfolinil	
1.16	-	Me	Me	4-morfolinil	113°C
1.17	-	H	Me	4-morfolinil	
1.18	NPh*	H	Me	fenil	
1.19	NPh*	Me	Me	fenil	1.74/2.22
1.20	NPh*	Me	Δ	fenil	
1.21	NPh*	Δ	Me	fenil	
1.22	NMe	Me	Me	2-nitrofenil	1.93/2.06
1.23	NMe	H	Me	2-nitrofenil	
1.24	O	Me	Me	Me	76-78°C
1.25	O	H	Me	Me	1.97/7.68
1.26	O	Δ	Me	Me	1.96/2.00
1.27	O	Me	Δ	Me	60-62°C
1.28	O	Me	H	Me	
1.29	NMe	H	Me	3-CF ₃ -2-piridil	
1.30	NMe	Me	Me	3-CF ₃ -2-piridil	2.06/2.18
1.31	NMe	Δ	Me	3-CF ₃ -2-piridil	
1.32	NMe	Δ	Me	3-nitro-2-piridil	
1.33	NMe	H	Me	3-nitro-2-piridil	
1.34	NMe	Me	Me	3-nitro-2-piridil	1.94/2.26
1.35	NMe	Me	Me	2-CF ₃ -fenil	1.85/2.10
1.36	NMe	Me	Δ	2-CF ₃ -fenil	
1.37	NMe	H	Me	2-CF ₃ -fenil	
1.38	NMe	Me	Me	3-CF ₃ -fenil	
1.39	NMe	Me	Δ	3-CF ₃ -fenil	
1.40	NMe	H	Me	4-CF ₃ -fenil	
1.41	NMe	Me	Me	4-CF ₃ -fenil	
1.42	NMe	Me	Me	2-clorofenil	1.73/2.13
1.43	NMe	Me	Me	3-clorofenil	2.12/2.17
1.44	NMe	H	Me	4-clorofenil	
1.45	NMe	Me	Me	4-clorofenil	2.10/2.15
1.46	O	Me	Me	fenil	2.14/2.22
1.47	O	Me	Δ	fenil	
1.48	O	Me	Me	benzil	106-108°C
1.49	O	Me	Me	Et	1.92/1.95
1.50	O	H	Me	Et	
1.51	O	Δ	Me	Et	
1.52	O	Me	Δ	Et	
1.53	O	Me	H	Et	
1.54	O	H	Me	metoximetil	
1.55	O	Me	Me	metoximetil	83-84°C
1.56	O	Me	Δ	metoximetil	
1.57	O	Δ	Me	metoximetil	
1.58	O	Me	Me	etoximetil	2.04/2.04
1.59	O	H	Me	cianometil	

MD 1315 C2

17

Ex. No.	A	R ₁	R ₂	R ₃ sau NR ₃ R ₄	Datele fizice**
1.60	O	Me	Me	cianometil	2.04/2.04
1.61	O	Δ	Me	cianometil	
1.62	-	Me	Me	azepină	2.02/2.04
1.63	-	Me	Me	piperidină	
1.64	-	Me	Me	pirolidină	
1.65	O	H	Me	terț-butil	
1.66	O	Me	Me	terț-butil	1.96/2.04
1.67	O	Me	Me	propargil	114-115°C
1.68	O	Δ	Me	propargil	
1.69	O	Me	Δ	propargil	
1.70	O	Me	Me	2,2-diclorociclopropilmetil	2.02/2.02
1.71	O	Δ	Me	2,2-diclorociclopropilmetil	
1.72	O	H	Me	H	
1.73	O	Me	Me	H	104-107°C
1.74	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂	1.99/2.04
1.75	O	Δ	Me	CF ₃ CH ₂	
1.76	O	Me	H	CF ₃ CH ₂	
1.77	O	Me	H	CF ₃ CH ₂ CH ₂	
1.78	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂	
1.79	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	2.10/2.13
1.80	O	Δ	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	
1.81	NMe	Me	Me	Me	94-98°C
1.82	NMe	Me	Δ	Me	
1.83	O	Me	Me	CH ₂ -CCl=CH ₂	80°C
1.84	O	Δ	Me	CH ₂ -CCl=CH ₂	
1.85	O	Me	Me	propil	
1.86	O	Me	Me	butil	36-38°C
1.87	O	Me	Me	hexil	1.99/2.01
1.88	O	Me	Me	metoxicarbonilmetil	90-93°C
1.89	O	H	Me	metoxicarbonilmetil	
1.90	O	Me	Me	3-fluorobenzil	2.00/2.04
1.91	O	Me	Me	4-clorobenzil	
1.92	O	Me	Me	2-clorobenzil	
1.93	O	Me	Me	2-CF ₃ -benzil	
1.94	O	Me	Me	3-CF ₃ -benzil	56-58°C
1.95	O	Me	Me	4-CF ₃ -benzil	
1.96	O	Me	Me	3,4-diclorobenzil	
1.97	O	Me	Me	2,4,6-trimetilbenzil	
1.98	O	Me	Me	4-cloro-2-nitrobenzil	
1.99	O	Me	Me	3-metoxibenzil	
1.100	O	Me	Me	2-fenetil	1.97/2.02
1.101	O	Me	Me	3-fenilpropil	
1.102	O	Me	Me	2-(4-nitrofenil)etil	
1.103	O	Me	Me	2-(2-CF ₃ -fenil)etil	
1.104	O	Me	Me	2-(4-metoxifenil)etil	
1.105	O	Me	Me	2-cloro-6-fluorobenzil	
1.106	O	Me	Me	3,4-metilendioxiobenzil	
1.107	O	Me	Me	2-cianobenzil	
1.108	O	Me	Me	2-(4-clorofenil)etil	
1.109	O	Me	Me	ciclopropilmetil	2.01/2.01
1.110	O	Me	Me	2-(1,3-dioxolanil)metil	
1.111	O	Me	Me	2,2,3,3-tetrafluorociclobutilmetil	
1.112	O	Me	Me	α-fluoroetoxi carbonilmetil	
1.113	O	Me	2-tienil	Me	2.06/2.10
1.114	O	Me	4-metilfenil	Et	2.20 (E/Z) 2.12
1.115	NMe	Me	4-metilfenil	Me	2.10 (izomer 1)

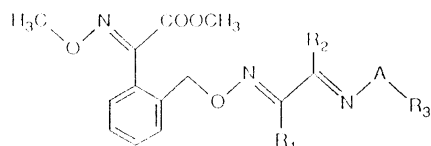
MD 1315 C2

18

Ex. No.	A	R ₁	R ₂	R ₃ sau NR ₃ R ₄	Datele fizice**
1.116	O	Me	Me	CH ₂ FCH ₂	2.08 (izomer 2) 50-51°C
1.117	O	Me	Me	2-(4-morfolino)etil	1.99/2.01
1.118	-	Me	Me	1-piril	89-91°C
1.119	O	Me	Me	2-(1-piperidino)etil	
1.120	O	Me	Me	2-fluorobenzil	93-96°C
1.121	O	Me	Me	4-fluorobenzil	104-106°C

** p.t. sau ¹H RMN al R₁/R₂ sau R₃

Tabelul 2



Ex. No	A	R ₁	R ₂	R ₃ sau NR ₃ R ₄	Datele fizice**
2.1	NMe	Me	Me	6-CF ₃ -2-piridil	
2.2	NMe	H	Me	6-CF ₃ -2-piridil	
2.3	NMe	Me	Δ	6-CF ₃ -2-piridil	
2.4	NMe	Me	H	fenil	
2.5	NMe	Me	Me	fenil	87-88°C
2.6	NMe	Δ	Me	fenil	
2.7	NMe	Me	Me	4-CF ₃ -2-piridil	
2.8	NMe	H	Me	4-CF ₃ -2-piridil	
2.9	NMe	Δ	Δ	fenil	
2.10	NMe	Me	Me	5-CF ₃ -2-piridil	
2.11	NMe	H	Me	5-CF ₃ -2-piridil	
2.12	-	H	Me	4-(1,2,4-triazolil)	
2.13	-	Me	Me	4-(1,2,4-triazolil)	
2.14	-	Me	Δ	4-(1,2,4-triazolil)	
2.15	-	Me	Δ	4-morfolinil	
2.16	-	Me	Me	4-morfolinil	
2.17	-	H	Me	4-morfolinil	
2.18	NPh	H	Me	fenil	
2.19	NPh	Me	Me	fenil	1.64/2.12
2.20	NPh	Me	Δ	fenil	
2.21	NPh	Δ	Me	fenil	
2.22	NMe	Me	Me	2-nitrofenil	
2.23	NMe	H	Me	2-nitrofenil	
2.24	O	Me	Me	Me	104-106°C
2.25	O	H	Me	Me	
2.26	O	Δ	Me	Me	1.92/1.97
2.27	O	Me	Δ	Me	67-70°C
2.28	O	Me	H	Me	
2.29	NMe	H	Me	3-CF ₃ -2-piridil	
2.30	NMe	Me	Me	3-CF ₃ -2-piridil	
2.31	NMe	Δ	Me	3-CF ₃ -2-piridil	
2.32	NMe	Δ	Me	3-nitro-2-piridil	
2.33	NMe	H	Me	3-nitro-2-piridil	
2.34	NMe	Me	Me	3-nitro-2-piridil	
2.35	NMe	Me	Me	2-CF ₃ -fenil	
2.36	NMe	Me	Δ	2-CF ₃ -fenil	
2.37	NMe	H	Me	2-CF ₃ -fenil	
2.38	NMe	Me	Me	3-CF ₃ -fenil	
2.39	NMe	Me	Δ	3-CF ₃ -fenil	
2.40	NMe	H	Me	4-CF ₃ -fenil	

MD 1315 C2

19

Ex. No	A	R ₁	R ₂	R ₃ sau NR ₃ R ₄	Datele fizice**
2.41	NMe	Me	Me	4-CF ₃ -fenil	
2.42	NMe	Me	Me	2-clorofenil	81°C
2.43	NMe	Me	Me	3-clorofenil	2.10/2.13
2.44	NMe	H	Me	4-clorofenil	
2.45	NMe	Me	Me	4-clorofenil	2.08/2.13
2.46	O	Me	Me	fenil	89-90°C
2.47	O	Me	Δ	fenil	
2.48	O	Me	Me	benzil	
2.49	O	Me	Me	Et	
2.50	O	H	Me	Et	
2.51	O	Δ	Me	Et	
2.52	O	Me	Δ	Et	
2.53	O	Me	H	Et	
2.54	O	H	Me	metoximetil	
2.55	O	Me	Me	metoximetil	87-88°C
2.56	O	Me	Δ	metoximetil	
2.57	O	Δ	Me	metoximetil	
2.58	O	Me	Me	etoximetil	
2.59	O	H	Me	cianometil	
2.60	O	Me	Me	cianometil	94-95°C
2.61	O	Δ	Me	cianometil	
2.62	-	Me	Me	azepină	
2.63	-	Me	Me	piperidină	
2.64	-	Me	Me	pirolidină	
2.65	O	H	Me	terț-butil	
2.66	O	Me	Me	terț-butil	1.93/2.02
2.67	O	Me	Me	propargil	120-122°C
2.68	O	Δ	Me	propargil	
2.69	O	Me	Δ	propargil	
2.70	O	Me	Me	2,2-diclorociclopropilmetil	1.99/1.99
2.71	O	Δ	Me	2,2-diclorociclopropilmetil	
2.72	O	H	Me	H	
2.73	O	Me	Me	H	114-116°
2.74	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂	52-53°C
2.75	O	Δ	Me	CF ₃ CH ₂	
2.76	O	Me	H	CF ₃ CH ₂	
2.77	O	Me	H	CF ₃ CH ₂ CH ₂	
2.78	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂	
2.79	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	86°C
2.80	O	Δ	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	
2.81	NMe	Me	Me	Me	80-81°C
2.82	NMe	Me	Δ	Me	
2.83	O	Me	Me	CH ₂ -CCl=CH ₂	66°C
2.84	O	Δ	Me	CH ₂ -CCl=CH ₂	
2.85	O	Me	Me	propil	
2.86	O	Me	Me	butil	58-62°C
2.87	O	Me	Me	hexil	50-53°C
2.88	O	Me	Me	metoxicarbonilmetil	1.96/2.04
2.89	O	H	Me	metoxicarbonilmetil	
2.90	O	Me	Me	3-fluorobenzil	
2.91	O	Me	Me	4-clorobenzil	
2.92	O	Me	Me	2-clorobenzil	
2.93	O	Me	Me	2-CF ₃ -benzil	
2.94	O	Me	Me	3-CF ₃ -benzil	87-88°C
2.95	O	Me	Me	4-CF ₃ -benzil	
2.96	O	Me	Me	3,4-diclorobenzil	
2.97	O	Me	Me	2,4,6-trimetilbenzil	

