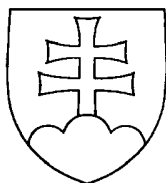


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

# ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

# 7434-89

(22) Dátum podania: 27.12.89

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 89 09079, 89 09741,  
88 17580

(32) Dátum priority: 30.06.89, 13.07.89, 29.12.88

(33) Krajina priority: FR, FR, FR

(40) Dátum zverejnenia: 08.07.98

(86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> :

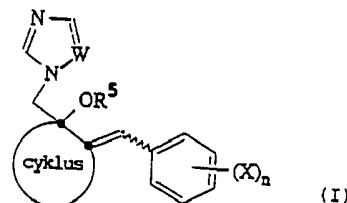
**C 07D 249/08,**  
**A 01N 43/653**

(71) Prihlasovateľ: Rhone-Poulenc Agrochimie, Lyon, FR;

(72) Pôvodca vynálezu: Hutt Jean, Lyon, FR;  
Mugnier Jacques, La Balme, FR;  
Pepin Regis, Rillieux la Pape, FR;  
Greiner Alfred, St. Cyr au Mont d'Or, FR;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **(Benzilidén)azolylmetylcykloalkánové alebo -alkénové deriváty, medzi produkty na ich výrobu, fungicídne prostriedky, ktoré ich obsahujú, a ich použitie**

(57) Anotácia:  
(Benzilidén)azolylmetylcykloalkánové alebo -alkénové deriváty všeobecného vzorca (I), v ktorom cykloalkáne je prípadne substituovaný päť- až sedemčlenný cyklus, ktorý môže obsahovať dvojitú väzbu, R<sup>3</sup> je vodík alebo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, W je skupina =CH- alebo atóm dusíka =N-, X je halogén, kyanoskupina alebo nitroskupina, alebo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, alebo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxyl, prípadne halogénovaný, a n je 0 alebo kladné celé číslo menšie ako 6. Ďalej sa opisujú fungicídne prostriedky, ktoré tieto zlúčeniny obsahujú, spôsoby ošetrovania rastlín pri ich použití a zlúčeniny slúžiace ako medzi produkty pri ich príprave.



(Benzilidén)azolylmetylcykloalkánové alebo -alkénové deriváty, medzi produkty na ich výrobu, fungicídne prostriedky ktoré ich obsahujú a ich použitie

### Oblasť techniky

Vynález sa týka nových zlúčenín použiteľných ako činidiel na ochranu rastlín, obsahujúcich (benzylidén)azolylmetylcykloalkánové alebo -cykloalkénové skupiny. Ďalej sa vynález týka spôsobu výroby týchto zlúčenín a produktov, ktoré môžeme pri tomto spôsobe výroby používať ako intermediárne látky. Vynález sa taktiež týka použitia vyššie uvedených zlúčenín ako fungicídov, fungicídnych prostriedkov obsahujúcich už spomenuté zlúčeniny ako účinné látky a spôsobov potlačania hubovitých ochorení úžitkových rastlín s použitím týchto zlúčenín. Vynález sa ďalej týka produktov rozmnožovania kultúrnych rastlín, ktoré boli protektívne ošetrované zlúčeninou podľa vynálezu.

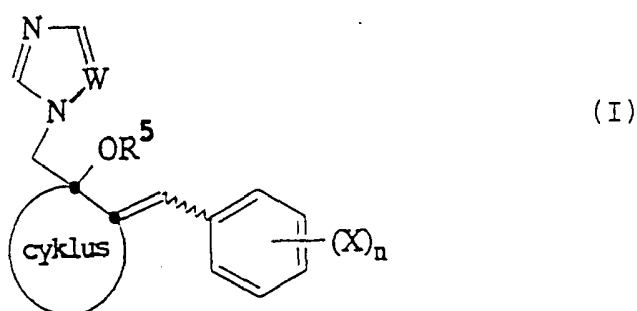
### Doterajší stav techniky

Známe sú už mnohé látky obsahujúce triazolové skupiny, najmä ako fungicídy. Konkrétne môžeme menovať triazolové fungicídy obsahujúce tetrahydrofuránový kruh, známe zo zverejnených európskych prihlášok vynálezu č. 151 084, 246 982, 121 979 a 89 100. Triazolové fungicídy obsahujúce cyklopentánový kruh sú známe zo zverejnených európskych patentových prihlášok č. 272 895 a 267 778, zo zverejnenej nemeckej prihlášky vynálezu č. 3 630 840 a z belgickej patentovej prihlášky č. 867 245. Triazolové fungicídy obsahujúce cykloalkánový zvyšok sú známe zo zverejnenej európskej patentovej prihlášky č. 324 646 a z amerického patentového spisu č. 4 684 396. Triazolové fungicídy obsahujúce dioxolánový kruh sú známe z amerického patentového spisu č. 4 160 838.

### Podstata vynálezu

Vynález opisuje nové fungicídne účinné zlúčeniny so širokým spektrom účinku, ktoré sa môžu používať najmä pri liečbe chorôb piat stoniek, ako škvrnitosti, pri liečbe chorôb listov, ako sú múčnatec, septoriózy, pyrikulariázy, fuzariózy alebo rhynchosporiázy, a chorôb spôsobovaných patogénnymi hubami, ako sú druhy Botrytis, Phoma a Ascochyta na veľmi rozdielnych rastlinách, ako sú napríklad obilniny, vinná réva, ryža, kukurica a sója.

Vyššie uvedené zlúčeniny zodpovedajú všeobecnému vzorcu I



v ktorom

W predstavuje trojväzbovú skupinu, ktorou je buď skupina =CH- alebo atóm dusíka =N-,

R<sup>5</sup> znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

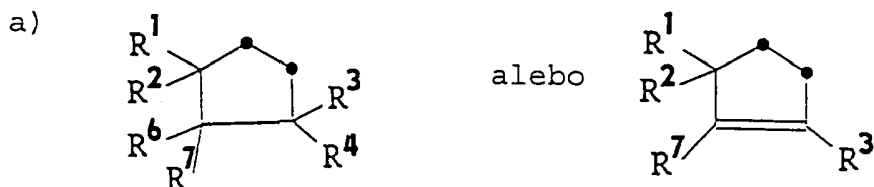
X predstavuje atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu, alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkoxylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne halogenovaná,

n je 0 alebo kladné celé číslo menšie ako 6, pričom skupiny X môžu byť v prípade, že n je väčšie ako 1, rovnaké alebo rôzne,

cyklus



predstavuje jednu z nasledujúcich skupín



kde

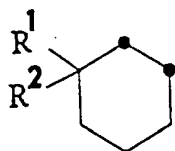
symboly  $R^1$  a  $R^2$ , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, predstavujú vždy atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, prípadne substituovanú jedným alebo niekoľkými atómami alebo skupinami vybranými zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkoxylové skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka a alkenylové skupiny s 2 až 4 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 7 atómami uhlíka alebo arylovú skupinu so 6 až 10 atómami uhlíka, najmä fenylovú skupinu,

symboly  $R^3$  a  $R^7$ , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, predstavujú vždy atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

$R^4$  znamená atóm vodíka alebo atóm halogénu, najmä atóm chlóru alebo brómu, a

$R^6$  predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

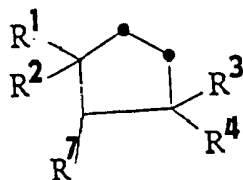
b)



kde

symboly  $R^1$  a  $R^2$ , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, predstavujú vždy atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, prípadne substituovanú jedným alebo niekoľkými atómami alebo skupinami vybranými zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkoxylové skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka a alkenylové skupiny s 2 až 4 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 7 atómami uhlíka alebo arylovú skupinu so 6 až 10 atómami uhlíka, najmä fenylovú skupinu,

c)



kde

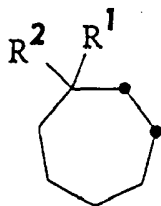
symboly  $R^1$  a  $R^2$ , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, predstavujú vždy alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanú alkenylovou skupinou s 2 až 4 atómami uhlíka,

symboly  $R^3$  a  $R^7$ , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, znamenajú vždy atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, a

$R^4$  predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

alebo

d)



kde

symboly  $R^1$  a  $R^2$ , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne,

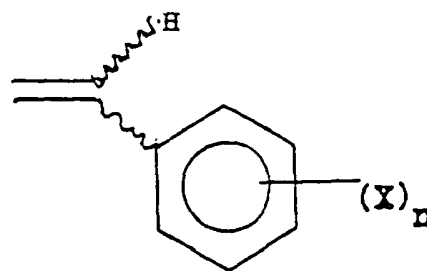
predstavujú vždy atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka.

Vynález taktiež zahŕňa vyššie uvedené zlúčeniny vo forme solí. Soli sa môžu účelne používať v poľnohospodárstve a ako ich predstavitelia sa môžu menovať napríklad hydrochloridy, sulfáty, oxaláty, nitráty alebo arylsulfonáty. Vynález zahŕňa aj adičné komplexy týchto zlúčenín so soľami kovov, najmä železa, chrómu, medi, mangánu, zinku, kobaltu, cínu, horčíka a hliníka.

Ako príklad je možné menovať komplexy so zinkom, ktoré sa dajú získať reakciou zlúčeniny všeobecného vzorca I s chloridom zinočnatým.

Pokiaľ pre jednotlivé zvyšky v tomto texte nie je uvedená špecifická štruktúra, môže byť tento zvyšok priamy alebo rozvetvený. Výrazom "prípadne halogenovaný" alebo "prípadne substituovaný halogénom" sa vždy mieni "prípadne mono- alebo polyhalogenovaný".

Vo všeobecnom vzorci I zoskupenie



znamená, že pokiaľ ide o stereochemiu na dvojitej väzbe, môže ísť o izomér E, izomér Z alebo ich zmes, a to bez akéhokoľvek obmedzenia. V dôsledku stérických zábran je prevládajúcou formou tá forma, v ktorej je atóm vodíka v polohe E vzhľadom ku zvyškom  $R^3$  a  $R^4$ .

Zlúčeniny všeobecného vzorca I a prípadné medziprodukty potrebné pri ich výrobe, ktoré budú definované nižšie v opise spôsobu výroby zlúčenín všeobecného vzorca I, môžu existovať v jednej alebo niekoľkých izomérnych formách, a to v závislosti na počte centier asymetrie v molekule. Vynález zahŕňa ako jed-

notlivé optické izoméry, tak aj príslušné racemické zmesi, ako aj zodpovedajúce diastereoméry. Separáciu diastereomérov alebo/a optických izomérov je možné uskutočniť o sebe známymi metódami.

Pre fungicídne účely sa výhodne hodia tie zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých  $n$  má hodnotu 1, 2 alebo 3 a X predstavuje výhodne atóm halogénu vybraný zo skupiny zahŕňajúcej atómy chlóru, brómu a fluóru.

Zistilo sa, že je výhodné používať zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých  $n$  má hodnotu 1 alebo 2 a X predstavuje atóm halogénu lokalizovaný v para-polohe v prípade, že  $n$  má hodnotu 1 a v polohách meta a para alebo orto a para v prípade, že  $n$  má hodnotu 2. Výhodne má  $n$  hodnotu 1 a zvyšok X je naviazaný v para-polohe.

Veľmi výhodné sú zlúčeniny, v ktorých X predstavuje atóm chlóru.

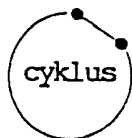
S prihliadnutím ku všetkým vyššie uvedeným obmedzeniam, či sa berú separátne alebo v kombinácii sa zistilo, že pokiaľ ide o fungicídne vlastnosti, je výhodné používať zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom W znamená zvyšok  $-N=$ .

S prihliadnutím ku všetkým vyššie uvedeným obmedzeniam, či už sa berú separátne alebo v kombinácii sa zistilo, že z hľadiska fungicídnych vlastností je výhodné používať zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých  $R^3, R^4$  a  $R^6$  predstavujú atómy vodíka.

S prihliadnutím ku všetkým vyššie uvedeným obmedzeniam, či už sa berú separátne alebo v kombinácii sa zistilo, že z hľadiska fungicídnych vlastností je výhodné používať zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých  $R^1$  a  $R^2$  sú vybrané zo skupiny zahŕňajúcej metylovú skupinu, etylovú skupinu a atóm vodíka.

S prihliadnutím ku vyššie uvedeným obmedzeniam, či už sa berú separátne alebo v kombinácii sa zistilo, že pokiaľ sa jedná o fungicídne vlastnosti, je výhodné používať zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých  $R^5$  výhodne znamená atóm vodíka.

S prihliadnutím ku vyššie uvedeným obmedzeniam, či už sa berú separátne alebo v kombinácii sa zistilo, že pokiaľ sa jedná o fungicídne vlastnosti, je výhodné používať zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých cyklus



predstavuje skupinu a) v jej prvom význame alebo skupinu b).

