

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

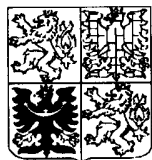
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

4669-89

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04. 08. 89**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **12.08.88**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **88/3827361**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 02. 98**
(Věstník č. 2/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 251/34

A 01 N 37/10

A 01 N 33/16

(71) Přihlášovatel:

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Wenderoth Bernd dr., Lampertheim, DE;

Schuetz Franz dr., Ludwigshafen, DE;

Brand Siegbert dr., Weinheim, DE;

Sauter Hubert dr., Mannheim, DE;

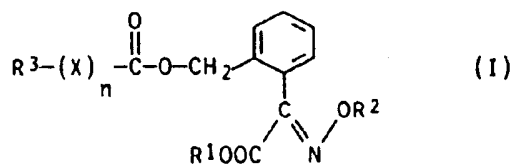
Ammermann Eberhard dr., Ludwigshafen,
DE;

Lorenz Gisela dr., Neustadt, DE;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Advokátní a patentová
kancelář, Na baště sv. Jiří 9, Praha 6,
16000;

nebo houbovými škůdci ohrožený materi-
ál, rostliny, osivo nebo půda zpracuje s
fungicidně účinným množstvím slouče-
niny obecného vzorce I.



(54) Název přihlášky vynálezu:

Oximetherový derivát, fungicidní prostředek s jeho obsahem a způsob potírání hub

(57) Anotace:

Řešení se týká oximetherového derivátu obecného vzorce I, ve kterém R¹ a R² znamenají alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, R³ představuje atom vodíku, fenylovou skupinu, která je popřípadě substituována jednou až třemi alkylovými skupinami s 1 nebo 2 atomy uhlíku nebo jedním nebo dvěma atomy halogenu, naftylovou skupinu, furylovou skupinu, thiofenylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu se 3 až 5 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinou nebo fenylovou skupinou substituovanou methylovou skupinou, methoxyskupinou, nebo dvěma atomy halogenu a (X)_n znamená buď vazbu nebo popřípadě nenasycený alkylenový zbytek s až 6 atomy uhlíku, fungicidního prostředku s jeho obsahem a způsobu potírání hub tím, že se houby

CZ 4669-89 A3

4669-89

č.j.	057224
DOŠLO	
14. IX. 95	
URAD PRŮMYŠLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

Oximetherový derivát, fungicidní prostředek s jeho obsahem a způsob potírání hub

Oblast techniky

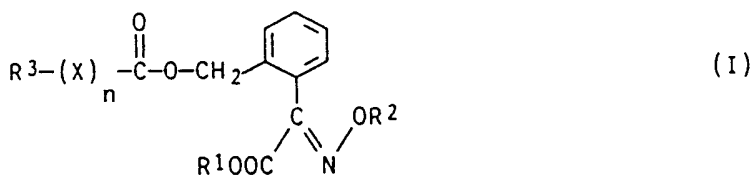
Vynález se týká nových derivátů oximetherů, jejich výroby, fungicidních prostředků obsahujících tyto sloučeniny a jejich použití k potírání hub.

Dosavadní stav techniky

Je známo, že se oximethery, například O-methyloxim kyseliny 2-benzyloxyfenylglyoxylové, používají jako fungicidní prostředky (evropské patentové spisy č. 253 213 a 254 426). Jejich fungicidní účinek však často není dostatečný.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že nové oximetherové deriváty obecného vzorce I



ve kterém

R^1 a R^2 znamenají alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

R^3 představuje atom vodíku, fenylovou skupinu, která je popřípadě substituována jednou až třemi alkylovými skupinami s 1 nebo 2 atomy uhlíku nebo jedním nebo dvěma atomy halogenu, naftylovou skupinu, furylovou

skupinu, thiofenylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu se 3 až 5 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinou nebo fenylovou skupinou substituovanou methylovou skupinou, methoxyskupinou, nebo až dvěma atomy halogenu a

$(X)_n$ znamená buď vazbu nebo popřípadě nenasycený alkylenový zbytek s až 6 atomy uhlíku,

vykazují význačné fungicidní účinky.

Tyto sloučeniny obecného vzorce I představují první znak tohoto vynálezu.

Skupiny a zbytky obsažené v obecném vzorci I mohou mít například tyto významy:

R^1 a R^2 mohou být stejné nebo rozdílné a značí alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, zvláště methylovou skupinu,

R^3 znamená atom vodíku, arylovou skupinu vybranou z fenylové a naftylové skupiny, přičemž fenylová skupina může být popřípadě substituována jednou až třemi alkylovými skupinami s 1 nebo 2 atomy uhlíku, jako je methyl nebo ethyl, nebo jedním nebo dvěma atomy halogenu, jako je například fluor, chlor, brom nebo jod, furylovou skupinu, thiofenylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu se 3 až 5 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku, jako je zejména cyklopropyl, který je popřípadě substituován alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku, jako je například methyl nebo ethyl, trifluormethylovou skupinou nebo fenylovou

skupinou substituovanou methylovou skupinou, methoxyskupinou, nebo až dvěma atomy halogenu, jako je například chlor nebo brom a

$(X)_n$ znamená buď vazbu (v tom případě n představuje nulu) nebo popřípadě nenasycený alkylenový zbytek s až 6 atomy uhlíku (kdy n znamená číslo 1), jako přímý alkylenový zbytek s 1 až 6 atomy uhlíku, jako například methylen, ethylen, propylen, butylen nebo například methylen, ethylen, propylen, butylen nebo pentylen, rozvětvený alkylenový zbytek s až 6 atomy uhlíku, jako je zejména dimethylmethylen nebo dimethylpropylen, dále alkenylenový zbytek s až 6 atomy uhlíku, jako je například vinylen, allylen, methylallylen, butenylen nebo methylbutenylen.

Jak již bylo naznačeno, X_n značí v případě, že n je nula, jednoduchou vazbu.

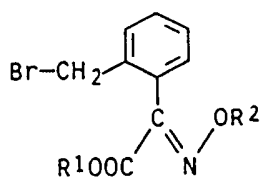
Předmětem tohoto vynálezu je dále fungicidní prostředek, jenž obsahuje inertní nosnou látku a fungicidně účinné množství aktivní látky, kterou je oximetherový derivát svrchu vymezeného obecného vzorce I.

Konečně třetím znakem tohoto vynálezu je způsob potírání hub, který spočívá v tom, že se houby nebo houbovými škůdci ohrožený materiál, rostliny, osivo nebo půda zpracuje s fungicidně účinným množstvím svrchu uvedeného oximetherového derivátu obecného vzorce I.