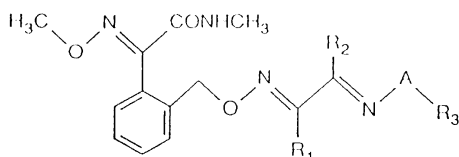
MD 1315 C2

20

Ex. No	A	R ₁	R ₂	R ₃ sau NR ₃ R ₄	Datele fizice**
2.98	O	Me	Me	4-cloro-2-nitrobenzil	
2.99	O	Me	Me	3-metoxibenzil	
2.100	O	Me	Me	2-fenetil	
2.101	O	Me	Me	3-fenilpropil	
2.102	O	Me	Me	2-(4-nitrofenil)etil	
2.103	O	Me	Me	2-(2-CF ₃ -fenil)etil	
2.104	O	Me	Me	2-(4-metoxifenil)etil	
2.105	O	Me	Me	2-cloro-6-fluorobenzil	
2.106	O	Me	Me	3,4-metilendioxiobenzil	
2.107	O	Me	Me	2-cianobenzil	
2.108	O	Me	Me	2-(4-clorofenil)etil	
2.109	O	Me	Me	ciclopropilmetil	1.98/1.98
2.110	O	Me	Me	2-(1,3-dioxolanil)metil	
2.111	O	Me	Me	2,2,3,3-tetrafluor-ciclobutilmetil	
2.112	O	Me	Me	α-fluoroetiloxycarbonilmetil	
2.113	O	Me	2-tienil	Me	83-86°C
2.114	O	Me	4-metilfenil	Et	94-96°C
2.115	NMe	Me	4-metilfenil	Me	
2.116	O	Me	Me	CH ₂ FCH ₂	62-63°C
2.117	O	Me	Me	2-(4-morfolino)etil	1.97/1.99
2.118	-	Me	Me	1-piril	
2.119	O	Me	Me	2-(1-piperidino)etil	1.95/2.00
2.120	O	Me	Me	2-fluorobenzil	81-83°C
2.121	O	Me	Me	4-fluorobenzil	116-118°C

** p. t. sau ¹H RMN al R₁/R₂ sau R₃

Tabelul 3



Ex. No.	A	R ₁	R ₂	R ₃ sau NR ₃ R ₄	Datele fizice**
3.1	NMe	Me	Me	6-CF ₃ -2-piridil	
3.2	NMe	H	Me	6-CF ₃ -2-piridil	
3.3	NMe	Me	Δ	6-CF ₃ -2-piridil	
3.4	NMe	Me	H	fenil	
3.5	NMe	Me	Me	fenil	2.07/2.15
3.6	NMe	Δ	Me	fenil	
3.7	NMe	Me	Me	4-CF ₃ -2-piridil	
3.8	NMe	H	Me	4-CF ₃ -2-piridil	
3.9	NMe	Δ	Δ	fenil	
3.10	NMe	Me	Me	5-CF ₃ -2-piridil	
3.11	NMe	H	Me	5-CF ₃ -2-piridil	
3.12	-	H	Me	4-(1,2,4-triazolil)	
3.13	-	Me	Me	4-(1,2,4-triazolil)	
3.14	-	Me	Δ	4-(1,2,4-triazolil)	
3.15	-	Me	Δ	4-morfolinil	
3.16	-	Me	Me	4-morfolinil	
3.17	-	H	Me	4-morfolinil	
3.18	NPh	H	Me	fenil	
3.19	NPh	Me	Me	fenil	135-136°C
3.20	NPh	Me	Δ	fenil	
3.21	NPh	Δ	Me	fenil	
3.22	NMe	Me	Me	2-nitrofenil	

MD 1315 C2

21

Ex. No.	A	R ₁	R ₂	R ₃ sau NR ₃ R ₄	Datele fizice**
3.23	NMe	H	Me	2-nitrofenil	
3.24	O	Me	Me	Me	90-92°C
3.25	O	H	Me	Me	1.97/7.68
3.26	O	Δ	Me	Me	1.94/1.95
3.27	O	Me	Δ	Me	88-90°C
3.28	O	Me	H	Me	
3.29	NMe	H	Me	3-CF ₃ -2-piridil	
3.30	NMe	Me	Me	3-CF ₃ -2-piridil	
3.31	NMe	Δ	Me	3-CF ₃ -2-piridil	
3.32	NMe	Δ	Me	3-nitro-2-piridil	
3.33	NMe	H	Me	3-nitro-2-piridil	
3.34	NMe	Me	Me	3-nitro-2-piridil	
3.35	NMe	Me	Me	2-CF ₃ -fenil	
3.36	NMe	Me	Δ	2-CF ₃ -fenil	
3.37	NMe	H	Me	2-CF ₃ -fenil	
3.38	NMe	Me	Me	3-CF ₃ -fenil	
3.39	NMe	Me	Δ	3-CF ₃ -fenil	
3.40	NMe	H	Me	4-CF ₃ -fenil	
3.41	NMe	Me	Me	4-CF ₃ -fenil	
3.42	NMe	Me	Me	2-clorofenil	1.71/2.11
3.43	NMe	Me	Me	3-clorofenil	2.09/2.14
3.44	NMe	H	Me	4-clorofenil	
3.45	NMe	Me	Me	4-clorofenil	2.08/2.13
3.46	O	Me	Me	fenil	
3.47	O	Me	Δ	fenil	
3.48	O	Me	Me	benzil	
3.49	O	Me	Me	Et	
3.50	O	H	Me	Et	
3.51	O	Δ	Me	Et	
3.52	O	Me	Δ	Et	
3.53	O	Me	H	Et	
3.54	O	H	Me	metoximetil	
3.55	O	Me	Me	metoximetil	2.00/2.03
3.56	O	Me	Δ	metoximetil	
3.57	O	Δ	Me	metoximetil	
3.58	O	Me	Me	etoximetil	
3.59	O	H	Me	cianometil	
3.60	O	Me	Me	cianometil	2.00/2.01
3.61	O	Δ	Me	cianometil	
3.62	-	Me	Me	azepină	
3.63	-	Me	Me	piperidină	
3.64	-	Me	Me	pirolidină	
3.65	O	H	Me	terț-butil	
3.66	O	Me	Me	terț-butil	1.95/2.01
3.67	O	Me	Me	propargil	114-115°C
3.68	O	Δ	Me	propargil	
3.69	O	Me	Δ	propargil	
3.70	O	Me	Me	2,2-diclorociclopropilmetil	
3.71	O	Δ	Me	2,2-diclorociclopropilmetil	
3.72	O	H	Me	H	
3.73	O	Me	Me	H	
3.74	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂	94-96°C
3.75	O	Δ	Me	CF ₃ CH ₂	
3.76	O	Me	H	CF ₃ CH ₂	
3.77	O	Me	H	CF ₃ CH ₂ CH ₂	
3.78	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂	
3.79	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	

MD 1315 C2

22

Ex. No.	A	R ₁	R ₂	R ₃ sau NR ₃ R ₄	Datele fizice**
3.80	O	Δ	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	
3.81	NMe	Me	Me	Me	90-91°C
3.82	NMe	Me	Δ	Me	
3.83	O	Me	Me	CH ₂ -CCl=CH ₂	1.97/2.02
3.84	O	Δ	Me	CH ₂ -CCl=CH ₂	
3.85	O	Me	Me	propil	
3.86	O	Me	Me	butil	91-92°C
3.87	O	Me	Me	hexil	84-86°C
3.88	O	Me	Me	metilcarbamoilmetil	127-129°C
3.89	O	H	Me	metoxicarbonilmetil	
3.90	O	Me	Me	3-fluorobenzil	
3.91	O	Me	Me	4-clorobenzil	
3.92	O	Me	Me	2-clorobenzil	
3.93	O	Me	Me	2-CF ₃ -benzil	
3.94	O	Me	Me	3-CF ₃ -benzil	1.96/2.00
3.95	O	Me	Me	4-CF ₃ -benzil	
3.96	O	Me	Me	3,4-diclorobenzil	
3.97	O	Me	Me	2,4,6-trimetilbenzil	
3.98	O	Me	Me	4-cloro-2-nitrobenzil	
3.99	O	Me	Me	3-metoxibenzil	
3.100	O	Me	Me	2-fenetil	
3.101	O	Me	Me	3-fenilpropil	
3.102	O	Me	Me	2-(4-nitrofenil)etil	
3.103	O	Me	Me	2-(2-CF ₃ -fenil)etil	
3.104	O	Me	Me	2-(4-metoxifenil)etil	
3.105	O	Me	Me	2-cloro-6-fluorobenzil	
3.106	O	Me	Me	3,4-metilendioxibenzil	
3.107	O	Me	Me	2-cianobenzil	
3.108	O	Me	Me	2-(4-clorofenil)etil	
3.109	O	Me	Me	ciclopropilmetil	2.00/2.00
3.110	O	Me	Me	2-(1,3-dioxolanil)metil	
3.111	O	Me	Me	2,2,3,3-tetrafluoro-ciclobutilmetil	
3.112	O	Me	Me	a-fluoroetoxicarbonilmetil	
3.113	O	Me	2-tienil	Me	
3.114	O	Me	4-metilfenil	Et	103-104°C
3.115	NMe	Me	4-metilfenil	Me	
3.116	O	Me	Me	CH ₂ FCH ₂	95-97°C
3.117	O	Me	Me	2-(4-morfolino)etil	1.98/2.06
3.118	-	Me	Me	1-piril	
3.119	O	Me	Me	2-(1-piperidino)etil	1.96/1.98
3.120	O	Me	Me	2-fluorobenzil-	90-91°C
3.121	O	Me	Me	4-fluorobenzil	130-131°C

** p.t. sau ¹HRMN al R₁/R₂ sau R₃

Tabelul 4

Ex.	X	Y	R ₁	Z*	n	B sau D	Datele fizice**
4.1	CH	OMe	Me	-	1	3-CF ₃	133-135°C
4.2	CH	OMe	Me	-	1	4-cloro	140-142°C

MD 1315 C2

23

Ex.	X	Y	R ₁	Z*	n	B sau D	Datele fizice**
4.3	CH	OMe	Me	-	1	3-cloro	175-177°C
4.4	CH	OMe	Me	-	1	2-fluoro	136-137°C
4.5	CH	OMe	Me	-	1	4-metil	izom.1: 98-101°C izom.2: ulei izom.3: ulei
4.6	CH	OMe	Me	O	0	metil-	104-106°C
4.7	CH	OMe	Me	-	1	4-bromo	126-128°C
4.8	CH	OMe	Me	-	1	4-fluoro	141-144°C
4.9	CH	OMe	Me	-	2	3-F-5-CF ₃	164-166°C
4.10	CH	OMe	Me	-	0	-	141-143°C
4.11	CH	OMe	Me	-	1	2-metil	113-115°C
4.12	CH	OMe	Me	-	1	3-bromo	176-178°C
4.13	CH	OMe	Me	-	2	3,4-metilendioxi	143-145°C
4.14	CH	OMe	Me	O	0	alil-	77-80°C (izomer 1) 2.08 (izomer 2)
4.15	CH	OMe	SMe	-	1	4-metil	2.08 (izomer 1) 2.11 (izomer 2)
4.16	CH	OMe	Et	-	1	4-metil	3.90 (izomer 1) 3.97 (izomer 2)
4.17	CH	OMe	Me	-	1	4-izobutil-	2.11 (izomer 1) 2.08 (izomer 2)
4.18	CH	OMe	Me	O	0	propargil-	2.06/2.11 (E/Z)
4.19	CH	OMe	Me	O	0	2,2,2-trifluoroetil	2.11 (izomerul 1) 2.07 (izomerul 2)
4.20	CH	OMe	Me	O	0	etil	93-95°C (izomerul 1) 2.06 (izomerul 2)
4.21	CH	OMe	CN	-	1	4-metil	98-133°C (E/Z)
4.22	CH	OMe	CN	-	1	4-cloro	106-108°C
4.23	CH	OMe	CN	-	2	3,4-dicloro	128-130°C 109-111°C (E/Z)
4.24	CH	OMe	CN	O	0	-CF ₃	ulei (E/Z)
4.25	CH	OMe	CN	-	1	3-CF ₃	
4.26	CH	OMe	CN	-	1	2-cloro	
4.27	CH	OMe	CN	-	1	4-fluoro	
4.28	CH	OMe	Me	O	0	fenil	112-114°C (izo.1) ulei (izo.2)
4.29	CH	OMe	Me	O	0	-CH ₂ CH=CCl ₂	
4.30	CH	OMe	Me	O	0	CH ₂ -CH=CF ₂	
4.31	CH	OMe	Me	O	0	-CH ₂ CH=CBr ₂	
4.32	CH	OMe	Me	O	0	4-Cl-fenil	
4.33	CH	OMe	Me	O	0	4-F-fenil	
4.34	CH	OMe	Me	S	0	fenil	
4.35	CH	OMe	Me	-CH ₂ O-	0	fenil***	izomer 1: rășină izomer 2: rășină ulei
4.36	CH	OMe	Me	-OCH ₂ -	0	fenil***	
4.37	N	OMe	Me	-	1	3-CF ₃	
4.38	N	OMe	Me	-	1	4-cloro	
4.39	N	OMe	Me	-	1	3-cloro	
4.40	N	OMe	Me	-	1	2-fluoro	111-112°C
4.41	N	OMe	Me	-	1	4-metil	101-103°
4.42	N	OMe	Me	O	0	4-metil	104-106°C
4.43	N	OMe	Me	-	1	4-bromo	134-136°C
4.44	N	OMe	Me	-	1	4-fluoro	
4.45	N	OMe	Me	-	2	3-F-5-CF ₃	
4.46	N	OMe	Me	-	0		
4.47	N	OMe	Me	-	1	2-metil	105-107°C
4.48	N	OMe	Me	-	1	3-bromo	