Vzhľadom k ich účinnosti pri aplikácii na list (najmä proti hubám rodu *Botrytis*) alebo/a k tomu, že nie sú fytotoxické, čo umožňuje ich aplikáciu ako moridla osiva, sú výhodné triazoly všeobecného vzorca I, v ktorom cyklus



predstavuje skupinu a) v jej prvom význame, kde symboly  $R^1$  a  $R^2$  sú vybrané zo skupiny zahŕňajúcej metylovú a etylovú skupinu a  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$  a  $R^7$  znamenajú atómy vodíka, alebo tento cyklus predstavuje skupinu b), kde symboly  $R^1$  a  $R^2$  sú vybranú zo skupiny zahŕňajúcej metylovú skupinu, etylovú skupinu a atóm vodíka.

Výhodné sú najmä nasledujúce zlúčeniny:

- 2-(4-chlórbenzylidén)-5-metyl-5-etyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol,
- 2-(4-chlórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol,
- 2-(4-chlórbenzylidén)-6-metyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-



-1-cyklohexanol,

2-(4-chlórbenzylidén)-6,6-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol, a

2-(4-chlórbenzylidén)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol.

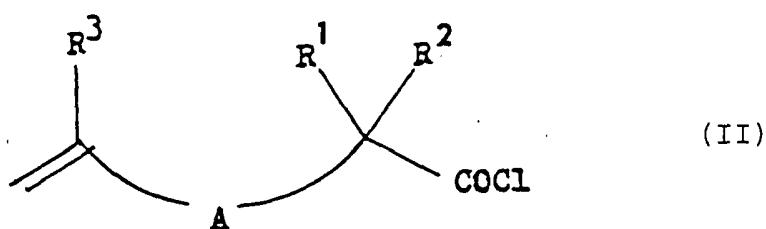
Vyššie uvedené zlúčeniny je možné vyrobiť nasledujúcim spôsobom. V tomto texte, pokiaľ nie je uvedené inak, majú jednotlivé všeobecné substituenty vyššie uvedené významy.

A: Príprava zlúčenín všeobecného vzorca I, kde cyklus

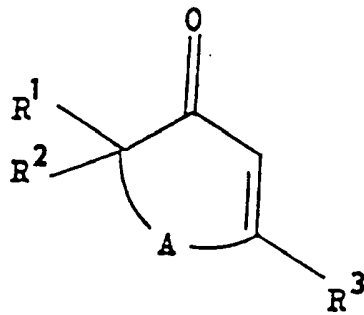


neobsahuje dvojitú väzbu (neznačená teda skupinu a) v jej druhom význame)

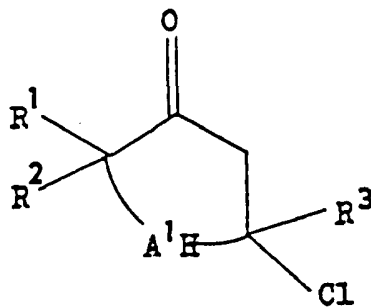
Tento spôsob spočíva v reakcii chloridu o-alkénovej kyseliny všeobecného vzorca II



v ktorom symboly  $R^1$  a  $R^2$  majú vyššie uvedený význam s výnimkou alkylovej skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanej jednou alebo niekoľkými alkenylovými skupinami s 2 až 4 atómami uhlíka a A znamená skupinu  $CR^6R^7$ ,  $CR^6R^7CH_2$  alebo  $CH_2CH_2CH_2$ , v prítomnosti chloridu hlinitého, v inertnom rozpúšťadle, ako v dichlórmetáne, sirouhlíku alebo nitrometáne, ako je opísané v literatúre (K.R.Kopecky a spol., Can.J.Chem. 59, 3273 (1981) a W.C.Agosta a spol., J. Am. Chem. Soc. 93, 5513 (1971), vedúcu ku vzniku zmesi cykloalkanónu a cykloalkenónu, zodpovedajúcich všeobecným vzorcom III a IV



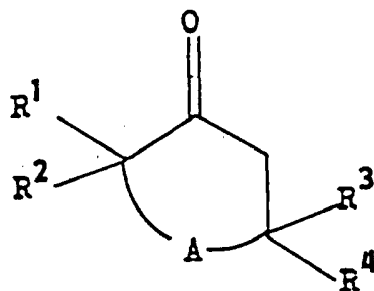
(III)



(IV)

V zlúčeninách všeobecného vzorca IV predstavuje zoskupenie  $A_1H$  zvyšok vzorca  $-CR^7H$ ,  $-CR^6R^7-CH_2$  alebo  $-CR^6R^7-CH_2-CH_2$  a tieto zlúčeniny sa získajú iba v prípade, že A znamená zoskupenie  $A_1H$ .

Pokiaľ sa má získať zlúčenina všeobecného vzorca V

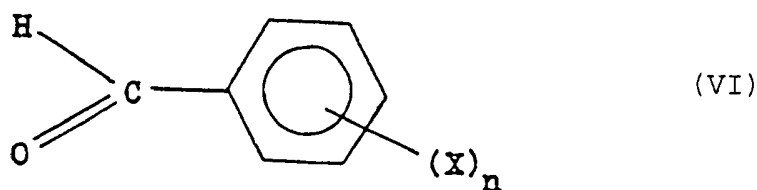


(V)

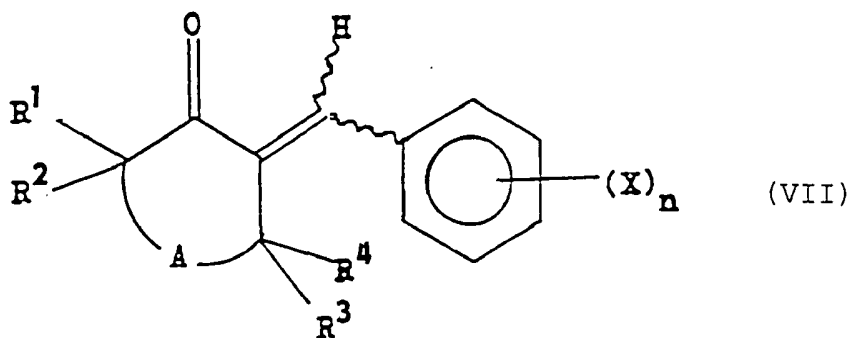
v ktorom  $R^4$  znamená atóm vodíka, podrobí sa zlúčenina všeobecného vzorca III katalytickej hydrogenácii.

Získaný cykloalkanón všeobecného vzorca V, v ktorom, ako je potrebné pripomenúť, majú symboly  $R^1$  a  $R^2$  význam ako vo všeobecnom vzorci I s výnimkou alkylovej skupiny s 1 až 4 ató-

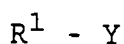
mami uhlíka substituovanej jednou alebo niekoľkými alkenylovými skupinami s 2 až 4 atómami uhlíka,  $R^4$  znamená atóm vodíka a  $R^3$ ,  $R^6$  a  $R^7$  majú význam ako vo všeobecnom vzorci I, sa potom podrobila aldolizačnej/krotonizačnej reakcii spočívajúcej v kondenzácii s benzaldehydom všeobecného vzorca VI



ktorá vedie ku vzniku zlúčenín všeobecného vzorca VII



Zlúčeniny všeobecného vzorca VII, v ktorom  $R^1$  predstavuje alkylovú skupinu, prípadne substituovanú ako je definované vo vyššie uvedenom vzorci a  $R^2$  má vyššie uvedený význam s výnimkou atómu vodíka alebo alkylovej skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanej jednou alebo niekoľkými alkenylovými skupinami s 2 až 4 atómami uhlíka, môžeme pripraviť iným postupom, ktorý spočíva v reakcii jedného z ketónov všeobecných vzorcov III, V a VII pripravených vyššie opísaným spôsobom, v ktorom  $R^1$  znamená atóm vodíka a  $R^2$  má vyššie uvedený význam s výnimkou atómu vodíka alebo alkylovej skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanej jednou alebo niekoľkými alkenylovými skupinami s 2 až 4 atómami uhlíka, s alkylačným činidlom všeobecného vzorca



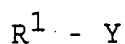
v ktorom

$R^1$  predstavuje alkylovú skupinu, prípadne substituovanú ako je definované vyššie, a

Y znamená odštiepiteľnú skupinu, ako napríklad atóm halogénu, sulfonátovú alebo sulfátovú skupinu,

v prítomnosti organickej alebo anorganickej zásady, výhodne hydroxidu, alkoxidu alebo hydridu alkalického kovu alebo kovu alkalickej zeminy, v protickom alebo aprotickom rozpúšťadle, alebo v zmesi rozpúšťadiel, ako sú nasýtené, nenasýtené alebo aromatické uhľovodíky, prípadne halogenované, alkoholy, amidy, nitrily alebo kyslík obsahujúci rozpúšťadlá odvodené od sulfidov, ako sú dimetylsulfoxid alebo sulfolan. Týmto spôsobom sa získajú ďalšie ketóny všeobecných vzorcov III, V a VII. V prípade, že sa získajú ketóny všeobecného vzorca III alebo V, čo je možné pri použití jednej z metód opísaných vyššie, je možné dodatočnou konverziou opísanou vyššie dospieť ku ketónom všeobecného vzorca VII.

Zlúčeniny všeobecného vzorca VII, v ktorom  $R^1$  a  $R^2$  znamenajú rovnaké alkylové skupiny definované vyššie, je možné získať reakciou ketónu všeobecného vzorca III, V alebo VII, pripraveného vyššie opísaným spôsobom, v ktorom  $R^1$  a  $R^2$  predstavujú atóm vodíka, s alkylačným činidlom všeobecného vzorca



v ktorom

$R^1$  predstavuje vyššie definovanú alkylovú skupinu, a

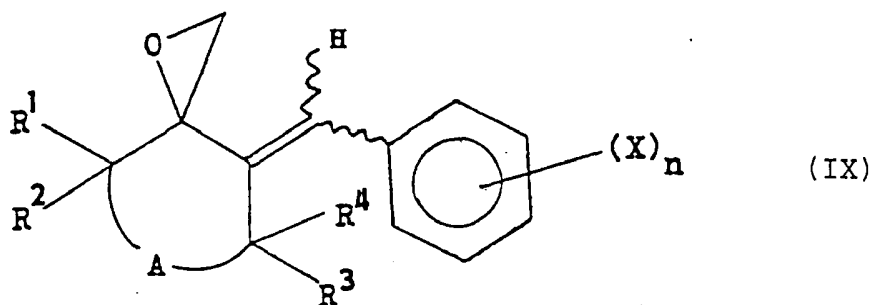
Y znamená odštiepiteľnú skupinu, ako atóm halogénu, sulfonátový alebo sulfátový zvyšok,

v prítomnosti organickej alebo anorganickej zásady, výhodne hydroxidu, alkoxidu alebo hydridu alkalického kovu alebo kovu alkalickej zeminy, v protickom alebo aprotickom rozpúšťadle, alebo v zmesi rozpúšťadiel, ako sú nasýtené, nenasýtené alebo

aromatické uhľovodíky, prípadne halogenované, alkoholy, amidy, nitrily alebo kyslík obsahujúci rozpúšťadlá odvodené od sulfidov, ako sú dimetylsulfoxid alebo sulfolan. Niekedy je možné izolovať medziprodukt, v ktorom iba jeden zo symbolov  $R^1$  a  $R^2$  znamená vyššie definovanú alkylovú skupinu. Tieto zlúčeniny všeobecného vzorca VII môžeme takisto použiť na prípravu zlúčenín všeobecného vzorca I vyššie opísanými postupmi. V prípade, že sa získajú ketóny všeobecného vzorca III alebo V, čo je možné pri použití jednej z metód opísaných vyššie, môžeme dodatočnou konverziou opísanou vyššie dospieť ku ketónom všeobecného vzorca VII.

Ďalší všeobecný postup na získanie ketónov všeobecného vzorca VII, v ktorom aspoň jeden zo symbolov  $R^1$  a  $R^2$  predstavuje atóm vodíka, spočíva v príprave enamínu z cykloalkanónu všeobecného vzorca V, v ktorom aspoň jeden zo symbolov  $R^1$  a  $R^2$  znamená atóm vodíka (podľa postupu, ktorý opísali B.C. McKusick a F.E. Nurford v *Org. Synth. Coll. Vol. V*, 808) a v kondenzácii tohto enamínu s benzaldehydom všeobecného vzorca VI s použitím postupu, ktorý opísali L. Birkoffer, S. M. Kim a H. D. Engels v *Chem. Ber.* (1962), 95, 1495. Kyslou hydrolýzou podľa tejto práce sa potom získa ketón všeobecného vzorca VII, v ktorom aspoň jeden zo symbolov  $R^1$  a  $R^2$  znamená atóm vodíka.

Vyššie uvedená zlúčenina všeobecného vzorca VII sa postupom, ktorý opísali E. J. Corey a M. Chaykovsky v *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1313 (1965), podrobí reakcii so sulfónium-ylidom, pričom vzniká oxiran všeobecného vzorca IX



Oxiran všeobecného vzorca IX sa potom podrobí reakcii s nesubstituovaným imidazolom alebo triazolom v prítomnosti organickej alebo anorganickej zásady, napríklad pyridínu, trietylamínu, hydroxidu sodného, hydroxidu draselného, uhličitanu alebo hydrogénuhličitanu alkalického kovu alebo kovu alkalického zeminy, alebo hydridu alkalického kovu, vo vhodnom rozpúšťadle, ako napríklad v alkohole, ketóne, amide, nitrile alebo prípadne halogenovanom aromatickom uhľovodíku, pri teplote medzi 80 °C a teplotou varu rozpúšťadla pod spätným chladičom, pri molárnom pomere zlúčeniny všeobecného vzorca IX k imidazolu alebo triazolu výhodne medzi 1,1 a 0,2, pričom sa získajú zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom  $R^5$  znamená atóm vodíka a  $R^4$  neznamena atóm halogénu, a zostávajúce všeobecné symboly majú vyššie uvedený význam.