Nové sloučeniny obecného vzorce I mohou při své výrobě vznikat vzhledem k C=N dvojně vazbě jako směsi E/Z-isomerů, které se mohou běžným způsobem, jako například krystalizací nebo chromatografií, rozdělovat na jednotlivé složky. Jak jednotlivé isomerní sloučeniny, tak také jejich směsi tento vynález zahrnuje a všechny takové látky jsou použitelné jako

fungicidní prostředky.

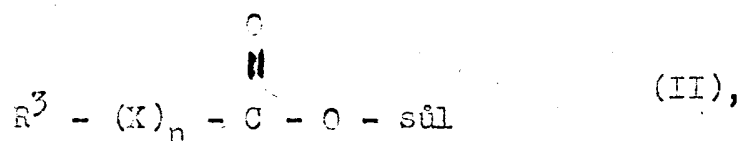
Nové sloučeniny obecného vzorce I se mohou například vyrobit tak, že se nechá reagovat ortho-substituovaný benzylbromid obecného vzorce III



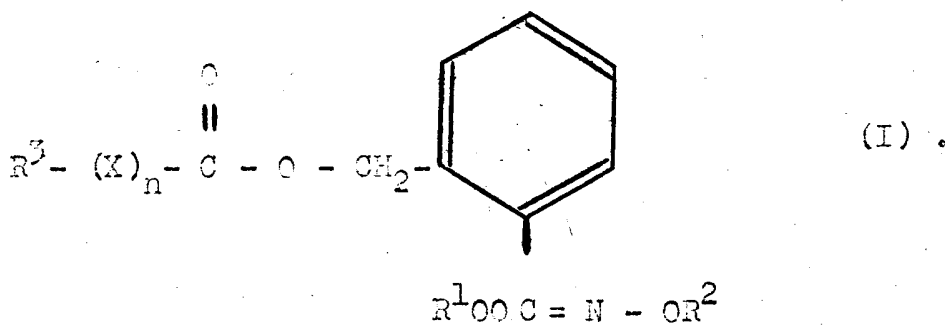
(III),

44246

ve kterém má R^1 a R^2 výše uvedený význam,
se solí karboxylové kyseliny s alkalickým kovem, kovem
alkalické zeminy nebo s amonnou solí obecného vzorce II



ve kterém mají R^3 , X a n výše uvedený význam,
v rozpouštědle nebo zředovacím činidle a popřípadě za
přídavku katalyzátoru za vzniku nové sloučeniny obec-
ného vzorce I .



Výroba esterů karboxylových
kyselin z alkylhalogenidů a karboxylátů je známá (viz
například Synthesis 1975, 805) .

Jako rozpouštědla nebo zřc-

řeváací činidla přicházejí pro reakci sloučeniny obecného vzorce II se sloučeninou obecného vzorce III v úvahu například aceton, acetonitril, dimethylsulfoxid, dioxan, dimethylformamid, N-methylpyrrolidon, N,N'-dimethylpropylenmečovina nebo pyridin.

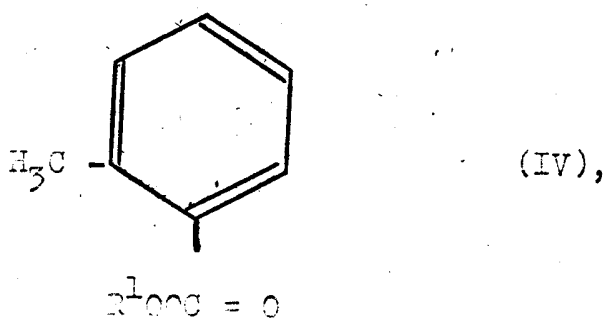
Kromě toho může být výhodné, když se do reakční směsi přidává katalyzátor, jako je například jodid draselný nebo tetramethyldiamin, v množství 0,1 až 10 % hmotnostních, vztaheno na sloučeninu obecného vzorce III.

Odpovídající reakce mohou být prováděny také ve dvoufázovém systému, například v systému tetrachlormethan/voda. Jako katalyzátory fázového přenosu přicházejí například v úvahu trioktylpropylamoniumchlorid nebo cetyltrimethylamoniumchlorid (viz například Synthesis 1974, 937).

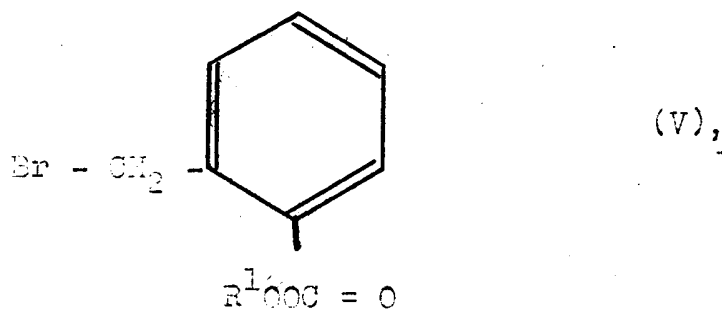
Karboxyláty uvedeného obecného vzorce II jsou známé. Mohou se například vyrobit reakcí odpovídajících karboxylových kyselin s basemi, například hydroxidem draselným, v inertním rozpouštědle, jako je například ethylalkohol.

Orthosubstituované benzyl-

bromidy uvedeného obecného vzorce III se dají vyrobit tak, že se z literatury známé estery alfa-ketokarboxylových kyselin obecného vzorce IV (viz například J.M. Photis, Tetrahedron Lett. 1960, 3539)

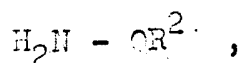


nechají reagovat s bromem v inertním rozpouštědle, jako je například tetrachlormethan, popřípadě za ozáření zdrojem světla (například rtuťovou výbojkou 300 W) nebo s bromsukcinimidem (Horner, Winkelmann, Angew. Chem. 71, 349 /1959/) na estery alfa-ketokarboxylových kyselin obecného vzorce V



příčemž R^1 má výše uvedený význam.