MD 1315 C2

24

Ex.	X	Y	R ₁	Z*	n	B sau D	Datele fizice**
4.49	N	OMe	Me	-	2	3,4-metilendioxi	
4.50	N	OMe	Me	O	0	alil	74-76°C
4.51	N	OMe	SMe	-	1	4-metil	88-91°C
4.52	N	OMe	Et	-	1	4-metil	
4.53	N	OMe	Me	-	1	4-izobutil	
4.54	N	OMe	Me	O	0	propargil	ulei
4.55	N	OMe	Me	O	0	2,2,2-trifluoroetil	
4.56	N	OMe	Me	O	0	etil	ulei
4.57	N	OMe	CN	-	1	4-metil	
4.58	N	OMe	CN	-	1	4-cloro	
4.59	N	OMe	CN	-	2	3,4-dicloro	
4.60	N	OMe	CN	O	0	-CF ₃	
4.61	N	OMe	CN	-	1	3-CF ₃	
4.62	N	OMe	CN	-	1	2-cloro	
4.63	N	OMe	CN	-	1	4-fluoro	
4.64	N	OMe	Me	O	0	fenil	
4.65	N	OMe	Me	O	0	-CH ₂ CH=CCl ₂	
4.66	N	OMe	Me	O	0	-CH ₂ CH=CF ₂	
4.67	N	OMe	Me	O	0	-CH ₂ CH=CBr ₂	
4.68	N	OMe	Me	O	0	4-Cl-fenil	
4.69	N	OMe	Me	O	0	4-F-fenil	
4.70	N	OMe	Me	S	0	fenil	
4.71	N	OMe	Me	-CH ₂ O-	0	fenil***	
4.72	N	OMe	Me	-OCH ₂ -	0	fenil***	
4.73	N	NHCH ₃	Me	-	1	3-CF ₃	
4.74	N	NHCH ₃	Me	-	1	4-cloro	
4.75	N	NHCH ₃	Me	-	1	3-cloro	
4.76	N	NHCH ₃	Me	-	1	2-fluoro	2.11
4.77	N	NHCH ₃	Me	-	1	4-metil	2.10
4.78	N	NHCH ₃	Me	O	0	metil	
4.79	N	NHCH ₃	Me	-	1	4-bromo	2.09
4.80	N	NHCH ₃	Me	-	1	4-fluoro	
4.81	N	NHCH ₃	Me	-	2	3-fluoro-5-CF ₃	
4.82	N	NHCH ₃	Me	-	0	-	
4.83	N	NHCH ₃	Me	-	1	2-metil	2.05
4.84	N	NHCH ₃	Me	-	1	3-bromo	
4.85	N	NHCH ₃	Me	-	2	3,4-metilendioxi	
4.86	N	NHCH ₃	Me	O	0	alil	118-120°C
4.87	N	NHCH ₃	SMe	-	1	4-metil	2.06
4.88	N	NHCH ₃	Et	-	1	4-metil	
4.89	N	NHCH ₃	Me	-	1	4-izobutil-	
4.90	N	NHCH ₃	Me	O	0	propargil	ulei
4.91	N	NHCH ₃	Me	O	0	2,2,2-trifluoroetil	
4.92	N	NHCH ₃	Me	O	0	etil	ulei
4.93	N	NHCH ₃	CN	-	1	4-metil	
4.94	N	NHCH ₃	CN	-	1	4-cloro	
4.95	N	NHCH ₃	CN	-	2	3,4-dicloro	
4.96	N	NHCH ₃	CN	O	0	-CF ₃	
4.97	N	NHCH ₃	CN	-	1	3-CF ₃	
4.98	N	NHCH ₃	CN	-	1	2-cloro	
4.99	N	NHCH ₃	CN	-	1	4-fluoro	
4.100	N	NHCH ₃	Me	O	0	fenil	
4.101	N	NHCH ₃	Me	O	0	-CH ₂ CH=CCl ₂	
4.102	N	NHCH ₃	Me	O	0	-CH ₂ CH=CF ₂	
4.103	N	NHCH ₃	Me	O	0	-CH ₂ CH=CBr ₂	
4.104	N	NHCH ₃	Me	O	0	4-Cl-fenil	
4.105	N	NHCH ₃	Me	O	0	4-F-fenil	

MD 1315 C2

25

Ex.	X	Y	R ₁	Z*	n	B sau D	Datele fizice**
4.106	N	NHCH ₃	Me	S	0	fenil	
4.107	N	NHCH ₃	Me	-CH ₂ O-	0	fenil***	
4.108	N	NHCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	fenil***	
4.109	CH	OCH ₃	Me	O	0	n-propil	izomerul 1: ulei izomerul 2: ulei
4.110	CH	OCH ₃	Me	O	0	3,3-dimetil	107-110°C(izo 1)
4.111	CH	OCH ₃	Me	O	0	alil	ulei (izo 2)
4.112	CH	OCH ₃	Me	O	0	2-metilalil	izomerul 1: 97-99°C izomerul 2: ulei
4.113	CH	OCH ₃	Me	O	0	3-metilalil	izomerul 1: ulei izomerul 2: ulei
4.114	CH	OCH ₃	Me	O	0	alil	izomerul 1: 74-76°C
4.115	CH	OCH ₃	Me	O	0	propargil	ulei
4.116	CH	NHCH ₃	Me	O	0	alil	
4.117	CH	NHCH ₃	Me	O	0	propargil	
4.118	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	3-CF ₃ -fenil***	izomerul 1: 83-85°C izomerul 2: rășină
4.119	CH	OCH ₃	Me	O	0	3-CF ₃ -fenil	izomerul 1: 127-128 izomerul 2: ulei
4.120	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	C ₆ H ₁₁ ***	izomerul 1: ulei izomerul 2: ulei
4.121	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	fenil***	izomerul 1: ulei izomerul 2: ulei
4.122	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	4-F-fenil	izomerul 1: ulei izomerul 2: ulei
4.123	CH	OCH ₃	Me	S	0	CH ₃	izomerul 1: 119-121°C izomerul 2: rășină
4.124	CH	OCH ₃	Me	-SO ₂ -	0	CH ₃	izomerul 1: spumă izomerul 2: rășină
4.125	CH	OCH ₃	Me	-CH ₂ O-	0	fenil***	izomerul 1: ulei izomerul 2: rășină
4.126	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	4-CF ₃ -fenil***	
4.127	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	4-Br-fenil***	
4.128	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	4-CH ₃ -fenil***	
4.129	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	4-OCH ₃ -fenil***	
4.130	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	2-CF ₃ -fenil***	
4.131	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	2-F-fenil***	izomerul 1: ulei izomerul 2: ulei
4.132	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	2-Cl-fenil***	
4.133	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	2-Br-fenil***	
4.134	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	3-F-fenil***	izomerul 1: 111-112°C izomerul 2: ulei
4.135	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	3-Cl-fenil***	izomerul 1: ulei izomerul 2: ulei
4.136	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	3-Br-fenil***	izomerul 1: rășină izomerul 2: rășină
4.137	N	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	alil***	
4.138	N	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	3-CF ₃ -fenil***	
4.139	N	NHCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	3-CF ₃ -fenil***	
4.140	N	OCH ₃	Me	-	1	2-CF ₃	ulei
4.141	N	OCH ₃	Me	-	1	2-CH ₃	izomerul 1: 105-107°C izomerul 2: rășină
4.142	N	NHCH ₃	Me	-	1	2-CF ₃	rășină
4.143	N	NHCH ₃	Me	-	1	2-CH ₃	izomerul 1: ulei izomerul 2: ulei
4.144	CH	OCH ₃	CN	-	-	H	ulei

MD 1315 C2

26

Ex.	X	Y	R ₁	Z*	n	B sau D	Datele fizice**
4.144	CH	OCH ₃	CN	O	0	CH ₃	izomerul 1: 136-138°C izomerul 2: rășină
4.145	CH	OCH ₃	CN	-	1	4-t-butil	ulei
4.146	CH	OCH ₃	CN	O	0	fenil	ulei
4.147	CH	OCH ₃	Me	O	0	CF ₂ CHF ₂	izomerul 1: 80-82°C
4.148	CH	OCH ₃	Me	O	0	CF ₂ CHCl ₂	
4.149	CH	OCH ₃	Me	O	0	CF ₂ CHBr ₂	
4.150	N	OCH ₃	Me	O	0	CF ₂ CHF ₂	
4.151	N	OCH ₃	Me	O	0	CF ₂ CHF ₂	
4.152	N	OCH ₃	Me	O	0	CF ₂ CHF ₂	
4.153	N	NHCH ₃	Me	O	0	CF ₂ CHF ₂	
4.154	N	NHCH ₃	Me	O	0	CF ₂ CHF ₂	
4.155	CH	OCH ₃	Me	-	1	4-etil	izomerul 1: ulei izomerul 2: ulei
4.156	CH	OCH ₃	Me	-	1	4-ț-butil	izomerul 1: rășină izomerul 2: ulei
4.157	CH	OCH ₃	Me	-	1	4-CF ₃	izomerul 1: rășină izomerul 2: 101-102°C
4.158	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	1	4-Cl-fenil***	
4.159	CH	OMe	CN	O	0	fenil	
4.160	N	OCH ₃	Me	-SO ₂ -	0	Et	spumă
4.161	N	NHCH ₃	Me	-SO ₂ -	0	Et	141-143°C
4.162	CH	OCH ₃	Me	-OCH ₂ -	0	SiMe ₃	izomerul 1: rășină izomerul 2: ulei
4.163	CH	OCH ₃	Me	O	0	CF ₂ CHFCl	izomerul 1: 75-76°C
4.164	CH	OCH ₃	Me	O	0	CF ₂ CHFBr	izomerul 1: rășină
4.165	CH	OCH ₃	Me	O	0	CF ₂ CHF ₂	izomerul 1: 82-84°C
4.166	CH	OCH ₃	Me	S	0	Et	izomerul 1: ulei izomerul 2: ulei
4.167	CH	OCH ₃	Me	S	0	n-C ₃ H ₇	izomerul 1: ulei izomerul 2: ulei
4.168	CH	OCH ₃	Me	-SCH ₂ -	0	3-CF ₃ -fenil	
4.169	CH	OCH ₃	Me	-SO ₂ CH ₂ -	0	3-CF ₃ -fenil	
4.170	CH	OCH ₃	Me	-SO ₂ CH ₂ -	1	<u>B</u> 3-CF ₃ -fenil	<u>D</u> 3F# # izomerul 1: 112-114° # izomerul 2: rășină

*Caracterul “-“ în colonița Z înseamnă că compusul nu are un substituent - Z-B.

**Datele fizice: p.t. sau ¹H RMN al R₁ sau R₂, R₃ întotdeauna fiind CH₃ în conformitate cu formula structurală din titlul tabelului.

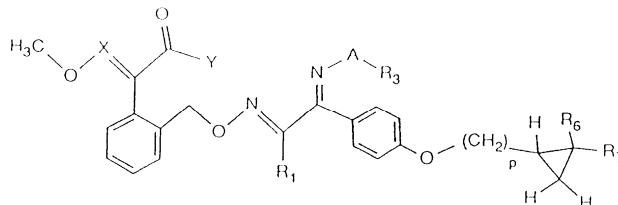
***Radicalii Z trebuie să se citească în așa mod ca scheletul structurii să fie în stânga elementului structural în discuție, pe când substituentul B să fie în dreapta. De exemplu, substituentul Z-B în compusul 4.107 este -CH₂O-fenil.