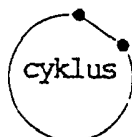
Zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom  $R^4$  znamená atóm halogénu a  $R^5$  predstavuje atóm vodíka, sa získavajú alylovou halogenáciou zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom  $R^4$  a  $R^5$  znamenajú atóm vodíka, N-brómsukcinimidom, N-chlórsukcinimidom alebo terc-butylhypochloridom v tetrachlórméthane v prítomnosti peroxidov alebo pri ožarovaní ultrafialovým žiarením, ako opísali L. Horner a E. H. Winkelmann v *Angew. Chem.* 71, 349 (1959).

Zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom  $R^5$  je rôzne od vodíka a  $R^4$  je rôzne od atómu halogénu, sa získajú eterifikáciou zlúčenín všeobecného vzorca I, v ktorom  $R^5$  predstavuje atóm vodíka a  $R^4$  je rôzne od atómu halogénu, čo sa uskutočňuje bežnými metódami známymi v tomto odbore. Tak je možné získať étery reakciou soli alkoholu všeobecného vzorca I s alkalickým kovom (napríklad soli sodné alebo lítne) s príslušným halogenidom všeobecného vzorca  $R^5\text{Hal}$ .

Zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom  $R^4$  znamená atóm halogénu a  $R^5$  je rôzne od vodíka, sa pripravujú tak, že sa v prvom stupni zlúčenina všeobecného vzorca I, v ktorom  $R^5$  a  $R^4$  znamenajú atómy vodíka, eterifikuje vyššie opísaným spôsobom a výsledný produkt zodpovedajúci všeobecnému vzorcu I, ako je

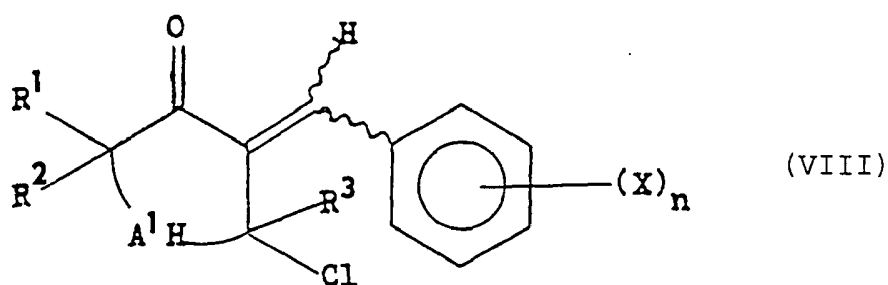
definovaný vyššie, sa halogenuje vyššie opísaným spôsobom, napríklad s použitím N-brómsukcínimidu.

B: Príprava zlúčenín všeobecného vzorca I, kde cyklus

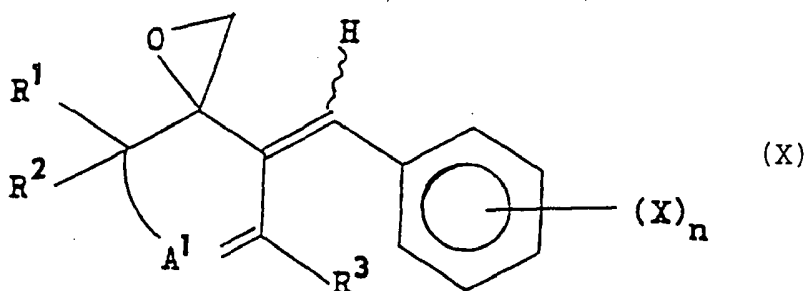


obsahuje dvojitú väzbu (znamená teda skupinu a) v jej druhom význame).

Cyklický ketón všeobecného vzorca IV, v ktorom zoskupenie  $A_1H$  znamená zvyšok vzorca  $-CR^7H$ , sa podrobí známej aldolizačnej/krotonizačnej reakcii, a to kondenzáciou s benzaldehydom všeobecného vzorca VI, pri ktorej vznikne zlúčenina všeobecného vzorca VIII



Táto zlúčenina všeobecného vzorca VIII sa podrobí reakcii so sulfónium-ylidom, ako opísali E. J. Corey a M. Chaykovsky v J. A. Chem. Soc. 87, 1313 (1965), a vzniká oxiran všeobecného vzorca X



Oxiran všeobecného vzorca X sa nechá reagovať s nesubstituovaným imidazolom alebo triazolom v prítomnosti organickej alebo anorganickej zásady, napríklad pyridínu, trietylamínu, hydroxidu sodného, hydroxidu draselného alebo uhličitanu alebo hydrogénuhličitanu alkalického kovu, vo vhodnom rozpúšťadle, ako v alkohole, ketóne, amide, nitrile alebo prípadne halogenovanom aromatickom uhľovodíku, pri teplote pohybujúcej sa medzi 80 °C a teplotou varu rozpúšťadla pod spätným chladičom, pričom molárny pomer zlúčeniny všeobecného vzorca X k imidazolu alebo triazolu sa výhodne pohybuje medzi 1,1 a 0,2. Týmto spôsobom sa získajú zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom cyklus



predstavuje skupinu a) v jej druhom význame (s dvojitou väzbou) a R<sup>5</sup> znamená atóm vodíka.

K alkylácii  $\alpha$ -polohy voči hydroxylovej skupine (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>) sa používajú rovnaké metódy, aké boli opísané vyššie, a rovnako tak aj zodpovedajúce postupy vedúce na prípravu zlúčenín v ktorých R<sup>5</sup> je rôzne od vodíka.

Zlúčeniny podľa vynálezu je možné pripraviť aj inými metódami.

Do rozsahu vynálezu spadajú aj zlúčeniny použiteľné ako medziprodukty pri vyššie opísaných postupoch a najmä zlúčeniny vyššie uvedených všeobecných vzorcov VII, IX a X, v ktorých jednotlivé substituenty majú vyššie uvedený význam.

Vynález ďalej opisuje použitie zlúčenín všeobecného vzorca I ako fungicídov.

Zlúčeniny podľa vynálezu je možné používať k preventívnemu, ako aj kuratívnu potláčaniu húb, najmä húb z triedy Basidiomycetes, Ascomycetes, Adelomycetes a Fungi



imperfecti, najmä rôznych hrdzí, múčnatcov, cercosporióz, fusarióz (*Fusarium roseum*, *Fusarium nivale*), helmintosporióz, rhynchosporióz, septorióz a rhizoctonióz na zelenine a na rastlinách všeobecne, najmä na obilninách, ako sú pšenica, jačmeň, žito, ovos a ich hybridy, ako aj ryža a kukurica.

Zlúčeniny podľa vynálezu sú účinné najmä proti hubám z tried Basidiomycetes, Ascomycetes, Adelomycetes a Fungi imperfecti, ako sú:

*Botrytis cinerea*,  
*Erysiphe graminis*,  
*Puccinia recondita*,  
*Piricularia oryzae*,  
*Cercospora beticola*,  
*Puccinia striiformis*,  
*Erysiphe cichoracearum*,  
*Fusarium oxysporum*,  
*Pyrenophora avenae*,  
*Septoria tritici*,  
*Venturia inaequalis*,  
*Whetzelinia sclerotiorum*,  
*Monilia laxa*,  
*Mycosphaerella fijiensis*,  
*Marssonina panettoniana*,  
*Alternaria solani*,  
*Aspergillus niger*,  
*Cercospora arachidicola*,  
*Cladosporium herbarum*,  
*Helminthosporium oryzae*,  
*Penicillium expansum*,  
*Pestalozzia* sp.,  
*Phialophora cinerescens*,  
*Phoma betae*,  
*Phoma foveata*,  
*Phoma lingam*,  
*Ustilago maydis*,  
*Verticillium dahliae*,  
*Ascochyta pisi*,

*Guignardia bidwellii*,  
*Corticium rolfsii*,  
*Phomopsis viticola*,  
*Sclerotinia sclerotiorum*,  
*Sclerotinia minor*,  
*Coryneum cardinale* a  
*Rhizoctonia solani*.

Vyššie uvedené zlúčeniny podľa vynálezu sú takisto účinné proti nasledujúcim hubám:

*Acrostalagmus koningi*,  
*Alternaria* sp.,  
*Colletotrichum* sp.,  
*Corticium rolfsii*,  
*Diplodia natalensis*,  
*Gaeumannomyces graminis*,  
*Gibberella fujikuroi*,  
*Hormodendron cladosporioides*,  
*Lentinus degener* alebo *trigrinus*,  
*Lenzites quercina*,  
*Memnoniella echinata*,  
*Myrothecium verrucaria*,  
*Paecilomyces varioti*,  
*Pellicularia sasakii*,  
*Phellinus megaloporus*,  
*Polystictus sanguineus*,  
*Poria vaporaria*,  
*Sclerotium rolfsii*,  
*Stachybotris atra*,  
*Stereum* sp.,  
*Stilbum* sp.,  
*Trametes trabea*,  
*Trichoderma pseudokoningi* a  
*Trichothecium roseum*.

Zlúčeniny podľa vynálezu sú zvlášť zaujímavé v dôsledku svojho širokého spektra účinnosti pokiaľ ide o choroby obilovín (múčnatcov, hrdzi, škvrnitosti, helmintosporiózy,

septoriózy a fuzariózy). Opisované látky sú takisto zaujímavé vzhľadom ku svojej účinnosti proti pliesni šedej (*Botrytis*) a proti cerkosporiázam v dôsledku čoho ich môžeme aplikovať na veľmi rôzne úžitkové rastliny, ako sú vinná réva, zelenina a úžitkové stromy, ako aj tropické úžitkové rastliny, ako sú podzemnica olejnatá, banánovník, kávovník, orechovec pekan a pod..

Vzhľadom na to, že zlúčeniny podľa vynálezu nie sú fyto-toxické, môžu sa používať na ochranu produktov množenia rastlín proti hubovitým chorobám.

Vynález zahŕňa aj produkty množenia kultúrnych rastlín, protektívne ošetrovaných zlúčeninami podľa vynálezu.

Výraz "produkt množenia" zahŕňa všetky generatívne časti rastliny, ktoré sa môžu pre množenie tejto rastliny použiť. Ako príklady je možné uviesť zrná (semená v užšom slova zmysle), korene, plody, hlúzy, buľvy, pakorene, časti stoniek, výhonky, odnože a iné časti rastlín. Ďalej sem spadajú aj klíčiace rastliny a mladé sadenice, ktoré sú určené na presádzanie po vyklíčení alebo po vzídení nad povrch pôdy. Mladé sadenice sa môžu pred presádzaním ošetriť úplným alebo čiastočným ponorením do vhodného účinného prostriedku.

Všeobecne sa tieto zlúčeniny aplikujú v dávke 0,1 až 500 g na metrický cent zrna.

Zlúčeniny podľa vynálezu sa môžu používať na ošetrovanie osiva (napríklad obilnín, bavlníkových semien, semien repy a repky, kŕmneho obilia a semien zeleniny) formou napríklad povlakov alebo filmov nanesených na semená. Vhodné formy aplikácie môžeme nájsť napríklad v americkom patentovom spise č. 3 989 501, stĺpec 7, riadky 17 až 23, ako aj vo zverejnenej francúzskej prihláške č. 2 588 442. Pre daný účel sa môžu použiť aj suspenzné koncentráty.

Vyššie uvedené prostriedky sú už všeobecne známe - vid'

napríklad "Catalogue of pesticide formulation types and international coding system" (GIFAP technical monograph č. 2, str. 12 až 14 - revidované v januári 1984).

Okrem vyššie uvedených aplikačných možností majú zlúčeniny podľa vynálezu takisto vynikajúce biocídne účinky pre viaceré ďalšie druhy mikroorganizmov, z ktorých sa môžu bez akéhokoľvek obmedzenia uviesť napríklad huby prináležiacie do nasledujúcich rodov:

Pullularia, ako druh *P. pullulans*,  
 Chaetomium, ako druh *Ch. globosum*,  
 Aspergillus, ako druh *A. niger* a  
 Coniophora, ako druh *C. puteana*.

V dôsledku svojej biocídnej aktivity môžu zlúčeniny podľa vynálezu účinne potláčať mikroorganizmy, ktorých množenie vedie k viacerým problémom v poľnohospodárstve a priemysle. V tomto ohľade sú opisované zlúčeniny zvlášť vhodné na ochranu rastlín alebo priemyselných výrobkov a zariadení, ako sú vody, kože, náterové hmoty, papier, povrazy a laná, výrobky a zariadenia z plastických hmôt a priemyselné vodovody.