Bromidy obecného vzorce III se dají vyrobit tak, že se na ester alfa-ketokyseliny obecného vzorce V působí a) o-substituovaným hydroxylaminem obecného vzorce



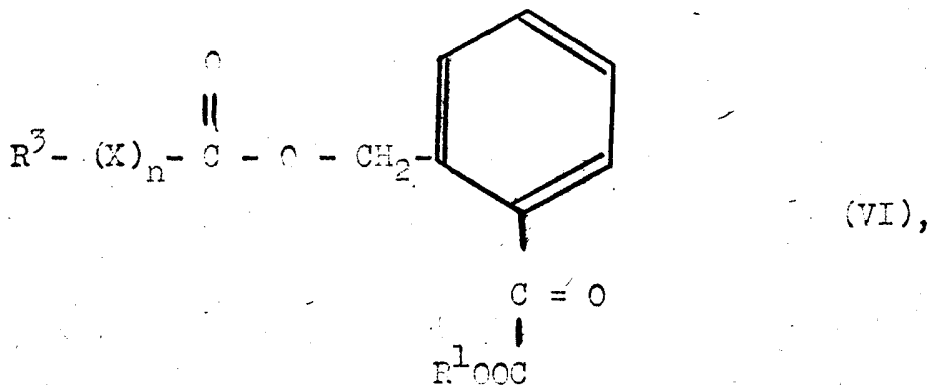
ve kterém má R^2 výše uvedený význam, nebo

b) hydroxylaminem na odpovídající oxim a potom alkylhalogenidem obecného vzorce



ve kterém má R^2 výše uvedený význam a X značí atom halogenu, například fluoru, chloru, bromu nebo jodu, nebo značí dialkylsulfát.

Nové sloučeniny obecného vzorce I se dají například také vyrobit tak, že se nechají nové estery alfa-ketokarboxylových kyselin obecného vzorce VI



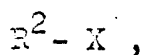
ve kterém mají R^1 , R^3 , X a n výše uvedený význam, reagovat

a) s O-substituovaným hydroxylaminem obecného vzorce



ve kterém má R^2 výše uvedený význam, nebo

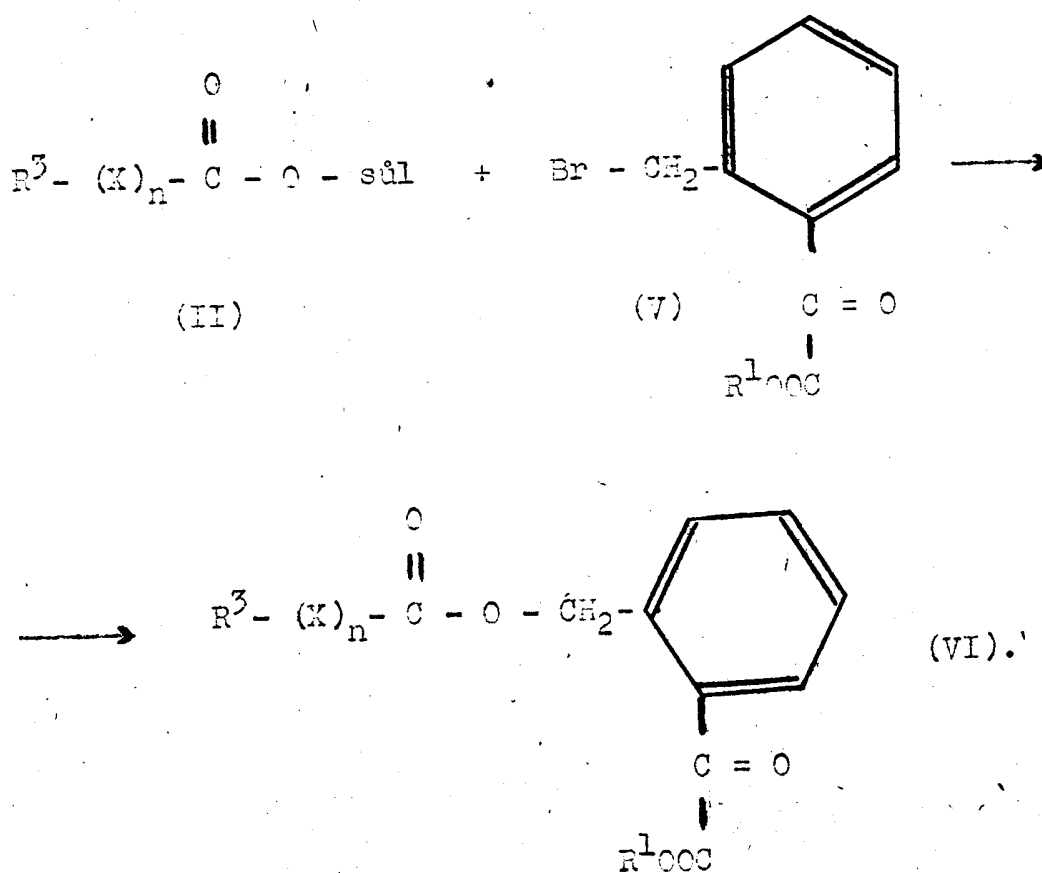
b) s hydroxylaminem na odpovídající oxim a potom s alkyhalogenidem obecného vzorce



ve kterém má R^2 výše uvedený význam a X značí atom halogenu (fluor, chlor, brom, jod) nebo s dialkylsulfátem.

Nové estery alfa-ketokarboxylových kyselin obecného vzorce VI jsou cenné mezi-
produkty. Mohou se například vyrobit tak, že se výše
uvedená sloučenina obecného vzorce V nechá reagovat
se solí karboxylové kyseliny obecného vzorce II s al-

kalickým kovem, kovem alkalické zeminy nebo solí amonnou, přičemž R^3 , R^1 , K a n mají výše uvedený význam, v rozpouštědle nebo zředovacím činidle a popřípadě za přídávku katalyzátoru na novou sloučeninu obecného vzorce VI podle následující rovnice.



Výroba esterů karboxylových kyselin z alkylhalogenidů a karboxylátů je známá (viz například Synthesis 1975, 805).

Jako rozpouštědlo nebo zředovací činidlo pro reakci sloučeniny obecného vzorce II se sloučeninou obecného vzorce V přichází v úvahu aceton, acetonitril, dimethylsulfoxid, dioxan, dimethylformamid, N-methylpyrrolidon, N,N'-dimethylpropylenmočovina nebo pyridin.

Kromě uvedeného může být výhodné, když se do reakční směsi přidá katalyzátor, jako je například jodid draselný nebo tetramethyldiamin, v množství 0,01 až 10 % hmotnostních, vztaženo na sloučeninu obecného vzorce V.

Odpovídající reakce se může provádět také ve dvoufázovém systému (například v systému tetrachlormethan/voda). Jako katalyzátory fázového přenosu přicházejí například v úvahu trioktylamoniumchlorid nebo cetyltrimethylamoniumchlorid (viz Synthesis 1974, 867).

Výroba nových sloučenin obecného vzorce I je blíže objasněna pomocí následujících příkladů.

P ř e d p í s l

Výroba methylesteru kyseliny 2-(brommethyl)-fenylglyoxylové.