5

MD 1315 C2

27

Tabelul 5

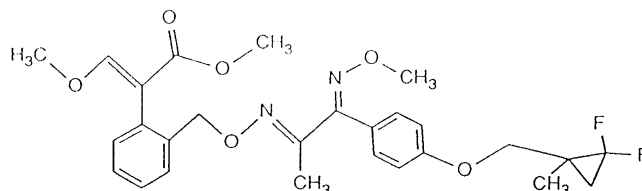


Ex. No.	X	Y	A	R ₁	R ₃	R ₆	R ₇	p	Datele fizice**
5.1	CH	OCH ₃	NMe	Me	Me	Cl	Cl	1	
5.2	CH	OCH ₃	NMe	H	Me	Cl	Cl	1	
5.3	CH	OCH ₃	NMe	Me	Me	F	F	1	
5.4	CH	OCH ₃	NMe	Me	Et	F	F	1	
5.5	CH	OCH ₃	NMe	Me	Me	Br	Br	1	
5.6	CH	OCH ₃	NPh	Me	Me	Cl	Cl	1	
5.7	CH	OCH ₃	NPh	H	Me	Cl	Cl	1	
5.8	CH	OCH ₃	NPh	Me	Et	Cl	Cl	1	
5.9	CH	OCH ₃	O	Me	Me	Cl	Cl	1	izomerul 1: 86-88°C izomerul 2: rășină izomerul 3: rășină
5.10	CH	OCH ₃	O	H	Me	Cl	Cl	1	
5.11	CH	OCH ₃	O	Me	Me	F	F	1	
5.12	CH	OCH ₃	O	H	Me	F	F	1	
5.13	CH	OCH ₃	O	Me	H	F	F	1	
5.14	CH	OCH ₃	O	Me	C ₃ H ₇	Cl	Cl	1	
5.15	CH	OCH ₃	O	Me	Δ	Cl	Cl	1	
5.16	CH	OCH ₃	O	Δ	Me	Cl	Cl	1	
5.17	CH	OCH ₃	O	Me	Δ	Cl	Cl	1	
5.18	CH	OCH ₃	O	Me	Me	Br	Br	1	spumă
5.19	CH	OCH ₃	O	H	Me	Br	Br	1	
5.20	CH	OCH ₃	O	Me	Me	Cl	Cl	2	
5.21	CH	OCH ₃	O	H	Me	Cl	Cl	2	
5.22	CH	OCH ₃	O	Me	Me	F	F	2	
5.23	N	OCH ₃	NMe	Me	Me	Cl	Cl	1	
5.24	N	OCH ₃	NMe	H	Me	Cl	Cl	1	
5.25	N	OCH ₃	NMe	Me	Me	F	F	1	
5.26	N	OCH ₃	NMe	Me	Et	F	F	1	
5.27	N	OCH ₃	NMe	Me		Br	Br	1	
5.28	N	OCH ₃	NPh	Me	Me	Cl	Cl	1	
5.29	N	OCH ₃	NPh	H	Me	Cl	Cl	1	
5.30	N	OCH ₃	NPh	Me	Et	Cl	Cl	1	
5.31	N	OCH ₃	O	Me	Me	Cl	Cl	1	
5.32	N	OCH ₃	O	H	Me	Cl	Cl	1	
5.33	N	OCH ₃	O	Me	Me	F	F	1	
5.34	N	OCH ₃	O	H	Me	F	F	1	
5.35	N	OCH ₃	O	Me	H	F	F	1	
5.36	N	OCH ₃	O	Me	C ₃ H ₇	Cl	Cl	1	
5.37	N	OCH ₃	O	Me	Δ	Cl	Cl	1	
5.38	N	OCH ₃	O	Δ	Me	Cl	Cl	1	
5.39	N	OCH ₃	O	Me	Δ	Cl	Cl	1	
5.40	N	OCH ₃	O	Me	Me	Br	Br	1	
5.41	N	OCH ₃	O	H	Me	Br	Br	1	
5.42	N	OCH ₃	O	Me	Me	Cl	Cl	2	
5.43	N	OCH ₃	O	H	Me	Cl	Cl	2	
5.44	N	OCH ₃	O	Me	Me	F	F	2	

MD 1315 C2

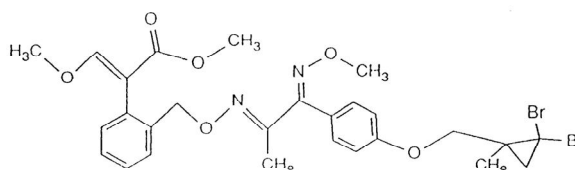
29

5.65



izomerul 1: 109-109°C/ izomerul 2: rășină

5.66

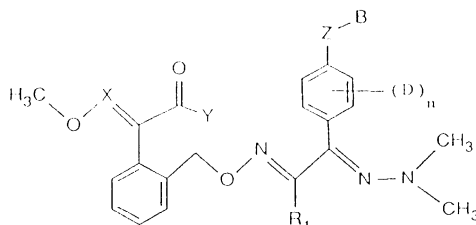


izomerul 1: 131-133°C/ izomerul 2: rășină

** Datele fizice: p.t. sau $^1\text{H RMN}$ al R_1/R_2 sau R_3

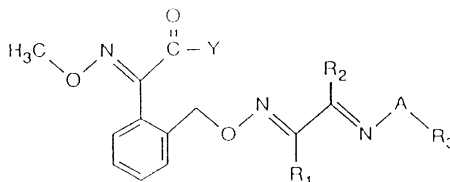
Tabelul 6

5



Ex.	X	Y	R_1	Z^*	n	B sau D	Datele fizice**
6.1	CH	OCH ₃	Me	O	0	alil	ulei
6.2	CH	OCH ₃	Me	-	1	4-Br	izom. 1: ulei izom. 2: ulei
6.3	N	OCH ₃	Me	O	0	alil	ulei
6.4	N	OCH ₃	Me	-	1	4-Br	131-132°C
6.5	N	NHCH ₃	Me	O	-	alil	ulei
6.6	N	NHCH ₃	Me	-	1	4-Br	izom. 1: 117-119°C izom. 2: ulei
6.7	CH	OCH ₃	Me	-	1	4-metil-	izomerul 1: 2.10 izomerul 2: 2.08
6.8	N	OCH ₃	Me	-	1	4-metil-	
6.9	N	NHCH ₃	Me	-	1	4-metil-	

Tabelul 7



10

MD 1315 C2

30

Ex. No.	Y	A	R ₁	R ₂	R ₃ sau NR ₃ R ₄	Datele fizice**
7.1	OEt	NMe	Me	Me	Me	
7.2	OEt	NMe	H	Me	6-CF ₃ -2-piridil	
7.3	OEt	NMe	Me	Δ	6-CF ₃ -2-piridil	
7.4	OEt	NMe	Me	H	fenil	
7.5	OEt	NMe	Me	Me	fenil	
7.6	OEt	NMe	Δ	Me	fenil	
7.7	OEt	NMe	H	Me	4-morfolinil	
7.8	OEt	NPh	H	Me	fenil	
7.9	OEt	NPh	Me	Me	fenil	
7.10	OEt	NPh	Me	Δ	fenil	
7.11	OEt	NPh	Δ	Me	fenil	
7.12	OEt	O	Me	Me	Me	75°
7.13	OEt	O	H	Me	Me	
7.14	OEt	O	Δ	Me	Me	
7.15	OEt	O	Me	Δ	Me	
7.16	OEt	O	Me	H	Me	
7.17	OEt	O	Me	Me	fenil	
7.18	OEt	O	Me	Me	benzil	
7.19	OEt	O	Me	Me	3-CF ₃ -2-piridil	
7.20	OEt	O	Me	Me	3-CF ₃ -fenil	
7.21	NH ₂	NMe	Me	Δ	3-CF ₃ -fenil	
7.22	NH ₂	NMe	H	Me	4-CF ₃ -fenil	
7.23	NH ₂	NMe	Me	Me	4-CF ₃ -fenil	
7.24	NH ₂	NMe	Me	Me	2-clorofenil	
7.25	NH ₂	NMe	Me	Me	3-clorofenil	
7.26	NH ₂	NMe	Me	Me	4-clorofenil	
7.27	NH ₂	O	Me	Me	fenil	
7.28	NH ₂	O	Me	Me	Me	
7.29	NH ₂	O	Me	Me	benzil	
7.30	NH ₂	O	Me	Me	Et	
7.31	NH ₂	O	H	Me	Et	
7.32	NH ₂	O	Δ	Me	Et	
7.33	NH ₂	O	Me	Δ	Et	
7.34	NH ₂	O	Me	H	Et	
7.35	NH ₂	O	Me	Me	metoximetil	
7.36	NH ₂	O	Me	Δ	metoximetil	
7.37	NH ₂	O	Δ	Me	metoximetil	
7.38	NH ₂	O	Me	Me	etoximetil	
7.39	NH ₂	O	H	Me	propargil	
7.40	NH ₂	O	Me	Me	cianometil	
7.41	NH ₂	O	Me	Me	H	
7.42	NH ₂	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂	
7.43	NH ₂	O	Δ	Me	CF ₃ CH ₂	
7.44	NH ₂	O	Me	H	CF ₃ CH ₂	
7.45	NH ₂	O	Me	H	CF ₃ CH ₂ CH ₂	
7.46	NH ₂	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂	
7.47	NH ₂	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	
7.48	NH ₂	O	Δ	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	
7.49	NHEt	NMe	Me	Δ	3-CF ₃ -fenil	
7.50	NHEt	NMe	H	Me	4-CF ₃ -fenil	
7.51	NHEt	NMe	Me	Me	4-CF ₃ -fenil	
7.52	NHEt	NMe	Me	Me	2-clorofenil	
7.53	NHEt	NMe	Me	Me	3-clorofenil	
7.54	NHEt	NMe	Me	Me	4-clorofenil	
7.55	NHEt	O	Me	Me	fenil	
7.56	NHEt	O	Me	Me	Me	77°C

MD 1315 C2

31

Ex. No.	Y	A	R ₁	R ₂	R ₃ sau NR ₃ R ₄	Datele fizice**
7.57	NHEt	O	Me	Me	benzil	
7.58	NHEt	O	Me	Me	Et	
7.59	NHEt	O	H	Me	Et	
7.60	NHEt	O	Δ	Me	Et	
7.61	NHEt	O	Me	Δ	Et	
7.62	NHEt	O	Me	H	Et	
7.63	NHEt	O	Me	Me	metoximetil	
7.64	NHEt	O	Me	Δ	metoximetil	
7.65	NHEt	O	Δ	Me	metoximetil	
7.66	NHEt	O	Me	Me	etoximetil	
7.67	NHEt	O	H	Me	propargil	
7.68	NHEt	O	Me	Me	cianometil	
7.69	NHEt	O	Me	Me	H	
7.70	NHEt	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂	
7.71	NHEt	O	Δ	Me	CF ₃ CH ₂	
7.72	NHEt	O	Me	H	CF ₃ CH ₂	
7.73	NHEt	O	Me	H	CF ₃ CH ₂ CH ₂	
7.74	NHEt	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂	
7.75	NHEt	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	
7.76	NHEt	O	Δ	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	
7.77	N(Me) ₂	NMe	Me	Δ	3-CF ₃ -fenil	
7.78	N(Me) ₂	NMe	H	Me	4-CF ₃ -fenil	
7.79	N(Me) ₂	NMe	Me	Me	4-CF ₃ -fenil	
7.80	N(Me) ₂	NMe	Me	Me	2-clorofenil	
7.81	N(Me) ₂	NMe	Me	Me	3-clorofenil	
7.82	N(Me) ₂	NMe	Me	Me	4-clorofenil	
7.83	N(Me) ₂	O	Me	Me	fenil	
7.84	N(Me) ₂	O	Me	Me	Me	
7.85	N(Me) ₂	O	Me	Me	benzil	
7.86	N(Me) ₂	O	Me	Me	Et	
7.87	N(Me) ₂	O	H	Me	Et	
7.88	N(Me) ₂	O	Δ	Me	Et	
7.89	N(Me) ₂	O	Me	Δ	Et	
7.90	N(Me) ₂	O	Me	H	Et	
7.91	N(Me) ₂	O	Me	Me	metoximetil	
7.92	N(Me) ₂	O	Me	Δ	metoximetil	
7.93	N(Me) ₂	O	Δ	Me	metoximetil	
7.94	N(Me) ₂	O	Me	Me	etoximetil	
7.95	N(Me) ₂	O	H	Me	propargil	
7.96	N(Me) ₂	O	Me	Me	cianometil	
7.97	N(Me) ₂	O	Me	Me	H	
7.98	N(Me) ₂	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂	
7.99	N(Me) ₂	O	Δ	Me	CF ₃ CH ₂	
7.100	N(Me) ₂	O	Me	H	CF ₃ CH ₂	
7.101	N(Me) ₂	O	Me	H	CF ₃ CH ₂ CH ₂	
7.102	N(Me) ₂	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂	
7.103	N(Me) ₂	O	Me	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	
7.104	N(Me) ₂	O	Δ	Me	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	

2. Formularea exemplurilor ingredientelor active ale formulei I,%

2.1. Praful umectabil

	a)	b)	c)
Ingredient activ din tabelele 1-7	25%	50%	75%
Lignosulfonat de sodiu	5%	5%	-
Dauril sulfat de sodiu	3%	-	5%
Diizobutil naftalensulfonat de sodiu	-	6%	10%
Ester octilfenol polietilenă glicol	-	2%	-

MD 1315 C2

32

(7-8 moli de etilenoxid)			
Siliciu inalt dispersat	5%	10%	10%
Caolină	62%	27%	-

Ingredientul activ este amestecat intens cu substanțele aditive, iar amestecul este măcinat intens într-o moară adecvată. Acest lucru conduce la obținerea unor pulberi umectabile care pot fi diluate cu apă pentru a produce suspensii de orice fel de concentrație dorită.

5 2.2. Concentrat de emulsie

Ingredient activ din tabelele 1-7	10%
Eter glicol de octilfenol polietilenă (4-5 moli de etilenoxid)	3%
Calciu dodecilbenzensulfonat	3%
Ciclohexanonă	34%
Amestec de xilenă	50%

Emulsii, având orice concentrație dorită, pot fi preparate din acest concentrat prin diluarea lui cu apă.

<u>2.3. Prafuri</u>	a)	b)
Ingredient activ din tabelele 1-7	5%	8%
Talc	95%	-
Caolină	-	92%

Prafuri gata de utilizare sunt obținute prin amestecarea ingredientului activ cu purtătorul și prin măcinarea adecvată într-o moară corespunzătoare.

10 2.4. Granule extruder

Ingredient activ din tabelele 1-7	10%
Lignosulfonat de sodiu	2%
Celuloză de carboximetil	1%
Caolină	87%

Ingredientul activ este amestecat cu adaosurile necesare, iar amestecul este măcinat și umectat cu apă. Acest amestec este extrudat, după care este uscat într-un curent de aer.

2.5. Granule cu peliculă

Ingredient activ din tabelele 1-7	3%
Glicol de polietilenă (MM 200)	3%
Caolină	94%
(MM=masă moleculară)	

15 Intr-un mixer, ingredientul activ măcinat fin este aplicat uniform pe caolină care a fost umectată cu glicol de polietilenă. Acest lucru oferă granule cu peliculă fără praf.