Zlúčeniny podľa vynálezu sa hodia na ochranu lignocelulóзовých produktov a najmä dreva, či už ide o rezivo pre nábytkárske účely alebo o stavebné drevo alebo úžitkové drevo vystavené poveternostným účinkom, ako je drevo na stavbu ohrád a plotov, koly pre vedenie vinnej révy a železničné podvaly.

Zlúčeniny podľa vynálezu, používané ako samotné alebo vo forme postrekov ku vyššie uvedeným ošetreniam dreva, sa všeobecne používajú spolu s organickými rozpúšťadlami a môžeme ich prípadne používať v kombinácii s jedným alebo niekoľkými známymi biocídnymi produktami, ako sú pentachlórfenol, soli kovov, najmä medi, mangánu, kobaltu, chrómu alebo zinku, odvodené od anorganických alebo karboxylových kyselín (heptánovej, oktánovej alebo nafténových kyselín), organické komplexy cínu, merkaptobenzotiazol a insekticídy, ako pyretroidy alebo orga-

nické chlórderiváty.

Vynález takisto opisuje spôsob ošetrovania úžitkových rastlín napadnutých alebo vystavených napadnutiu hubovitými chorobami, spočívajúci v tom, že sa na listy týchto rastlín aplikuje účinná dávka zlúčeniny podľa vynálezu.

Opisované zlúčeniny sa výhodne aplikujú v dávkach od 0,002 do 5 kg/ha, najmä od 0,005 do 1 kg/ha.

V praxi sa účinné látky podľa vynálezu málo používajú samotné, ale najčastejšie tvoria súčasť vhodných prostriedkov. Prostriedky, ktoré sa môžu používať na ochranu rastlín proti hubovitým chorobám alebo ako prostriedky na reguláciu rastu rastlín, obsahujú ako účinnú zložku vyššie opísanú zlúčeninu podľa vynálezu v zmesi s inertným pevným alebo kvapalným riedidlom alebo nosičom použiteľným v poľnohospodárstve alebo/a s povrchovo aktívnymi látkami použiteľnými v poľnohospodárstve. Pre tento účel sa používajú najmä obvyklé inertné nosiče a bežné povrchovo aktívne činidlá.

Uvedené prostriedky obvykle obsahujú 0,5 až 95 % zlúčenín podľa vynálezu.

Výrazom "nosič" sa v danom prípade rozumie organický alebo anorganický, prírodný alebo syntetický materiál, s ktorým sa účinná zložka kombinuje pre uľahčenie svojej aplikácie na rastliny, na ich semená alebo na pôdu alebo do pôdy. Tento nosič je všeobecne inertný a musí byť prijateľný v poľnohospodárstve, najmä pre ošetrované rastliny. Nosič môže byť pevný (hlínky, prírodné alebo syntetické silikáty, oxid kremičitý, živice, vosky, pevné minerálne hnojivá a pod.) alebo kvapalný (voda, alkoholy, ketóny, ropné frakcie, aromatické alebo parafinické uhľovodíky, chlórované uhľovodíky, skvapalnené plyny a pod.).

Povrchovo aktívnym činidlom môže byť emulgátor, dispergátor alebo zmáčadlo ionogénneho alebo neionogénneho

typu. Ako príklady vhodných činidiel môžeme uviesť soli polyakrylových kyselín, soli lignosulfónovej kyseliny a soli fenolsulfónovej a naftalénsulfónovej kyseliny, produkty polykondenzácie etylénoxidu s mastnými alkoholmi, mastnými kyselinami alebo amínmi mastného radu, substituované fenoly (najmä alkylfenoly alebo arylfenoly), soli esterov sulfojantárovej kyseliny, deriváty taurínu (najmä alkyltauridy) a kondenzačné produkty etylénoxidu s esterami kyseliny fosforečnej s alkoholmi alebo fenolmi. Prítomnosť aspoň jedného povrchovo aktívneho činidla je všeobecne zásadne potrebná v prípade, že účinná zložka alebo/a inertný nosič sú nerozpustné vo vode a ako nosné prostredie pre prípravu aplikačnej formy má slúžiť práve voda.

Prostriedky môžu tiež obsahovať rôzne iné prísady, napríklad ochranné koloidy, adhezíva, zahusťovadlá, tixotropné činidlá, penetračné činidlá, stabilizátory, komplexotvorné činidlá a pod., ako aj iné známe účinné látky majúce pesticídne vlastnosti (najmä vlastnosti insekticídne alebo fungicídne) stimulujúce rast rastlín (najmä hnojivá) alebo regulujúce rast rastlín. Všeobecne je možné povedať, že zlúčeniny podľa vynálezu sa môžu kombinovať so všetkými pevnými alebo kvapalnými prísadami, ktoré sú v tomto odbore bežné.

Na aplikáciu sa účinné látky podľa vynálezu obvykle používajú vo forme prostriedkov. Prostriedky podľa vynálezu môžu mať veľmi rôzne pevné alebo kvapalné formy.

Ako pevné formy prostriedkov je možné uviesť práškové prostriedky určené pre aplikáciu poprašovaním alebo pohadzovaním, v ktorých sa obsah účinnej zložky môže pohybovať až do 100 %, a granuláty, najmä granuláty získavané vytlačaním, stláčaním, impregnáciou granulovaného nosiča alebo granulovaním práškového preparátu (obsah účinnej zložky v týchto granulátoch sa pohybuje od 1 do 80 %).

V nasledujúcej časti je uvedený príklad zloženia zmesi pre výrobu takýchto granulí.

## P r o s t r i e d o k 9

účinná látka	50 g
epichlórhydrín	2,5 g
cetyl-polyglykoléter	2,5 g
polyetylénglykol	35 g
kaolín (veľkosť častíc 0,3 - 0,8 mm)	910 g

V tomto konkrétnom prípade sa príprava prostriedku vykonáva tak, že sa účinná látka zmieša s epichlórhydrínom, zmes sa rozpustí v 60 g acetónu a k roztoku sa pridá polyetylénglykol a cetyl-polyglykoléter. Vzniknutým roztokom sa zvlhčí kaolín a acetón sa odparí vo vákuu. Mikrogranule tohto typu sa výhodne použijú na potláčanie pôdnych húb.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I je možné takisto používať vo forme práškov určených pre aplikáciu práškovaním. Je možné používať napríklad zmes obsahujúcu 50 g účinnej látky a 950 g mastenca. Ďalej sa môže použiť zmes obsahujúca 20 g účinnej látky, 10 g jemne rozomletého oxidu kremičitého a 970 g mastenca. Vyššie uvedené zložky sa zmiešajú, zmes sa rozomelie a aplikuje sa poprašovaním.

Ako formy kvapalných prostriedkov alebo prostriedkov, ktoré sa spracovávajú na kvapalné aplikačné preparáty, je možné uviesť roztoky, najmä vo vode rozpustné koncentráty, emulgovateľné koncentráty, emulzie, suspenzné koncentráty, aerosoly, zmáčateľné prášky (alebo striekacie prášky) a pasty.

Emulgovateľné alebo rozpustné koncentráty najčastejšie obsahujú 10 až 80 % účinnej zložky, zatiaľ čo emulzie alebo roztoky vhodné na aplikáciu obsahujú 0,01 až 20 % účinnej zložky.

Emulgovateľné koncentráty môžu okrem rozpúšťadla napríklad obsahovať 2 až 20 % vhodných prísad, ako stabilizátorov,

povrchovo aktívnych činidiel, penetračných činidiel, inhibítorov korózie, farbív alebo adhéziv spomenutých vyššie.

Ako príklady zloženia emulgovateľných koncentrátov sú ďalej uvedené nasledujúce receptúry:

#### P r o s t r i e d o k 1

účinná zložka		400 g/liter
dodecylbenzénsulfonát alkalického kovu		24 g/liter
kondenzačný produkt nonylfenolu s etylén-oxidom, obsahujúci 10 mol etylénoxidu		16 g/liter
cyklohexanón		200 g/liter
aromatické rozpúšťadlo	do	1 litra

#### P r o s t r i e d o k 2

účinná zložka		250 g
epoxidovaný rastlinný olej		25 g
zmes alkylarylsulfonátu a polyglykol-éteru mastného alkoholu		100 g
dimetylformamid		50 g
xylén		575 g

Z koncentrátov je možné zriedením vodou získať emulzie s ľubovoľnými požadovanými koncentraciami, ktoré sú zvlášť vhodné pre aplikáciu na list.

Suspenzné koncentráty, ktoré je možné takisto aplikovať postrekom, sa pripravujú tak, aby vznikol stabilný tekutý produkt nevytvárajúci usadeniny, a obvykle obsahujú 10 až 75 % účinnej zložky, 0,5 až 15 % povrchovo aktívnych činidiel, 0,1 až 10 % tixotropných činidiel, 0 až 10 % vhodných prísad, ako



protipenivých prísad, inhibítorov korózie, stabilizátorov, penetračných činidiel a adhezív, a ako nosič voľu alebo organickú kvapalinu, v ktorej je účinná látka len málo rozpustná alebo vôbec nerozpustná. V spomenutom nosiči môžu byť rozpustené určité organické pevné látky alebo minerálne soli, pričom tieto prísady majú za úlohu napomáhať prevencii sedimentácie alebo pôsobiť ako činidlá proti zamrznutiu vody.

Zmäčateľné prášky (alebo striekacie prášky) sa obvykle pripravujú tak, aby obsahovali 20 až 95 % účinnej zložky a obvykle obsahujú, okrem pevného nosiča, 0 až 5 % zmáčadla, 3 až 10 % dispergátora a prípadne 0 až 10 % jedného alebo niekoľkých stabilizátorov alebo/a iných prísad, ako penetračných činidiel, adhezív, činidiel proti spekaniu, farbív a pod.

V nasledujúcej časti sú uvedené príklady rôznych zložení zmáčateľných (alebo striekacích) práškov.

#### P r o s t r i e d o k 3

účinná látka	50 %
lignosulfonát vápenatý (deflokulačné činidlo)	5 %
izopropyl-naftalénsulfonát (anionické zmáčadlo)	1 %
nespekavý oxid kremičitý	5 %
kaolín (plnidlo)	39 %

Zmäčateľný prášok s obsahom 70 % účinnej látky má nasledujúce zloženie:

#### P r o s t r i e d o k 4

účinná látka	700 g
nátrium-dibutylnaftalénsulfonát	50 g
kondenzačný produkt naftalénsulfónovej kyseliny, fenolsulfónovej kyseliny a formaldehydu v pomere 3 : 2 : 1	30 g
kaolín	100 g
beloba	120 g

Zmäčateľný prášok s obsahom 40 % účinnej látky má nasledujúce zloženie:

#### P r o s t r i e d o k 5

účinná látka	400 g
lignosulfonát sodný	50 g
nátrium-dibutylnaftalénsulfonát	10 g
oxid kremičitý	540 g

Zmäčateľný prášok s obsahom 25 % účinnej látky má nasledujúce zloženie:

#### P r o s t r i e d o k 6

účinná látka	250 g
lignosulfonát vápenatý	45 g
zmes rovnakých hmotnostných dielov kriedy a hydroxyetylcelulózy	19 g
nátrium-dibutylnaftalénsulfonát	15 g
oxid kremičitý	195 g
krieda	195 g
kaolín	281 g

Zmáčateľný prášok s obsahom 25 % účinnej látky pozostáva z nasledujúcich zložiek:

P r o s t r i e d o k 7

účinná látka	250 g
izooktylfenoxy-polyoxyetylénolanol	25 g
zmes rovnakých hmotnostných dielov kriedy a hydroxyetylcelulózy	17 g
kremičitan sodnohlinitý	543 g
kremelina	165 g

10 % zmáčateľný prášok pozostáva z nasledujúcich zložiek:

P r o s t r i e d o k 8

účinná látka	100 g
zmes sodných solí sulfátovaných nasýtených mastných kyselín	30 g
kondenzačný produkt naftalénsulfónovej kyseliny a formaldehydu	50 g
kaolín	820 g

Na výrobu týchto postrekových alebo zmáčateľných práškov sa účinná zložka dôkladne premieša vo vhodnej miešačke s ďalšími prísadami a zmes sa rozomelie vo vhodnom mlecí zariadení. Týmto spôsobom sa získajú postrekové prášky s výhodnou zmáčavosťou a suspendovateľnosťou. Tieto prášky je možné suspendovať vo vode v ľubovoľnej požadovanej koncentrácii a vzniknuté suspenzie sa môžu veľmi výhodne použiť, najmä na aplikáciu na listy rastlín.

Namiesto zmáčateľných práškov sa môžu vyrábať pasty.

Podmienky a metódy výroby a použitia týchto pást sú obdobné podmienkam a metódam používaných pri zmáčateľných (alebo striekateľných) práškoch.

Ako bolo uvedené, spadajú do rozsahu vynálezu vodné disperzie a emulzie, napríklad postreky získané zriedením zmáčateľného prášku alebo emulgovateľného koncentráту podľa vynálezu, vodou. Takto získané emulzie môžu byť typu "voda v oleji" alebo "olej vo vode" a môžu mať aj hustú konzistenciu, ako konzistencia majonézy.