5,34 g (30 mmolů) methylesteru kyseliny 2-methylfenylglyoxylové a 5,34 g (30 mmolů) N-bromsukcinimidu se ozařuje v 1000 ml tetrachlormethanu po dobu jedné hodiny rtuťovou výbojkou 300 W. Potom se organická fáze promyje jedenkrát vodou a třikrát roztokem hydrogenuhličitanu sodného a vysuší se přes síran sodný/uhličitan sodný. Po zahuštění se surový produkt chromatografuje na silikagelu systémem methyl-terc.-butylether/n-hexan (1/9). Takto se získá 3,8 g (49 %) výše uvedené sloučeniny ve formě žluté olejovité kapaliny.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_3) : delta = 3,97 (s, 3H) , 4,90 (s, 2H)
7,4 - 7,8 (m, 4H)

IČ (film) : 2955 , 1740 , 1689 , 1435 , 1313 , 1207 ,
999 cm^{-1} .

P ř e d p i s 2

Výroba methylesteru kyseliny 2-(alfa-methylcyklopropylkarboxymethylen)-fenylglyoxylové

Rozpustí se 13,8 g (0,1 mmolu) draselné soli kyseliny alfa-methylcyklopropankarboxylové, 21,1 g (0,082 mmolu) methylesteru kyseliny 2-(brommethyl)-fenylglyoxylové a 0,3 g jodidu draselného ve 300 ml N-methylpyrrolidonu. Reakční směs se nechá míchat po dobu 15 hodin při teplotě 23 °C, potom se vlije do 300 ml ledové vody a extrahuje se třikrát 200 ml methyl-terc.-butyletheru. Spojené organické fáze se promyjí vodou a vysuší bezvodým síranem sodným, načež se zahustí. Získá se takto výše uvedená sloučenina v kvantitativním výtěžku.

$^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: delta = 0,70 (m, 2H), 1,27 (m, 2H), 1,35 (s, 3H), 3,96 (s, 3H), 5,46 (s, 2H), 7,4 - 7,8 (m, 4H) .

P ř e d p i s 3

Výroba ~~ZHODNĚNĚNÍ~~ 0-methyloximu methylesteru kyseliny 2-(brommethyl)-fenylglyoxylové

27,75 g (0,133 molu) O-methyloximu methylesteru kyseliny 2-methyl-fenylglyoxylové se rozpustí ve 400 ml tetrachlormethanu a za míchání se smísí s 21,4 g (0,133 molu) bromu. Potom se reakční směs za ozařování rtuťovou výbojkou 300 W zahřívá pod zpětným chladičem po dobu čtyř hodin. Dále se reakční směs zahustí, vyjme se do směsi octanu ethylnatého a vody, promyje se vodou, vysuší se bezvodým síranem sodným a zahustí. Surový produkt se chromatograficky čistí na silikagelu za použití systému cyklohexan/etylacetát (9/1). Díská se takto 17,4 g (48 %) výše uvedené sloučeniny ve formě olejovité kapaliny.

$^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: delta = 3,88 (s, 3H) , 4,08 (s, 3H) , 4,53 (s, 2H) , 7,12 - 7,52 (m, 4H) .

P ř í k l a d 1

O-methyloxim methylesteru kyseliny 2-(alfa-methylcyklopropylkarboxymethylen)-fenylglyoxylové (sloučenina č. 316)

Do 125 ml absolutního N,N-dimethylformamidu se předloží 5,1 g (37 mmolů)

draselné soli kyseliny alfa-methylcyklopropylkarboxylové společně s malým množstvím jodidu draselného. K této směsi se přikape 3,9 g (31 mmolů) O-methyloximu methylesteru kyseliny 2-(brommethyl)-fenylglyoxylové (rozpuštěného v malém množství N,N-dimethylformanidu) a reakční směs se míchá po dobu 5 hodin při teplotě 100 °C . Potom se odsaje a zahustí. Zbytek se vyjme do etheru, promyje se vodou, vysuší se bezvodým síranem sodným a zahustí. Chromatografuje se na silikagelu se systémem cyklohexan/ethylacetát (9/1) a získá se 2,7 g (26,5 %) výše uvedené sloučeniny ve formě bílých krystalků.

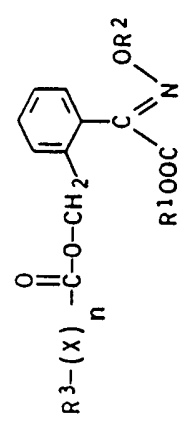
Teplota tání = 94 až 96 °C .

$^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: delta = 0,65 (m, 2H) , 1,20 (m, 2H) , 1,30 (s, 3H) , 3,85 (s, 3H) , 4,05 (s, 3H), 4,95 (s, 2H) , 7,18 (m, 1H) , 7,40 (m, 3H) .

Odpovídajícím způsobem se vyrábí sloučeniny, uvedené v následující tabulce.

57224

Tabulka 1



Čís.	R ³	X _n	R ²	R ¹	t.t. (°C)	IČ (cm ⁻¹), ¹ H-NMR (ppm)
1	H	-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃		1739, 1438, 1305, 1230, 1024, 973
4	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	CH ₃	CH ₃	56-59	2980, 1728, 1281, 1221, 1159, 1069, 1020, 959
11	H	-CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	CH ₃	CH ₃	44-47	2980, 1738, 1719, 1297, 1155, 1067, 1008, 772
22	H	-(CH ₂) ₃ -CH(C ₂ H ₅)-	CH ₃	CH ₃	olej	2958, 1732, 1220, 1069, 1020
31	H	-CH ₂ -C(CH ₃)=CH-CH=CH-	CH ₃	CH ₃	olej	2935, 1737, 1221, 1069, 1020
70	CN	-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	68-70	2950, 1729, 1398, 1222, 1167, 1069, 1019

Tabulka 1 (pokračování)

Čís.	R ³	X _n	R ²	R ¹	t.t. (°C)	IČ (cm ⁻¹), ¹ H-NMR (ppm)
89	2,6-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	-	CH ₃	CH ₃	84-86	2960,1726,1261,1245, 1069,1014,784
92	2,4,6-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂	-	CH ₃	CH ₃	olej	2950,1727,1437,1262, 1071,1019
103	2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃	-	CH ₃	CH ₃	73-75	2950,1738,1433,1270, 1142,1069,1019
111	4-F-C ₆ H ₄	-	CH ₃	CH ₃	63-65	
113	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	-	CH ₃	CH ₃	olej	2950,1734,1625,1470, 1287,1263,1069,1016
144	4-Cl-C ₆ H ₄	-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	olej	2950,1737,1492,1231, 1221,1070,1016
297	A13*)	-	CH ₃	CH ₃	116-119	2950,1728,1295,1169, 1069,1020