2.6. Concentrat de suspensie

Ingredient activ din tabelele 1-7	40%
Glicol de etilenă	10%
Eter de nonilfenol polietilenă glicol (15 moli de etilenoxid)	6%
Lignosulfonat de sodiu	10%
Celuloză de carboximetil	1%
37% soluție apoasă de formaldehidă	0,2%
Ulei de silicon sub forma unei emulsii apoase 75%	0,8%
Apă	32%

Ingredientul activ măcinat fin este amestecat intim cu adaosurile respective. Acest lucru duce la obținerea unui concentrat de suspensie din care se pot prepara suspensii de orice concentrație dorită, prin diluarea cu apă.

20

3. Exemple biologice

A) Acțiune microbică

Exemplul B-1: Acțiune împotriva infestațiilor *Phytophthora* care atacă roșiile

a) Acțiune curativă

25

Plantele de tomate de soiul Roter Gnom sunt cultivate timp de două săptămâni până la trei, după care sunt sprayate cu o suspensie "zoospore" de fungi după care sunt supuse incubației într-un cabinet la o temperatură de 18 până la 20° și sunt saturate într-o atmosferă de mediu atmosferic saturat umed. Plantele sunt scoase din acest mediu de atmosferă saturată umedă după 24 de ore. După ce plantele s-au uscat acestea sunt din nou date cu un spray conținând un amestec care cuprinde în conținutul său

MD 1315 C2

33

ingredientul activ, sub forma unei pulberi umectabile la o concentrație de 200 ppm. După ce pelicula de spray s-a uscat, plantele sunt readuse în camera de umiditate, unde rămân timp de 4 zile.

Numărul și mărimea petelor tipice de pe frunze, care s-au dezvoltat, sunt utilizate după această perioadă pentru atestarea activității substanțelor de test.

5 Acțiunea sistemică cu efect preventiv

10 Ingredientul activ, sub forma unei pulberi umectabile, este aplicat la o concentrație de 60 ppm (relativ la volumul solului) la suprafața solului cu o cultură de tomate de trei săptămâni Roter Gnom aflate în ghivece. După ce plantele au fost lăsate să stea timp de trei zile se aplică pe partea inferioară a frunzelor un spray cu conținut de suspensie “zoospore” de tip *Phytophthora infestans*. După aceea plantele sunt ținute un timp de 5 zile într-un cabinet la o temperatură de 18 la 20°C într-un mediu cu umiditate atmosferică saturată. După această perioadă se constată dezvoltarea unor pete tipice pe frunze, pete ale căror număr și mărime sunt utilizate pentru stabilirea activității substanței de test.

15 În vreme ce plantele din cultura de control din lotul netratat, dar infectat prezintă o infestare de 100%, plantele tratate cu ingrediente, aparținând formulei I în concordanță cu una dintre acelea aparținând tabelelor, în special compoziții nr. 1.5; 1.24; 1.117; 2.24; 2.74 și 3.24, permit o infestare în cadrul ambelor teste care se reduce la un procent de numai 20% sau mai puțin.

Exemplul B-2: Acțiune împotriva *Plasmopara viticola* (Bert. et. Curt.) (Berl. et. De Toni) pe culturi de viță de vie

20 a) Acțiune rezidual-preventivă

25 Butași de viță de vie de soiul Chasselas sunt cultivați într-o seră. Când au ajuns la stadiul de dezvoltare de 10 frunze, 3 plante sunt date cu spray care conține un amestec de ingredient activ (200 ppm). După ce stratul de acoperire provenit din spray s-a uscat în partea inferioară a frunzei se inoculează în mod uniform pe toată suprafața o suspensie de spori de fungi. În continuare plantele sunt ținute timp de 8 zile într-o cameră umedă. După această perioadă s-au dezvoltat deja simptomele bolii la plantele de control. Numărul și mărimea leziunilor la plantele tratate sunt utilizate pentru stabilirea activității substanțelor de test.

c) Acțiune curativă

30 Butași de viță de vie de soiul Chasselas sunt cultivați într-o seră, iar când au ajuns la stadiul de dezvoltare de 10 frunze, partea inferioară a frunzelor este inoculată cu o suspensie de spori de *Plasmopara viticola*. După ce plantele au rămas timp de 24 de ore într-un cabinet umed, plantele sunt ținute încă 7 zile într-un cabinet umed, acestea fiind anterior tratate cu un spray de amestec dintr-un ingredient activ (200 ppm de ingredient activ). După această perioadă simptomele bolii s-au dezvoltat la plantele de control. Numărul și dimensiunea leziunilor la plantele tratate sunt utilizate pentru stabilirea activității substanțelor de test.

35 În comparație cu plantele de control, infestarea plantelor care au fost tratate cu ingrediente active de formula I prezintă reducerea procentului la valori de 20% și chiar mai puțin.

Exemplul B-3: Acțiune împotriva *Pythium debarvanum* la sfecla de zahăr (*Beta vulgaris*)

a) Acțiunea după aplicarea tratamentului de infestare a terenului

40 Fungii sunt cultivați pe semințe de ovăz steril și sunt adăugați la un amestec de pământ cu nisip.

45 Acest pământ inoculat este pus în ghivece de flori și se plantează sfecla de zahăr prin semănarea de semințe. Imediat după semănare, preparatele de test, sub formă de pulberi umectabile, sunt turnate peste pământ, având forma unei suspensii apoase (200 ppm de ingredient activ în raport cu volumul de pământ). După aceea ghivecele sunt amplasate într-o seră timp de 2-3 săptămâni, la o temperatură de 20-24°C. Toată perioada aceasta solul este menținut la un grad de umiditate uniform, pulverizând ușor apă de stropire. În momentul evaluării testului se determină încolțirea plantelor de sfeclă de zahăr și proporția de plante sănătoase și bolnave.

b) Acțiune după tratarea semintelor

50 Fungii se dezvoltă pe semințe de ovăz steril și se adaugă la un amestec de pământ cu nisip. Acest pământ inoculat este pus în ghivece de flori, după care se seamănă semințe de sfeclă de zahăr care au fost acoperite cu preparate de test sub formă de pulberi (1000 ppm de ingredient activ raportat la greutatea semințelor).

55 Ghivecele împreună cu semințele sunt ținute într-o seră la o temperatură de 20-24°C timp de 2-3 săptămâni. Umiditatea solului este menținută continuu la o valoare uniformă prin stropirea pulverizată cu apă, executată ușor. În momentul evaluării testului se determină gradul de răsărire a plantelor de sfeclă de zahăr și proporția de plante sănătoase și îmbolnăvite.

După aplicarea tratamentului cu ingrediente active de formula I, în particular cu compoziții nr. 1.5; 1.24; 1.117; 2.24; 2.74; 3.24, mai mult de 80% din plante răsăr și au un aspect sănătos. În ghivecele de control nu au răsărit decât puține plante din rândul celor îmbolnăvite.

MD 1315 C2

34

Exemplul B-4: Acțiune rezidual-protectoare împotriva *Cercospora arachidicola* pe arahide

Plante de arahide, având o înălțime de 10 până la 15 cm sunt stropite prin pulverizare până la punctul de picătură cu un amestec de spray apos (0,02% de ingredient activ) și după 48 ore acestea sunt inoculate cu o suspensie de conidia a fungus-ului .

5 Plantele sunt supuse incubării timp de 72 de ore la o temperatură de 21°C și o umiditate atmosferică ridicată și în continuare sunt plasate într-o seră până când se dezvoltă petele tipice de pe frunze. Acțiunea ingredientului activ este stabilită la 12 zile după inoculare pe baza numărului și mărimii petelor de pe frunze.

10 Ingredientele active de formula I determină o reducere a procentajului petelor de frunze la mai puțin de aproximativ 10% în secțiunea de suprafață a frunzei. În unele cazuri boala este redusă complet (0-5% infestare).

Exemplul B-5: Acțiune împotriva *Puccinia graminis* la graul

a) Acțiune protectoare reziduală

15 6 zile după semănare, plantele de grâu sunt stropite prin pulverizare până la punctul de picătură cu un amestec apos de spray (0,02% de ingredient activ) și după 24 de ore sunt inoculate cu suspensie de ureidospore de fungus. După o incubatie de 48 de ore (condiții: umiditate relativă de 95 până la 100% la 20°) plantele sunt aduse într-o seră la o temperatură de 22°. 12 zile după inoculare se constată dezvoltarea de pete ruginii.

b) Acțiune sistemică

20 5 zile după semănare se toarnă în vecinătatea plantelor de grâu un amestec apos de spray (0,006% de ingredient activ raportat la volumul de pământ). Se evită cu grijă orice fel de contact al amestecului de spray cu părțile de suprafață ale plantelor. 48 de ore mai târziu, plantele sunt inoculate cu o suspensie de ureidospore de fungus. După o perioadă de incubatie de 48 de ore (condiții: umiditate relativă de 95 până la 100% la 20°), plantele sunt aduse într-o seră la 22°. La 12 zile după inoculare se constată dezvoltarea de pete ruginii.

25 Compuși de formula I, în particular aceia din tabelul I, în particular nr. 1.5; 1.24; 1.117; 2.74, determină o reducere accentuată în domeniul infestării cu fungus, în unele cazuri atingând valori de la 10-0%.

Exemplul B-6: Acțiunea împotriva *Pyricularia oryzae* la orez

30 a) Acțiune protectoare reziduală

Plante de orez sunt cultivate timp de două săptămâni după care sunt stropite prin pulverizare până la punctul de picătură cu un amestec de spray (0,02% de ingredient activ), după 48 de ore, acestea sunt inoculate cu o suspensie conidia a fungus-ului.

35 Infestarea cu fungus este stabilită 5 zile mai târziu după inoculare, perioada în care umiditatea atmosferică relativă a fost menținută la valori între 95 până la 100% și temperatura de 22°.

b) Acțiune sistemică

Un amestec apos de spray (0,06% de ingredient activ raportat la volumul de pământ) este turnat în vecinătatea plantelor în vârstă de 2 săptămâni - plante de orez. Se evită cu grijă contactul direct al părții de deasupra solului a plantei cu amestecul de spray.

40 Ghivecele sunt umplute apoi cu apă până la un nivel la care partea cea mai de jos a rădăcinii plantei să se afle în apă. După 96 de ore plantele de orez sunt inoculate cu o suspensie de conidia a fungus-ului după care sunt ținute într-un mediu cu o umiditate atmosferică relativă de 95 până la 100% la o temperatură de 24°C, timp de 5 zile.

În multe cazuri, compușii de formula I împiedică îmbolnăvirea plantelor infectate.

Exemplul B-7: Acțiune protectoare reziduală împotriva *Venturia inaequalis* la mere

45 Butași de mere cu vlăstare dezvoltate recent de 10 până la 20 cm în lungime sunt stropiți prin pulverizare până la punctul de picătură cu un amestec de spray (0,02% de ingredient activ) și, după 24 de ore sunt inoculați cu o suspensie de conidia a fungus-ului. Plantele sunt supuse incubării timp de 5 zile într-un mediu de umiditate atmosferică relativă de 90 până la 100% și sunt ținute într-o seră pentru alte 10 zile la 20 până la 24°. Infestarea cu scabie a fost stabilită la 15 zile după inoculare.

50 Majoritatea compușilor de formula I din unul dintre tabelele 1, 2 sau 3 au o acțiune suportabilă împotriva bolilor scabiei.

Exemplul B-8: Acțiune împotriva *Erysiphe graminis* la orz

a) Acțiune protectoare reziduală

55 Plante de orz având o înălțime de aproximativ 8 cm sunt stropite prin pulverizare până la punctul de picătură cu un amestec apos de spray (0,02% de ingredient activ) și după 3 până la 4 ore mai târziu sunt date cu praf de conidia a fungus-ului. Plantele inoculate sunt plasate într-o seră la 22°. Infestarea cu fungus este stabilită la 10 zile după inoculare.

MD 1315 C2

35

b) Acțiune sistemică

Plantele de orz, având o înălțime de aproximativ 8 cm, sunt stropite prin turnarea în vecinătatea plantelor a unei soluții apoase sub formă de amestec de spray. Se evită cu grijă contactul părții de deasupra solului a plantei cu amestecul de spray. 48 de ore mai târziu plantele sunt date cu praf de conidia fungus. Plantele inoculate sunt plasate într-o seră la 22°. Infestarea cu fungus este stabilită după o perioadă de 10 zile după inoculare.

Compușii de formula I, în particular nr. 1.117; 2.224 și 3.24 sunt în general capabili să reducă boala până la mai puțin de 20%, iar în unele cazuri să o reducă complet.

Exemplul B-9: Acțiune împotriva *Podospheera leucotricha* pe butași de măr

Acțiune protectoare reziduală

Butași de măr, având vârstă proaspătă de o lungime de aproximativ 15 cm sunt stropiți prin pulverizare cu un amestec de spray (0,06% de ingredient activ). După 24 de ore plantele tratate sunt inoculate cu o suspensie de conidia a fungus-ului și sunt plasate într-un cabinet cu mediu controlat la o umiditate atmosferică relativă de 70% la 20°. Infestarea cu fungus este stabilită la 12 zile după inoculare.

Ingredientele active de formula I permit ca boala să fie redusă la o proporție mai mică decât 20%.