Dávkovanie používané pri aplikácii zlúčenín podľa vynálezu ako fungicídov sa môže meniť vo veľmi širokých rozsahoch a závisí hlavne na virulencii huby a na klimatických podmienkach.

Pre aplikačné účely sú všeobecne veľmi vhodné prostriedky obsahujúce účinnú zložku v koncentrácii 0,5 až 5 000 ppm. Rozsah 0,5 až 5 000 ppm zodpovedá rozsahu  $5 \cdot 10^{-5}$  až 0,5 % hmotnostných.

Prostriedky určené na skladovanie a transport výhodne obsahujú od 0,5 do 95 % hmotnostných účinnej zložky.

Prostriedky určené pre aplikáciu v poľnohospodárstve môžu obsahovať účinné látky podľa vynálezu v širokom koncentračnom rozsahu pohybujúcom sa od  $5 \cdot 10^{-5}$  do 95 % hmotnostných.

Vynález ilustrujú nasledujúce príklady uskutočnenia, ktorými sa však rozsah vynálezu v žiadnom smere neobmedzuje.

#### Príklad 1

Príprava 2-(4-chlórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanolu

K zmesi 10 g 2,2-dimetylcyklopentanónu a 13,8 g 4-chlór-

benzaldehydu v 100 ml etanolu sa pri teplote 0 °C pridá 100 ml 10 % vodného roztoku hydroxidu sodného. Po 30 minútach sa vzniknutá hustá suspenzia sfiltruje, pevný materiál sa premyje a vysuší sa. Získa sa 12,5 g 2,2-dimetyl-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanónu s teplotou topenia 120 °C.

Zlúčenina sa rozpustí v 50 ml tetrahydrofuránu a tento roztok sa pridá k roztoku pripravenému nasledujúcim spôsobom: 1,9 g natriumhydridu (80 % disperzie v minerálnom oleji) v 50 ml bezvodého dimetylsulfoxidu sa zohrieva na 80 °C až do úplného rozpustenia pevného podielu. Výsledný roztok sa zriedi 100 ml tetrahydrofuránu, ochladí sa na -10 °C, počas 10 minút sa k nemu pridá roztok 11,5 g trimetylsulfóniumjodidu v 80 ml dimetylsulfoxidu a zmes sa 15 minút mieša pri teplote -10 °C. Potom sa pridá roztok 11,8 g 2,2-dimetyl-4-chlór-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanónu v 100 ml tetrahydrofuránu.

Reakčná zmes sa nechá stáť pri laboratórnej teplote, potom sa vyleje do vody a extrahuje sa éterom. Extrakt sa premyje vodou a po vysušení sa destiluje. Získa sa 7-(4-chlórbenzylidén)-4,4-dimetyl-1-oxaspiro-[2,4]heptán, ktorý sa priamo používa v nasledujúcom reakčnom stupni.

Zmes 5 g vyššie pripraveného produktu, 2,8 g 1,2,4-triazolu a 11 g uhličitanu draselného sa v 40 ml N,N-dimetylformamidu 4 hodiny zohrieva, potom sa vyleje do vody a extrahuje sa etylacetátom. Organická fáza sa premyje a po vysušení sa prekryštaluje. Získa sa vyššie uvedený produkt (zlúčenina č. 1) s teplotou topenia 154 °C.

Analogickým spôsobom sa pripravujú nasledujúce zlúčeniny:

2-(4-fluórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 147 °C (zlúčenina č. 2),

2-(4-dichlórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-

-metyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 130 °C (zlúčenina č. 3),

2-(4-triflórmetylbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-metyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 132 °C (zlúčenina č. 4),

2-(4-chlórbenzylidén)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol vo forme oleja (zlúčenina č. 5),

2-benzylidén-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-metyl)-1-cyklopentanol vo forme oleja (zlúčenina č. 6),

2-(4-brómbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 152 °C (zlúčenina č. 7),

2-benzylidén-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-metyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 137 °C (zlúčenina č. 8),

2-(3,4-dichlórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 157 °C (zlúčenina č. 9),

2-(4-chlórbenzylidén)-5-metyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol vo forme oleja (zlúčenina č. 10),

2-(2-chlórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol vo forme oleja (zlúčenina č. 11),

2-(4-fenylbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 167 °C (zlúčenina č. 12),

2-(4-chlórbenzylidén)-5-metyl-5-etyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 144 °C (zlúčenina č. 13),

2-(4-chlórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-metoxycyklopentán s teplotou topenia 84 °C (zlúčenina č. 14),

2-(4-chlórbenzylidén)-4,5,5-trimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 148 °C (zlúčenina č. 15),

2-(4-chlórbenzylidén)-5-metyl-5-metoxymetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 109 °C (zlúčenina č. 16),

2-(4-chlórbenzylidén)-5,5-di-n-propyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 123 °C (zlúčenina č. 17),

2-(4-chlórbenzylidén)-5,5-dietyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 171 °C (zlúčenina č. 18),

2-(4-fluórbenzylidén)-5,5-dietyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 166 °C (zlúčenina č. 19),

2-(4-fluórbenzylidén)-5,5-di-n-propyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 127 °C (zlúčenina č. 20),

2-(4-kyanbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 137 °C (zlúčenina č. 21),

2-(4-chlórbenzylidén)-5,5-dimetyl-3-etyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 58 °C (zlúčenina č. 22),

2-(4-p-chlórphenoxybenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 121 °C (zlúčenina č. 23),

2-(4-chlórbenzylidén)-3-izopropyl-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol vo forme oleja (zlúčenina č. 24).

## Príklad 2

Príprava 2-(4-chlórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-imidazolylmetyl)-1-cyklopentanolu

Zmes 5 g 7-(4-chlórbenzylidén)-4,4-dimetyl-1-oxaspiro-[2,4]heptánu, vyrobeného postupom podľa predchádzajúceho príkladu, z 2,8 g imidazolu a 11 g uhličitanu draselného sa v 40 ml N,N-dimetylformamidu 4 hodiny zahrieva, potom sa vyleje do vody a extrahuje sa etylacetátom. Organická fáza sa premyje a po vysušení sa zahustí. Zvyšok poskytne po prekryštalovaní vyššie uvedený produkt (zlúčenina č. 25) s teplotou topenia 174 °C.

Analogickým spôsobom sa získajú nasledujúce zlúčeniny:

2-(4-fluórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-imidazolylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 160 °C (zlúčenina č. 26),

2-(2,4-dichlórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-imidazolylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 134 °C (zlúčenina č. 27),

2-(4-trifluórmetylbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-imidazolylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 171 °C (zlúčenina č. 28).

## Príklad 3

Príprava 2-(4-fluórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-hydroxy-3-cyklopenténu

K zmesi 10 g 2,2-dimetyl-4-chlór-1-cyklopentanónu a 8,4 g 4-fluórbenzaldehydu v 100 ml etanolu sa pri teplote 0 °C pridá 50 ml 10 % vodného roztoku hydroxidu sodného. Po 30 minútách sa výsledná hustá suspenzia sfiltruje, pevný materiál sa premyje a vysuší sa. Získa sa 11,8 g 2,2-dimetyl-4-chlór-5(4-fluórbenzylidén)-1-cyklopentanónu s teplotou topenia 69 °C.



Zmes 3,1 g natriumhydridu (80 % disperzie v minerálnom oleji) a 50 ml bezvodého dimetylsulfoxidu sa zohrieva na 80 °C až do úplného rozpustenia všetkých pevných podielov. Výsledný roztok sa zriedi 100 ml tetrahydrofuránu, ochladí sa na -10 °C v priebehu 10 minút sa k nemu pridá roztok 11,5 g trimetylsulfóniumjodidu v 80 ml dimetylsulfoxidu a zmes sa 15 minút mieša pri teplote -10 °C. Po pridaní roztoku 11,8 g 2,2-dimetyl-4-chlór-5-(4-fluórbenzylidén)-1-cyklopentanónu v 100 ml tetrahydrofuránu sa zmes nechá stáť pri laboratórnej teplote, potom sa vyleje do vody a extrahuje sa éterom. Extrakt sa premyje vodou a po vysušení sa podrobí destilácii. Získa sa 7-(4-fluórbenzylidén)-4,4-dimetyl-1-oxaspiro[2,4]hept-5-én, ktorý sa priamo používa v nasledujúcom reakčnom stupni.

Zmes 5,5 g vyššie pripraveného produktu s 2 g 1,2,4-triazolu a 6,6 g uhličitanu draselného sa v 50 ml N,N-dimetylformamide zohrieva 4 hodiny, vyleje sa do vody a extrahuje sa etylacetátom. Organická fáza sa premyje, vysuší sa a po odparení sa zvyšok prekryštaluje. Získa sa 2,4 g vyššie uvedeného produktu s teplotou topenia 168 °C (zlúčenina č. 29).

Analogickým postupom sa pripravujú nasledujúce zlúčeniny:

2-(4-chlórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-hydroxy-3-cyklopentén s teplotou topenia 203 °C (zlúčenina č. 30),

2-(2,4-dichlórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-hydroxy-3-cyklopentén s teplotou topenia 182 °C (zlúčenina č. 31).

#### Príklad 4

Príprava 2-(4-fluórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-imidazolylmetyl)-1-hydroxy-3-cyklopenténu

Zmes 5,5 g 7-(4-fluórbenzylidén)-4,4-dimetyl-1-oxaspiro-

-[2,4]hept-2-énu, vyrobeného postupom podľa predchádzajúceho príkladu, 2 g imidazolu a 6,6 g uhličitanu draselného sa v 50 ml N,N-dimetylformamidu zohrieva 4 hodiny, vyleje sa do vody a extrahuje sa etylacetátom. Organická fáza sa premyje, vysuší sa a odparí. Zvyšok poskytne po prekryštalovaní produkt uvedený v názve (zlúčenina č. 32), s teplotou topenia 172 °C.

#### Príklad 5

Príprava 2-(4-chlórbenzylidén)-3,5,5-trimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanolu

Zmes 2,3 g natriumhydridu a 120 ml dimetylsulfoxidu sa zohrieva na 75 °C až do rozpustenia všetkých pevných zložiek, potom sa pridá 120 ml tetrahydrofuránu, roztok sa ochladí na -5 °C a pri udržiavaní teploty pod 0 °C sa k nemu pridá 16 g trimetylsulfóniumjodidu v 50 ml dimetylsulfoxidu. Po pridaní roztoku 15,8 g 2-(4-chlórbenzylidén)-3,5,5-trimetylcyklopentanónu v 20 ml tetrahydrofuránu sa výsledný roztok nechá stáť pri laboratórnej teplote.

Z 5,3 g 1H-1,2,4-triazolu a 2,3 g natriumhydridu v 100 ml dimetylsulfoxidu sa pripraví roztok triazolylnátria, ktorý sa pridá k vyššie pripravenému roztoku a zmes sa 2 hodiny zohrieva na 130 °C. Reakčný roztok sa premyje vodou, extrahuje sa etylacetátom, extrakt sa vysuší a produkt sa vyčistí chromatografiou na silikagéli. Získa sa 2,4 g žiadanej zlúčeniny s teplotou topenia 148 °C.

2-(4-chlórbenzylidén)-3,5,5-trimetylcyklopentanón sa získa nasledujúcim spôsobom.

K 2,7 g horčíka v 50 ml éteru sa pridá 7 ml metyljodidu. Po vzniknutí organohorečnatého materiálu sa roztok ochladí na -5 °C a pridá sa k nemu 1 g jodidu meďnatého. K zmesi sa pri udržiavaní teploty pod 0 °C pridá 10 g 5,5-dimetyl-2-cyklopentanónu v 30 ml éteru a potom 14 g chlórbenzaldehydu v étere.

Po nasledujúcom pridaní najprv 50 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a potom 50 ml vody sa vodná fáza extrahuje éterom, organická vrstva sa premyje, vysuší sa a vyčistí sa chromatografiou na stĺpci silikagélu. Získa sa 15,8 g olejovitého produktu.

5,5-dimetyl-2-cyklopentenón sa pripraví známym spôsobom.

#### Príklad 6

Príprava 2-(4-chlórbenzylidén)-5,5-dialyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol

Zmes 2,7 g natriumhydridu a 120 ml dimetylsulfoxidu sa zohrieva na 75 °C až do rozpustenia všetkých pevných podielov. Po pridaní 120 ml tetrahydrofuránu sa roztok ochladí na -5 °C a pri udržiavaní teploty pod 0 °C sa k nemu pridá 12,6 g trimetylsulfóniumjodidu v 50 ml dimetylsulfoxidu. Po pridaní 16,5 g 2-(4-chlórbenzylidén)-5-dialylcyklopentanónu v 20 ml tetrahydrofuránu sa potom reakčný roztok nechá stáť pri laboratórnej teplote.

K zmesi sa pridá roztok triazolylnátria pripravený z 8,3 g 1H-1,2,4-triazolu a 4,8 g natriumhydridu v 100 ml dimetylsulfoxidu, reakčná zmes sa 2 hodiny zohrieva na 80 °C, potom sa premyje vodou a extrahuje sa etylacetátom. Extakt sa vysuší a vyčistí sa chromatografiou na stĺpci silikagélu. Získa sa 6,2 g žltého pevného produktu s teplotou topenia 128 °C (zlúčenina č. 33).