Tabuľka 1 (pokračování)

Čís. R ³	X _n	R ²	R ¹	t.t. (°C)	IČ (cm ⁻¹), ¹ H-NMR (ppm)
298 A14 [*])	-	CH ₃	CH ₃	103-106	2950, 1720, 1284, 1222, 1168, 1091, 1074, 1015, 756
302 N-pyrrolyl	-CH-(iso-C ₃ H ₇)-	CH ₃	CH ₃	olej	2970, 1743, 1275, 1222, 1069, 1019, 729
311 H	-(CH ₂) ₄ -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	CH ₃	CH ₃	olej	2957, 1731, 1220, 1145, 1069, 1020
312 H	-CH ₂ -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	CH ₃	CH ₃	olej	2950, 1730, 1222, 1145, 1109, 1069, 1019
316 1-methylcyklopropyl	-	CH ₃	CH ₃	94-96	2980, 1739, 1714, 1302, 1171, 1069, 1011, 771
331 2-pyridyl	-	CH ₃	CH ₃	123-126	

Tabulka 1 (pokračování)

Čís.	R ³	X _n	R ²	R ¹	t.t. (°C)	IČ (cm ⁻¹), ¹ H-NMR (ppm)
343	3-pyridyl	-	CH ₃	CH ₃		3,77 (3H), 4,0 (3H), 5,25 (3H), 7,1-7,5 (5H), 8,2 (1H), 8,7 (1H), 9,13 (1H)
384	2-furyl	-CH=CH-	CH ₃	CH ₃	58-60	
385	1-fenylcyklopropyl	-	CH ₃	CH ₃	97-100	
387	1-(3'-methylfenyl)- cyklopropyl	-	CH ₃	CH ₃		1725,1706,1315,1176, 1063
388	1-(4'-methylfenyl)- cyklopropyl	-	CH ₃	CH ₃		1726,1437,1289,1068, 1019
391	1-(3'-trifluor- methylfenyl)cyklopropyl	-	CH ₃	CH ₃		1731,1311,1298,1167, 1070,1018
392	1-(2'-fluorfenyl)- cyklopropyl	-	CH ₃	CH ₃	96	

Tabulka 1 (pokračování)

Čís.	R ³	X _n	R ²	R ¹	t.t. (°C)	IČ (cm ⁻¹), ¹ H-NMR (ppm)
395	1-(2'-chlorfenyl)- cyklopropyl	-	CH ₃	CH ₃		1436, 1291, 1069, 1020
396	1-(3'-chlorfenyl)- cyklopropyl	-	CH ₃	CH ₃		1729, 1706, 1438, 1294, 1183, 1064
402	1-(4'-methoxyfenyl)- cyklopropyl	-	CH ₃	CH ₃		1727, 1516, 1276, 1225, 1158, 1015
407	1-trifluormethyl- cyklopropyl	-	CH ₃	CH ₃	68	2970, 1476, 1724, 1404, 1145, 1110, 1012
408	1-trimethylsilyl- cyklopropyl	-	CH ₃	CH ₃	68	2950, 1719, 1713, 1273, 1153, 1067, 1017, 837
409	2-furyl	-	CH ₃	CH ₃	82-84	
410	2-thiofenyl	-	CH ₃	CH ₃	88-90	
411	2-thiofenyl	-CH=CH-	CH ₃	CH ₃	60	

Tabulka 1 (pokračování)

Čís. R ³	X _n	R ²	R ¹	t.t. (°C)	IČ (cm ⁻¹), ¹ H-NMR (ppm)
412	2,6-(OCH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	olej	2950,1733,1597,1476, 1257,1113,1069,1018
413	2-F,6-Cl-C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	olej	2950,1738,1450,1270, 1069,1019,902,791
414	2-(N-methyl)pyrrolol	CH ₃	CH ₃	olej	2960,1726,1705,1412, 1322,1244,1104,1069, 1018
415	N-pyrazolol	CH ₃	CH ₃	olej	2970,1743,1394,1279, 1222,1069,1019,754
416	1,2,4-triazol- -1-yl	CH ₃	CH ₃	olej	2970,1743,1438,1276, 1222,1069,1017,957
417	1-naftyl	CH ₃	CH ₃	olej	2950,1723,1242,1196, 1132,1069,1017,784

Tabulka 1 (pokračování)

Čís.	R ³	X _n	R ²	R ¹	t.t. (°C)	IČ (cm ⁻¹), ¹ H-NMR (ppm)
418	9-anthracenyl	-	CH ₃	CH ₃	olej	2950,1725,1199,1069, 1016,734
420	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	olej	2950,1738,1439,1331, 1168,1125,1072,1022
421	3,4-(OC ₂ H ₅) ₂ -C ₆ H ₃	-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	olej	2980,1738,1514,1261, 1223,1142,1069,1019
422	3,4,5-(OCH ₃) ₃ -C ₆ H ₂	-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	olej	2940,1733,1591,1461, 1319,1223,1127,1069, 1017
423	4-F-C ₆ H ₄	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	olej	2980,1731,1512,1322, 1223,1069,1019,835
424	4-F-C ₆ H ₄	-C-(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃)-	CH ₃	CH ₃	olej	2980,1731,1511,1223, 1069,1019,836

Tabulka 1 (pokračování)

Čís.	R ³	X _n	R ²	R ¹	t.t. (°C)	IČ (cm ⁻¹), ¹ H-NMR (ppm)
425	2-CH ₃ , 6-NO ₂ -C ₆ H ₃	-	CH ₃	CH ₃	87-89	2950, 1741, 1531, 1344, 1270, 1067, 758

*) 1-(2', 4'-dichlorfenyl)cyklopropyl (A13)
 1-(4'-chlorfenyl)cyklopropyl (A14)

Nové sloučeniny se vyznačují, všeobecně vyjádřeno, význačnou účinností proti širokému spektru hub patogenních pro rostliny, obzvláště z třídy askomycet a basidiomycet. Jsou zčásti systemicky účinné a mohou se použít jako listové a půdní fungicidy.

Obzvláště zajímavé jsou fungicidní sloučeniny účinné na větší počet hub na různých kulturních rostlinách nebo jejich semenech, obzvláště na pšenici, ~~žitě, ječmeni, ovse, rýži, kukuřici, travě, bavlně, soje, kávovníku, cukrové třtině,~~ žitu, ječmeni, ovse, rýži, kukuřici, travě, bavlně, soje, kávovníku, cukrové třtině, ovocných a okrasných rostlinách v zahradách a vinicích, jakož i na zelenině, jako jsou například okurky, fazole a dýně.