Plantele de control prezintă un nivel al bolii de 100%.

Exemplul B-10: Acțiune împotriva *Botrytis cinerea* la fructele de măr. Acțiune protectoare reziduală

Merele deteriorate artificial prin lovire sunt tratate prin aplicarea cu picătură a unui amestec de spray (0,02% de ingredient activ) pe locurile vătămate. După aceea fructele tratate sunt inoculate cu o suspensie de spori de fungus și sunt lăsate să stea timp de o săptămână la incubare într-un mediu de umiditate atmosferică ridicată la 20°C aproximativ. Acțiunea fungicidă a substanței de test este dedusă din numărul locurilor vătămate care prezintă semne de putregai.

Ingredientele active de formula I sunt capabile să reducă extinderea putregaiului, în unele cazuri complet.

Exemplul B-11: Acțiune împotriva *Helminthosporium gramineum*

Boabe de grau sunt contaminate cu o suspensie a fungus-ului și sunt lăsate să se usuce. Boabele contaminate sunt acoperite cu o substanță de test sub formă de suspensie (600 ppm de ingredient activ raportat la greutatea semințelor). După două zile, boabele sunt aranjate în recipiente convenabile care conțin agar, iar după alte 4 zile se stabilește dezvoltarea coloniilor de fungus în jurul boabelor.

Substanța de test este stabilită pe baza numărului și mărimii coloniilor de test fungus.

O acțiune bună, de exemplu inhibarea coloniilor de fungus este constatată, în unele cazuri, de compușii de formula I.

Exemplul B-12: Acțiune împotriva *Colletotrichum lagenarium* la castraveți

Plante de castraveți sunt lăsate să se dezvolte timp de două săptămâni după care sunt stropite prin pulverizare cu un amestec de spray (concentrație 0,002%). După 12 zile plantele sunt inoculate cu o suspensie de spori ($1,5 \times 10^5$ spori/ml) de fungus, după care sunt lăsate la incubare timp de 36 ore la temperatură de 23° și o umiditate atmosferică ridicată. Incubarea se continuă după aceea într-un mediu de umiditate atmosferică normală la o temperatură de 22-23°. Infestarea cu fungus este stabilită la 8 zile după inoculare. Plante de control netratate, dar infectate prezintă o infestare cu fungus de 100%.

O inhibare completă virtuală a infestării cu boala respectivă se realizează în unele cazuri cu ajutorul compușilor de formula I, în particular cu ajutorul compușilor nr. 1.5 și 3.24.

Exemplul B-13: Acțiune împotriva *Fusarium nivale* la secară

Secara cv. Tetrahell, infectată natural cu *Fusarium nivale*, este acoperită cu un fungicid de test, având următoarea concentrație: 20 sau 6 ppm de i.a. (raportat la greutatea semințelor), folosind în acest scop un rolou de amestecare.

Folosind o mașină de semănat în rânduri, secara infectată și tratată este semănată în octombrie în câmp în loturi de pământ de trei metri de cate 6 brazde de semănare, 3 replici per concentrație.

Până la evaluarea infectării plantele de test sunt cultivate în condiții normale de câmp (preferabil într-o regiune unde există strat acoperitor de zăpadă pe toată perioada lunilor de iarnă). Pentru stabilirea fitotoxicității, încolțirea semințelor este estimată în toamnă și numărul de plante per suprafață de unitate/număr de vârstă per plantă în primăvară.

În vederea determinării activității ingredientului activ, procentajul plantelor infestate cu *Fusarium* este calculat imediat după topirea zăpezii. În cazul prezent numărul plantelor infestate a fost mai mic de 5%. Plantele care au răsărit au prezentat un aspect sănătos.

Exemplul B-14: Acțiune împotriva *Septoria nodorum* la grau

Plante de grau aflate la al 3-lea stadiu de dezvoltare a frunzei sunt stropite prin pulverizare cu un amestec de spray (60 ppm i.a.) preparat cu pulbere umectabilă de ingrediente active (2.8:1).

MD 1315 C2

36

După 24 de ore plantele tratate sunt inoculate cu o suspensie de conidia a fungus-ului. După aceea plantele sunt lăsate la incubare timp de două zile într-un mediu cu o umiditate atmosferică relativă de 90-100%, ulterior fiind amplasate într-o seră la o temperatură de 20-24°C pentru o perioadă de 10 zile. La 13 zile de la inoculare se constată infestarea cu fungus. Mai puțin de 1% din plantele de grâu au fost infestate.

Exemplul 15-B: Acțiune împotriva *Rhizoctonia solani* la orez

Pământul din jurul unui lot de plante de orez de 10 zile a fost udat cu o suspensie (amestec de spray) preparat dintr-o substanță de test evitând cu grijă ca partea de deasupra solului a plantei să fie atinsă sau să intre în contact cu suspensia. După trei zile s-a efectuat inocularea plantelor prin amplasarea unei tulpini de pai de orz infectată cu *Rhizoctonia solani* printre plantele de orez din fiecare cuib. După o incubare de 6 zile într-un cabinet cu mediu controlat la temperatură de 29°C ziua și 26°C noaptea și o umiditate atmosferică relativă de 95% se constată infestarea cu fungus. Mai puțin de 5% din plantele de orez sunt infestate. Plantele au prezentat un aspect sănătos.

Aplicatie locală protectoare sub formă de strat foarte subțire

Plantele de orez de 12 zile sunt stropite prin pulverizare cu o suspensie preparată cu ajutorul substanțelor de test din formule.

O zi mai târziu se continua inocularea prin amplasarea unei tulpini de pai de orz, infectată cu *Rhizoctonia solani*, printre plantele de orez din fiecare cuib.

Starea plantelor a fost stabilită după o incubare de 6 zile într-un cabinet cu mediu controlat la o temperatură de 29°C ziua și 26°C noaptea și o umiditate atmosferică controlată de 95%. Plantele de control inoculate dar netratate au prezentat o infestare de 100%. Compușii de formula I produc în unele cazuri o inhibare totală a infestării cu boala.

B. Acțiune insecticidă

Exemplul B-16: Acțiune împotriva *Aphis craccivora*

Probe de mazăre sunt populate cu *Aphis craccivora*, după care sunt stropite prin pulverizare cu un amestec de spray conținând 400 ppm de ingredient activ și lăsate la incubare la o temperatură de 20°C. Reducerea procentajului în populație (% acțiune) este determinată 3 și 6 zile după aceea prin compararea numărului de insecte moarte de pe plantele tratate și netratate.

În cadrul acestui test, compușii din tabelele 1-7 au o acțiune bună. Compusul nr. 4.5, izomer 1, în mod special are o acțiune de 80%.

Exemplul B-17: Acțiune împotriva *Diabrotica balteata*

Probe de semințe de porumb sunt stropite prin pulverizare cu un amestec de emulsie de spray apoasă conținând 400 ppm de ingredient activ, după care, după ce s-a uscat învelișul de spray, se efectuează popularea cu 10 *instar larvae*, a doua generație, de *Diabrotica balteata* distribuite într-un container de plastic. Reducerea procentajului în cadrul populației (% acțiune) se determină după 6 zile prin compararea numărului de larve moarte la plantele tratate și la plantele netratate.

În cadrul acestui test o acțiune bună o au compușii tabelelor 1-7. În particular compușii nr. 1.5; 1.24; 2.224, 3.24; 4.5, izomerul 1; 4.14; izomerul 1; 4.117; de asemenea izomerii 4.121; 4.170; 5.9; izomerul 1 și 5.51; izomerul 1, având o acțiune de peste 80%.

Exemplul B-18: Acțiune împotriva *Heliothis virescens*

Plante tinere de soia sunt stropite prin pulverizare cu un spray - amestec de emulsie apoasă conținând 400 ppm de ingredient activ; după ce învelișul de spray s-a uscat se efectuează popularea cu 10 omizi adulte din prima generație de *Heliothis virescens* puse succesiv într-un container de plastic. Reducerea procentajului în cadrul populației și stricăciunile de hrănire (% acțiune) sunt determinate după 6 zile prin compararea numărului de caterpilare moarte și stricăciunea provocată prin hrănire la plantele tratate și netratate.

În cadrul acestui test, compușii din tabelele 1-7 prezintă o acțiune bună. În particular compușii nr. 4.5, izomer 1, 4.18, 4.117, ambii izomeri 4.121 și 5.9, izomerul 1 și 5.52, izomerul 1, au o acțiune de peste 80 la sută.

Exemplul B-19: Acțiune împotriva *Spodoptera littoralis*

Plante tinere de soia sunt stropite prin pulverizare cu un amestec de spray din emulsie apoasă conținând 400 ppm de ingredient activ, iar după uscarea stratului de spray se efectuează popularea cu 10 omizi adulte de a treia generație de *Spodoptera littoralis* introduse ulterior într-un container de plastic. Reducerea procentajului la stricăciunile de hrănire (% acțiune) și reducerea procentajului de populație sunt determinate după 3 zile prin compararea numărului de caterpilare moarte și stricăciunea prin hrănire la plantele tratate și netratate.

În cadrul testului compușii din tabelele 1-7 prezintă o acțiune bună. În particular compușii nr. 1.5; 1.24; 2.224; 3.24; 4.18; 4.5, izomer 1 și 5.52 izomer 1 au o acțiune de peste 80%.

MD 1315 C2

37

C. Activitate acaricidă

Exemplul B-20: Acțiune împotriva *Tetranychus urticae*

Plante tinere de fasole sunt populate cu o populație mixtă de *Tetranychus urticae*, apoi după o zi sunt stropite prin pulverizare cu un amestec de spray de emulsie apoasă conținând 400 ppm de ingredient activ, efectuându-se incubarea timp de 6 zile la 25° și evaluarea consecutivă. Reducerea de procentaj în cadrul populației (% acțiune) este determinată prin compararea numărului de ouă moarte, de larve moarte și de adulți morți la plantele tratate și netratate.

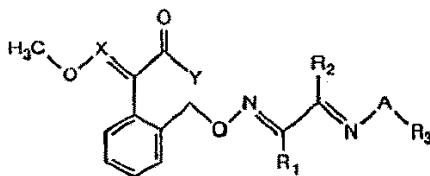
În cadrul acestui test, compușii tabelor 1-6 prezintă o acțiune bună. În particular, compușii nr. 1.5; 1.24; 2.224 și 3.24; 4.5; izomer 1; 4.14; izomer 1, izomer 1; 4.117, ambii izomeri, 5.9, izomer 1 și 5.52 izomer 1 au o acțiune de peste 80%.

Exemplul B-21: Acțiune împotriva *Boophilus microplus*

Femele adulte de căpușe care s-au supt până la saturare sunt atașate la margine de PVC și sunt acoperite cu o sferă din material de lână și bumbac, după care peste aceste căpușe se toarnă 10 ml de soluție de test apoasă conținând 125 ppm de ingredient activ. Se îndepărtează bila de lână și bumbac, iar căpușele sunt lăsate timp de 4 săptămâni pentru incubare. Acțiunea devine evidentă, în cazul femelelor sub formă de mortalitate sau sterilitate, sau în cazul ouălor sub formă de acțiune ovicidă.

(57) Revendicări:

1. Eteri oximici cu formula I



I

și izomeri, și amestecurile lor de izomeri posibile, în care:

X este un atom N și

Y este OR₁₁ sau N(R₁₂)R₁₃,

și în care:

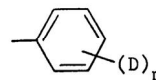
R₁₁ este (C₁-C₄)alchil;

R₁₂ și R₁₃, în mod independent, sunt hidrogen sau (C₁-C₄)alchil;

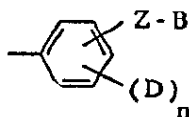
A este un atom de oxigen sau o grupare NR₄;

R₁ este hidrogen, (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)haloalchil, ciclopropil, ciano sau metiltio,

R₂ este hidrogen, (C₁-C₆)alchil, (C₃-C₆)cicloalchil, o grupare



o grupare



, sau tienil;

radicalii D sunt identici sau diferiți și sunt halogen, (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)alcoxi, (C₁-2)haloalchil, (C₁-C₂)haloalcoxi, (C₃-C₆)alcheniloxi, (C₃-C₆)alchiniloxi, (C₁-C₄)alchilendioxi, ciano sau nitro; n este 0, 1, 2, 3 sau 4;

Z este -O-, -O-(C₁-C₄)alchil-, -(C₁-C₄)alchil-O-, -S(O)_m-, -(C₁-C₄)alchil-S(O)_m-, -S(O)_m-(C₁-C₄)alchil-,

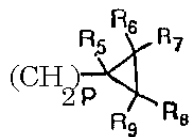
m este 0, 1 sau 2,

B este (C₁-C₆)alchil, (C₁-C₆)haloalchil, (C₃-C₆)cicloalchil, sau (C₂-C₆)alchenil, sau (C₂-C₄)alchinil-(C₁-C₂)alchil, fiecare dintre ei este nesubstituit sau substituit de 1 sau 3 atomi de halogen, sau este aril sau heterociclic, fiecare din acești doi, independent unul de celălalt, sau mono- până la penta-substituiți cu (C₁-C₆)alchil, (C₁-C₆)haloalchil, halogen, (C₁-C₆)alcoxi, (C₁-C₆)haloalcoxi

sau o grupare

MD 1315 C2

38



R₅, R₆, R₇, R₈ și R₉, in mod independent, sunt hidrogen, (C₁-C₄)alchil sau halogen și p este 0, 1, 2 sau 3;