2-(4-chlórbenzylidén)-5,5-dialylcyklopentanón sa pripraví nasledujúcim spôsobom.

2,5 g natriumhydridu sa premyje 50 ml heptánu, pridá sa 100 ml toluénu a 6,7 ml terc-amylalkoholu a zmes sa zohreje na 50 °C. Po ukončení vývoja vodíka sa pridá 15 g 2-(4-chlórbenzylidén)-5-alylycyklopentanónu a 8,1 g alylchloridu, roztok sa

zohreje do varu pod spätným chladičom, ochladí sa a premyje sa vodou. Organická fáza sa vysuší a odparí, čím sa získa 16,5 g kvapalného produktu.

5-allylcyklopentanón sa pripraví postupom, ktorý opísali W. L. Howard a N. B. Lorette v *Org. Synth.* 42, 34.

Analogickým spôsobom sa pripraví 2-(4-fluórbenzylidén)-5,5-dialyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol s teplotou topenia 112 °C (zlúčenina č. 34).

#### Príklad 7

Príprava 2-(4-chlórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-metoxycyklopentanolu

K 4,2 g práškoveho hydroxidu draselného a 5,2 g 2-(4-chlórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazolylmetyl)-1-cyklopentanolu v 32 ml dimetylsulfoxidu sa počas miešania pri laboratórnej teplote pridajú 2 ml metyljodidu a v miešaní sa pokračuje. Reakčný roztok sa vyleje do vody a zmes sa extrahuje etylacetátom. Organická fáza sa znova premyje vodou, vysuší sa a vyčistí chromatografiou na stĺpci silikagélu. Získa sa 4,9 g čistého produktu s teplotou topenia 84 °C.

2-(4-chlórbenzylidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazolylmetyl)-1-cyklopentanol sa získa nasledujúcim spôsobom.

K zmesi 10 g 2,2-dimetylcyklopentanónu a 13,8 g 4-chlórbenzaldehydu v 100 ml etanolu sa pri teplote 0 °C pridá 100 ml 10 % roztoku hydroxidu sodného. Po 10 minútach sa vzniknutá hustá suspenzia sfiltruje a pevný produkt sa premyje. Po vysušení sa získa 12,5 g 2,2-dimetyl-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanónu s teplotou topenia 120 °C.

Zlúčenina sa rozpustí v 50 ml tetrahydrofuránu a roztok ktorý vznikne sa pridá k roztoku pripravenému nasledujúcim

spôsobom : 1,9 g natriumhydridu (80 % disperzie v minerálnom oleji) sa v 50 ml dimetylsulfoxidu zohrieva na 80 °C až do úplného rozpustenia všetkých pevných zložiek. Výsledný roztok sa zriedi 100 ml tetrahydrofuránu, ochladí sa na -10 °C, v priebehu 10 minút sa k nemu pridá roztok 11,5 g trimetylsulfóniumjodidu v 80 ml dimetylsulfoxidu a zmes sa 15 minút mieša pri teplote -10 °C, potom sa k nej pridá roztok 11,8 g vyššie pripraveného 2,2-dimetyl-4-chlór-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanónu v 100 ml tetrahydrofuránu. Reakčná zmes sa nechá stáť pri laboratórnej teplote, potom sa vyleje do vody a extrahuje sa éterom. Extrakt sa premyje vodou a po vysušení sa destiluje. Získa sa 7-(4-chlórbenzylidén)-4,4-dimetyl-1-oxaspiro[2,4]heptán, ktorý sa priamo používa v nasledujúcom reakčnom stupni.

Zmes 5 g tohto produktu spolu s 2,8 g 1,2,4-triazolu a 11 g uhličitanu draselného sa v 40 ml N,N-dimetylformamidu 4 hodiny zohrieva, potom sa vyleje do vody a extrahuje sa etylacetátom. Organická fáza sa premyje, vysuší sa a po odparení sa zvyšok prekryštaluje. Získa sa vyššie uvedený produkt (zlúčenina č. 1) s teplotou topenia 154 °C.

Pre informáciu sú ďalej uvedené teploty topenia nasledujúcich zlúčenín:

2,2-dimetyl-4-chlór-5-(4-fluórbenzylidén)-1-cyklopentanón  
- teplota topenia 69 °C,

2,2-dimetyl-4-chlór-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón  
- teplota topenia 68 °C,

2,2-dimetyl-4-chlór-5-(2,4-dichlórbenzylidén)-1-cyklopentanón  
- teplota topenia 68 °C,

2,2-dimetyl-5-(4-fluórbenzylidén)-1-cyklopentanón  
- teplota topenia 69 °C,

2,2-dimetyl-4-chlór-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón

- teplota topenia 120 °C,

2,2-dimetyl-5-(4-trifluórmetylbenzylidén)-1-cyklopentanón

- teplota topenia 107 °C,

olejovitý 2,2-dimetyl-5-(2,4-dichlórbenzylidén)-1-cyklopentanón,

2,2-dimetyl-4-chlór-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón

- teplota topenia 60 °C,

2-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón - teplota topenia 63 °C,

2-(4-brómbenzylidén)-1-cyklopentanón - olej,

2-(4-brómbenzylidén)-1-cyklopentanón - teplota topenia 97 °C,

2,2-dimetyl-5-benzylidén-1-cyklopentanón - olej,

2,2-dimetyl-5-(3,4-dichlórbenzylidén)-1-cyklopentanón - olej,

2-(3,4-dichlórbenzylidén)-1-cyklopentanón - olej,

2-metyl-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón

- teplota topenia 107 °C,

2-metyl-5-(2-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón - olej,

2,2-dimetyl-5-(2-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón - olej,

2-fenylbenzylidén-1-cyklopentanón - teplota topenia 146 °C

2,2-dimetyl-5-fenylbenzylidén-1-cyklopentanón

- teplota topenia 120 °C,

2-etyl-2-metyl-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón

- teplota topenia 85 °C,

2-allyl-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón

- teplota topenia 60 °C,

2,2-diallyl-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón - olej,

2,2,4-trimetyl-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón - olej,

2-metyl-2-metoxymetyl-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón -

- olej,

2-allyl-5-(4-fluórbenzylidén)-1-cyklopentanón

- teplota topenia 111 °C,

2,2-diallyl-5-(4-fluórbenzylidén)-1-cyklopentanón - olej,

2,2-dietyl-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón - olej,

2,2-dietyl-5-(4-fluórbenzylidén)-1-cyklopentanón - olej,

2-(4-kyanbenzylidén)-1-cyklopentanón - olej,

2,2-dimetyl-5-(4-kyanbenzylidén)-1-cyklopentanón - olej,

2,2-dimetyl-4-etyl-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón

- olej,

2-(4-p-chlórferoxybenzylidén)-1-cyklopentanón

- teplota topenia 92 °C,

2,2-dimetyl-5-(4-p-chlórferoxybenzylidén)-1-cyklopentanón

- olej,

2,2-dimetyl-4-izopropyl-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón

- olej,

2,2-dimetyl-5-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklopentanón

- teplota topenia 60 °C,

2,2-dimetyl-5-(2,4-dichlórbenzylidén)-1-cyklopentanón

- teplota topenia 68 °C,

2,2-dimetyl-5-(4-fluórbenzylidén)-1-cyklopentanón

- teplota topenia 69 °C.

#### Príklad 8

Príprava 2-(4-chlórbenzylidén)-6-metyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanolu

K zmesi 22,4 g 2-metylcyklohexanónu a 28,1 g p-chlórbenzaldehydu v 250 ml etanolu sa pri teplote 0 °C pridá 100 ml 10 % vodného roztoku hydroxidu sodného. Zmes sa 15 hodín mieša, potom sa zriedi vodou a extrahuje sa etylacetátom.

Organická fáza sa vysuší síranom horečnatým, zahustí sa a zvyšok sa chromatografuje na silikageli pri použití zmesi heptánu a etylacetátu (90 : 10) ako elučného činidla. Získa sa žltý olejovitý materiál, ktorý po kryštalizácii z pentanónu poskytne 17,1 g 2-(4-chlórbenzylidén)-6-metylcyklohexanónu vo forme svetlo žltého práškoveho materiálu s teplotou topenia 59 °C.

3,8 g zlúčeniny sa rozpustí v 33 ml bezvodého tetrahydrofuránu a roztok sa pri teplote -5 °C pridá k reakčnému prostrediu pripravenému nasledujúcim spôsobom.

0,8 g Nátriumhydridu (60 % disperzia) sa v 2 ml suchého dimetylsulfoxidu zohreje na 70 °C a pridá sa 33 ml bezvodého tetrahydrofuránu. Zmes sa ochladí na -5 °C a pridá sa k nej roztok 3,9 g trimetylsulfóniumjodidu v 20 ml suchého dimetylsulfoxidu.

Po jednohodinovej reakcii pri teplote -5 °C sa k vzniknutému 8-(4-chlórbenzylidén)-4-metyl-1-oxaspiro[2,5]oktánu pridá 2,2 g triazolu a 0,28 g triazolylnátria.



Zo zmesi sa oddestiluje 30 ml tetrahydrofuránu, pridá sa 50 ml dimetylformamidu, reakčná zmes sa 1,5 hodiny zahrieva na 93 °C, následne sa zriedi 1 litrom vody a extrahuje sa dichlórmetánom. Extrakt sa odparí a zvyšok sa vyčistí chromatografiou pri použití zmesi rovnakých dielov heptánu a etylacetátu ako elučného činidla.

Najskôr sa vymyje prevládajúci diastereomér obsahujúci metylový substituent a hydroxylovú skupinu vo vzájomnej polohe cis, s teplotou topenia 139 °C (zlúčenina č. 35), a potom minoritný diastereomér obsahujúci metylový substituent a hydroxylovú skupinu vo vzájomnej polohe trans, vo forme sirupu (zlúčenina č. 36).

Stereochémia týchto produktov bola zistená nukleárnou magnetickou rezonančnou spektroskopiou, pri použití techník známych v danom odbore.

#### Príklad 9

Príprava 2-(4-chlórbenzylidén)-6,6-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanolu

K zmesi pripravenej z 25 ml toluénu, 3,6 ml terc-amylného alkoholu a 1,35 g natriumhydridu (60 % disperzia v oleji), zahriatej na 45 °C, sa postupne pridá 7,0 g vyššie pripraveneho 2-(4-chlórbenzylidén)-6-metylcyklohexanónu a 5,1 g metyljodidu. Reakčná zmes sa 1 hodinu zahrieva do varu pod spätným chladičom, potom sa vyleje do vody a extrahuje sa etylacetátom. Extrakt sa vysuší, zahustí a zvyšok sa kryštaluje z metanolu. Získa sa 4,7 g 2-(4-chlórbenzylidén)-6,6-dimetylcyklohexanónu s teplotou topenia 92 °C.

4 g tohto ketónu sa potom spracujú postupom opísaným v príklade 1. Po chromatografii sa získa očakávaný produkt (zlúčenina č. 37) s teplotou topenia 179 °C.

Analogickým spôsobom sa pripravujú nasledujúce zlúčeniny:

2-(4-fluórbenzylidén)-6,6-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol

(izomér A; zlúčenina č. 38) s teplotou topenia 154 °C)

2-(4-chlórbenzylidén)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol

(izomér A; zlúčenina č. 39) s teplotou topenia 117 °C)

2-(4-chlórbenzylidén)-6-cyklohexyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol

(izomér A; zlúčenina č. 40) s teplotou topenia 206 °C)

2-(4-chlórbenzylidén)-6-cyklohexyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol

(izomér B; zlúčenina č. 41) s teplotou topenia 197 °C)

2-(4-chlórbenzylidén)-6-terc-butyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol

(izomér A; zlúčenina č. 42) s teplotou topenia 144 °C)

2-(4-chlórbenzylidén)-6-sek-butyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol

(izoméry A + B; zlúčenina č. 43) s teplotou topenia 171 °C)

2-(4-chlórbenzylidén)-6-sek-butyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol

(izoméry C + D; zlúčenina č. 44) s teplotou topenia 148 °C)

2-(4-chlórbenzylidén)-6-metyl-6-fenyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol

(izomér A; zlúčenina č. 45) s teplotou topenia 177 °C)

2-(4-chlórbenzylidén)-6-metyl-6-fenyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol

(izomér B; zlúčenina č. 46) s teplotou topenia 133 °C)

- 2-(4-chlórbenzylidén)-6-metyl-6-etyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol  
(izoméry A + B; zlúčenina č. 47) s teplotou topenia 175 °C)
- 2-(4-chlórbenzylidén)-6-metyl-6-izopropyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol  
(izomér A; zlúčenina č. 48) s teplotou topenia 154 °C)
- 2-(4-chlórbenzylidén)-6-metyl-6-izobutyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol  
(izomér A; zlúčenina č. 49) s teplotou topenia 163 °C)
- 2-(4-chlórbenzylidén)-6-metyl-6-izobutyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklohexanol  
(izomér B; zlúčenina č. 50) s teplotou topenia 184 °C)
- 2-(4-chlórbenzylidén)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cykloheptanol (zlúčenina č. 54) s teplotou topenia 104 °C)
- 2-(4-chlórbenzylidén)-7,7-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cykloheptanol  
(zlúčenina č. 54) s teplotou topenia 143 °C)
- 2-(4-fluórbenzylidén)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cykloheptanol (zlúčenina č. 56) s teplotou topenia 91 °C)
- 2-(4-chlórbenzylidén)-7-metyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cykloheptanol (zlúčenina č. 56) s teplotou topenia 166 °C)

Pre informáciu sú v nasledujúcej časti uvedené vlastnosti niekoľkých východiskových cykloalkanónov. Všeobecné metódy prípravy týchto zlúčenín sú opísané v literatúre. V tejto súvislosti je možné poukázať na nasledujúce publikácie:

- DE-OS č. 2 245 518,  
D. A. Whiting, J. Chem. Soc. (1971), 3396,  
G. LeGuillanton (1969), Bull. Soc. Chim. 2871,  
Pal Perjesi a spol., Chem. Ber (1987), 120, 1449,  
J. M. Conia a spol., Bull. Soc. Chim. (1970), 2072.