Nové sloučeniny jsou obzvláště vhodné pro potírání následujících onemocnění rostlin :

- *Erysiphe graminis* (pravé padlí) na obilí,
- *Erysiphe cichoracearum* a *Sphaerotheca fuliginea* na dýňovitých rostlinách,
- *Podosphaera leucotricha* na jabloních,
- *Urcinula necator* na révě,
- *Puccinia* (různé druhy) na obilí

- Rhizoctonia (různé druhy) na bavlně a trávě,
- Ustilago (různé druhy) na obilí a cukrové třtině,
- Venturia inaequalis (strupovitost) na jabloních,
- H Helminthosporium (různé druhy) na obilí,
- Septoria nodorum na pšenici,
- Botrytis cinerea (plíseň šedá) na jahodách a révě,
- Cercospora arachidicola na burských ořechách,
- Pseudocercospora herpotrichoides na pšenici, ječmeni,
- Pyricularia oryzae na rýži,
- Phytophthora infestans na bramborách a rajčatech,
- Fusarium a Verticillium (různé druhy) na různých rostlinách,
- Plasmopara viticola na révě,
- Alternaria (různé druhy) na ovoci a zelenině .

Sloučeniny podle vynálezu se používají tak, že se rostliny účinnou látkou postříkají nebo popráší, nebo se účinnou látkou zpracují semena rostlin. Aplikace se provádí před nebo po infekci rostlin nebo semen houbami.

Nové látky podle vynálezu se mohou převést na běžné přípravky, jako jsou například

roztoky, emulze, suspence, prach, prášek, pasta a granulát. Formy použití se řídí zcela podle účelu použití, mají však v každém případě zajistit jemné a rovnoměrné rozptýlení účinné látky. Přípravky se vyrábějí běžnými známými způsoby, například naředěním účinné látky rozpouštědly a/nebo nosnými látkami, popřípadě za použití emulgačních činidel nebo dispergačních činidel, přičemž při použití vody jako zředovacího činidla je možno použít také jiná organická rozpouštědla jako pomocná rozpouštědla.

Jako pomocné látky přicházejí v podstatě v úvahu :

- rozpouštědla, jako jsou aromáty (například xylen), chlorované aromáty (například chlorbenzeny), parafiny (například ropné frakce), alkoholy (například methylalkohol, butylalkohol), ketony (například cyklohexanon), aminy (například ethanolamin a dimethylformamid) a voda ;
- nosné látky, jako jsou přírodní mleté horniny (například kaoliny, jíly, talek, křída) a syntetické mleté

horniny (například vysokodispersní kyselina křemičitá, silikáty) ;

- emulgační činidla, jako jsou neionogenní a aniontové emulgátory (například polyoxyethylen-mastný alkohol-ether, alkylsulfonáty a arylsulfonáty) a
- dispergační prostředky, jako je lignin, sulfidové výluhy a methylcelulóza.

Fungicidní prostředky obsahují všeobecně účinnou látku v množství 0,1 až 95 % hmotnostních, výhodně v množství 0,5 až 90 % hmotnostních.

Aplikované množství se pohybuje podle druhu požadovaného efektu v rozmezí 0,02 až 3 kg účinné látky nebo více na hektar. Nové sloučeniny mohou být použity při ochraně materiálu, například proti *Paecilomyces variotii*.

Prostředky, popřípadě z nich vyrobené přípravky schopné aplikace, jako jsou například roztoky, emulze, suspence, prášky, popraše, pasty nebo granuláty se aplikují známými způsoby, například postříkem, mlžením, práškováním, posypem, mořením nebo poléváním.

Příklady takovýchto přípravků jsou následující :

I. Smísí se 90 % hmotnostních dílů sloučeniny č. 316 s 10 hmotnostními díly N-methyl-alfa-pyrrolidonu a získá se roztok, který je vhodný pro aplikaci ve formě malých kapiček.

II. 20 hmotnostních dílů sloučeniny č. 316 se rozpustí ve směsi, sestávající z 30 hmotnostních dílů xylenu, 10 hmotnostních dílů adičního produktu 8 až 10 molů ethylenoxidu a 1 molu N-monoethanolamidu kyseliny olejové, 5 hmotnostních dílů vápenaté soli kyseliny dodecylbenzensulfonové a 5 hmotnostních dílů adičního produktu 40 molů ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením roztoku ve vodě se získá vodná disperse.

III. 20 hmotnostních dílů sloučeniny č. 316 se rozpustí ve směsi, sestávající ze 40 hmotnostních dílů cyklohexanonu, 30 hmotnostních dílů isobutylalkoholu, 20 hmotnostních dílů adičního produktu 40 molů ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením roztoku ve vodě se získá vodná disperse.

IV. 20 hmotnostních dílů sloučeniny č. 316 se rozpustí ve směsi, sestávající z 25 hmotnostních dílů cyklohexanolu, 65 hmotnostních dílů frakce minerálního oleje s teplotou varu v rozmezí 210 až 280 °C a 10 hmotnostních dílů adičního produktu 40 molů ethylenoxidu a 1 molu ricinového oleje. Nalitím a jemným rozptýlením roztoku ve vodě se získá vodná disperse.

V. 80 hmotnostních dílů sloučeniny č. 316 se smísí se 3 hmotnostními díly sodné soli kyseliny diisobutylnaftalen-alfa-sulfonové, 10 hmotnostními díly sodné soli kyseliny ligninsulfonové ze sulfitového výluhu a 7 hmotnostními díly práškovitého silikagelu a tato směs se rozemele v kladivovém mlýnu. Jemným rozptýlením uvedené směsi ve vodě se získá postřiková břečka.

VI. 3 hmotnostní díly sloučeniny č. 316 se intenzivně promísí s 97 hmotnostními díly jemnozrnného kaolinu. Tímto způsobem se získá práškový prostředek, obsahující 3 % hmotnostní účinné látky.

VII. 30 hmotnostních dílů slou-

čeniny č. 316 se intensivně smísí se směsí 92 % hmotnostních práškovitého silikagelu a 8 hmotnostních dílů parafinového oleje, který byl nastříkán na povrch silikagelu. Uvedeným způsobem se získá přípravek účinné látky s dobrou přilnavostí.

VIII. 40 hmotnostních dílů sloučeniny č. 316 se intensivně smísí s 10 hmotnostními díly sodné soli kondenzátu z kyseliny fenolsulfonové, močoviny a formaldehydu, 2 hmotnostními díly silikagelu a 48 hmotnostními díly vody. Získá se takto stabilní vodná disperse. Zředěním vodou se potom získá vodná disperse pro aplikaci.