R₃ este hidrogen, (C₁-C₆)alchil, (C₁-C₆)haloalchil având 1 până la 5 atomi de halogen, (C₁-C₄)alcoxi-(C₁-C₂)alchil, (C₁-C₄)alchenil-(C₁-C₂)alchil care este nesubstituit sau substituit prin 1 până la 3 atomi de halogen, (C₂-C₄)-alchil-(C₁-C₂)-alchil, (C₃-C₆)cicloalchil care este nesubstituit sau substituit de 1 până la 4 atomi de halogen, (C₃-C₆)cicloalchil-(C₁-C₄)alchil care este substituit sau nesubstituit prin 1 până la 4 atomi de halogen, ciano(C₁-C₄)alchil;

(C₁-C₄)alcoxicarbonil-(C₁-C₂)alchil, fenil(C₁-C₃) alchil, care este nesubstituit sau substituit prin halogen, (C₁-C₃)alchil, (C₁-C₄)alcoxi, (C₁-C₄)haloalchil, ciano, nitro sau (C₁-C₄)alchilendioxi, fiind astfel posibil pentru gruparea fenil să fie substituită de până la trei substituenți identici sau diferiți; fenil care este nesubstituit sau monosubstituit sau disubstituit, in mod independent, prin (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)alcoxi, halogen (C₁-C₂)haloalchil având 1 până la 3 atomi de halogen, nitro sau ciano, sau piridil care este nesubstituit sau mono- până la disubstituit, în mod independent, prin (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)alcoxi, halogen, (C₁-C₂)haloalchil având 1 până la 3 atomi de halogen, nitro sau ciano;

R₄ este (C₁-C₄)alchil, fenil sau

R₃ și R₄ împreună cu atomul de azot la care ei sunt legați formează un inel din 5 până la 7 membri, saturat sau nesaturat, și care este nesubstituit sau substituit prin (C₁-C₃)alchil, și acești radicali pot avea 1 până la 3 heteroatomi adiționali selectați dintre N, O și S.

2. Eteri oximici conform revendicării 1, **caracterizați prin aceea că:**

X este un atom N și

Y este OCH₃ sau NHCH₃,

și în care substituentul B nu este trimetilsilil;

și în care substituentul B este aril sau heterociclic substituit;

și în care substituentul R₃ nu este (C₁-C₄)alcoxicarbamoil-(C₁-C₂)alchil.

3. Eteri oximici conform revendicării 2, **caracterizați prin aceea că**

X este N și

Y este OCH₃.

4. Eteri oximici conform revendicării 2, **caracterizați prin aceea că**

X este N,

Y este NHCH₃ și

R₁ este H, CH₃, ciclopropil sau CN.

5. Eteri oximici conform revendicării 2, **caracterizați prin aceea că**

A este oxigen, NCH₃ sau n-C₆H₅.

6. Eteri oximici conform revendicării 2, **caracterizați prin aceea că**

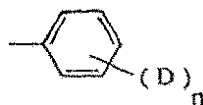
R₁ este hidrogen, metil, ciclopropil sau ciano.

7. Eteri oximici conform revendicării 2, **caracterizați prin aceea că**

R₂ este (C₁-C₄)alchil sau ciclopropil.

8. Eteri oximici conform revendicării 2, **caracterizați prin aceea că**

R₂ este o grupare



și D este halogen, (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)alcoxi, (C₁-C₂)alchil care este substituit prin 1 până la 5 atomi de halogen, (C₁-C₂)haloalcoxi, (C₃-C₆)alcheniloxi, (C₃-C₆)alchimiloxi, (C₁-C₄)alchilendioxi, ciano sau nitro sau tienil, și

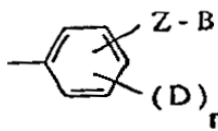
n este 0, 1, 2, 3 sau 4.

9. Eteri oximici conform revendicării 2, **caracterizați prin aceea că**

R₂ este o grupare

MD 1315 C2

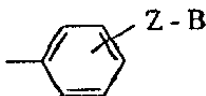
39



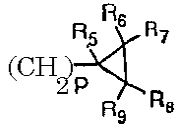
Z este -O-, -O-(C₁-C₄)alchil -, -(C₁-C₄)alchil -O-, -S(O)₂-, (C₁-C₄)alchil-S(O)₂-, -S(O)₂-(C₁-C₄)alchil.

10. Eteri oximici conform revendicării 2, **caracterizați prin aceea că**

R₂ este o grupare



și B este -(C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)haloalchil, sau este (C₂-C₄)alchenil sau (C₂-C₄)alchinil-, (C₂-C₄)alchil, fiecare fiind nesubstituit sau substituit prin 1 până la 3 atomi de halogen sau este aril sau aril care este monosubstituit sau disubstituit, în mod independent, prin (C₁-C₂)alchil, (C₁-C₂)haloalchil, halogen, (C₁-C₂)alcoxi sau (C₁-C₂)haloalcoxi, sau este o grupare



R₅, R₆, R₇, R₈ și R₉, în mod independent, sunt hidrogen, (C₁-C₂)alchil sau halogen, și p este 0, 1, 2 sau 3.

11. Eteri oximici conform oricărei dintre revendicările 2-6, **caracterizați prin aceea că**

R₂ este o grupare fenil care este substituită în poziția a 4-a prin -Z-B.

12. Eteri oximici conform revendicării 2, **caracterizați prin aceea că**

R₃ este hidrogen, (C₁-C₆)alchil sau (C₁-C₄)haloalchil având 1 până la 3 atomi de halogen, (C₁-C₂)alcoxi- (C₁-C₂)alchil, (C₁-C₄)alcoxycarbonil- (C₁-C₂)alchil, propenil care este nesubstituit sau substituit prin 1 până la 3 atomi de halogen, propargil, (C₃-C₆)cicloalchil, ciclopropilmetil care este substituit sau nu de 1 până la 2 atomi de halogen, ciano- (C₁-C₂)alchil, fenil-(C₁-C₂)alchil care este nesubstituit sau substituit prin halogen, metil, metoxi sau halometil având 1 până la 3 atomi de halogen, fiind astfel posibil pentru gruparea fenil să fie monosubstituită sau disubstituită prin substituenți identici sau diferiți; fenil care este nesubstituit sau monosubstituit sau disubstituit, în mod independent, prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen, ciano sau nitro; sau piridil care este nesubstituit sau monosubstituit sau disubstituit, în mod independent, prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen, ciano sau nitro; sau

R₃ și R₄ împreună cu atomul de azot la care ei sunt legați, formează un inel saturat sau nesaturat format din 5 până la 7 membri care este nesubstituit sau substituit prin (C₁-C₄)alchil și care poate avea 1 până la 3 heteroatomi adiționali selectați dintre N, O și S.

13. Eteri oximici conform revendicării 2, **caracterizați prin aceea că**

R₄ este metil sau fenil.

14. Eteri oximici conform revendicării 1, **caracterizați prin aceea că**

X este un atom de azot și

Y este OCH₃ NHCH₃

și în care

R₁ este hidrogen, (C₁-C₄)alchil, ciclopropil, ciano sau metiltio;

R₂ este hidrogen, (C₁-C₆)alchil; (C₃-C₆)cicloalchil; fenil care este nesubstituit sau monosubstituit sau disubstituit, în mod independent, prin halogen, (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)alcoxi, (C₁-C₂)haloalchil, (C₁-C₂)haloalcoxi, (C₃-C₆)alcheniloxi, (C₃-C₆)alchiniloxi, (C₁-C₄)alchilendioxi, ciano sau nitro; tienil;

R₃ și R₄ sunt definiți în revendicarea 1, și

R₃ nu este (C₁-C₄)alcoxycarbamoil-(C₁-C₂)alchil.

15. Eteri oximici conform revendicării 14, **caracterizați prin aceea că**

X este N,

Y este OCH₃

A este O sau N-R₄,

R₁ este metil, ciclopropil sau metiltio;

MD 1315 C2

40

R₂ este metil; ciclopropil; fenil care este nesubstituit sau monosubstituit până la disubstituit, în mod independent, prin halogen, (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)alcoxi, (C₁-C₂)alchil care este substituit prin 1 până la 5 atomi de halogen, (C₁-C₂)haloalcoxi, (C₃-C₆)alcheniloxi, (C₃-C₆)alchiniloxi, (C₁-C₄)alchilendioxi, ciano sau nitro sau tienil;

și în care

R₃ este definit în revendicarea 1 și

R₄ este metil sau fenil, sau

R₃ sau R₄ împreună cu atomul de azot la care ei sunt legați, sunt fie pirolidină, piperidină, morfolină, tiomorfolină, hexametenimină, imidazol, pirazol, pirol, 1, 2, 4-triazol sau 1, 2, 3-triazol.

16. Eteri oximici conform revendicării 14, **caracterizați prin aceea că**

X este N,

Y este NHCH₃,

A este O sau N-R₄,

R₁ este metil, ciclopropil sau metiltio,

R₂ este metil, ciclopropil; fenil care este nesubstituit sau monosubstituit până la disubstituit, în mod independent, prin halogen, (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)alcoxi, (C₁-C₂)alchil care este substituit prin 1 până la 5 atomi de halogen, (C₁-C₂)haloalcoxi, (C₃-C₆)alcheniloxi, (C₃-C₆)alchiniloxi, (C₁-C₄)alchilendioxi, ciano sau nitro; sau tienil;

și în care

R₃ este definit în revendicarea 1 și

R₄ este metil sau fenil, sau

R₃ și R₄ împreună cu atomul de azot la care ei sunt legați sunt fie pirolidină, piperidină, morfolină, tiomorfolină, hexametenimină, imidazol, pirazol, pirol, 1,2,4-triazol sau 1,2,3-triazol.

17. Eteri oximici conform revendicării 14, **caracterizați prin aceea că**

A este un atom de O,

R₁ este metil,

R₂ este metil, fenil care este nesubstituit sau monosubstituit până la disubstituit, în mod independent, prin halogen, (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)alcoxi, (C₁-C₂)alchil care este substituit prin 1 până la 5 atomi de halogen, (C₁-C₂)haloalcoxi, (C₃-C₆)alcheniloxi, (C₃-C₆)alchiniloxi, (C₁-C₄)alchilendioxi, ciano sau nitro; sau tienil; și

R₃ este (C₁-C₆)alchil.

18. Eteri oximici conform revendicării 14, **caracterizați prin aceea că**

R₁ este metil;

R₂ este metil și

R₃ este definit în revendicarea 1 și

R₄ este metil sau fenil, sau

R₃ și R₄ împreună cu atomul de azot la care ei sunt legați formează un inel saturat sau nesaturat format din 5 până la 7 membri care este nesubstituit sau substituit prin (C₁-C₄)alchil și care poate avea 1 până la 3 heteroatomi adiționali selectați dintre N, O și S.

19. Eteri oximici conform revendicării 14, **caracterizați prin aceea că**

R₃ este hidrogen; (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)haloalchil având 1 până la 3 atomi de halogen, (C₁-C₂)alcoxi- (C₁-C₂)alchil; propenil care este nesubstituit sau substituit prin 1 până la 3 atomi de halogen; propargil; (C₃-C₆)cicloalchil; (C₃-C₆)cicloalchilmetil care este nesubstituit sau substituit prin 1 până la 2 atomi de halogen; ciano- (C₁-C₂)-alchil;

(C₁-C₂)alcoxycarbonil- (C₁-C₂)alchil, fenil-(C₁-C₂)alchil care este nesubstituit sau substituit prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen, ciano, nitro sau (C₁-C₂)alchilendioxi, fiind astfel posibil pentru gruparea fenil să fie monosubstituită sau disubstituită prin substituenți identici sau diferiți; fenil care este nesubstituit sau monosubstituit până la disubstituit, în mod independent, prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen, ciano sau nitro; sau piridil care este nesubstituit sau monosubstituit sau disubstituit, în mod independent, prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen, ciano sau nitro;

R₄ este metil sau fenil; sau

R₃ și R₄ împreună cu atomul de azot la care ei sunt legați formează un inel saturat sau nesaturat format din 5 până la 7 membri și care este nesubstituit sau substituit prin (C₁-C₄)alchil și care poate avea 1 până la 3 heteroatomi adiționali selectați dintre N, O și S.

20. Eteri oximici conform revendicării 19, **caracterizați prin aceea că**

MD 1315 C2

41

R₃ și R₄ împreună cu atomul de azot la care ei sunt legați, sunt triazolil, morfolinil, 2,6-dimetilmorfolinil, azepinil, piperidil sau pirolidinil.

21. Eteri oximici conform revendicării 14, **caracterizați prin aceea că**

A este un atom de O,

R₁ este metil,

R₂ este metil, fenil care este nesubstituit sau monosubstituit până la disubstituit, în mod independent, prin halogen, (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)alcoxi, (C₁-C₂)alchil care este substituit prin 1 până la 5 atomi de halogen, (C₁-C₂)haloalcoxi, (C₃-C₆)alcheniloxi, (C₃-C₆)alchiniloxi, (C₁-C₄)alchilendioxi, ciano sau nitro; sau tienil; și

R₃ este hidrogen; (C₁-C₄)alchil, (C₁-C₄)haloalchil având 1 până la 3 atomi de halogen, propargil, (C₃-C₆)cicloalchil, (C₃-C₆)cicloalchilmetil care este nesubstituit sau substituit prin 1 până la 2 atomi de halogen, ciano-(C₁-C₂)alchil, (C₁-C₂)alcoxycarbonil-(C₁-C₂)alchil, fenil-(C₁-C₂)alchil, care este nesubstituit sau substituit prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen, ciano, nitro sau (C₁-C₂)alchilendioxi, fiind astfel posibil pentru gruparea fenil să fie monosubstituită până la disubstituită prin substituenți identici sau diferiți, fenil care este nesubstituit sau monosubstituit până la disubstituit, în mod independent, prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen, ciano sau nitro sau piridil care este nesubstituit sau monosubstituit până la disubstituit, în mod independent, prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen, ciano, sau nitro.