2-(4-fluórbenzylidén)-1-cyklohexanón

- teplota varu 140 °C/2,67 Pa,

2-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklohexanón

- teplota topenia 54 °C,

2-metyl-6-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklohexanón

- teplota topenia 59 °C,

2,2-dimetyl-6-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklohexanón

- teplota topenia 92 °C,

2,2-dimetyl-6-(4-fluórbenzylidén)-1-cyklohexanón

- teplota topenia 51 °C,

2-cyklohexyl-6-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklohexanón

- teplota topenia 97 °C,

2-terc-butyl-6-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklohexanón

- teplota topenia 180 °C/8,0 Pa,

2-sek-butyl-6-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklohexanón

- teplota topenia 46 °C,

2-fenyl-6-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklohexanón

- teplota topenia 121 °C,

2-metyl-2-fenyl-6-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklohexanón

- teplota topenia 77 °C,

1,1-dimetyl-3-(4-chlórbenzylidén)-2-tetralón

- vo forme oleja,

2-metyl-2-etyl-6-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklohexanón

- teplota topenia 70 °C,

2-metyl-2-izobutyl-6-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklohexanón

- vo forme oleja,

2-metyl-2-izopropyl-6-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklohexanón  
 - vo forme oleja,

6-(4-chlórbenzylidén)spiro[4,5]dekan-5-ón  
 - vo forme oleja,

2-(4-fluórbenzylidén)-1-cykloheptanón  
 - teplota topenia 62 °C,

2-(4-chlórbenzylidén)-1-cykloheptanón  
 - teplota topenia 75 °C,

2-metyl-7-(4-chlórbenzylidén)-1-cykloheptanón  
 - teplota topenia 74 °C,

2,2-dimetyl-7-(4-chlórbenzylidén)-1-cykloheptanón  
 - teplota topenia 63 °C,

2,2-dimetyl-7-(4-chlórbenzylidén)-1-cyklohexanón  
 - teplota topenia 63 °C.

Nasledujúce príklady ilustrujú aplikácie zlúčenín podľa vynálezu ako fungicídov.

V týchto príkladoch sa postreky roztokmi alebo suspenziami účinných látok uskutočňujú za takých podmienok, aby postrek roztokom alebo suspenziou, v koncentrácii 1 g/liter zodpovedal priemernej aplikácii asi 2  $\mu\text{g}$  účinnej látky na  $\text{cm}^2$  plochy listu ošetrovanej rastliny.

Pri podmienkach používaných v príkladoch 10 až 16 nevykazujú používané zlúčeniny žiadnu fytotoxicitu.

V príkladoch sa ako látka poskytujúca úplnú ochranu pred hubovou chorobou považuje zlúčenina poskytujúca najmenej 95 % ochranu, ako dobrá sa považuje ochrana najmenej 80 % (ale nižšia ako 95 %), ako pomerne dobrá sa považuje aspoň 70 % ochrana (ale nižšia ako 80 %) a ako priemerná sa označuje

aspoň 50 % (ale nižšia ako 70 %) ochrana.

V texte sa uvádzanými percentami, s výnimkou prípadov, keď je uvedené inak a s výnimkou výťažkov, mienia percentá hmotnostné. Ak sa uvádzajú percentuálne údaje v súvislosti so stechiometriou, jedná sa o percentá molárne. Koncentrácie sa v niektorých prípadoch uvádzajú v jednotkách ppm, ktoré zodpovedajú mg/liter.

Pokusy sa uskutočňujú s dávkami 1 g/liter alebo 0,3 g/liter, bez toho aby tieto hodnoty mali akýkoľvek vzťah k predpokladanej účinnosti produktov.

#### Príklad 10

Test účinnosti in vivo na *Botrytis cinerea* (plieseň šedá) na odrezaných listoch paradajky

Jemným rozdrobením nižšie uvedených zložiek:

testovaná účinná látka	60 mg
Tween 80 (povrchovo aktívne činidlo tvorené oleátom polykondenzátu etylénoxidu so sorbitanovým derivátom)	
zriedený vodou na koncentráciu 10 %	0,3 ml
voda	doplniť do 60 ml

sa pripraví vodná emulzia testovanej účinnej látky, ktorá sa potom zriedi vodou na žiadanú koncentráciu.

Rastliny paradajky (odroda Marmande), pestovanej v skleníku, staré 30 až 40 dní, sa ošetrí postrekom vodnými emulziami pripravenými vyššie uvedeným spôsobom a obsahujúcimi testovanú účinnú látku v rôznych koncentráciách. Pre každú koncentráciu sa pokus opakuje dvakrát.

Po 24 alebo 48 hodinách sa z ošetrovaných rastlín odrežú

listy, ktoré sa vložia do dvoch Petriho misiek s priemerom 14 cm, na ktorých dne je položený navlhčený filtračný papier. Do každej misky sa vloží 5 listov.

Inokulácia sa uskutočňuje suspenziou spór huby s použitím injekčnej striekačky, pomocou ktorej sa na každý list nanesú 3 kvapky suspenzie spór. Používaná suspenzia spór *Botrytis cinerea* sa získa z kultúry starej 15 dní, ktorá sa suspenduje v živnom roztoku (100 000 spór/ml).

Za 3 až 6 dní po inokulácii sa porovnaním stavu ošetrovaných rastlín so stavom neošetrovaných rastlín kontrolný test vyhodnotí.

Pri týchto podmienkach poskytujú po 6 dňoch pri aplikácii v koncentrácii 1 g/liter dobrú alebo úplnú ochranu zlúčeniny č.1 a 3 a pri aplikácii v koncentrácii 0,3 g/liter poskytujú dobrú alebo úplnú ochranu zlúčeniny č. 2, 15, 16, 35, 38 a 39.

#### Príklad 11

Test účinnosti in vivo na *Erysiphe graminis* (múčnatka trávová) na jačmeni

Rastliny jačmeňa, pestované v kvetináčoch v substráte tvorenom zmesou rovnakých dielov rašeliny a tufu, sa po dosiahnutí výšky 10 cm ošetrí postrekom vodnou emulziou testovanej látky, pripravenou vyššie uvedeným spôsobom, s nižšie uvedenou koncentráciou. Každý pokus sa dvakrát opakuje. Po 24 hodinách sa rastliny jačmeňa poprášia spórmi *Erysiphe graminis* (pre poprašovanie sa používajú rastliny napadnuté touto hubou).

Za 8 až 14 dní po inokulácii sa pokus vyhodnotí.

Pri testoch uskutočňovaných pri vyššie opísaných podmienkach boli zistené nasledujúce výsledky:

Pri aplikácii v koncentrácii 1 g/liter poskytujú dobrú alebo úplnú ochranu zlúčeniny č. 1, 2, 3, 14 a 26, a v koncentrácii 0,3 g/liter zlúčeniny č. 4, 11, 38, 53 a 55.

Pri aplikácii v koncentrácii 1 g/liter poskytujú pomerne dobrú alebo stredne dobrú ochranu zlúčeniny č. 10, 25 a 33 a v koncentrácii 0,3 g/liter zlúčeniny č. 8, 15, 22, 29 a 39.

#### Príklad 12

Test účinnosti in vivo na *Puccinia recondita* vyvolávajúcej hrdzu na pšenici

Rastliny pšenice, pestované v kvetináčoch v substráte tvorenom zmesou rovnakých dielov rašeliny a tufu, sa po dosiahnutí výšky 10 cm ošetrí postrekom vodnou emulziou testovanej látky, pripravenou vyššie uvedeným spôsobom, obsahujúcou účinnú látku v rôznych koncentráciách. Pre každú koncentráciu sa pokus opakuje dvakrát.

Po 24 hodinách sa ošetrované rastliny pšenice postriekajú suspenziou spór pokusného organizmu získaných zo zamorených rastlín (50 000 spór/ml). Rastliny pšenice sa potom na 48 hodín umiestnia do inkubačnej komory s teplotou asi 18 °C a 100 % relatívnou vlhkosťou vzduchu.

Po dvoch dňoch sa relatívna vlhkosť zníži na 60 %. Medzi 11. a 15. dňom po inokulácii sa stav ošetrovaných rastlín vyhodnotí porovnaním so stavom neošetrovaných kontrolných rastlín.

Pri aplikácii v koncentrácii 1 g/liter poskytujú úplnú ochranu zlúčeniny č. 1, 2, 3, 10, 14, 25, 26, 27 a 33 a v koncentrácii 0,3 g/liter zlúčeniny č. 4, 7, 9, 13, 14, 15, 18, 19, 28, 34, 35, 37, 38, 43, 47 a 53.



Pri aplikácii v koncentrácii 2 g/liter poskytuje pomerne dobrú alebo stredne dobrú ochranu zlúčenina č. 5 a pri aplikácii v koncentrácii 0,3 g/liter zlúčeniny č. 8, 10, 11, 20, 22, 42, 44 a 49.

#### Príklad 13

Test účinnosti in vivo na *Piricularia oryzae* vyvolávajúcej piriculariózu ryže

Rastliny ryže, pestované v kvetináčoch v zmesi rovnakých dielov obohatenej rašeliny a tufu, sa po dosiahnutí výšky 10 cm ošetrí postrekom vodnými emulziami testovaných látok, pripravenými vyššie opísaným spôsobom, obsahujúcimi testované zlúčeniny v nižšie uvedených koncentráciách. Pre každú koncentráciu sa pokus dvakrát opakuje. Po 48 hodinách sa listy inokulujú tak, že sa na ne aplikuje suspenzia spór získaných z čistej kultúry organizmu.

Za 8 hodín po kontaminácii sa pokus vyhodnotí. Pri testoch uskutočňovaných pri vyššie opísaných podmienkach boli získané nasledujúce výsledky.

Pri aplikácii v koncentrácii 1 g/liter poskytujú dobrú alebo úplnú ochranu zlúčeniny č. 1, 2, 4, 25 a 28 a v koncentrácii 0,3 g/liter zlúčeniny č. 7, 9, 11, 12, 13, 14, 22, 29, 30, 33, 34, 38, 39, 43, 44 a 47.

Pri aplikácii v koncentrácii 1 g/liter poskytujú pomerne dobrú alebo stredne dobrú ochranu zlúčeniny č. 5, 26 a 27 a v koncentrácii 0,3 g/liter zlúčeniny č. 15, 16, 18, 23, 31, 32, 42, 48 a 49.

#### Príklad 14

Test účinnosti in vivo na *Puccinia recondita* pri aplikácii

účinnnej látky ako moridla osiva

Osivo pšenice (odroda Talent) sa ošetrí vyššie opísaným spôsobom prípravou emulzií účinnej látky v dávke 75 g/q a ošetrené osivo sa zaseje do substrátu tvoreného zmesou rovnakých dielov rašeliny a tufu. Za 15 dní po zasiatí sa klíčiace rastliny inokulujú hubou *Puccinia recondita* spôsobom opísaným v príklade 12. Pokus sa vyhodnocuje za 30 a 45 dní po zasiatí.

Z osiva ošetreného zlúčeninami č. 1, 2, 3, 4, 13, 28, 29, 30, 31, 32, 35 a 37 vo vyššie uvedenej dávke vzídu rastliny, ktoré za 30 dní po zasiatí nevykazujú žiadne príznaky choroby, zatiaľ čo rastliny vzídené z neošetreného osiva vykazujú 100 % napadnutie.

#### Príklad 15

Test účinnosti in vivo na *Fusarium roseum* pri aplikácii účinnej látky ako moridla osiva

Osivo pšenice (odroda Talent), prirodzene kontaminované *Fusarium roseum*, sa v dávke 10, 25, 50 a 100 g na 100 kg osiva ošetrí prostriedkom definovaným v príklade 10. Z 50 g takto ošetreného osiva sa 200 zrn položí na prostredie obsahujúce agar a slad v koncentrácii 2 % resp. 1 %. Takto uložené semená sa potom uchovávajú 10 dní pri teplote 20 °C. Stav ošetrených semien sa potom porovná so stavom neošetrených kontrolných semien zamorených kolóniami *Fusarium roseum*.

Pri aplikácii vo vyššie uvedených dávkach poskytujú dobrú alebo úplnú ochranu zlúčeniny č. 1, 2, 3, 4, 13, 15, 28, 29, 30, 31, 32, 35, 37, 52 a 54.

Nasledujúci príklad ilustruje absenciu fytotoxicity zlúčenín podľa vynálezu pre semená rastlín.

## Príklad 16

Osivo pšenice (odroda Talent) sa ošetrí vyššie uvedeným spôsobom pripravenými prostriedkami v dávkach 2, 5, 10, 25, 50, 100, 200 a 400 g/q.

Ošetrené semená sa položia na filtračný papier nasiaknutý vodou a 15 dní sa inkubujú pri teplote 25 °C, potom sa u klíčoviacich rastlín vzídených zo semien ošetrených zlúčeninami č. 1, 13, 15, 35 a 37 odmerajú dĺžky koleoptíl a prvých listov.

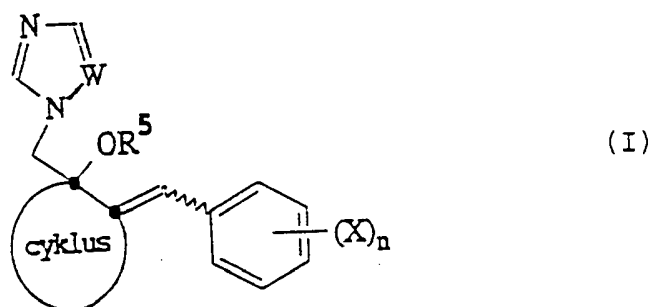
Dosiahnuté výsledky sú zhrnuté do nasledujúceho prehľadu:

dávka účinnej látky (g/q)	dĺžka koleoptíl a prvých listov (cm)
0	13
12	13
25	13
50	13
100	12
200	13
400	12

Všetky vyššie uvedené hodnoty predstavujú priemery hodnôt zistených pri 40 rastlinkách.

## P A T E N T O V É      N Á R O K Y

1. (Benzilidén)azolylmetylcykloalkánové alebo -alkénové deriváty všeobecného vzorca I



v ktorom

W predstavuje trojväzbovú skupinu, ktorou je buď skupina =CH- alebo atóm dusíka =N-,

R<sup>5</sup> znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

X predstavuje atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu, alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkoxylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, ktorá je prípadne halogenovaná,

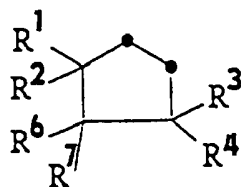
n je 0 alebo kladné celé číslo menšie ako 6, pričom skupiny X môžu byť v prípade, že n je väčšie ako 1, rovnaké alebo rôzne,

cyklus

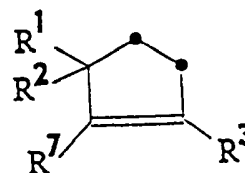


predstavuje jednu z nasledujúcich skupín

a)



alebo



kde

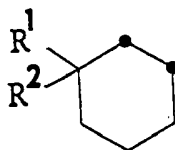
symboly  $R^1$  a  $R^2$ , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, predstavujú vždy atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, prípadne substituovanú jedným alebo niekoľkými atómami alebo skupinami vybranými zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkoxylové skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka a alkenylové skupiny s 2 až 4 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 7 atómami uhlíka alebo arylovú skupinu so 6 až 10 atómami uhlíka, najmä fenylovú skupinu,

symboly  $R^3$  a  $R^7$ , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, predstavujú vždy atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

$R^4$  znamená atóm vodíka alebo atóm halogénu, najmä atóm chlóru alebo brómu, a

$R^6$  predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

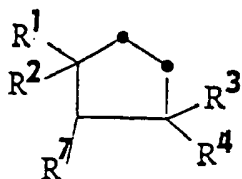
b)



kde

symboly  $R^1$  a  $R^2$ , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, predstavujú vždy atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, prípadne substituovanú jedným alebo niekoľkými atómami alebo skupinami vybranými zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkoxylové skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka a alkenylové skupiny s 2 až 4 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 7 atómami uhlíka alebo arylovú skupinu so 6 až 10 atómami uhlíka, najmä fenylovú skupinu,

c)



kde

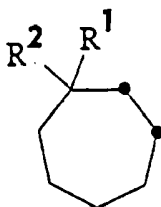
symboly R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup>, ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, predstavujú vždy alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka substituovanú alkenylovou skupinou s 2 až 4 atómami uhlíka,

symboly R<sup>3</sup> a R<sup>7</sup>, ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, znamenajú vždy atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, a

R<sup>4</sup> predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

alebo

d)

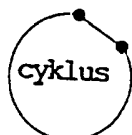


kde

symboly R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup>, ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, predstavujú vždy atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

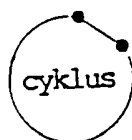
a ich poľnohospodársky prijateľné soli.

2. (Benzilidén)azolylmetylcykloalkánové alebo -alkénové deriváty všeobecného vzorca I podľa nároku 1, v ktorých cyklus



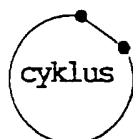
predstavuje skupinu a).

3. (Benzilidén)azolylmetylcykloalkánové alebo -alkénové deriváty všeobecného vzorca I podľa nároku 1, v ktorých cyklus



predstavuje skupinu b).

4. (Benzilidén)azolylmetylcykloalkánové alebo -alkénové deriváty všeobecného vzorca I podľa nároku 1, v ktorých cyklus



predstavuje skupinu c).

5. (Benzilidén)azolylmetylcykloalkánové alebo -alkénové deriváty všeobecného vzorca I podľa nároku 1, v ktorých cyklus



predstavuje skupinu d).

6. (Benzilidén)azolylmetylcykloalkánový derivát všeobecného vzorca I podľa nároku 1, ktorým je

2-(4-chlórbenzilidén)-5,5-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol alebo

2-(4-chlórbenzilidén)-5-metyl-5-etyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-1-cyklopentanol.

7. Fungicídny prostriedok, v y z n a č u j ú c i s a t ý m,

že ako účinnú látku obsahuje zlúčeninu podľa nároku 1 alebo 5, v kombinácii s jedným alebo niekoľkými poľnohospodársky prijateľnými pevnými alebo kvapalnými nosnými látkami alebo/a poľnohospodársky prijateľnými povrchovo aktívnymi činidlami.

8. Fungicídny prostriedok, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ako účinnú látku obsahuje zlúčeninu podľa nároku 2 alebo 6, v kombinácii s jedným alebo niekoľkými poľnohospodársky prijateľnými pevnými alebo kvapalnými nosnými látkami alebo/a poľnohospodársky prijateľnými povrchovo aktívnymi činidlami.

9. Fungicídny prostriedok, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ako účinnú látku obsahuje zlúčeninu podľa nároku 3, v kombinácii s jedným alebo niekoľkými poľnohospodársky prijateľnými pevnými alebo kvapalnými nosnými látkami alebo/a poľnohospodársky prijateľnými povrchovo aktívnymi činidlami.

10. Fungicídny prostriedok, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ako účinnú látku obsahuje zlúčeninu podľa nároku 4, v kombinácii s jedným alebo niekoľkými poľnohospodársky prijateľnými pevnými alebo kvapalnými nosnými látkami alebo/a poľnohospodársky prijateľnými povrchovo aktívnymi činidlami.

11. Spôsob ošetrovania úžitkových rastlín napadnutých alebo vystavených napadnutiu hubami, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa na listy rastlín aplikuje účinné množstvo zlúčeniny podľa nároku 1 alebo 5 alebo prostriedku podľa nároku 7.

12. Spôsob ošetrovania úžitkových rastlín napadnutých alebo vystavených napadnutiu hubami, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa na listy rastlín aplikuje účinné množstvo zlúčeniny podľa nároku 2 alebo 6 alebo prostriedku podľa nároku 8.



13. Spôsob ošetrovania úžitkových rastlín napadnutých alebo vystavených napadnutiu hubami, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa na listy rastlín aplikuje účinné množstvo zlúčeniny podľa nároku 3 alebo prostriedku podľa nároku 9.

14. Spôsob ošetrovania úžitkových rastlín napadnutých alebo vystavených napadnutiu hubami, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa na listy rastlín aplikuje účinné množstvo zlúčeniny podľa nároku 4 alebo prostriedku podľa nároku 10.

15. Spôsob ošetrovania podľa nároku 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa aplikuje dávka účinnej látky v rozsahu od 0,002 do 5 kg/ha.

16. Spôsob ošetrovania podľa nároku 12, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa aplikuje dávka účinnej látky v rozsahu od 0,002 do 5 kg/ha.

17. Spôsob ošetrovania podľa nároku 13, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa aplikuje dávka účinnej látky v rozsahu od 0,002 do 5 kg/ha.

18. Spôsob ošetrovania podľa nároku 14, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa aplikuje dávka účinnej látky v rozsahu od 0,002 do 5 kg/ha.

19. Použitie zlúčeniny podľa nároku 1 alebo 5 alebo prostriedku podľa nároku 7 na protektívne ošetrovanie produktov rozmnožovania kultúrnych rastlín.

20. Použitie zlúčeniny podľa nároku 2 alebo 6 alebo prostriedku podľa nároku 8 na protektívne ošetrovanie produktov

rozmnožovania kultúrnych rastlín.

21. Použitie zlúčeniny podľa nároku 3 alebo prostriedku podľa nároku 9 na protektívne ošetrenie produktov rozmnožovania kultúrnych rastlín.

22. Použitie zlúčeniny podľa nároku 4 alebo prostriedku podľa nároku 10 na protektívne ošetrenie produktov rozmnožovania kultúrnych rastlín.

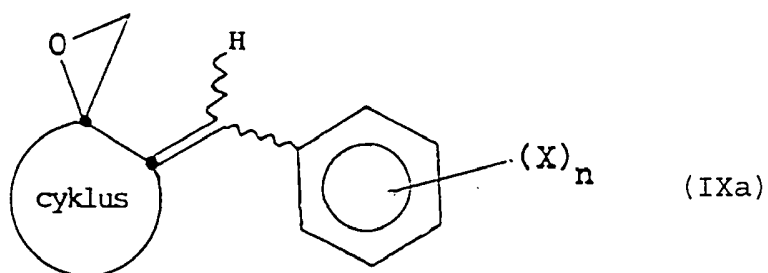
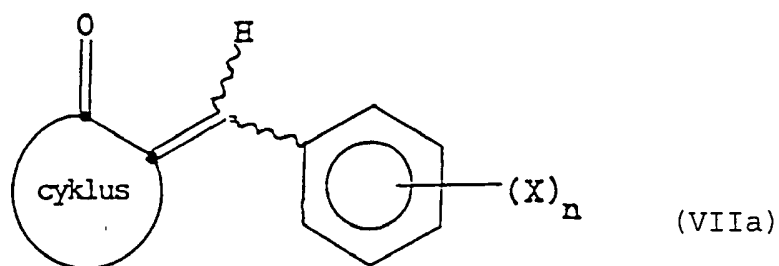
23. Použitie zlúčeniny podľa nároku 1 alebo 5 alebo prostriedku podľa nároku 7 na protektívne ošetrenie zrna v dávke od 0,1 do 500 g účinnej látky na 100 kg.

24. Použitie zlúčeniny podľa nároku 2 alebo 6 alebo prostriedku podľa nároku 8 na protektívne ošetrenie zrna v dávke od 0,1 do 500 g účinnej látky na 100 kg.

25. Použitie zlúčeniny podľa nároku 3 alebo prostriedku podľa nároku 9 na protektívne ošetrenie zrna v dávke od 0,1 do 500 g účinnej látky na 100 kg.

26. Použitie zlúčeniny podľa nároku 4 alebo prostriedku podľa nároku 10 na protektívne ošetrenie zrna v dávke od 0,1 do 500 g účinnej látky na 100 kg.

27. Zlúčenina použiteľná ako medziprodukt pri výrobe zlúčenín podľa nárokov 1 alebo 5, zodpovedajúca všeobecnému vzorcu VIIa alebo IXa.



v ktorých majú jednotlivé symboly význam ako v nároku 1.

28. Zlúčenina použiteľná ako medziprodukt pri výrobe zlúčenín podľa nárokov 2 alebo 6, zodpovedajúca všeobecnému vzorcu VIIa alebo IXa, v ktorých cyklus



predstavuje skupinu a) a ostatné symboly majú význam ako v nároku 1.

29. Zlúčenina použiteľná ako medziprodukt pri výrobe zlúčenín podľa nároku 3, zodpovedajúca všeobecnému vzorcu VIIa alebo IXa, v ktorých cyklus



predstavuje skupinu b) a ostatné symboly majú význam ako v nároku 1.

30. Zlúčenina použiteľná ako medziprodukt pri výrobe zlúčenín podľa nároku 4, zodpovedajúca všeobecnému vzorcu VIIa alebo IXa, v ktorých cyklus



predstavuje skupinu c) a ostatné symboly majú význam ako v nároku 1.