IX. 20 hmotnostních dílů sloučeniny č. 316 se intensivně smísí se 2 hmotnostními díly vápenaté soli kyseliny dodecylbenzensulfonové, 8 hmotnostními díly polyglykoetheru mastného alkoholu, 2 hmotnostními díly sodné soli kondenzátu z kyseliny fenolsulfonové, močoviny a formaldehydu a 68 hmotnostními díly parafinického minerálního oleje. Takto se získá stabilní olejová disperse.

Prostředky podle předloženého vynálezu se mohou v uvedených aplikačních formách používat také společně s jinými účinnými látkami, jako jsou například herbicidy, insekticidy, růstové regulátory a fungicidy, nebo také hnojící prostředky. Při smísení s fungicidy se dosáhne ve většině případů zvýšení fungicidního spektra účinnosti.

Následující soupis fungicidů, se kterými je možno sloučeniny podle předloženého vynálezu kombinovat, má přiblížit kombinační možnosti, nikoliv je však omezit.

Fungicidy, se kterými je možno sloučeniny podle vynálezu kombinovat, jsou například následující :

síra,
dithiokarbamáty a jejich deriváty, jako
ferridimethyldithiokarbamát,
zinekdimethyldithiokarbamát,
zinekethylenbisdithiokarbamát,
manganethylenbisdithiokarbamát,
mangan-zinek-ethylendiamin-bis-dithiokarbamát,
tetraméthylthiuramdisulfid,
amoniakový komplex zinek-(N,N-ethylen-bis-dithiokarbamátu),

amoniakový komplex zinek-(N,N'-propylen-bis-dithiokarb-
amátu),

zinek-(N,N'-propylen-bis-dithiokarbamat),

N,N'-propylen-bis-(thiokarbamoyl)-disulfid;

nitroderiváty, jako

dinitro-(1-methylheptyl)-fenylkrotonát,

2-sek.-butyl-4,6-dinitrofenyl-3,3-dimethylakrylát,

2-sek.-butyl-4,6-dinitrofenyl-isopropylkarbonát,

~~2-sek.-butyl-4,6-dinitrofenyl-isopropylkarbonát~~ diisopropylester kyseliny 5-nitro-isoftalové;

heterocyklické sloučeniny, jako

2-heptadecyl-2-imidazolin-acetát,

2,4-dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,

O,O-diethyl-ftalimidofosfonothioát,

5-amino-1-/bis-(dimethylamino)-fosfinyl/-3-fenyl-1,2,4-
-triazol,

2,3-dikyano-1,4-dithioantrachinon,

2-thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin,

~~2~~ methylester kyseliny 1-(butylkarbamoyl)-2-benzimi-
dazol-karbaminové,

2-methoxykarbonylamino-benzimidazol,

2-(2-furyl)-benzimidazol,

2-(4-thiazolyl)-benzimidazol,

N-(1,1,2,2-tetrachlorethylthio)-tetrahydroftalimid,

N-trichlormethylthio-tetrahydroftalimid,

N-trichlormethylthio-ftalimid,
diamid kyseliny N-dichlorfluormethylthio-N,N'-dimethyl-
-N-fenyl-sírové,
5-ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol,
2-rhodanmethylthiobenzthiazol,
1,4-dichlor-2,5-dimethoxybenzen,
4-(2-chlorfenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon,
pyridin-2-thio-1-oxid,
8-hydroxychinolin, popřípadě jeho měďnatá sůl,
2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin- 4,4-
-dioxid,
2-methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-karboxylová kyselina-
-anilin,
anilid kyseliny 2-methyl-furan-3-karboxylové,
anilid kyseliny 2,5-dimethyl-furan-3-karboxylové,
anilid kyseliny 2,4,5-trimethyl-furan-3-karboxylové,
cyklohexylamid kyseliny 2,5-dimethyl-furan-3-karboxy-
lové,
amid kyseliny N-cyklohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-fu-
ran-3-karboxylové,
anilid kyseliny 2-methyl-benzoové,
anilid kyseliny 2-jod-benzoové,
N-formyl-N-morfolin-2,2,2-trichlorethylacetal,
piperazin-1,4-dylybis-1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-form-
amid,

1-(3,4-dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlor-
ethan,
2,6-dimethyl-N-tridecyl-morfolin, popřípadě jeho soli,
2,6-dimethyl-N-cyklodecyl-morfolin, popřípadě jeho soli,
N-/3-(p-terc.-butylfenyl)-2-methylpropyl/-cis-2,6-di-
methylmorfolin,
N-/3-(p-terc.-butylfenyl)-2-methylpropyl/-piperidin,
1-/2-(2,4-dichlorfenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl/-
-1H-1,2,4-triazol,
1-/2-(2,4-dichlorfenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-
-ethyl/-1H-1,2,4-triazol,
N-(n-propyl)-N-(2,4,6-trichlorfenoxyethyl)-N'-imidazol-
-yl-močovina,
1-(4-chlorfenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-
-yl)-2-butanon,
1-(4-chlorfenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-
-yl)-2-butanol,
alfa-(2-chlorfenyl)-alfa-(4-chlorfenyl)-5-pyrimidin-
-methanol,
5-butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
bis-(p-chlorfenyl)-3-pyridinmethanol,
1,2-bis-(3-ethoxykarbonyl-2-thioureido)-benzen,
1,2-bis-(3-methoxykarbonyl-2-thioureido)-benzen;

jakož i různé fungicidy, jako je
dodecylguanidinacetát,

3-/3-(3,5-dimethyl-2-oxycyklohexyl)-2-hydroxyethyl/-glutarimid,
hexachlorbenzen,
DL-methyl-N-(2,6-dimethyl-fenyl)-N-furoyl(2)-alaninát,
methylester D,L-N-(2,6-dimethyl-fenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alaninu,
N-(2,6-dimethylfenyl)-N-chloracetyl-DL-2-aminobutyrolakton,
methylester DL-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(fenylacetyl)-alaninu
5-methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorfenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin~~4~~,
3-/3,5-dichlorfenyl-(5-methyl-5-methoxymethyl)/-1,3-oxazolidin-2,4-dion,
3-(3,5-dichlorfenyl)-1-isopropylkarbamoylhydantoin,
imid kyseliny N-(3,5-dichlorfenyl)-1,2-dimethylcyklopropan-1,2-dikarboxylové
2-kyano-/N-(ethylaminokarbonyl)-2-methoxyimino/-acetamid,
1-/2-(2,4-dichlorfenyl)-pentyl/-1H-1,3,4-triazol,
2,4-difluor-alfa-(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol,
N-(3-chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-fenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin,
1-/bis-(4-fluorfenyl)-methylsilyl~~4~~-methyl/-1H-1,2,4-triazol . . .

Příklady použití

Účinek proti škodlivým houbám

Fungicidní účinek sloučenin obecného vzorce I se může stanovit těmito testy:

Účinná látka se upravuje na 20% emulzi ve směsi, která sestává ze 70 % hmotnostních cyklohexanonu, 20 % hmotnostních prostředku s emulgačním a dispergačním účinkem na bázi ethoxylovaných alkylfenolů (Nekani^R LN, Lutensol^R AP6) a 10 % hmotnostních emulgátoru na bázi ethoxylovaných alifatických alkoholů (Emulphor^R EL, Emulan^R EL), a příslušně zředí na požadovanou koncentraci vodou.

Jako srovnávací látka slouží O-methyloxim methyl-esteru kyseliny 2-benzyloxyfenylglykoxylové (sloučenina A), známý z evropského patentového spisu č. 253 213 jako sloučenina č. 83.

Účinek proti *Pyrenophora teres*

Vyklíčené rostliny ječmene odrůdy "Igri" se ve stadiu dvou klíčkových lístků postříkají do skápnutí prostředkem z účinné látky, při použití účinné látky v množství 500 ppm. Po oschnutí se rostliny inokulují sporovou suspenzí houby *Pyrenophora teres* a umístí se do klimatizované komory s vysokou relativní vzdušnou vlhkostí na dobu 48 hodin při teplotě 18 °C. Potom se rostliny kultivují ve skleníku při teplotě 20 až 22 °C a relativní vlhkosti vzduchu 70 % po dobu 5 dnů. Poté se zjišťuje míra napadení houbou. Vyhodnocení se provádí vizuálně.

Příklad č.	Napadení (%)
4	5
11	0
92	5
316	5
388	0
397	0
407	5
409	5
410	5
A	20
neošetřeno	80

Účinek proti *Plasmopara viticola*

V kořenáči pěstované rostliny révy vinné odrůdy "Müller Thurgau" se postříkají do skápnutí prostředkem z účinné látky, při použití účinné látky v množství 125 ppm. Po oschnutí se rostliny postříkají suspenzí zoospor houby *Plasmopara viticola* a umístí se do klimatizované komory s vysokou vzdušnou vlhkostí na dobu 5 dnů při teplotě 20 až 30 °C. Potom se rostliny kultivují při vysoké vlhkosti vzduchu po dobu 16 hodin. Vyhodnocení se provádí vizuálně.

Příklad č.	Napadení (%)
103	5
111	0
113	5
144	15
388	5
396	10
398	5

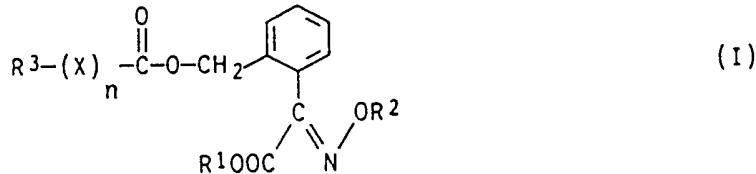
Příklad č.	Napadení (%)
400	5
411	5
417	15
A	25
neošetřeno	65

4669-89

PŘÍL. PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	URAD	R. J.
	14. IX. 95	057224
	DOŠLO	

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Oximetherový derivát obecného vzorce I



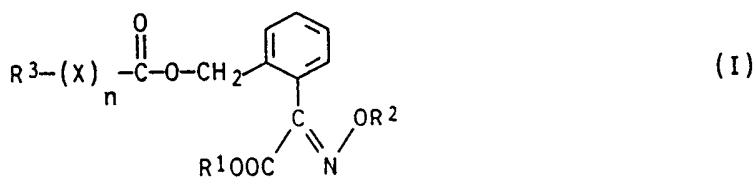
ve kterém

R^1 a R^2 znamenají alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

R^3 představuje atom vodíku, fenylovou skupinu, která je popřípadě substituována jednou až třemi alkylovými skupinami s 1 nebo 2 atomy uhlíku nebo jedním nebo dvěma atomy halogenu, naftylovou skupinu, furylovou skupinu, thiofenylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu se 3 až 5 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinou nebo fenylovou skupinou substituovanou methylovou skupinou, methoxyskupinou, nebo až dvěma atomy halogenu a

$(\text{X})_n$ znamená buď vazbu nebo popřípadě nenasycený alkylenový zbytek s až 6 atomy uhlíku.

2. Fungicidní prostředek, obsahující inertní nosnou látku a fungicidně účinné množství aktivní látky, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako aktivní látku obsahuje oximetherový derivát obecného vzorce I



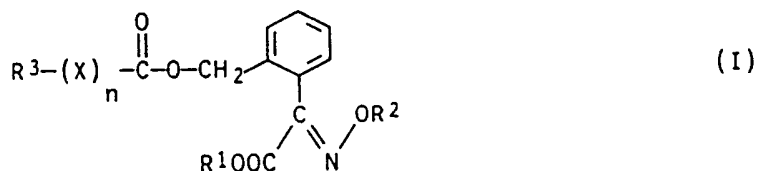
ve kterém

R^1 a R^2 znamenají alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

R^3 představuje atom vodíku, fenylovou skupinu, která je popřípadě substituována jednou až třemi alkylovými skupinami s 1 nebo 2 atomy uhlíku nebo jedním nebo dvěma atomy halogenu, naftylovou skupinu, furylovou skupinu, thiofenylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu se 3 až 5 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinou nebo fenylovou skupinou substituovanou methylovou skupinou, methoxyskupinou, nebo až dvěma atomy halogenu a

$(X)_n$ znamená buď vazbu nebo popřípadě nenasycený alkylenový zbytek s až 6 atomy uhlíku.

3. Způsob potírání hub, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se houby nebo houbovými škůdci ohrožený materiál, rostliny, osivo nebo půda zpracuje s fungicidně účinným množstvím oximetherového derivátu obecného vzorce I



ve kterém

R^1 a R^2 znamenají alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

- R^3 představuje atom vodíku, fenylovou skupinu, která je popřípadě substituována jednou až třemi alkylovými skupinami s 1 nebo 2 atomy uhlíku nebo jedním nebo dvěma atomy halogenu, naftylovou skupinu, furylovou skupinu, thiofenylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu se 3 až 5 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinou nebo fenylovou skupinou substituovanou methylovou skupinou, methoxyskupinou, nebo až dvěma atomy halogenu a
- $(X)_n$ znamená buď vazbu nebo popřípadě nenasycený alkylenový zbytek s až 6 atomy uhlíku.