22. Eteri oximici conform revendicării 21, **caracterizați prin aceea că**

A este un atom de O,

R₁ este metil,

R₂ este metil, fenil care este nesubstituit sau monosubstituit până la disubstituit, în mod independent, prin halogen, metil, metoxi, trifluorometil, sau trifluorometoxi; și

R₃ este metil.

23. Eteri oximici conform revendicării 14, **caracterizați prin aceea că**

A este NCH₃,

R₁ este metil,

R₂ este metil, fenil care este nesubstituit sau monosubstituit până la disubstituit, în mod independent, prin halogen, metil, metoxi, trifluorometil, sau trifluorometoxi;

R₃ este metil; fenil care este nesubstituit sau monosubstituit sau disubstituit, în mod independent, prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen, ciano sau nitro; sau piridil care este nesubstituit sau monosubstituit sau disubstituit, în mod independent, prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen, ciano sau nitro.

24. Eteri oximici conform revendicării 1, **caracterizați prin aceea că**

X este un atom de N,

Y este OR₁₁;

R₁₁ este (C₁-C₄)alchil; și unde

A, R₁, R₂ și R₃ sunt definiți în revendicarea 1.

25. Eteri oximici conform revendicării 24, **caracterizați prin aceea că**

A este un atom de O,

R₁ și R₂ sunt metil,

R₃ este hidrogen; (C₁-C₄)alchil; (C₁-C₄)haloalchil având 1 până la 3 atomi de halogen; (C₁-C₂)alcoxi-(C₁-C₂)alchil; propenil care este nesubstituit sau substituit prin 1 până la 3 atomi de halogen; propargil; (C₃-C₆)cicloalchil; (C₃-C₆)cicloalchilmetil care este nesubstituit sau substituit prin 1 până la 3 atomi de halogen; (C₁-C₂)cianoalchil; (C₁-C₂)alcoxycarbonil-(C₁-C₂)alchil; fenil-(C₁-C₂)alchil care este nesubstituit sau substituit prin 1 până la 3 atomi de halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen; ciano, nitro sau (C₁-C₂)alchilendioxi, fiind astfel posibil pentru gruparea fenil să fie monosubstituită sau disubstituită prin substituenți identici sau diferiți; fenil care este nesubstituit sau monosubstituit sau disubstituit, în mod independent, prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen; ciano sau nitro; sau piridil care este nesubstituit sau monosubstituit sau disubstituit, în mod independent, prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen; ciano sau nitro;

26. Eteri oximici conform revendicării 25, **caracterizați prin aceea că**

R₃ este hidrogen; (C₁-C₄)alchil sau (C₁-C₄)haloalchil având 1 până la 3 atomi de halogen.

27. Eteri oximici conform revendicării 1, **caracterizați prin aceea că**

Y este N(R₁₂)R₁₃,

R₁₂ și R₁₃, independent, sunt atomi de hidrogen sau (C₁-C₄)alchil; și

MD 1315 C2

42

în care A, R₁, R₂ și R₃ sunt definiți ca în revendicarea 1.

28. Eteri oximici conform revendicării 27, **caracterizați prin aceea că**

Y este NH₂, N(CH₃)₂ sau NHC₂H₅;

A este un atom de O,

R₁ și R₂ sunt metil;

R₃ este hidrogen; (C₁-C₄)alchil; (C₁-C₄)haloalchil având 1 până la 3 atomi de halogen;

(C₁-C₂)alcoxi-(C₁-C₂)alchil; propargil; (C₃-C₆)cicloalchil; (C₃-C₆)cicloalchilmetil care este nesubstituit sau substituit prin 1 până la 2 atomi de halogen; (C₁-C₂)cianoalchil; (C₁-C₂)alcoxycarbonil-(C₁-C₂)alchil; fenil-(C₁-C₂)alchil care este nesubstituit sau substituit prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen; ciano, nitro sau (C₁-C₂)alchilendioxi, fiind astfel posibil pentru gruparea fenil să fie monosubstituită sau disubstituită prin substituenți identici sau diferiți; fenil care este nesubstituit sau monosubstituit sau disubstituit, în mod independent, prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen, ciano sau nitro; sau piridil care este nesubstituit sau monosubstituit sau disubstituit, în mod independent, prin halogen, metil, metoxi, halometil având 1 până la 3 atomi de halogen, ciano sau nitro.

29. Eteri oximici conform revendicării 28, **caracterizați prin aceea că:**

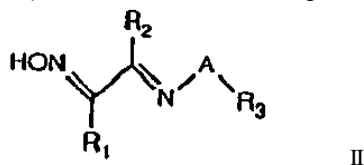
R₃ este hidrogen; (C₁-C₄)alchil sau (C₁-C₄)haloalchil având 1 până la 3 atomi de halogen.

30. Eteri oximici conform revendicării 1, **caracterizați prin aceea că** legătura dublă X=C este în forma E.

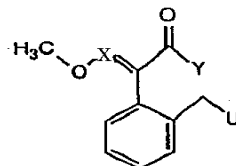
31. Procedeu de obținere a unui eter oximic conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că:**

A) se prepară un compus cu formula I în care Y este N(R₁₂)R₁₃ prin reacția unui compus cu formula I în care Y este OR₁₁ cu HN(R₁₂)R₁₃ într-un solvent de la 0°C până la 40°C;

B) se prepară un compus cu formula I în care X, Y, A și R₁-R₃ sunt definiți pentru formula I (și unde R₃ nu este hidrogen); prin reacția unei oxime având formula generală II



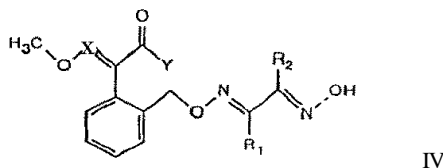
în care A și R₁-R₃ sunt definiți mai sus, cu un derivat benzenic având formula generală



în care X și Y sunt definiți mai sus și U este o grupare "care pleacă" într-un solvent organic inert, în prezența unei baze și în prezența sau absența unui catalizator de transfer de fază la 0°C până la 50°C;

C) se prepară un compus cu formula I în care A este oxigen și X, Y și R₁-R₃ sunt definiți pentru formula I:

prin reacția unei oxime având formula generală IV



în care X, Y, R₁ și R₂ sunt definiți mai sus, cu un compus cu formula V

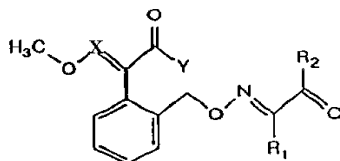


în care R₃ este definit în formula I și U este definit în formula III (și unde R₃ nu este nici hidrogen, nici fenil și nici piridil);

D) se prepară un compus cu formula IV în care X, Y, R₁ și R₂ sunt definiți pentru formula I: prin reacția unei cetone având formula generală VI

MD 1315 C2

43

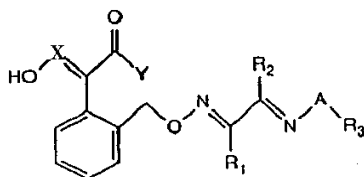


VI

în care X, Y, R₁ și R₂ sunt definiți mai sus, cu hidroxilamină sau o sare de a ei într-un solvent la 0°C până la 50°C;

E) se prepară un compus cu formula I în care A, X, Y și R₁-R₃ sunt definiți pentru formula I (și unde R₃ nu este hidrogen):

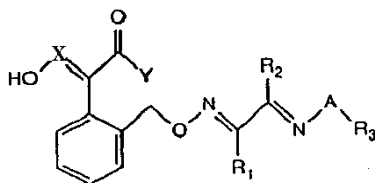
prin reacția unui enol sau a unei oxime având formula generală VII



VII

în care A, X, Y și R₁-R₃ sunt definiți mai sus, cu un agent de metilare, spre exemplu iodură de metil, dimetil sulfat sau diazometan, în prezența unei baze într-un solvent adecvat.

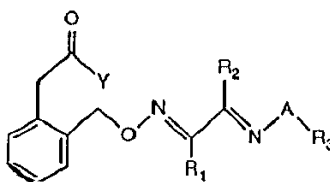
32. Procedeu de preparare a unui compus cu formula VII



VII

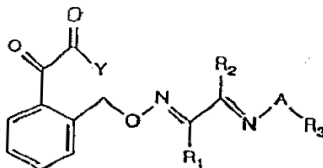
care include :

A) prepararea unui compus cu formula VII în care X este N prin reacția unui derivat al acidului fenilacetic cu formula VIII în care A, Y și R₁-R₃ sunt definiți pentru formula I cu acid azotos sau un nitrit în prezența unei baze;



VIII

B) sau prepararea unui compus cu formula VII în care X este N prin reacția unui ketoester cu formula IX în care A, Y și R₁-R₃ sunt definiți mai sus, cu O-metilhidroxilamină sau o sare de a ei.



IX

33. Compoziție pentru controlul dăunătorilor, **caracterizată prin aceea că** cuprinde ca ingredient activ un compus conform revendicării 1 împreună cu un purtător adecvat.

34. Compoziție conform revendicării 33, **caracterizată prin aceea că** cuprinde ca ingredient activ un compus conform oricărei dintre revendicările 2-13.

35. Compoziție conform revendicării 33, **caracterizată prin aceea că** cuprinde ca ingredient activ un compus conform oricărei dintre revendicările 14-23.

MD 1315 C2

44

36. Compoziție conform revendicării 33, **caracterizată prin aceea că** cuprinde ca ingredient activ un compus conform oricărei dintre revendicările 24-30.

37. Compoziție conform oricărei dintre revendicările 33-36, **caracterizată prin aceea că** dăunătorii sunt microorganisme fitopatogene.

38. Compoziție conform oricărei dintre revendicările 33-36, **caracterizată prin aceea că** dăunătorii sunt insecte sau acariene.

39. Compoziție conform revendicării 37, **caracterizată prin aceea că** microorganismele sunt fungi.

40. Eteri oximici conform revendicării 1, **caracterizați prin aceea că** sunt utilizați pentru combaterea dăunătorilor.

41. Procedeu de control și combatere a dăunătorilor, care cuprinde aplicarea eterilor oximici conform revendicării 1 asupra dăunătorilor sau mediului lor ambient sau asupra semințelor.

42. Procedeu conform revendicării 41, **caracterizat prin aceea că** este aplicat un compus conform oricărei dintre revendicările 2-12.

43. Procedeu conform revendicării 41, **caracterizat prin aceea că** este aplicat un compus conform oricărei dintre revendicările 16-23.

44. Procedeu conform revendicării 41, **caracterizat prin aceea că** este aplicat un compus conform oricărei dintre revendicările 24-30.

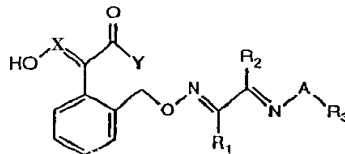
45. Procedeu conform oricărei dintre revendicările 41-44, **caracterizat prin aceea că** dăunătorii sunt microorganisme fitopatogene.

46. Procedeu conform revendicării 45, **caracterizat prin aceea că** microorganismele sunt fungi.

47. Procedeu conform oricărei dintre revendicările 41-44, **caracterizat prin aceea că** dăunătorii sunt insecte sau acariene.

48. Procedeu conform oricărei dintre revendicările 41-44, **caracterizat prin aceea că** sunt tratate semințele.

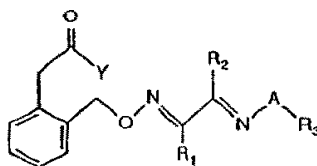
49. Compus cu formula VII



VII

în care A, X, Y și R₁-R₃ sunt definiți pentru formula I în revendicarea 1.

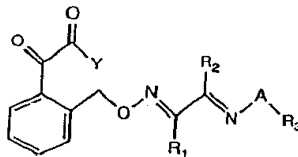
50. Compus cu formula VIII



VIII

în care A, Y și R₁-R₃ sunt definiți pentru formula I în revendicarea 1.

51. Compus cu formula IX



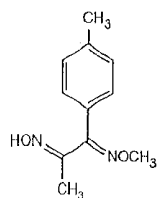
IX

în care A, Y și R₁-R₃ sunt definiți pentru formula I în revendicarea 1.

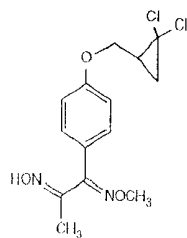
52. Compus cu formula II.1 și II.2

MD 1315 C2

45



II.1



II.2

(56) Referințe bibliografice:

1. WO 90 07493 A
2. EP 472 300 A
3. EP 460 575 A

Șef secție:

CRECETOV Veaceslav

Examinator:

EGOROV Tamara

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria