

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

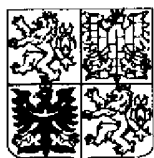
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1214-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **06. 10. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.10.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/9612524**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 08. 99**
(Věstník č. 8/99)

(86) PCT číslo: **PCT/FR97/01774**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/15512**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 259/04

(71) Přihlášovatel:

RHONE-POULENC AGRO, Lyon, FR;

(72) Původce:

Desbordes Philippe, Lyon, FR;

Veyrat Christine, Saint Cyr au Mont d Or,
FR;

Vors Jean-Pierre, Lyon, FR;

Perez Joseph, Lyon, FR;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7,
17000;

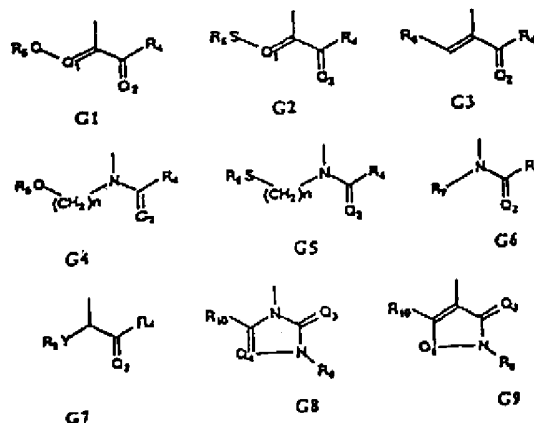
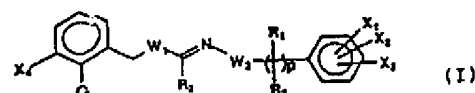
(54) Název přihlášky vynálezu:

**Hydroximové a hydrazonové deriváty,
způsob jejich přípravy a fungicidní
prostředky, které je obsahují**

(57) Anotace:

Sloučeniny obecného vzorce I, kde G je vybráno ze skupin G1 až G9, v nichž n je 0 nebo 1, Q₁ je atom dusíku nebo skupina CH, Q₂ je atom kyslíku nebo atom síry, Q₃ je atom kyslíku nebo atom síry, Q₄ je atom dusíku nebo skupina CR₁₁, Q₅ je atom kyslíku nebo atom síry nebo skupina NR₁₂, Y je atom kyslíku nebo atom síry nebo aminoskupina /NH/ nebo oxyaminskupina /ONH/, W₁ je atom kyslíku nebo atom síry nebo sulfinylová skupina /SO/ nebo sulfonylová skupina /SO₂/, W₂ je atom kyslíku nebo skupina NR₁₃, p je 1, když W₂ je atom kyslíku, p je 0 nebo 1, když W₂ je skupina NR₁₃. R₁₁ a R₁₂ jsou nezávisle na sobě atom vodíku, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina nebo nižší cykloalkylová skupina, nižší halogenocykloalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkenylová skupina nebo alkinylová skupina. Fungicidní prostředky obsahující kromě účinn-

né látky obecného vzorce I zemědělsky přijatelné pevné nebo kapalné nosiče a/nebo povrchově aktivní látky.



14.05.99

176 967/HK

Hydroximové a hydrazonové deriváty, způsob jejich přípravy a fungicidní prostředky, které je obsahují

Oblast techniky

Vynález se týká nových sloučenin obsahujících hydroximové nebo hydrazonové funkční skupiny, jejich použití jako fungicidů, zejména ve formě fungicidního prostředku a způsobu potírání fytopatogenních hub v plodinách za použití těchto sloučenin nebo těchto prostředků.

Dosavadní stav techniky

Použití derivátů obsahujících hydroximovou funkční skupinu pro potírání fytopatogenních hub v plodinách je známé, zejména z patentů EP 463 488 a EP 370 629.

Podstata vynálezu

Jedním znakem předloženého vynálezu je tudíž navrhnout novou skupinu fungicidně použitelných sloučenin, které obsahují hydroximové nebo hydrazonové funkční skupiny.

Dalším znakem předloženého vynálezu je navrhnout novou skupinu sloučenin obsahujících hydroximové nebo hydrazonové funkční skupiny, které mají široké spektrum účinnosti na fytopatogenní houby v plodinách.

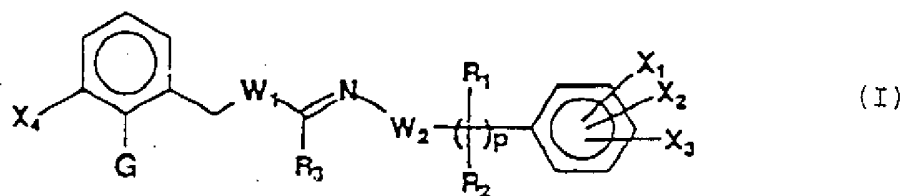
Dalším znakem předloženého vynálezu je navrhnout novou skupinu sloučenin obsahujících hydroximové nebo hydrazonové funkční skupiny, které mají široké spektrum účinnosti na fytopatogenní houby v plodinách, což umožňuje předcházet vyskytujícím se specifickým problémům.

Dalším znakem předloženého vynálezu je navrhnout novou skupinu sloučenin obsahujících hydroximové nebo hydrazonové funkční skupiny, které zlepšují spektrum účinnosti na fytopatogenní houby v plodinách.

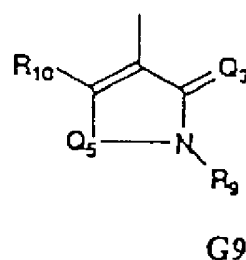
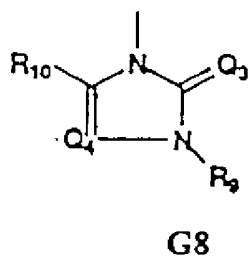
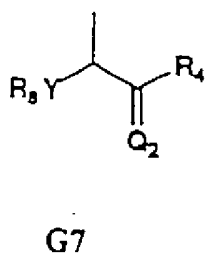
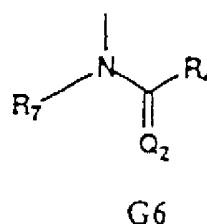
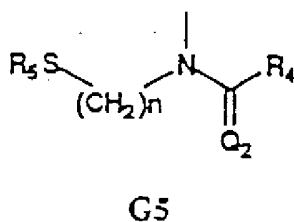
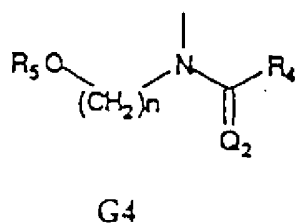
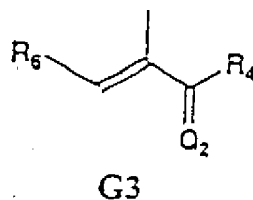
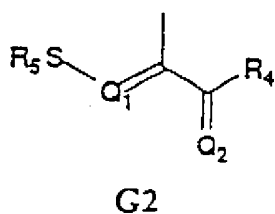
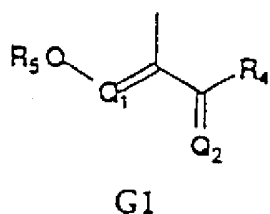
Dalším znakem předloženého vynálezu je navrhnout novou skupinu sloučenin obsahujících hydroximové nebo hydrazonové funkční skupiny, které zlepšují spektrum účinnosti na fytopatogenní houby v plodinách, jako jsou rýže, obiloviny, ovocné stromy, vinná réva a červená řepa.

Bylo zjištěno, že tohoto cíle lze dosáhnout buď úplně nebo částečně sloučeninami popsány v předloženém vynálezu.

Podstatou vynálezu jsou sloučeniny, které obsahují hydroximovou nebo hydrazonovou funkční skupinu, obecného vzorce I



kde G je vybráno ze skupin G1 až G9



kde

n je 0 nebo 1,

Q_1 je atom dusíku nebo skupina CH,

Q_2 je atom kyslíku nebo atom síry,

Q_3 je atom kyslíku nebo atom síry,

Q_4 je atom dusíku nebo skupina CR_{11} ,

Q_5 je atom kyslíku nebo atom síry nebo skupina NR_{12} ,

Y je atom kyslíku nebo atom síry nebo aminoskupina (NH) nebo oxyaminoskupina (ONH),

W_1 je atom kyslíku nebo atom síry nebo sulfinylová skupina (SO) nebo sulfonylová skupina (SO_2),

W_2 je atom kyslíku nebo skupina NR_{13} ,

p je 1, když W_2 je atom kyslíku,

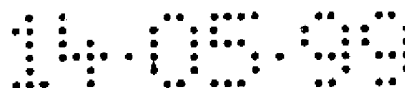
p je 0 nebo 1, když W_2 je skupina NR_{13} ,

X_1 , X_2 a X_3 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu nebo

hydroxylová skupina, merkaptoskupina, nitroskupina, thio-
kyanatoskupina, azidoskupina, kyanoskupina nebo pentafluor-
sulfonylová skupina, nižší alkylová skupina, nižší
halogenalkylová skupina, alkoxykupina, halogenalkoxykupina,
alkylthioskupina, halogenalkylthioskupina, alkoxyalkylová
skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkylthioalkylová
skupina, halogenalkylthioalkylová skupina, kyanalkylová
skupina, kyanalkoxykupina, kyanalkylthioskupina, alkyl-
sulfinylová skupina, halogenalkylsulfinylová skupina, alkyl-
sulfonylová skupina, halogenalkylsulfonylová skupina nebo
alkoxysulfonylová skupina, nebo

nižší cykloalkylová skupina, nižší halogenocykloalkylová
skupina, alkenylová skupina, alkinylová skupina,
alkenyloxyskupina, alkinyloxyskupina, alkenylthioskupina nebo
alkinylthioskupina, nebo

aminoskupina, N-alkylaminoskupina, N,N-dialkylaminoskupina,
acylaminoskupina, aminoalkylová skupina, N-alkylaminoalkylová



skupina, N,N-dialkylaminoalkylová skupina nebo acylaminoalkylová skupina, nebo

karboxylová skupina, karbamoylová skupina, N-alkylkarbamoylová skupina, N,N-dialkylkarbamoylová skupina nebo nižší alkoxykarbonylová skupina, nebo

acylová skupina,

X₁ je atom vodíku, atom halogenu nebo nižší alkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxykupina nebo halogenalkoxykupina, nebo

kyanoskupina nebo nitroskupina,

R₁ a R₂ jsou nezávisle na sobě atom vodíku, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, nižší cykloalkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkylthioalkylová skupina, halogenalkylthioalkylová skupina nebo kvanoalkylová skupina, nebo

kyanoskupina, acylová skupina, karboxylová skupina, karbamoylová skupina, N-alkylkarbamoylová skupina nebo N,N-dialkylkarbamoylová skupina, nižší alkoxykarbonylová skupina, alkylthiokarbonylová skupina, halogenalkoxykarbonylová skupina, alkoxythiokarbonylová skupina, halogenalkoxythiokarbonylová skupina nebo alkylthiothiokarbonylová skupina, nebo

aminoalkylová skupina, N-alkylaminoalkylová skupina, N,N-dialkylaminoalkylová skupina nebo acylaminoalkylová skupina,

R₁ a R₂ spolu mohou tvořit dvojnásobný zbytek, jako je alkylénová skupina, popřípadě substituovaný jedním nebo více atomy halogenu nebo popřípadě substituovaný jednou nebo více nižšími alkylovými skupinami,

R₃ je atom vodíku, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, nižší cykloalkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, alkoxykupina, halogenalkoxykupina, alkylthioskupina, halogenalkylthioskupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina,



alkylthioalkylová skupina, halogenalkylthioalkylová skupina nebo kyanalkylová skupina, nebo

nitroskupina, kyanoskupina, acylová skupina, karboxylová skupina, karbamoylová skupina, N-alkylkarbamoylová skupina, N,N-dialkylkarbamoylová skupina, nižší alkoxykarbonylová skupina, alkylthiokarbonylová skupina, halogenalkoxykarbonylová skupina, alkoxythiokarbonylová skupina, halogenalkoxythiokarbonylová skupina nebo alkylthiothiokarbonylová skupina, nebo

alkenylová skupina, alkinylová skupina, N,N-dialkylamino skupina nebo N,N-dialkylaminoalkylová skupina, nebo

popřípadě substituovaná fenylová skupina nebo benzylová skupina,

R_4 je nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, nižší cykloalkylová skupina, nižší halogen-cykloalkylová skupina nebo alkoxyalkylová skupina, nebo

alkoxyskupina, halogenalkoxyskupina, alkylthioskupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina,

R_5 nebo R_6 jsou nezávisle na sobě nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina,

R_7 je nižší alkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkenylová skupina nebo alkinylová skupina,

R_8 je nižší alkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkenylová skupina, alkinylová skupina, formylová skupina nebo acylová skupina,

R_9 je atom vodíku, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina nebo nižší cykloalkylová skupina, nižší halogen-cykloalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkenylová skupina nebo alkinylová skupina,

R_{10} je atom halogenu, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, nižší cykloalkylová skupina nebo



nižší halogencykloalkylová skupina nebo alkoxy skupina, halogenalkoxy skupina, alkylthioskupina, halogenalkylthioskupina, alkylsulfinylová skupina, halogenalkylsulfinylová skupina, alkylsulfonylová skupina nebo halogenalkylsulfonylová skupina,

R_{11} a R_{12} jsou nezávisle na sobě atom vodíku, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina nebo nižší cykloalkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkenylová skupina nebo alkinylová skupina,

R_{13} je atom vodíku, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, nižší cykloalkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkylthioalkylová skupina nebo halogenalkylthioalkylová skupina, popřípadě substituovaná allylová skupina, popřípadě substituovaná propargylová skupina nebo popřípadě substituovaná benzylová skupina, nebo acylová skupina, N-alkylkarbamoylová skupina, N,N-dialkylkarbamoylová skupina, nižší alkoxykarbonylová skupina, alkylthiokarbonylová skupina, halogenalkoxykarbonylová skupina, alkoxythiokarbonylová skupina, halogenalkoxythiokarbonylová skupina nebo alkylthiothiokarbonylová skupina, nebo

alkylsulfonylová skupina, halogenalkylsulfonylová skupina nebo popřípadě substituovaná arylsulfonylová skupina,

s tou výhradou, že

když W_1 je atom síry a W_2 je atom dusíku, potom R_1 není alkylthioskupina,

když W_2 a Q_2 jsou atom kyslíku a když G je skupina G_1 , potom R_5 je jiné než alkylová skupina a R_4 je jiné než alkoxy skupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina a R_3 je jiné než atom vodíku, alkylová skupina nebo halogenalkylová skupina, cykloalkylová skupina nebo halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina,



alkylthioalkylová skupina, kyanalkylová skupina, alkenylová skupina, alkinylová skupina nebo dialkylaminoalkylová skupina nebo popřípadě substituovaná fenylová skupina nebo benzylová skupina,

jakož i soli a komplexy s kovy a komplexy s polokovy těchto sloučenin obecného vzorce I, jak jsou definovány výše.

V textu předloženého vynálezu výraz "hydroximová skupina" zahrnuje jak "hydroximovou skupinu" jako takovou (se sekvencí O-C=N-O), tak i "thiohydroximovou skupinu" (se sekvencí S-C=N-O). Podobně výraz "hydrazonová skupina" zahrnuje jak "hydrazonovou skupinu" jako takovou (se sekvencí O-C=N-N), tak i "thiohydrazonovou skupinu" (se sekvencí S-C=N-N).

Kromě toho jsou následující obecné výrazy používány s následujícími významy:

- atomem halogenu se míní atom fluoru, chloru, bromu nebo jodu,
- přídatným jménem "nižší" vymežujícím organický zbytek se míní zbytek obsahující od 1 do 6 atomů uhlíku, s výjimkou cykloalkylového zbytku, kde přídatné jméno "nižší" znamená od 3 do 6 atomů uhlíku,
- alkylové zbytky mohou být přímé nebo rozvětvené,
- halogenalkylové zbytky mohou obsahovat jeden nebo více stejných nebo různých atomů halogenu,
- acylovým zbytkem se míní alkylkarbonylová skupina nebo cykloalkylkarbonylová skupina,
- přídatné jméno "nižší" vymežující acylový zbytek se týká alkylové nebo cykloalkylové části tohoto zbytku,
- alkylenový zbytek znamená zbytek $-(CH_2)_m-$, kde m je 2 až 5,
- je-li aminový zbytek disubstituován, mohou oba substituenty tvořit nasycený nebo nenasycený dusíkatý heterocyklus s 5 nebo 6 atomy,
- je-li karbamoylový zbytek disubstituován, mohou oba substituenty tvořit nasycený nebo nenasycený dusíkatý heterocyklus s 5 nebo 6 atomy.

14.05.99

Výhodné jsou podle vynálezu sloučeniny obecného vzorce I, které mají jednu a/nebo více následujících charakteristik, a to jednotlivě nebo v kombinaci:

n je 0 nebo 1,

p je 1,

Q₁ je atom kyslíku, a/nebo Q₂ je atom kyslíku, a/nebo Q₃ je atom dusíku, a/nebo Q₄ je atom kyslíku,

W₁ je atom kyslíku nebo atom síry,

W₂ je atom kyslíku nebo alkylaminoskupina, halogenalkylaminoskupina, alkoxyalkylaminoskupina nebo allylamino- skupina,

Y je atom kyslíku,

X₁, X₂, X₃ a X₄ jsou nezávisle na sobě atom vodíku, nižší alkylová skupina, atom halogenu nebo kyanoskupina, trifluormethylová skupina nebo methoxyskupina,

R₁ a R₂ jsou nezávisle na sobě atom vodíku, nižší alkylová skupina, nižší cykloalkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, kyanoskupina, kyanalkylová skupina, N-alkylaminoalkylová skupina, N,N-dialkylaminoalkylová skupina, acylaminoalkylová skupina, nižší alkoxykarbonylová skupina, N-alkylkarbamoylová skupina nebo N,N-dialkylkarbamoylová skupina,

R₃ je atom vodíku, nižší alkylová skupina, nižší cykloalkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina nebo alkoxyalkylová skupina, s výhodou methyl, ethyl, propyl, isopropyl, cyklopropyl nebo methoxymethyl,

R₄ je nižší alkylová skupina, alkoxyskupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, s výhodou methyl, ethyl, propyl, methoxyskupina, ethoxyskupina, methylamino- skupina nebo ethylaminoskupina,

R₅, R₆, R₇ a R₈ jsou nezávisle na sobě nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, s výhodou methyl, fluormethyl, difluormethyl, trifluormethyl, ethyl, 2,2,2-tri- fluorethyl nebo propyl,

R_7 je nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, s výhodou methyl, fluormethyl, difluormethyl, trifluormethyl, ethyl, 2,2,2-trifluorethyl nebo propyl, nebo allyl nebo propargyl,

R_{10} je atom chloru, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, s výhodou methyl, nebo alkoxy skupina nebo alkylthioskupina, s výhodou methoxy skupina nebo methylthioskupina,

R_{11} a R_{12} jsou nezávisle na sobě nižší alkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, allyl nebo propargyl,

R_{13} je atom vodíku nebo nižší alkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, allyl, propargyl nebo benzyl.

Z těchto variant jsou zvláště výhodné varianty, a to jednotlivě nebo v kombinaci:

W_1 je atom kyslíku,

R_1 je atom vodíku nebo methyl,

R_2 je atom vodíku nebo nižší alkylová skupina, kyanoskupina, kyanalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, N,N-dialkylaminoalkylová skupina, nižší alkoxykarbonylová skupina nebo nižší N,N-dialkylkarbamoylová skupina.

Obzvláště výhodné jsou sloučeniny, ve kterých substituenty W_1 a W_2 jsou v poloze trans (viz níže) vzhledem k dvojně vazbě $-C(R_1)=N-$.

Sloučeniny obecného vzorce I a sloučeniny, které mohou být popřípadě použity jako meziprodukty při způsobech přípravy, a které jsou popsány u těchto způsobů, mohou existovat v jedné nebo více formách geometrických isomerů v závislosti na počtu dvojných vazeb ve sloučenině. Sloučeniny obecného vzorce I, ve kterých G je skupina G1, G2 nebo G3, mohou obsahovat čtyři různé stereoisomery, označené jako (E,E), (E,Z), (Z,E) nebo (Z,Z), v závislosti na konfiguraci dvou dvojných vazeb. Označení E a Z může být nahrazeno výrazy

syn a anti nebo cis a trans. Zejména se upozorňuje na knihu E. Eliel a S. Wilen "Stereochemistry of Organic Compounds", publikovanou nakladatelstvím Wiley (1994), kde je uveden popis a použití těchto označení.

Obvykle v případě předloženého vynálezu ve výrazech (E,E), (E,Z), (Z,E) a (Z,Z) znamená první písmeno konfiguraci dvojné vazby skupiny G1, G2 nebo G3 a druhé písmeno znamená konfiguraci hydroximové nebo hydrazonové skupiny.

Sloučeniny obecného vzorce I, ve kterých G je skupina G4 až G9, mohou obsahovat dva různé stereoisomery označené jako (E) nebo (Z) v závislosti na konfiguraci hydroximové nebo hydrazonové skupiny.

Sloučeniny obecného vzorce I a sloučeniny, které mohou být popřípadě použity jako meziprodukty při způsobech přípravy, a které jsou popsány u těchto způsobů, mohou existovat v jedné nebo více optických nebo chirálních isomerních formách v závislosti na počtu asymetrických center ve sloučenině. Vynález se tak týká stejnou měrou všech optických isomerů a jejich racemických směsí a odpovídajících diastereoisomerů buď ve směsi nebo rozdělených. Diastereoisomery a/nebo optické isomery lze rozdělovat obecně známými způsoby (E. Eliel, tamtéž).

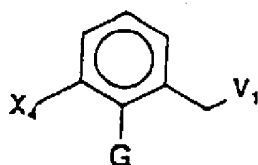
Sloučeniny obecného vzorce I podle předloženého vynálezu a sloučeniny, které lze popřípadě použít jako meziprodukty při způsobech přípravy, lze připravit podle alespoň jednoho způsobu, které jsou popsány jako způsoby A až L níže.

Příprava reakčních činidel používaných v obecných způsobech přípravy je obvykle známá a je obvykle popsána v příslušném stavu techniky nebo si ji může zkušený pracovník přizpůsobit podle požadovaného cíle. Dosavadní stav techniky, který může být používán zkušenými pracovníky pro stanovení podmínek pro přípravu sloučenin, lze nalézt v mnoha knihách obecné chemie, jako jsou "Advanced Organic Chemistry", J. March, publikováno nakladatelstvím Wiley (1992), "Methoden der

organischen Chemie" (Houben-Weyl), publikováno nakladatelstvím Georg Thieme Verlag, nebo "Chemical Abstracts" publikované společností American Chemical Society, jakož i v veřejně přístupných komputerových databázích.

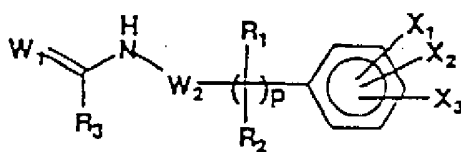
Způsob A

Dále je podstatou vynálezu způsob přípravy sloučenin obecného vzorce I, kde G je jedna ze skupin G1 až G9 a ostatní substituenty mají výše uvedený význam, který spočívá v tom, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce IIA



(IIA)

kde G je jedna ze skupin G1 až G9, přičemž skupiny G1 až G9 mají význam uvedený u obecného vzorce I, X₄ má význam uvedený u obecného vzorce I, V₁ je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu), alkylsulfonátová skupina nebo halogenalkylsulfonátová skupina (s výhodou methylsulfonátová skupina nebo trifluormethylsulfonátová skupina) nebo arylsulfonátová skupina (s výhodou 4-methylfenylsulfonátová skupina), se sloučeninou obecného vzorce IIIA



(IIIA)

kde W₁, W₂, R₁, R₂, R₃, R₁₃, X₁, X₂, X₃ a p mají význam uvedený u obecného vzorce I,

v přítomnosti organické nebo anorganické base, bez přítomnosti nebo v přítomnosti rozpouštědla. Reakce se obvykle provádí při teplotě v rozmezí mezi -80 °C a 180 °C (s výhodou mezi 0 °C a 150 °C) nebo při teplotě varu použitého rozpouštědla. Příslušným rozpouštědlem pro tuto reakci může být alifatický

14.05.99

uhlovodík, jako je pentan, hexan, heptan nebo oktan, aromatický uhlovodík, jako je benzen, toluen, xyleny nebo halogenované benzeny, ether, jako je diethylether, diisopropylether, tetrahydrofuran, dioxan nebo dimethoxyethan, halogenovaný uhlovodík, jako je dichlormethan, chloroform, 1,2-dichlorethan nebo 1,1,1-trichlorethan, ester, jako je methylacetát nebo ethylacetát, nitril, jako je acetonitríl, propionitril nebo benzonitril, dipolární aprotické rozpouštědlo, jako je dimethylformamid, dimethylacetamid, N-methylpyrrolidon, dimethylpropylenmočovina nebo dimethylsulfoxid, nebo voda. Lze také použít směsi těchto různých rozpouštědel.

Reakční doba závisí na použitých podmínkách a obvykle je mezi 0,1 a 48 hodinami.

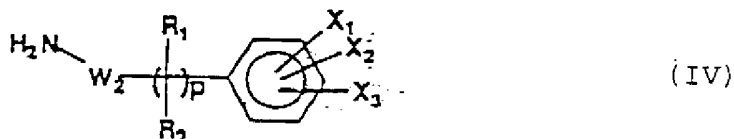
Jako organické nebo anorganické base, které jsou vhodné pro tuto reakci, lze uvést hydroxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako je hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid cesný nebo hydroxid vápenatý, alkoxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako je terc.butoxid draselný, hydridy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako je hydrid sodný, hydrid draselný nebo hydrid cesný, uhličitany nebo hydrogenuhličitany alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako je uhličitan sodný, uhličitan draselný nebo uhličitan vápenatý nebo hydrogenuhličitan sodný, hydrogenuhličitan draselný nebo hydrogenuhličitan vápenatý, organické base, které jsou s výhodou dusíkaté, jako je pyridin, alkyipyridiny, alkylaminy, jako je trimethylamin, triethylamin nebo diisopropylethylamin, azaderiváty, jako je 1,5-diazabicyklo[4,3,0]non-5-en nebo 1,8-diazabicyklo[5,4,0]undec-7-en.

Neexistuje žádné striktní omezení, pokud se týká vzájemných poměrů sloučenin obecného vzorce IIA a sloučenin obecného vzorce IIIA. Avšak je výhodné zvolit molární poměr IIIA/IIA mezi 0,1 a 10, s výhodou 0,5 až 2.

Sloučeniny obecného vzorce IIIA jsou nové a tvoří také podstatu vynálezu.

V závislosti na použitých podmínkách se sloučeniny obecného vzorce I získají ve formě variabilní směsi isomerů (E) a (Z) nebo ve formě jednotlivého isomeru (E) a jednotlivého isomeru (Z), a to v závislosti na konfiguraci hydroximové nebo hydrazonové skupiny. V případě potřeby lze sloučeniny obecného vzorce I a (E) nebo (Z) konfigurace, v závislosti na konfiguraci hydroximové skupiny nebo hydrazonové skupiny, izolovat a čistit známými způsoby, jako jsou například extrakce, krystalisace nebo chromatografie.

Hydroxamové nebo thiohydroxamové kyseliny obecného vzorce IIIA, kde W_2 je atom kyslíku a p je 1, nebo hydrazonové kyseliny nebo thiohydrazonové kyseliny obecného vzorce IIIA, kde W_2 je skupina NR_{13} a p je 0 nebo 1, W_1 , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 a X_3 mají význam uvedený u obecného vzorce I, lze získat způsobem spočívajícím v tom, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce IV



kde W_2 , R_1 , R_2 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 a p mají význam uvedený u obecného vzorce I,

se sloučeninou obecného vzorce V

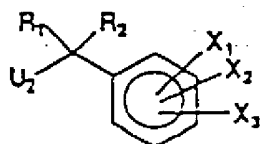


kde W_1 a R_3 mají význam uvedený u obecného vzorce I, U_1 je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu), nebo hydroxylová skupina, nižší alkoxy skupina nebo benzyloxy skupina, nižší alkylthio skupina nebo aminoskupina nebo skupina $O(C=O)R_3$, kde

R_4 má stejný význam jako R_3 uvedené u obecného vzorce I a je stejné nebo odlišné od R_3 , s výhodou atom halogenu, pak je sloučenina obecného vzorce V halogenidem kyseliny.

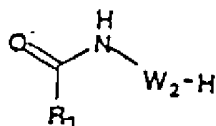
Kondensace sloučeniny obecného vzorce IV se sloučeninou obecného vzorce V se provádí v přítomnosti organické nebo anorganické base nebo dehydratačního činidla, jako jsou anhydridy karboxylových kyselin, s výhodou anhydrid kyseliny octové nebo anhydrid kyseliny propionové, bez přítomnosti nebo v přítomnosti rozpouštědla. Obecné podmínky pro kondensaci sloučeniny obecného vzorce IV se sloučeninou obecného vzorce V jsou podobné nebo stejné jako podmínky pro kondensaci sloučeniny obecného vzorce IIA a sloučeniny obecného vzorce IIIA a jsou známé podle "Houben-Weyl", tamtéž, svazek E5, str. 1144 až 1149.

Hydroxamové kyseliny obecného vzorce IIIA, kde W_2 je atom kyslíku a p je 1, nebo hydrazonové kyseliny obecného vzorce IIIA, kde W_2 je skupina NR_{13} , a p je 1, W_1 , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 a X_3 mají význam uvedený u obecného vzorce I, lze také připravit způsobem spočívajícím v tom, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce VI



(VI)

kde R_1 , R_2 , X_1 , X_2 a X_3 mají význam uvedený u obecného vzorce I a U_2 je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu) nebo alkylsulfonátová skupina (s výhodou methylsulfonátová skupina nebo trifluormethylsulfonátová skupina), s derivátem kyseliny hydroxamové, kde W_2 je atom kyslíku, nebo s derivátem kyseliny hydrazonové, kde W_2 je skupina NR_{13} , kde R_3 a R_{13} mají význam uvedený u obecného vzorce I, obecného vzorce VII



(VII)

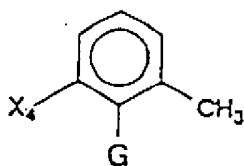
Kondensace sloučeniny obecného vzorce VI se sloučeninou obecného vzorce VII se provádí v přítomnosti organické nebo anorganické base, v přítomnosti nebo bez přítomnosti rozpouštědla.

Obecné podmínky pro kondensaci sloučeniny obecného vzorce VI se sloučeninou obecného vzorce VII jsou podobné nebo stejné jako podmínky pro kondensaci sloučeniny obecného vzorce IIA a sloučeniny obecného vzorce IIIA a jsou známé podle "Houben-Weyl", svazek E5, str. 1144 až 1149.

Sloučeniny obecných vzorců IV, V, VI a VII, kde W_1 , W_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 a p mají význam uvedený u obecného vzorce I a U_1 a U_2 mají stejný význam, jaký byl uveden u způsobu A, lze připravovat podle známých postupů.

Sloučeniny obecného vzorce IIA, kde G je jedna ze skupin G_1 až G_9 , přičemž skupiny G_1 až G_9 mají význam uvedený u obecného vzorce I, X_4 má význam uvedený u obecného vzorce I, V_1 je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu), alkylsulfonátová skupina (s výhodou methylsulfonátová skupina nebo trifluormethylsulfonátová skupina) nebo arylsulfonátová skupina (s výhodou 4-methylfenylsulfonátová skupina), jsou ve zbývajícím popisu způsobů přípravy označovány obecným výrazem "benzylhalogenidové deriváty".

Benzylhalogenidové deriváty obecného vzorce IIA, kde V_1 je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu), lze připravit halogenací sloučeniny obecného vzorce VIII

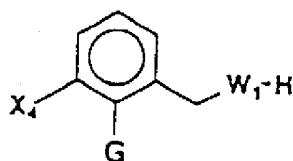


(VIII)

kde G je jedna ze skupin G1 až G9, přičemž skupiny G1 až G9 mají význam uvedený u obecného vzorce I a X_4 má význam uvedený u obecného vzorce I.

Halogenaci sloučenin obecného vzorce VIII lze provádět radikálovým, tepelným nebo fotochemickým způsobem, přičemž tyto různé způsoby se navzájem nevylučují, N-halogenacetamidem, jako je N-bromsukcinimid, N-chlorsukcinimid nebo N-bromacetamid, v inertním rozpouštědle, jako je benzen nebo tetrachlormethan, nebo bez přítomnosti rozpouštědla, s iniciátorem volných radikálů nebo bez něho, při teplotě od 20 °C do 170 °C, s výhodou od 80 °C do 100 °C, podle J. March, tamtéž, strany 689 až 697.

Benzylhalogenidové deriváty obecného vzorce IIA, kde V_1 je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu), lze také připravit halogenací sloučeniny obecného vzorce IIB



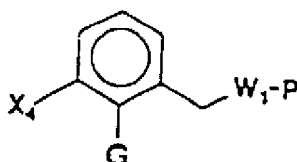
(IIB)

kde G je jedna ze skupin G1 až G9, přičemž skupiny G1 až G7 mají význam uvedený u obecného vzorce I a R_4 je alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, skupiny G8 a G9 mají význam uvedený u obecného vzorce I, X_4 má význam uvedený u obecného vzorce I a W_1 je atom kyslíku,

halogenačním činidlem, jako je thionylchlorid, fosforoxychlorid nebo bromid fosforitý, podle J. March, tamtéž, strany 431 až 433 nebo reakčním činidlem halogenid lithný/mesyhalogenid/kollidin podle J. Org. Chem., (1971), 36, 3044.

Benzylhalogenidové deriváty obecného vzorce IIA, kde V_1 je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu) lze také připravit štěpením sloučeniny obecného vzorce IIC

14.05.99



(IIC)

kde G je jedna ze skupin G1 až G9, přičemž G1 až G7 mají význam uvedený u obecného vzorce I a R₄ je alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, skupiny G8 a G9 mají význam uvedený u obecného vzorce I, X₄ má význam uvedený u obecného vzorce I, W₁ je atom kyslíku a P je chránicí skupina pro alkoholovou funkci, jako je ester, s výhodou kyseliny octové nebo benzoové, nebo ether, s výhodou methylether, methoxy-methylether, fenylether nebo benzylether (pro výběr a přípravu těchto chránicích skupin viz výhodně kniha "Protective Groups in Organic Synthesis", W. Greene a P. Wuts, publikováno nakladatelstvím Wiley (1991)),

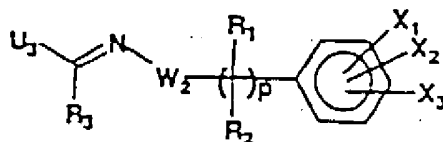
působením Lewisovy kyseliny, jako je bromid boritý, nebo bezvodých kyselin, jako je chlorovodík. Tato štěpicí reakce je známá obzvláště z patentu EP 525 516.

Benzylhalogenidové deriváty obecného vzorce IIA a sloučeniny obecných vzorců VIII, IIB a IIC lze připravit známými způsoby. Tyto různé způsoby nebo dosavadní stav techniky týkající se tohoto budou uvedeny u způsobů J, K a L níže.

Způsob B

Sloučeniny obecného vzorce I, kde G je jedna ze skupin G1 až G9, přičemž skupiny G1 až G7 mají význam uvedený u obecného vzorce I a R₄ je aminoskupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, skupiny G8 a G9 mají význam uvedený u obecného vzorce I, X₄ má význam uvedený u obecného vzorce I, lze připravit způsobem spočívajícím v tom, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce IIB, kde G je jedna ze skupin G1 až G9, přičemž skupiny G1 až G7 mají význam uvedený u obecného vzorce I a R₄ je aminoskupina, alkylaminoskupina nebo

dialkylaminoskupina, skupiny G8 a G9 mají význam uvedený u obecného vzorce I, X_4 má význam uvedený u obecného vzorce I a W_1 je atom kyslíku nebo atom síry, se sloučeninou obecného vzorce IIIB



IIIB)

kde W_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 a p mají význam uvedený u obecného vzorce I, U_3 je atom halogenu, s výhodou atom chloru, přičemž dvojná vazba ve skupině $U_3-C(R_3)=N-W_2$ může mít stereochemii (E) nebo (Z).

Tato reakce se provádí v přítomnosti organické nebo anorganické base, bez přítomnosti nebo v přítomnosti rozpouštědla. Reakce se obvykle provádí při teplotě mezi -80 °C a 180 °C (s výhodou mezi 0 °C a 150 °C) nebo při teplotě varu použitého rozpouštědla. Příslušným rozpouštědlem pro tuto reakci může být ether, jako je diethylether, diisopropylether, tetrahydrofuran, dioxan nebo dimethoxyethan, nitril, jako je acetonitril, propionitril nebo benzonitril, dipolární aprotické rozpouštědlo, jako je dimethylformamid, dimethylacetamid, N-methylpyrrolidon nebo dimethylpropylenmočovina, nebo dimethylsulfoxid. Lze také použít směsi těchto různých rozpouštědel.

Reakční doba závisí na použitých podmínkách a je obvykle mezi 0,1 a 48 hodinami.

Jako organické nebo anorganické base, které jsou vhodné pro tuto reakci, lze uvést hydridy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako je hydrid sodný, hydrid draselný nebo hydrid cesný, alkoxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako je terc.butoxid draselný.

Neexistuje žádné striktní omezení, pokud se týká vzájemných poměrů sloučenin obecného vzorce IIB a sloučenin obecného vzorce IIIB. Avšak je výhodné zvolit molární poměr IIIB/IIB mezi 0,1 a 10, s výhodou 0,5 až 2.

V závislosti na použitých podmínkách se sloučeniny obecného vzorce I získají ve formě variabilní směsi isomerů (E) a (Z) nebo ve formě jednotlivého isomeru (E) a jednotlivého isomeru (Z), a to v závislosti na konfiguraci hydroximové nebo hydrazonové skupiny. V případě potřeby lze sloučeniny obecného vzorce I a (E) nebo (Z) konfigurace, v závislosti na konfiguraci hydroximové skupiny nebo hydrazonové skupiny, izolovat a čistit známými způsoby, jako jsou například extrakce, krystalisace nebo chromatografie.

Sloučeniny obecného vzorce IIIB se připravují známými způsoby, jako je například J. Org. Chem., (1985), 50, 993, J. Org. Chem., (1971), 36, 234 a Chem. Abstracts (1970), 73, 34750s.

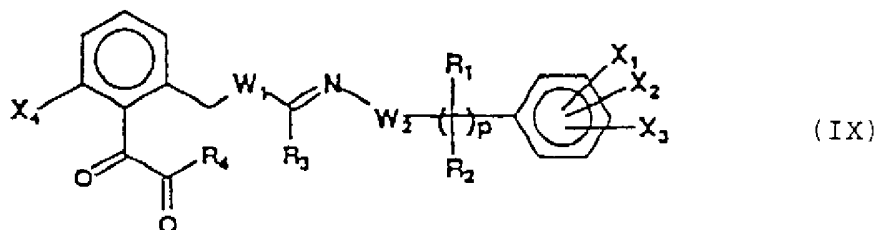
Způsob C

Thiohydroxamové kyseliny obecného vzorce IIIA, kde W_1 je atom síry a W_2 je atom kyslíku, nebo thiohydrazonové kyseliny obecného vzorce IIIA, kde W_1 je atom síry a W_2 je skupina NR_{13} , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 a p mají význam uvedený u obecného vzorce I, jsou také podstatou vynálezu.

Lze je získat thionací hydroxamových kyselin obecného vzorce IIIA, kde W_1 je atom kyslíku a W_2 je atom kyslíku, nebo hydrazonových kyselin obecného vzorce IIIA, kde W_1 je atom kyslíku a W_2 je skupina NR_{13} , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 a p mají význam uvedený u obecného vzorce I, za použití thionačního činidla, jako je chlorid fosforečný nebo Lawessonovo činidlo, stejným nebo podobným postupem, jak je popsáno v "Houben-Weyl", svazek E5, strany 1279 až 1280 a Synthesis (1984), 829.

Způsob D

Sloučeniny obecného vzorce I, kde G je skupina G3, Q₂ je atom kyslíku, R₄ je alkoxy skupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, ostatní substituenty mají význam uvedený u obecného vzorce I a R₆ je nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, lze připravit způsobem spočívajícím v tom, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce IX



kde R₄ je alkoxy skupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, ostatní substituenty mají význam uvedený u obecného vzorce I,

s Wittig-Hornerovým činidlem obecného vzorce XA



kde R₆ je nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, R₅ je nižší alkylová skupina, fenylová nebo benzylová skupina,

nebo alternativně s Wittigovým činidlem obecného vzorce XB



kde R₆ je nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, R_d je popřípadě substituovaná fenylová skupina, Hal⁻ je halogenidový ion,

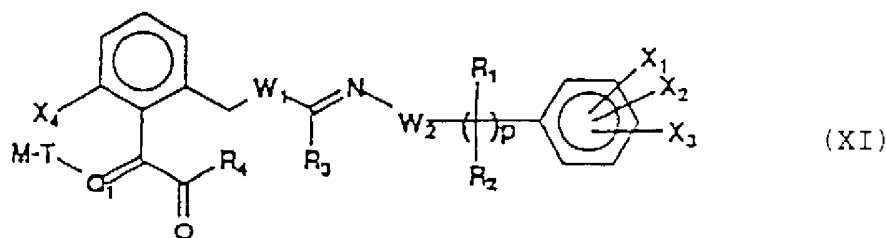
působením jednoho nebo více ekvivalentů base, jako jsou alkoxydy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, s výhodou ethoxid sodný, methoxid sodný nebo terc.butoxid

draselný, nebo hydridy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, s výhodou hydrid sodný nebo hydrid draselný, nebo působením organokovového derivátu, jako jsou alkyllithia, s výhodou butyllithium, alkylmagnesiumhalogenidy nebo lithium-diisopropylamid, v aprotickém rozpouštědle, jako jsou ethery, s výhodou diethylether nebo tetrahydrofuran, při teplotě od $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou od $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, podle J. March, tamtéž, strany 956 až 963 nebo podle patentu WO 95/29896.

Wittig-Hornerova činidla obecného vzorce XA a Wittigova činidla obecného vzorce XB lze získat podle běžně známých postupů.

Způsob E

Sloučeniny obecného vzorce I, kde G je skupina G1 nebo G2, Q₁ je atom dusíku nebo skupina CH, Q₂ je atom kyslíku, R₄ je alkoxy skupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, ostatní substituenty mají význam uvedený u obecného vzorce I a R₃ je nižší halogenalkylová skupina, lze připravit způsobem spočívajícím v tom, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce XI



kde T je atom kyslíku a M je ion alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, Q₁ je atom dusíku nebo skupina CH, R₄ je alkoxy skupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, W₁, W₂, R₁, R₂, R₃, R₁₃, X₁, X₂, X₃, X₄ a p mají význam uvedený u obecného vzorce I,

s halogenovanou sloučeninou obecného vzorce CH_q(Hal)_{4-q}, kde q je 1 nebo 2 a Hal je atom halogenu, přičemž atomy halogenu

mohou být stejné nebo různé a alespoň jeden z nich je atom chloru nebo bromu,

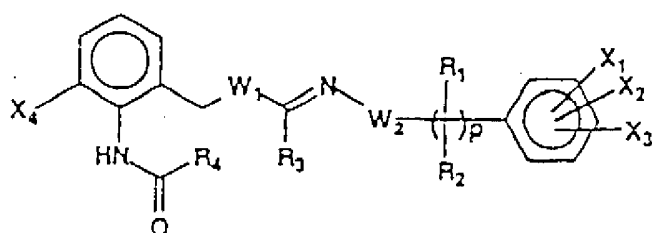
v dipolárním aprotickém rozpouštědle, jako je dimethylformamid, dimethylacetamid, N-methylpyrrolidon, dimethylpropylenmočovina nebo dimethylsulfoxid, v přítomnosti nebo bez přítomnosti katalytického množství jodidového iontu, při teplotě mezi $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou mezi $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, nebo při teplotě varu rozpouštědla. Tato reakce je popsána zejména v patentech DE 4 424 788 a WO 96/06072.

Sloučeniny obecného vzorce XI, kde T je atom kyslíku a M je ion alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, Q_1 je atom dusíku, R_4 je alkoxy skupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, W_1 , W_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 a p mají význam uvedený u obecného vzorce I, lze snadno připravit ze sloučenin obecného vzorce IX, kde R_4 je alkoxy skupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, další substituenty mají význam uvedený u obecného vzorce I, působením hydroxylaminu a base, podle J. March, tamtéž, strany 906 až 907.

Sloučeniny obecného vzorce XI, kde T je atom kyslíku a M je ion alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, Q_1 je skupina CH, R_4 je alkoxy skupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina a W_1 , W_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 a p mají význam uvedený u obecného vzorce I, lze připravit zejména způsobem popsaným v patentu EP 176 826.

Způsob F

Sloučeniny obecného vzorce I, kde G je skupina G_4 , kde n je 1, Q_2 je atom kyslíku, R_4 je alkoxy skupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina a ostatní substituenty mají význam uvedený u obecného vzorce I, lze připravit tak, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce XIIA



(XIIIA)

kde R_4 je alkoxyskupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina a ostatní substituenty mají význam uvedený u obecného vzorce I,

se sloučeninou obecného vzorce XIII

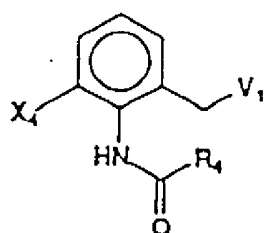


(XIII)

kde V_1 je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu), R_5 má význam uvedený u obecného vzorce I,

působením jednoho nebo více ekvivalentů base, jako jsou hydroxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, alkoxydy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, hydridy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, uhličitany a hydrogenuhličitany alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, popřípadě v přítomnosti katalysátoru fázového přenosu, jako je kvarterní amonium, v aprotickém rozpouštědle, jako jsou ethery, s výhodou diethylether nebo tetrahydrofuran, při teplotě od $-78\text{ }^\circ\text{C}$ do $40\text{ }^\circ\text{C}$, s výhodou mezi $-20\text{ }^\circ\text{C}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Sloučeniny obecného vzorce XIIIA, kde R_4 je alkoxyskupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina a další substituenty mají význam uvedený u obecného vzorce I, lze připravit reakcí sloučeniny obecného vzorce XIIB



(XIIB)

kde R_4 je alkoxy skupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, X_4 má význam uvedený u obecného vzorce I, V_1 je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu) nebo alkylsulfonátová skupina (s výhodou methylsulfonátová skupina nebo trifluormethylsulfonátová skupina) nebo arylsulfonátová skupina (s výhodou 4-methylfenylsulfonátová skupina), se sloučeninou obecného vzorce IIIA, kde $W_1, W_2, R_1, R_2, R_3, R_{13}, X_1, X_2, X_3$ a p mají význam uvedený u obecného vzorce I.

Obecné podmínky pro kondensaci sloučeniny obecného vzorce XIIB se sloučeninou obecného vzorce IIIA jsou podobné nebo stejné jako podmínky pro kondensaci sloučeniny obecného vzorce IIA a sloučeniny obecného vzorce IIIA a jsou popsány u způsobu A.

Sloučeniny obecného vzorce XIIB lze připravit podle EP 498 396.

Způsob G

Sloučeniny obecného vzorce I, kde G je skupina $G1$ až $G7$ a R_4 je alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina a ostatní substituenty mají význam uvedený u obecného vzorce I, lze připravit způsobem spočívajícím v tom, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce I, kde G je skupina $G1$ až $G7$ a R_4 je alkoxy skupina nebo alkylthioskupina a ostatní substituenty mají význam uvedený u obecného vzorce I, s alkylaminem nebo dialkylaminem, s výhodou s methylaminem, v alkoholickém rozpouštědle, jako je methanol, ethanol, propanol nebo isopropanol, při teplotě od -50 °C do 100 °C nebo při teplotě varu použitého rozpouštědla. Obecně je výhodné použít nadbytek od 1 do 5 ekvivalentů, s výhodou 1,1 až 2 ekvivalenty, alkylaminu nebo dialkylaminu vzhledem ke sloučenině obecného vzorce I, kde G je skupina $G1$ až $G7$ a R_4 je alkoxy skupina nebo alkylthioskupina a ostatní substituenty mají význam uvedený u obecného vzorce I.

Způsob H

Sloučeniny obecného vzorce I, kde W_1 je sulfoxidová skupina (SO) nebo sulfonová skupina (SO_2), G je jedna ze skupin G1, G3, G4 a G6 až G9, Q_2 a Q_3 jsou atom kyslíku a ostatní substituenty mají význam uvedený u obecného vzorce I, lze připravit oxidací sloučenin obecného vzorce I, kde W_1 je atom síry, G je jedna ze skupin G1, G3, G4 a G6 až G9, Q_2 a Q_3 jsou atom kyslíku a ostatní substituenty mají význam uvedený u obecného vzorce I, za použití jednoho nebo více ekvivalentů oxidačního činidla, jako jsou organické peroxidy, s výhodou kyselina peroctová nebo kyselina 3-chlorperbenzoová, anorganických peroxidů, hydroperoxidů, jako je peroxid vodíku, anorganických oxychloridů nebo kyslíku, v přítomnosti nebo bez přítomnosti katalysátoru, v inertním rozpouštědle, podle J. March, tamtéž, strany 1201 až 1203.

Způsob I

Sloučeniny obecného vzorce I připravené podle způsobu A nebo podle způsobu B lze získat s atomy nebo skupinami W_1 a W_2 , přičemž W_1 a W_2 mají význam uvedený u obecného vzorce I, v poloze cis (viz výše) vzhledem ke dvojné vazbě $-C(R_3)=N-$ (hydroximová nebo hydrazonová skupina).

Isomery obecného vzorce I s atomy nebo skupinou W_1 a W_2 v poloze trans vzhledem ke dvojné vazbě $-C(R_3)=N-$ (hydroximová skupina nebo hydrazonová skupina) lze připravit z isomerů cis zahříváním v rozpouštědle, s výhodou za ozařování ultrafialovým světlem, s katalysátorem nebo bez katalysátoru, zejména s kyselým katalysátorem. Reakční doba se volí tak, aby došlo k totální konverzi cis isomeru na trans isomer. Reakce se obvykle provádí při teplotě mezi 0 °C a teplotou varu rozpouštědla. Příslušným rozpouštědlem pro tuto reakci může být alifatický uhlovodík, jako je pentan, hexan, heptan nebo oktan, aromatický uhlovodík, jako je benzen, toluen nebo xyleny, ether, jako je diethylether, diisopropylether, tetrahydrofuran, dioxan nebo dimethoxyethan, halogenovaný uhlovodík, jako je dichlormethan, chloroform, 1,2-dichlorethan

nebo 1,1,1-trichlorethan, ester, jako je methylacetát nebo ethylacetát, nitril, jako je acetonitril, propionitril nebo benzonitril, alkohol, jako je methanol, ethanol, propanol nebo isopropanol, dipolární aprotické rozpouštědlo, jako je dimethylformamid, dimethylacetamid, N-methylpyrrolidon, dimethylpropylenmočovina nebo dimethylsulfoxid, nebo voda. Lze také použít směsi těchto různých rozpouštědel.

Rozpouštědlem je s výhodou aromatické rozpouštědlo, jako je toluen nebo xyleny, nebo ether, jako je diisopropylether. Katalysátor, s výhodou kyselý katalysátor, se volí z bezvodých kyselin, jako je chlorovodík, karboxylových kyselin, jako je kyselina octová, kyselina propionová nebo kyselina trifluoroctová, sulfonových kyselin, jako je kyselina methansulfonová, kyselina trifluormethansulfonová nebo kyselina 4-methylfenylsulfonová, nebo z kyseliny sírové.

Způsob J

(Benzyhalogenidové deriváty obecného vzorce IIA a podobné)

Benzyhalogenidové deriváty obecného vzorce IIA a sloučeniny obecných vzorců VIII, IIB a IIC lze připravovat podle velkého počtu známých způsobů.

Budou uvedeny, jako nelimitující a nevyčerpávající příklady, různé patenty popisující způsoby přípravy benzyhalogenidových derivátů obecného vzorce IIA nebo sloučenin obecných vzorců VIII, IIB a IIC:

Benzyhalogenidové deriváty obecného vzorce IIA a podobné, kde G je skupina G1 nebo G2 (E) nebo (Z) stereochemie, lze připravit podle patentů EP 426 460, EP 398 692, EP 617 014, EP 585 751, EP 487 409, EP 535 928 a DE 4 305 502.

Benzyhalogenidové deriváty obecného vzorce IIA a podobné, kde G je skupina G3 (E) nebo (Z) stereochemie, jsou známé z patentu WO 96/16943.

Benzylhalogenidové deriváty obecného vzorce IIA a podobné, kde G je skupina G4, G5 nebo G6 jsou známé z patentů EP 498 396, EP 619 301 a WO 93/15046.

Benzylhalogenidové deriváty obecného vzorce IIA a podobné, kde G je skupina G7, jsou známé z patentů WO 95/27693 a WO 96/07633.

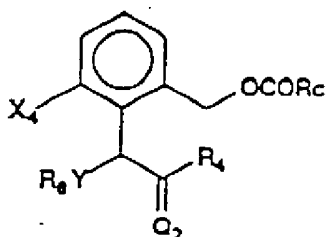
Benzylhalogenidové deriváty obecného vzorce IIA a podobné, kde G je skupina G8 nebo G9, jsou známé z patentu WO 95/14009.

Způsob K

Sloučeniny obecného vzorce I, kde skupiny W_1 , W_2 , R_1 , R_2 , R_3 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 a p mají význam uvedený u obecného vzorce I a G je skupina G7, lze také připravit následujícím způsobem, který je též podstatou předloženého vynálezu.

Tento způsob spočívá v tom, že se meziprodukty obecného vzorce IIIA, kde skupiny W_1 , W_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 a p mají význam uvedený u obecného vzorce I, nechají reagovat se sloučeninami obecného vzorce IIA, kde G je skupina G7, X_4 má význam uvedený u obecného vzorce I a V_1 je atom halogenu, s výhodou atom chloru nebo bromu, podle způsobu popsaného u způsobu A.

Sloučeniny obecného vzorce IIA, kde G je skupina G7, X_4 má význam uvedený u obecného vzorce I a V_1 je atom halogenu, s výhodou atom chloru nebo bromu, lze připravit štěpením sloučeniny obecného vzorce XIVA



(XIVA)

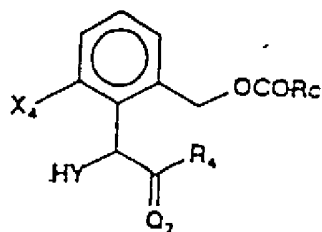
kde Y, X_4 , Q_2 , R_4 a R_6 mají význam uvedený u obecného vzorce I a R_c je atom vodíku nebo nižší alkylová skupina, popřípadě

substituovaná jedním nebo více atomy halogenu, nebo alkoxykupina, popřípadě substituovaná benzylová skupina nebo popřípadě substituovaná arylová skupina, reakcí s halogenačním činidlem.

Tato reakce se provádí při teplotě mezi -30 °C a 50 °C v inertním rozpouštědle. Výrazem "inertní rozpouštědlo" se míní alifatický uhlovodík, jako je pentan, hexan, cyklohexan nebo petrolether, nebo aromatická sloučenina, jako je toluen nebo xyleny, nebo chlorované sloučeniny, jako je methylenchlorid, chloroform, 1,1,1-trichlorethan a chlorbenzen, nebo ethery, jako je diethylether, diisopropylether, terc.butylmethylether, dioxan, anisol nebo tetrahydrofuan, nebo nitril, jako je acetonitril nebo propionitril, nebo alkohol, jako je methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, butanol a terc.butanol, nebo dimethylsulfoxid nebo dimethylformamid nebo směs těchto rozpouštědel.

Použitými halogenačními činidly mohou být například Lewisovy kyseliny, jako je chlorid hlinitý nebo chlorid boritý, nebo halogenované kyseliny, jako je chlorovodík nebo bromovodík. Halogenační činidlo se používá v ekvimolárním množství nebo v nadbytku.

Sloučeniny obecného vzorce XIVA, kde Y, X₁, Q₂, R₁ a R₂ mají význam uvedený u obecného vzorce I a R_c je atom vodíku nebo nižší alkylová skupina, popřípadě substituovaná jedním nebo více atomy halogenu nebo alkoxykupina, popřípadě substituovaná benzylová skupina nebo popřípadě substituovaná arylová skupina, lze připravit alkylací sloučenin obecného vzorce XIVB



(XIVB)

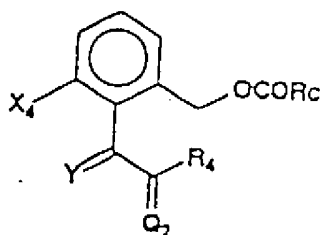
kde Y, X₄, Q₂ a R₄ mají význam uvedený u obecného vzorce I a R_c je atom vodíku nebo nižší alkylová skupina, popřípadě substituovaná jedním nebo více atomy halogenu nebo alkoxy skupina, popřípadě substituovaná benzylová skupina nebo popřípadě substituovaná arylová skupina.

Jako alkylační činidlo lze použít alkylhalogenid nebo acylhalogenid nebo sulfonát obecného vzorce XV



kde R₈ je nižší alkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, formylová skupina nebo acylová skupina a V₁ je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu) nebo alkylsulfonátová skupina (s výhodou trifluormethylsulfonátová skupina) nebo arylsulfonátová skupina, v přítomnosti derivátů stříbra, jako jsou stříbrné soli nebo oxidy, podle J. Chem. Soc., (1969), 2372 a Bull. Chem. Soc. Jpn., (1978), 51, 866. Reakce se provádí v dipolárním aprotickém rozpouštědle, například v amidech, jako je dimethylformamid, dimethylacetamid nebo N-methylpyrrolidon, při teplotě mezi -70 °C a 180 °C, s výhodou mezi -30 °C a 80 °C.

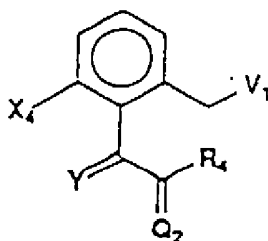
Sloučeniny obecného vzorce XIVB, kde Y, X₄, Q₂ a R₄ mají význam uvedený u obecného vzorce I a R_c má význam uvedený u obecného vzorce XIVA, lze připravit redukcí sloučenin obecného vzorce XIVC



(XIVC)

kde Y , X_4 , Q_2 a R_4 mají význam uvedený u obecného vzorce I a R_c má význam uvedený u obecného vzorce XIVA, za použití redukčního činidla, jako je hydrid alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, s výhodou borohydrid sodný, v alkoholu, jako je methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol nebo terc.butanol, podle J. March, tamtéž, strana 910.

Sloučeniny obecného vzorce XIVC, kde Y , X_4 , Q_2 a R_4 mají význam uvedený u obecného vzorce I a R_c má význam uvedený u obecného vzorce XIVA, lze připravit způsobem spočívajícím v tom, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce XIVD



(XIVD)

kde Y , X_4 , Q_2 a R_4 mají význam uvedený u obecného vzorce I a V_1 je atom halogenu, s výhodou atom chloru nebo bromu, s anorganickým karboxylátem, jako je formiát, acetát nebo propionát, nebo s jinou anorganickou solí nižších alkykarboxylových kyselin, kde alkylová skupina může být popřípadě substituována jedním nebo více atomy halogenu nebo alkoxykupinou nebo popřípadě substituovanou fenylovou skupinou, nebo alternativně se solí popřípadě substituované benzoové kyseliny, podle J. March, tamtéž, strana 398.

Reakce se výhodně provádí v dipolárním aprotickém rozpouštědle, jako jsou amidy, s výhodou formamid, acetamid, dimethylacetamid nebo N-methylpyrrolidon, při teplotě v rozmezí od 0 °C do teploty varu použitého rozpouštědla.

Sloučeniny obecného vzorce XIVD lze získat podle známých postupů, jak je popsáno v patentu EP 374 811.

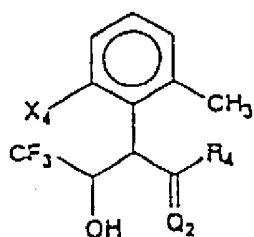
Způsob L

Sloučeniny obecného vzorce I, kde skupiny W_1 , W_2 , R_1 , R_2 , R_3 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 a p mají význam uvedený u obecného vzorce I a G je skupina G_3 a R_6 je trifluormethylová skupina, lze také připravit podle následujícího postupu, který je též podstatou vynálezu.

Tento způsob spočívá v tom, že se nechají reagovat meziprodukty obecného vzorce IIIA, kde skupiny W_1 , W_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 a p mají význam uvedený u obecného vzorce I, se sloučeninami obecného vzorce IIA, kde G je skupina G_3 , R_6 je trifluormethylová skupina, X_4 , R_4 a Q_2 mají význam uvedený u obecného vzorce I a V_1 je atom halogenu, s výhodou atom chloru nebo bromu, podle postupu popsaného u způsobu A.

Sloučeniny obecného vzorce IIA, kde G je skupina G_3 , R_6 je trifluormethylová skupina, X_4 , R_4 a Q_2 mají význam uvedený u obecného vzorce I a V_1 je atom halogenu, s výhodou atom chloru nebo bromu, lze připravit halogenací sloučenin obecného vzorce VIII, kde G je skupina G_3 , R_6 je trifluormethylová skupina, X_4 , R_4 a Q_2 mají význam uvedený u obecného vzorce I, podle postupu popsaného u způsobu A.

Sloučeniny obecného vzorce VIII, kde G je skupina G_3 , R_6 je trifluormethylová skupina, X_4 , R_4 a Q_2 mají význam uvedený u obecného vzorce I, lze připravit dehydratací sloučenin obecného vzorce XVI



(XVI)

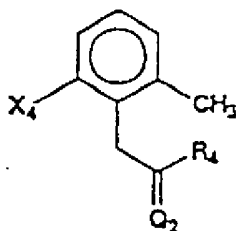
kde X_4 , R_4 a Q_2 mají význam uvedený u obecného vzorce I, za použití dehydratačního činidla, jako jsou bezvodé kyseliny (s výhodou kyselina sírová), jejich soli s alkalickými kovy nebo s kovy alkalických zemin (s výhodou hydrogensíran draselný) nebo anhydridy, jako je oxid fosforečný, podle J. March,

tamtéž, strany 1011 a následující, nebo Chem. Ber. (1986), 119, 2233, nebo fosforoxychlorid, chloridy alkylsulfonátu (s výhodou methylsulfonátu nebo trifluormethylsulfonátu), nebo chloridy arylsulfonátu (s výhodou 4-methylfenylsulfonátu), v přítomnosti dusíkatých basí, jako jsou pyridin, alkylypyridiny nebo alkylaminy, jako je trimethylamin, triethylamin nebo diisopropylethylamin, Tetrahedron: Asymmetry (1990), 1, 521, nebo dialkyldiazodikarboxyláty (s výhodou diethyldiazodikarboxylát), v přítomnosti triarylfosfinu, jako je difenylfosfin, podle J. Org. Chem., (1984), 49, 1430.

Tato reakce se provádí bez přítomnosti nebo v přítomnosti rozpouštědla. Reakce se obvykle provádí při teplotě mezi -80°C a 180°C (s výhodou mezi 0°C a 150°C) nebo při teplotě varu použitého rozpouštědla. Příslušným rozpouštědlem pro tuto reakci může být halogenovaný uhlovodík, jako je dichlormethan, chloroform, 1,2-dichlorethan nebo 1,1,1-trichlorethan, ether, jako je diethylether, diisopropylether, tetrahydrofuran, dioxan nebo dimethoxyethan, nitril, jako je acetonitril, propionitril nebo benzonitril, dusíkatá base, jako je pyridin nebo alkylypyridiny, dipolární aprotické rozpouštědlo, jako je dimethylformamid, dimethylacetamid, N-methylpyrrolidon, dimethylpropylenmočovina nebo dimethylsulfoxid. Lze také použít směsi těchto různých rozpouštědel.

Reakční doba závisí na použitých podmínkách a je obvykle mezi 0,1 a 48 hodinami.

Sloučeniny obecného vzorce XVI, kde X_4 , R_4 a Q_2 mají význam uvedený u obecného vzorce I, lze připravit aldolovou kondenzační reakcí sloučenin obecného vzorce XVII



(XVII)

14.05.99

kde X_1 , R_1 a Q_2 mají význam uvedený u obecného vzorce I, s plynným trifluoracetaldehydem, působením jednoho nebo více ekvivalentů base, jako jsou hydridy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, s výhodou hydrid sodný nebo hydrid draselný, alkoxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, organokovové deriváty, jako jsou alkyllithia, s výhodou butyllithium, alkylmagnesiumhalogenidy nebo amidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako je lithium-diisopropylamid nebo lithiumhexamethyldisilazanamid, v aprotickém rozpouštědle, jako jsou ethery, s výhodou diethylether nebo tetrahydrofuran, při teplotě od -78 °C do 50 °C, s výhodou -70 °C až 20 °C.

Podstatou vynálezu jsou dále fungicidní prostředky, které obsahují účinné množství alespoň jedné účinné látky obecného vzorce I.

Fungicidní prostředky podle vynálezu obsahují kromě účinné látky obecného vzorce I zemědělsky přijatelné pevné nebo kapalné nosiče a/nebo povrchově aktivní látky, které jsou také zemědělsky přijatelné. Zejména se používají běžné inertní nosiče a běžné povrchově aktivní látky. Tyto prostředky zahrnují nejen prostředky připravené pro aplikaci na rostliny nebo semena, které mají být ošetřeny pomocí vhodného zařízení, jako jsou postřikovací nebo poprašovací zařízení, ale také koncentrované komerční prostředky, které musí být před aplikací na plodiny ředěny.

Tyto prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat další složky jakéhokoliv druhu, jako jsou například ochranné koloidy, adhesiva, zahušťovadla, thixotropní činidla, penetrační činidla, stabilizátory, maskovací činidla atd. Obecně lze účinné látky kombinovat s jakýmkoliv pevnými nebo kapalnými aditivami, která vyhovují běžným formulačním technikám.

Obecně obsahují prostředky podle vynálezu obvykle od $0,05$ do 95 % (hmotnostních) účinné látky, jeden nebo více pevných

nebo kapalných nosičů a popřípadě jednu nebo více povrchově aktivních látek.

Výrazem "nosič" se zde rozumí přírodní nebo syntetický, organický nebo anorganický materiál, se kterým se účinná látka kombinuje pro snadnější aplikaci na části rostlin. Tento nosič je tak obecně inertní a měl by být zemědělsky přijatelný. Tento nosič může být pevný (hlinky, přírodní nebo syntetické silikáty, oxid křemičitý, pryskyřice, vosky, pevná hnojiva atd.) nebo kapalný (voda, alkoholy, zejména butanol atd.).

Povrchově aktivní látkou může být emulgátor, dispergační činidlo nebo smáčecí činidlo iontového nebo neionogenního typu nebo směs těchto povrchově aktivních látek. Lze uvést například soli polyakrylových kyselin, soli lignosulfonových kyselin, soli fenolsulfonových kyselin nebo soli naftalen-sulfonových kyselin, polykondensáty ethylenoxidu s mastnými alkoholy nebo s mastnými kyselinami nebo s mastnými aminy, substituované fenoly (zejména alkylfenoly nebo arylfenoly), soli esterů sulfosukcinové kyseliny, deriváty taurinu (zejména alkyltauráty), fosforečné estery polyoxyethylovaných alkoholů nebo fenolů, estery mastných kyselin s polyoly, a deriváty výše uvedených sloučenin obsahujících sulfátovou, sulfonátovou a fosfátovou funkci. Přítomnost alespoň jedné povrchově aktivní látky je obvykle vhodná v případě, že účinná látka a/nebo inertní nosič jsou ve vodě nerozpustné a je-li nosičovým činidlem pro aplikaci voda.

Prostředky pro zemědělské použití podle vynálezu mohou obsahovat účinnou látku ve velmi širokém rozmezí, od 0,05 % do 95 % (hmotnostních). Obsah povrchově aktivní látky je výhodně mezi 5 % a 40 % hmotnostními. Pokud zde není jinak uvedeno, znamenají uvedená procenta procenta hmotnostní.

Prostředky podle vynálezu jsou jako takové ve zcela různých pevných nebo kapalných formách.

Jako pevné formy prostředků lze uvést prášky pro poprašování (s obsahem účinné látky až do 100 %) a granule,

14.05.99

zejména granule získané vytlačováním, lisováním, impregnováním granulovaného nosiče nebo granulováním prášku (obsah účinné látky je zde mezi 0,5 a 80 % pro poslední případy).

Fungicidní prostředky podle vynálezu mohou být použity také ve formě prášků pro poprašování, používají se také prostředky obsahující 50 g účinné látky a 950 g talku, prostředky obsahující 20 g účinné látky, 10 g jemně rozmělněného oxidu křemičitého a 970 g talku. Tyto složky se smísí dohromady a rozemelou se a směs se aplikuje poprašováním.

Jako kapalně formy prostředků nebo formy zamýšlené pro aplikaci jako kapalně prostředky lze uvést roztoky, zejména ve vodě rozpustné koncentráty, emulze, koncentrované suspence a smáčitelné prášky (nebo prášky pro postřikování).

Koncentrované suspence, které se mohou aplikovat postřikováním, se připravují tak, aby se získal stabilní kapalný produkt, který se neusazuje, a obvykle obsahují od 10 do 75 % účinné látky, od 0,5 do 15 % povrchově aktivních látek, od 0,1 do 10 % thixotropních činidel, od 0 do 10 % vhodných aditiv, jako jsou protipěnicí činidla, inhibitory korose, stabilisátory, penetrační činidla a adhesiva, a jako nosič vodu nebo organickou kapalinu, ve které je účinná látka nerozpustná nebo pouze nepatrně rozpustná. Určité organické pevné látky nebo anorganické soli lze rozpustit v nosiči, čímž se zabraňuje sedimentaci nebo jsou protimrzoucími činidly pro vodu.

Dále je jako příklad uvedeno složení koncentrované suspence:

Příklad CS1

| | |
|--|-------|
| -účinná látka | 500 g |
| -polyethoxylovaný tristyrilfenolfosfát | 50 g |
| -polyethoxylovaný alkylfenol | 50 g |

14.05.99

| | |
|---|---------|
| -polysodný karboxylát | 20 g |
| -ethylenglykol | 50 g |
| -polyorganosiloxanový olej (proti pění) | 1 g |
| -polysacharid | 1,5 g |
| -voda | 316,5 g |

Smáčitelné prášky (nebo prášky pro postřikování) se obvykle připravují tak, že obsahují 20 až 95 % účinné látky a obvykle obsahují kromě pevného nosiče od 0 do 30 % smáčecího činidla, od 3 do 20 % dispergačního činidla a v případě potřeby od 0,1 do 10 % jednoho nebo více stabilisátorů a/nebo dalších aditiv, jako jsou penetrační činidla, adhesiva, protispékavá činidla, barviva atd.

Při přípravě prášků pro postřikování nebo smáčitelných prášků se účinné látky dokonale smísí s přídatnými látkami ve vhodných mixérech a rozemelou se v mlýnech nebo jiných vhodných mísičích. Získají se tak prášky pro postřikování s výhodnou smáčitelností a suspenzí formace. Ty lze uvést do suspence s vodou v jakékoliv požadované koncentraci a tyto suspence se velmi výhodně používají zejména pro aplikaci například na listy rostlin nebo na semena.

Dále jsou jako příklady uváděna různá složení smáčitelných prášků (nebo prášků pro postřikování):

Příklad WP1

| | |
|---|--------|
| -účinná látka | 50 % |
| -ethoxylovaný mastný alkohol (smáčecí činidlo) | 2,5 % |
| -ethoxylovaný fenylethylfenol (dispergační činidlo) | 5 % |
| -křída (inertní nosič) | 42,5 % |

Příklad WP2

| | |
|---|------|
| -účinná látka | 10 % |
| -syntetický C13 oxoalkohol rozvětveného typu, | |

| | |
|---|----------|
| ethoxylovaný 8 až 10 ethylenoxidovými jednotkami (smáčecí činidlo) | 0,75 % |
| -neutrální lignosulfonát vápenatý (dispergační činidlo) | 12 % |
| -uhličitan vápenatý (inertní plnivo) | qs 100 % |

Příklad WP3

Tento smáčitelný prášek obsahuje stejné složky jako ve výše uvedeném příkladu, ale v následujících poměrech:

| | |
|--------------------------------------|----------|
| -účinná látka | 75 % |
| -smáčecí činidlo | 1,5 % |
| -dispergační činidlo | 8 % |
| -uhličitan vápenatý (inertní plnivo) | qs 100 % |

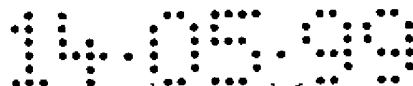
Příklad WP4

| | |
|---|------|
| -účinná látka | 90 % |
| -ethoxylovaný mastný alkohol (smáčecí činidlo) | 4 % |
| -ethoxylovaný fenylethylfenol (dispergační činidlo) | 6 % |

Příklad WP5

| | |
|---|--------|
| -účinná látka | 50 % |
| -směs anionaktivních a neionogenních povrchově aktivních látek (smáčecí činidlo) | 2,5 % |
| -lignosulfonát sodný (dispergační činidlo) | 5 % |
| -kaolinová hlínka (inertní nosič) | 42,5 % |

Vodné disperse a emulze, například prostředky získané zředěním smáčitelného prášku podle vynálezu vodou také patří do rozsahu předloženého vynálezu. Emulze mohou být typu voda v oleji nebo olej ve vodě a mohou mít hustou konsistenci jako "majonéza".



Fungicidní prostředky podle vynálezu mohou být formulovány ve formě vodou dispergovatelných granulí, které také patří do rozsahu vynálezu.

Tyto dispergovatelné granule se sypnou hustotou obvykle mezi asi 0,3 a asi 0,6 mají velikost částic obecně mezi asi 150 a asi 2000 μm a s výhodou mezi 300 a 1500 μm .

Obsah účinné látky v těchto granulích je obecně mezi asi 1 % a asi 95 % a s výhodou mezi 25 % a 90 %.

Zbytek granulí je složen z pevného nosiče a popřípadě z povrchově aktivních látek, které dávají granulím dispergovatelnost ve vodě. Tyto granule mohou být v podstatě dvou různých typů v závislosti na tom, je-li nosič rozpustný nebo nerozpustný ve vodě. Je-li nosič rozpustný ve vodě, může být anorganického nebo s výhodou organického původu. Vynikajících výsledků se dosáhne s močovinou. V případě, že je nosič nerozpustný, je s výhodou anorganického původu, například jako je kaolin nebo bentonit. Potom je výhodné použít povrchově aktivní látky (v poměru od 2 do 20 % hmotnostních granulí), z nichž více než polovina sestává například z alespoň jednoho dispergačního činidla, které je anionaktivní, jako je polynaftalensulfonát alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy nebo lignosulfonát alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, a zbytek sestává z neionogenních nebo anionaktivních smáčecích činidel, jako je alkylnaftalensulfonát alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy.

Navíc lze popřípadě použít další pomocné látky, jako jsou protipěnicí činidla.

Granule podle vynálezu lze připravit smísením požadovaných složek a potom granulováním známými postupy (granulátor, fluidní lože, rozstřikovač, vytlačování atd.). Postup obvykle končí drcením a potom proséváním na zvolenou velikost částic ve výše uvedeném rozmezí. Lze také použít

14.05.99

granule získané výše popsaným postupem a potom je impregnovat prostředkem obsahujícím účinnou látku.

S výhodou se získají vytlačováním postupem uvedeným v příkladech níže.

Příklad DG1: Dispergovatelné granule

90 % hmotnostních účinné látky a 10 % peletek močoviny se smísí dohromady v mixéru. Směs se potom rozemele v ozubeném válcovém drtiči. Získá se prášek, který se zvlhčí asi 8 % hmotnostními vody. Vlhký prášek se vytlačuje v perforovaném válcovém extruderu. Získá se granulát, který se vysuší a potom se drtí a přesije, takže se získají pouze granule o velikosti mezi 150 a 2000 μm .

Příklad DG2: Dispergovatelné granule

V mixéru se spolu smísí níže uvedené složky:

| | |
|---|------|
| -účinná látka | 75 % |
| -smáčecí činidlo (alkylnaftalensulfonát sodný) | 2 % |
| -dispergační činidlo (naftalensulfonát polysodný) | 8 % |
| -ve vodě nerozpustné inertní plnivo (kaolin) | 15 % |

Směs se granuluje ve fluidním loži v přítomnosti vody a potom se suší, drtí a přesije, čímž se získají granule o velikosti mezi 0,15 a 0,80 mm.

Tyto granule se mohou použít samotné nebo jako roztok nebo disperse ve vodě tak, aby se získala požadovaná dávka. Lze je také použít pro přípravu kombinací s dalšími účinnými látkami, zejména s fungicidy ve formě smáčitelných prášků, granulí nebo vodných suspensí.

Sloučeniny podle vynálezu lze také smísit s jedním nebo více insekticidy, fungicidy, baktericidy, atraktanty, akaricidy nebo feromony nebo s dalšími sloučeninami vykazujícími biologickou účinnost. Takto získané směsi mají

široké spektrum účinnosti. Obzvláště výhodně jsou směsi s dalšími fungicidy, zejména směsi s carbendazimem, thiuramem, dodinem, manebem, mancozebem, benomyem, cymoxanilem, fenpropidinem, fenpropimorphem, triadimefonem, captanem, captafolem, folpetem, folpelem, thiophanatem, thiabendazolem, phosetylem-Al, chlorothalonilem, dichloranem, metalaxylem, iprodionem, oxadixylem, vinchlozolinem, tebuconazolem, difenconazolem, diniconazolem, metconazolem, penconazolem, propiconazolem, prochlorazem, fenarimolem, triadimenolem, furalaxylem, s deriváty mědi, jako je hydroxid mědi nebo oxychlorid mědi, a probenazolem.

Prostředky podle vynálezu jsou použitelné pro ošetřování semen obilovin (pšenice, žita, tritikale a zejména ječmene), brambor, bavlny, hrachu, řepky olejné, kukuřice nebo lnu, nebo alternativně semen lesních stromů (zejména pryskyřičnatých stromů).

Je třeba poznamenat, že v terminologii odborníky užívaný výraz "ošetřování semen" se týká ošetřování zrní. Aplikační techniky jsou pracovníkům v oboru dobře známy a lze je běžně používat. Lze uvést například pokrývání tenkou vrstvou nebo povlékání.

Další podstatou vynálezu je způsob léčebného nebo preventivního hubení fytopatogenních hub na plodinách, který spočívá v tom, že se aplikuje účinné (zemědělsky účinné) a nefytotoxické množství účinné látky obecného vzorce I, s výhodou ve formě fungicidního prostředku podle vynálezu, na semena rostlin nebo na listy rostlin nebo na půdu, ve které rostliny rostou, nebo kde je třeba, aby rostly.

Výraz "účinné a nefytotoxické množství" znamená množství prostředku podle vynálezu, které je dostatečné pro kontrolu nebo zničení hub přítomných na plodinách nebo pravděpodobně se objevících na plodinách a které nepůsobí žádný zřetelný symptom fytoxicity na těchto plodinách. Toto množství se může měnit v širokém rozmezí v závislosti na houbách, které

mají být hubeny, na typu plodiny, klimatických podmínkách a na sloučeninách obsažených ve fungicidním prostředku podle vynálezu. Toto množství lze stanovit systematickými polními pokusy, což je pracovníkům v oboru známo.

Nakonec se vynález týká způsobu preventivní nebo léčebné ochrany rozmanitých rostlinných produktů, jakož i z nich vzniklých rostlin, před houbovým onemocněním, který spočívá v tom, že se tyto produkty povlečou účinným a nefytotoxickým množstvím prostředku podle vynálezu.

Rozmanitými rostlinnými produkty se míní zejména semena nebo zrna a hlízy.

Je výhodné použít tento způsob podle vynálezu v případě semen.

Jak již bylo uvedeno výše, jsou způsoby povlékání rozmanitých rostlinných produktů, zejména semen, dobře známy a zahrnují zejména techniky pokrývání tenkou vrstvou nebo povlékání.

Produkty a prostředky podle vynálezu lze aplikovat také na listy plodiných rostlin.

Z vybraných rostlin, pro které se hodí způsob podle vynálezu, lze uvést:

- pšenici, pokud se týká kontroly následujících chorob semen: fusariosy (*Microdochium nivale* a *Fusarium roseum*), zapáchající sněti (*Tilletia caries*, *Tilletia controversa* nebo *Tilletia indica*) a skvrnitosti (*Septoria nodorum*),

- pšenici, pokud se týká kontroly následujících chorob nadzemních částí rostlin: stéblolamu (*Pseudocercospora herpotrichoides*), stéblolamu (*Gaeumannomyces graminis*), plísně (*F. culmorum*, *F. graminearum*), skvrnitosti (*Rhizoctonia cerealis*), padlí (*Erysiphe graminis* forma specíe tritici), rzí (*Puccinia striiformis* a *Puccinia recondita*) a septoriosy (*Septoria tritici* a *Septoria nodorum*),

- pšenici a ječmen, pokud se týká kontroly bakteriálních a virových chorob, například žlutého mozaikového onemocnění ječmene,

- ječmene, pokud se týká kontroly následujících chorob semen: hnědé skvrnitosti ječmene (*Pyrenophora graminea*, *Pyrenophora teres* a *Cochliobolus sativus*), prašné sněti ječné (*Ustilago nuda*) a fusariosy (*Microdochium nivale* a *Fusarium roseum*),

- ječmene, pokud se týká chorob nadzemních částí rostlin: stéblolamu (*Pseudocercospora herpotrichoides*), hnědé skvrnitosti ječmene (*Pyrenophora teres* a *Cochliobolus sativus*), padlí (*Erysiphe graminis* forma specíe *hordei*), rzi ječné (*Puccinia hordei*) a skvrnitosti listů (*Rhynchosporium secalis*),

- brambor, pokud se týká kontroly chorob hlíz (zejména *Helminthosporium solani*, *Phoma tuberosa*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium solani*) a určitých virů (virus Y),

- bavlny, pokud se týká následujících chorob mladých rostlin pěstovaných ze semen: uvadání a plísně (*Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*) a černé hniloby (*Thielaviopsis basicola*),

- hrachu, pokud se týká následujících chorob semen: antraknosy (*Ascochyta pisi*, *Mycosphaerella pinodes*), fusariosy (*Fusarium oxysporum*) a plísně šedé (*Botrytis cinerea*),

- řepky olejně, pokud se týká následujících chorob semen: *Phoma lingam* a *Alternaria brassicae*,

- kukuřice, pokud se týká následujících chorob semen: (*Rhizopus* sp., *Penicillium* sp., *Trichoderma* sp., *Aspergillus* sp. a *Gibberella fujikuroi*),

- lnu, pokud se týká kontroly chorob semen: *Alternaria linicola*,

- lesních stromů, pokud se týká kontroly uvadání (*Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*).

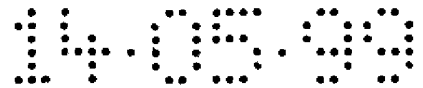
14.05.99

Pro provádění způsobu podle vynálezu jsou vhodnými rostlinami pšenice a ječmen.

Dávka aplikovaného prostředku je obecně vhodně taková, že dávka účinné látky je mezi 2 a 200 g účinné látky na 100 kg semen, s výhodou mezi 3 a 150 g na 100 kg v případě ošetřování semen.

V případě ošetřování rostlin jsou dávky obecně aplikované jako ošetření listů od 10 do 800 g/ha, s výhodou 50 až 300 g/ha.

Předložený vynález je dále blíže objasněn následujícími příklady.



Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava (Z)-N-methoxy-N-methoxykarbonyl-2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]anilinu

1,47 g N-(1-(fenyl)ethyloxy)acetamidu se rozpustí ve 30 ml bezvodého acetonitrilu. Postupně se přidává 2,26 g 2-brom-methyl-N-methoxy-N-methoxykarbonylanilinu a 2,67 g uhličitanu cesného a reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin. Po ochlazení se soli odfiltrují a promyjí se acetonitrilem, čímž se získá koncentrovaný organický roztok a 3,2 g červeného oleje. Tento olej se vyjme do vody a se reextrahuje třikrát ethylacetátem, čímž se po vysušení a odpaření získá 2,63 g tmavě žlutého oleje.

Chromatografií na oxidu křemičitém se izoluje 0,6 g očekávané sloučeniny (Z) stereochemie, ve formě žlutého oleje, $n_D = 1,5270$ (23 °C) (tento výraz znamená index lomu při 23 °C za použití sodíkové D-linie jako světla).

Příklad 2

Příprava (E)-N-methoxy-N-methoxykarbonyl-2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]anilinu

0,4 g (Z)-N-methoxy-N-methoxykarbonyl-2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]anilinu se rozpustí v 25 ml bezvodého toluenu. Po přidání několika kapek kyseliny octové se reakční směs zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin. Směs se naleje do 50 ml vody a toluenová fáze se po usazení oddělí, promyje se do neutrální reakce a vysuší se, čímž se získá 0,4 g žlutého oleje.

Chromatografií na oxidu křemičitém se izoluje 0,33 g očekávané sloučeniny (E) stereochemie, ve formě světla žlutého oleje, který postupně vykřystaluje, teploty tání = 70 °C.

14.05.99

Příklad 3

Příprava (Z)-2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]-3H-1,2,4-triazol-3-onu

3,58 g N-(1-(fenyl)ethyloxy)acetamidu se rozpustí v 40 ml bezvodého acetonitrilu. Postupně se přidává 5,96 g 4-[2-(brommethyl)fenyl]-2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-3H-1,2,4-triazol-3-onu a 7,82 g uhličitanu cesného a reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 4 hodin. Po ochlazení se soli odfiltrují a promyjí se acetonitrilem a organické frakce se potom zahustí, čímž se získá 7,0 g oranžově zbarveného oleje. Po chromatografii na oxidu křemičitém se izoluje 0,82 g očekávané sloučeniny (Z) stereochemie ve formě žlutého oleje. $R_f = 0,24$ (1/3 heptan/ethylacetát). (To odpovídá koeficientu retence na chromatografické destičce na tenké vrstvě oxidu křemičitého).

Příklad 4

Příprava (E)-2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]-3H-1,2,4-triazol-3-onu

0,4 g (Z)-2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]-3-H-1,2,4-triazol-3-onu se rozpustí v 20 ml bezvodého toluenu. Reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 13 hodin za ozařování ultrafialovým světlem. Reakční směs se zahustí, čímž se získá 0,4 g žlutého oleje.

Chromatografií na oxidu křemičitém se izoluje 0,18 g očekávané sloučeniny (E) stereochemie, ve formě světle žlutého oleje, $n_D = 1,5310$ (21 °C).

14.05.99

Příklad 5

Příprava methyl-(E)-2-[2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)-ethyloxymethyl]fenyl]-2-methoxyacetátu

Stupeň 1

Příprava methyl-2-(2-acetoxymethylfenyl)-2-oxoacetátu

Směs 25 g methyl-2-(2-brommethylfenyl)-2-oxoacetátu, 9,57 g octanu draselného a 0,5 g jodidu draselného se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin v 150 ml dimethylformamidu. Po ochlazení a zředění vodou se reakční směs reextrahuje etherem. Po vyčištění chromatografií na oxidu křemičitém se získá 11 g očekávaného produktu, $n_D = 1,5292$ (25 °C).

Stupeň 2

Příprava methyl-2-(2-acetoxymethylfenyl)-2-hydroxyacetátu

11 g výše uvedené sloučeniny se vnese do 150 ml methanolu. Po ochlazení v lázni s ledem se přidá 0,4 g borohydridu sodného a směs se míchá při teplotě 0 °C po dobu 30 minut. Potom se přidá 5 ml kyseliny octové, načež se methanolická fáze zahustí. Po reextrakci, promytí vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a vysušení se izoluje 10,5 g očekávaného produktu ve formě žlutého oleje. NMR (CDCl₃): 2,10 s, 3H, 3,72, s, 3H, 5,28, AB, 1H, 5,42, s, 1H, 7,25-7,45, m, 4H.

Stupeň 3

Příprava methyl-2-(2-acetoxymethylfenyl)-2-methoxyacetátu

1,5 g oxidu stříbrného se během 1 hodiny přidává k 10 g výše uvedené sloučeniny a 11,36 g methyljodidu rozpuštěného v 200 ml N-methylpyrrolidonu. Po zahřívání na teplotu 40 °C po dobu 2 hodin se reakční směs přefiltruje, zředí se vodou a reextrahuje se etherem. Po vyčištění chromatografií na oxidu křemičitém se získá 2,5 g očekávané sloučeniny ve formě žlutého oleje.

14.05.99

Stupeň 4

Příprava methyl-2-(2-brommethylfenyl)-2-methoxyacetátu

Roztokem 0,5 g výše uvedené sloučeniny v 10 ml dichlormethanu se probublává bromovodík při teplotě mezi 0 °C a 5 °C. Po zahuštění a vyčištění chromatografií na oxidu křemičitém se získá 0,25 g žluté kapaliny. NMR (CDCl₃): 3,42, s, 3H, 3,75, s, 3H, 4,55, d, 1H, 4,82, d, 1H, 5,20, s, 1H, 7,25-7,55, m, 4H.

Stupeň 5

Příprava methyl-(E)-2-[2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)-ethyloxymethyl]fenyl]-2-methoxyacetátu

Směs 0,125 g N-(1-(fenyl)ethyloxy)acetamidu, 0,2 g methyl-2-(2-brommethylfenyl)-2-methoxyacetátu a 0,234 g uhličitanu cesného v 15 ml acetonitrilu se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 4 hodin. Po vyčištění chromatografií na oxidu křemičitém se získá 0,1 g očekávané sloučeniny, (E) stereochemie, ve formě 50/50 směsi dvou diastereoisomerů, $n_D = 1,5330$ (25 °C).

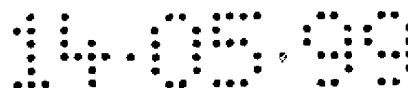
Příklad 6

Příprava methyl-(E,E)-2-[2-[1-(N²-benzyl-N²-methylhydrazono)ethyloxymethyl]fenyl]-3-methoxyakrylátu

Stupeň 1

Příprava N²-benzyl-N²-methylacethydrazidu

5,4 ml acetylchloridu se při teplotě místnosti po kapkách naleje do intenzivně míchané směsi 9,4 g 1-methyl-1-benzylhydrazinu, připraveného podle Synth. Comm. (1990), 20, 185, rozpuštěného v 50 ml etheru a 2,76 g hydroxidu sodného rozpuštěného v 25 ml vody. Reakce se nechá probíhat po dobu 2 hodin, potom se fáze v reakční směsi rozdělí usazením a organická fáze se zpracuje obvyklým způsobem. Po vyčištění chromatografií na oxidu křemičitém se získá 8,36 g očekávaného



produktu ve formě žlutého oleje. NMR (CDCl₃): 2,5, s, 3H, 2,95 široký s, 2H, 3,62, s, 2H, 7,25-7,45, m, 5H.

Stupeň 2

Příprava methyl-(E,E)-2-[2-[1-N²-benzyl-N²-methylhydrazono)ethyloxymethyl]fenyl]-3-methoxyakrylátu

Ke směsi 2,06 g N²-benzyl-N²-methylacethydrazidu, získaného výše, a 1,3 g terc.butoxidu draselného v 60 ml bezvodého dimethylformamidu se při teplotě 20 °C postupně přidávají 3 g methyl-(E)-2-(2-brommethylfenyl)-3-methoxyakrylátu rozpuštěného v 90 ml bezvodého dimethylformamidu. Reakce se nechá probíhat po dobu 5 hodin, načež se směs naleje do 300 ml vody a reextrahuje se několikrát ethylacetátem. Po vyčištění chromatografií na oxidu křemičitém se získá 70 mg očekávaného produktu, (E,E) stereochemie, ve formě sirupu. NMR (CDCl₃): 1,88, s, 3H, 2,42, s, 3H, 3,66, s, 3H, 3,68, s, 2H, 3,72, s, 3H, 4,93, s, 2H, 7,10-7,50, m, 9H, 7,47, s, 1H.

Příklad 7

Příprava methyl-(E,Z)-2-[2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)-ethyloxymethyl]fenyl]-4,4,4-trifluorbut-2-enoátu

Stupeň 1

Příprava methyl-3-hydroxy-2-[2(methyl)fenyl]-4,4,4-trifluorbutanoátu

28,75 g (0,15 mol) methyl-2-[2-(methyl)fenyl]acetátu rozpuštěného ve 100 ml bezvodého tetrahydrofuranu se přidává po kapkách k 200 ml lithiumdiisopropylamidu (1 M v bezvodém tetrahydrofuranu) a ochladí se na -70 °C. Do reakční směsi se po dobu 1 hodiny probublává bezvodý trifluoracetaldehyd připravený podle J. Chem. Educ., (1975), 52, 131. Reakční směs se míchá při teplotě -70 °C po dobu 3 hodin, potom se naleje do 500 ml vody a 200 ml 1 M kyseliny chlorovodíkové, reextrahuje se ethylacetátem a vysuší se. Odpařením rozpouštědel se získá 37 g žlutého oleje, který se destiluje

za sníženého tlaku (teplota varu = 115 až 120 °C při 533 Pa), čímž se získá 35,60 g bezbarvého oleje. Po vyčištění chromatografií na silikagelu se získá 21,26 g syn:anti směsi v poměru 70:30 očekávané sloučeniny. Hlavní diastereoisomer syn konfigurace se může izolovat čistý a vykryštalovaný.

$^1J_{\text{HH}} = 5 \text{ Hz}$, teplota tání = 58 °C.

Stupeň 2

Příprava methyl-(E)-2-[2-(methyl)fenyl]-4,4,4-trifluorbut-2-enoátu

Přidá se 9,34 g trifenylfosfinu k 9,34 g syn:anti směsi methyl-3-hydroxy-2-[2-(methyl)fenyl]-4,4,4-trifluorbutanoátu získaného výše a rozpuštěného v 40 ml diethyletheru. Reakční směs se ochladí na 0 °C a po kapkách se přidává 6,19 g diethylazodikarboxylátu. Reakční směs se míchá po dobu 15 hodin při teplotě 20 °C a trifenylfosfinoxid se odfiltruje. Filtrát se predestiluje v kulaté baňce, čímž se získá 7 g očekávané sloučeniny, (E) stereochemie, ve formě bezbarvé kapaliny, $n_D = 1,4722$ (20 °C).

Stupeň 3

Příprava methyl-(E)-2-[2-(brommethyl)fenyl]-4,4,4-trifluorbut-2-enoátu

K 7 g methyl-(E)-2-[2-(methyl)fenyl]-4,4,4-trifluorbut-2-enoátu získaného výše a rozpuštěného v 100 ml tetrachlormethanu se přidá 5,34 g N-bromsukcinimidu a 0,1 g benzoylperoxidu a reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin. Po ochlazení se sukcinimid odfiltruje a organická fáze se promyje vodou a vysuší se. Odpařením rozpouštědla se získá 8,63 g očekávané sloučeniny, (E) stereochemie, kontaminované asi 15 % výchozí sloučeniny.

Stupeň 4

Příprava methyl-(E,Z)-2-[2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]-4,4,4-trifluorbut-2-enoátu

0,8 g N-(1-(fenyl)ethyloxy)acetamidu se rozpustí v 20 ml bezvodého acetonitrilu. Postupně se přidá 1,45 g methyl-(E)-2-



-[2-(brommethyl)fenyl]-4,4,4-trifluorbut-2-enoátu získaného výše a 1,76 g uhličitanu cesného a reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin. Po ochlazení se reakční směs naleje do 100 ml vody a reextrahuje se ethylacetátem, vysuší se a potom se zahustí, čímž se získá 1,7 g žlutého oleje. Chromatografií na oxidu křemičitém se izoluje 0,4 g očekávané sloučeniny, (E,Z) stereochemie, ve formě žlutého oleje, $n_D = 1,5251$ (20 °C).

Příklad 8

Příprava methyl-(E,E)-2-[2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)-ethyloxymethyl]fenyl]-4,4,4-trifluorbut-2-enoátu

Podobným postupem, jaký je popsán v příkladu 2, se 130 mg methyl-(E,Z)-2-[2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]-fenyl]-4,4,4-trifluorbut-2-enoátu isomerisuje varem v toluenu v přítomnosti kyseliny octové. Chromatografií na oxidu křemičitém se izoluje 70 mg očekávané sloučeniny, (E,E) stereochemie, ve formě žlutého oleje, $n_D = 1,5107$ (26 °C).

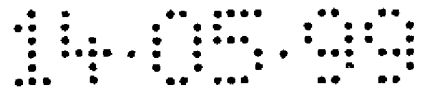
Příklad 9

Příprava (E,E)-2-methoxyimino-N-methyl-2-[2-[1-(1-(N-methylkarbamoyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]acetamidu

Stupeň 1

Příprava methyl-2-brom-fenylpropanoátu

K 9,58 g methyl-2-fenylpropanoátu rozpuštěného v 120 ml tetrachlormethanu se přidá 10,7 g N-bromsukcinimidu a 0,1 g benzoylperoxidu a reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 4 hodin. Po ochlazení se sukcinimid odfiltruje a organická fáze se promyje 0,1 N thiosulfátem sodným, vodou a vysuší se. Odpařením rozpouštědla se získá 13,5 g oranžově zbarveného oleje, který se destiluje v kulaté



baňce (teplota varu = 175 °C při 666 Pa), čímž se získá 12,5 g očekávané sloučeniny ve formě bezbarvé kapaliny, $n_D^{20} = 1,5478$ (19 °C).

Stupeň 2

Příprava N-[1-(methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxy]acetamidu

2,43 g methoxidu sodného se po částech přidává k roztoku 12,16 g methyl-2-brom-2-fenylpropanoátu získaného výše a 3,75 g acetoxyhydroxamové kyseliny v 60 ml bezvodého methanolu zahříváného na 40 °C. Reakční směs se zahřívá na teplotu 40 °C po dobu 8 hodin. Po odpaření methanolu se zbytek vyjme do 50 ml vody, reextrahuje se ethylacetátem a vysuší se. Odpařením rozpouštědel se získá 12 g bezbarvého oleje, který postupně vykristaluje. Pevná látka se překrystaluje ze 100 ml směsi pentanu a chloroformu 4/1, čímž se získá 8,7 g očekávané sloučeniny ve formě bílé pevné látky, teploty tání 94 °C.

Stupeň 3

Příprava methyl-(E,Z)-2-methoxyimino-2-[2-[1-(1-methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]acetátu

5,7 g N-[1-(methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxy]acetamidu získaného výše se rozpustí v 50 ml bezvodého acetonitrilu. Postupně se přidává 6,87 g methyl-(E)-2-methoxyimino-2-[2-(brommethyl)fenyl]acetátu a 9,38 g uhličitanu cesného a reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 4 hodin. Po ochlazení se cesiové soli odfiltrují a filtrát se zahustí, čímž se získá 12 g hnědého oleje. Chromatografií na oxidu křemičitém se izoluje 4,5 g očekávané sloučeniny, (E,Z) stereochemie, ve formě bílé pevné látky, teploty tání 108 °C.

Stupeň 4

Příprava methyl-(E,E)-2-methoxyimino-2-[2-[1-(1-methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]acetátu

Podobným způsobem, jak je popsáno v příkladu 2, se isomerisuje 3,5 g methyl-(E,Z)-2-methoxyimino-2-[2-[1-(1-methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]-

14.05.99

acetátu za varu v toluenu v přítomnosti kyseliny octové. Rekrystalisací surové pevné látky z diisopropyletheru se izoluje 3,2 g očekávané sloučeniny, (E,E) stereochemie, ve formě bílé pevné látky, teploty tání 117 °C.

Stupeň 5

Příprava (E,E)-2-methoxyimino-N-methyl-2-[2-[1-(1-methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]-acetamidu

14 ml 40 % hmot. methylaminu ve vodě se přidá k 3,2 g methyl-(E,E)-2-methoxyimino-2-[2-[1-(1-(methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]acetátu získaného výše a rozpuštěného v 70 ml methanolu a směs se intenzivně míchá při teplotě 20 °C po dobu 4 hodin. Methanol se odpaří a zbytek se vyjme do 50 ml ethylacetátu, promyje se vodou a vysuší se. Odpařením rozpouštědel se získá 3,33 g očekávané sloučeniny, (E,E) stereochemie, ve formě bezbarvého oleje, $n_D = 1,5390$ (19 °C).

Stupeň 6

Příprava (E,E)-2-methoxyimino-N-methyl-2-[2-[1-(1-(N-methylkarbamoyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]acetamidu

0,16 g 60 % hydridu sodného se přidá k 0,88 g (E,E)-2-methoxyimino-N-methyl-2-[2-[1-(1-(methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]acetamidu získaného výše a rozpuštěného v 20 ml bezvodého N-methylpyrrolidonu. Reakční směs se ochladí na 0 °C a probubláváním se zavádí plynný methylamin po dobu 30 minut. Reakční směs se míchá při teplotě 0 °C po dobu 3 hodin a potom se naleje do 100 ml vody. Hodnota pH se upraví na 6 přidáním 1 N kyseliny chlorovodíkové a vodná fáze se reextrahuje ethylacetátem, promyje se vodou a vysuší se. Odpařením rozpouštědel se získá 1,0 g bezbarvého oleje. Po vyčištění chromatografií na oxidu křemičitém se získá 0,15 g očekávané sloučeniny, (E,E) stereochemie, ve

formě bezbarvého oleje, který postupně vykrytaluje, teploty tání 152 °C.

Příklad 10

Příprava methyl-(E,Z)-2-[2-[1-(1-(methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]-4,4,4-trifluorbut-2-enoátu

1,54 g N-[1-(methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxy]acetamidu získaného podle stupně 2 v příkladu 9 se rozpustí v 20 ml bezvodého acetonitrilu. Postupně se přidává 2,1 g methyl-(E)-2-[2-(brommethyl)fenyl]-4,4,4-trifluorbut-2-enoátu získaného podle stupně 3 v příkladu 7 a 2,33 g uhličitanu cesného a reakční směs se udržuje na teplotě 50 °C po dobu 7 hodin. Po ochlazení se cesiové soli odfiltrují a reakční směs se zahustí, čímž se získá 3,2 g žlutého oleje. Chromatografií na oxidu křemičitém se izoluje 1,5 g očekávané sloučeniny, (E,Z) stereochemie, ve formě žlutého oleje, $R_f = 0,19$ (3/1 heptan/ethylacetát).

Příklad 11

Příprava methyl-(E,E)-2-[2-[1-(1-(methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]-4,4,4-trifluorbut-2-enoátu

Podobným postupem, jaký je popsán v příkladu 2, se 1,15 g methyl-(E,Z)-2-[2-[1-(1-(methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]-4,4,4-trifluorbut-2-enoátu isomerisuje varem v toluenu v přítomnosti kyseliny octové. Rekrystalisací surové pevné látky z diisopropyletheru se izoluje 0,85 g očekávané sloučeniny, (E,E) stereochemie, ve formě bílé pevné látky. Teplota tání 82 °C.

Příklad 12

Příprava (Z)-2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[2-[1-(1-(methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]-3H-1,2,4-triazol-3-onu

1,9 g N-[1-(methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxy]acetamidu získaného podle stupně 2 v příkladu 9 se rozpustí v 20 ml bezvodého acetonitrilu. Postupně se přidává 2,39 g 4-[2-(brommethyl)fenyl]-2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-3H-1,2,4-triazol-3-onu a 3,13 g uhličitanu cesného a reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin. Po ochlazení se soli odfiltrují a promyjí se acetonitrem a organické frakce se zahustí, čímž se získá 4,4 g žlutého oleje. Chromatografií na oxidu křemičitém se izoluje 2,21 g očekávané sloučeniny, (Z) stereochemie, ve formě žlutého oleje, který postupně vykrystaluje. Teplota tání 110 °C.

Příklad 13

Příprava (E)-2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[2-[1-(1-(methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]-3H-1,2,4-triazol-3-onu

2,07 g (Z)-2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[2-[1-(1-(methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]-3H-1,2,4-triazol-3-onu se rozpustí v 10 ml bezvodého toluenu. Přidá se 0,5 ml kyseliny octové a reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 52 hodin za ozařování ultrafialovým světlem. Reakční směs se zředí 20 ml toluenu, promyje se vodou, vysuší se a zahustí se, čímž se získají 2 g žlutého oleje. Chromatografií na oxidu křemičitém se izoluje 0,17 g očekávané sloučeniny, (E) stereochemie, ve formě světle žlutého oleje, který postupně vykrystaluje. Teplota tání 110 °C.

Příklad 14

Příprava (E)-N-methoxykarbonyl-N-methoxymethyl-2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]anilinu

Stupeň 1

Příprava (E)-N-methoxykarbonyl-2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]anilinu

6,5 g N-(1-(fenyl)ethyloxy)acetamidu se rozpustí v 150 ml bezvodého acetonitrilu. Postupně se přidává 8,8 g methyl-N-(2-(brommethyl)fenyl)karbamátu a 14,1 g uhličitanu cesného a reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin. Po ochlazení se soli odfiltrují a promyjí se acetonitrilem a filtrát se zahustí, čímž se získá 10 g oranžově zbarveného oleje. Chromatografií na oxidu křemičitém se izoluje 1,0 g očekávané sloučeniny, (E) stereochemie, ve formě žlutého oleje, $n_D = 1,5571$ (22 °C).

Stupeň 2

Příprava (E)-N-methoxykarbonyl-N-methoxymethyl-2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]anilinu

K 1,0 g (E)-N-methoxykarbonyl-2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]anilinu získaného výše a rozpustěného v 20 ml bezvodého tetrahydrofuranu se přidá 0,33 g terc.butoxidu draselného. Reakční směs se míchá při teplotě 20 °C po dobu 15 minut, přidá se 0,32 ml brommethylmethyletheru a směs se míchá při teplotě 20 °C po dobu 30 minut. Reakční směs se naleje do 100 ml roztoku chloridu sodného, reextrahuje se ethylacetátem, promyje se vodou a vysuší se. Odpařením rozpouštědel se získá 1,2 g žlutého oleje. Chromatografií na oxidu křemičitém se izoluje 1,0 g očekávané sloučeniny, (E) stereochemie, ve formě žlutého oleje, $n_D = 1,5402$ (12 °C).

Příklad 15

Příprava (E,E)-2-methoxyimino-N-methyl-2-[2-[1-(1-(karboxyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]acetamidu

K 0,88 g (E,E)-2-methoxyimino-N-methyl-2-[2-[1-(1-(methoxykarbonyl)-1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]fenyl]acetamidu získaného podle stupně 5 v příkladu 9 a rozpuštěného v 20 ml bezvodého N-methylpyrrolidonu se přidá 0,27 g amidu sodného. Reakční směs se zahřívá na teplotu 55 °C po dobu 3 hodin a potom se naleje do 100 ml vody. Hodnota pH se upraví na 7 přidáním 1 N kyseliny chlorovodíkové a vodná fáze se reextrahuje ethylacetátem, promyje se vodou a vysuší se nad síranem hořečnatým. Odpařením rozpouštědel se získá 0,6 g žlutého oleje. Rozmělněním s minimálním množstvím diisopropyletheru se získá 0,31 g očekávané sloučeniny ve formě bílé pevné látky. Teplota tání 144 °C.

Příklad 16

Příprava methyl-(E,E)-2-[2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)-ethyloxymethyl]fenyl]-but-2-enoátu

Stupeň 1

Příprava methyl-(E,Z)-2-[2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)-ethyloxymethyl]fenyl]-but-2-enoátu

1,1 g N-(1-(fenyl)ethyloxy)acetamidu se rozpustí v 50 ml bezvodého acetonitrilu. Postupně se přidává 1,6 g methyl-(E)-2-[2-(brommethyl)fenyl]-but-2-enoátu připraveného podle US patentu 5 416 068 a 2,11 g uhličitanu cesného a reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 4 hodin. Po ochlazení se reakční směs prefiltruje přes Celit a Celit se promyje acetonitrilem. Po zahuštění a chromatografii na oxidu křemičitém se jako zbylý olej získá 1,0 g očekávané sloučeniny, (E,Z) stereochemie, ve formě žlutého oleje. R_f = 0,67 (1/1 heptan/ethylacetát).

Stupeň 2

Příprava methyl-(E,E)-2-[2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)-ethyloxymethyl]fenyl]-but-2-enoátu

14.05.99

Podobným způsobem, jak je popsáno v příkladu 2, se 1,0 g methyl-(E,Z)-2-[2-[1-(1-(fenyl)ethyloxyimino)ethyloxymethyl]-fenyl]-but-2-enoátu isomerisuje varem v toluenu v přítomnosti kyseliny octové. Odpařením rozpouštědla se získá 1,0 g očekávané sloučeniny, (E,E) stereochemie, ve formě světle žlutého sirupu, $n_D = 1,5460$ (24 °C).

Příklad B1

In vivo test na *Plasmopara viticola* (padlí vinné révy)

Vodná suspence účinné látky, která má být testována a mající níže uvedené složení, se připraví jemným rozemletím:

- účinné látky 60 mg
- povrchově aktivní látky Tween 80 (polyoxyethylenovaný derivát sorbitanoleátu) zředěný na 10 % ve vodě 0,3 ml
- acetonu 5 ml
- doplněno na 60 ml vodou.

Tato vodná suspence se potom zředí vodou tak, že se získá požadovaná koncentrace v ppm (části na milion).

Řízky vinné révy (*Vitis vinifera*), odrůda Chardonay, se kultivují v květináčích. Když jsou tyto rostliny 2 měsíce staré (stadium 8 až 10 listů, 10 až 15 cm výšky), ošetří se postřikem výše uvedenou vodnou suspensí.

Rostliny použité jako kontroly se ošetří vodným roztokem, který neobsahuje účinnou látku.

Po sušení po dobu 24 hodin se každá rostlina kontaminuje postřikem vodnou suspensí spór *Plasmopara viticola*, získanou z 4 až 5 dnů staré kultury a potom se umístí do suspence v množství 100 000 jednotek na cm^3 .

Kontaminované rostliny se potom inkubují po dobu 2 dnů při teplotě okolo 18 °C v atmosféře nasycené vlhkosti a potom po dobu 5 dnů při teplotě okolo 20 až 22 °C za 90 až 100 % vlhkosti.

Vyhodnocení se provádí sedm dnů po kontaminaci srovnáním s kontrolními rostlinami.

Za těchto podmínek byla pozorována dobrá (alespoň 75 %) nebo úplná ochrana, při dávce 5 ppm u následujících sloučenin: 1, 4, 5 a 9.

Příklad B2

In vivo test na *Puccinia recondita* (rez pšeničná)

Vodná suspence účinné látky, která má být testována a mající níže uvedené složení, se připraví jemným rozemletím:

- účinné látky 60 mg
- povrchově aktivní látky Tween 80 (polyoxy-ethylenovaný derivát sorbitanoleátu) zředěný na 10 % ve vodě 0,3 ml
- acetonu 5 ml
- doplněno na 60 ml vodou.

Tato vodná suspence se potom zředí vodou tak, že se získá požadovaná koncentrace v ppm (části na milion).

Pšenice (varieta Scipion) v květináčích vysetá na 50/50 pocolán rašelinovém substrátu a udržovaná na teplotě 12 °C se ošetří ve stadiu 1 listu (výška 10 cm) postřikem výše uvedenou vodnou suspensí.

Rostliny použité jako kontroly se ošetří vodným roztokem, který neobsahuje účinnou látku.

Po 24 hodinách se každá rostlina kontaminuje postřikem vodnou suspensí spór (150 000 spór na cm³) *Puccinia recondita*. Tato suspence se získá z kontaminovaných rostlin.

Kontaminované pšeničné rostlinky se potom inkubují po dobu 24 hodin při teplotě okolo 20 °C v atmosféře nasycené vlhkosti a potom po dobu 7 až 14 dnů při relativní vlhkosti 60 %.

Vyhodnocení se provádí mezi osmým a patnáctým dnem po kontaminaci srovnáním s kontrolními rostlinami.

Za těchto podmínek byla pozorována dobrá (alespoň 75 %) nebo úplná ochrana, při dávce 40 ppm u následujících sloučenin: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 14, 15 a 16.

Příklad B3

In vivo test na *Septoria tritici* (septoriosa pšenice)

Vodná suspence účinné látky, která má být testována a mající níže uvedené složení, se připraví jemným rozemletím:

- účinné látky 60 mg
- povrchově aktivní látky Tween 80 (polyoxy-ethylenovaný derivát sorbitanoleátu) zředěný na 10 % ve vodě 0,3 ml
- acetonu 5 ml
- doplněno na 60 ml vodou.

Tato vodná suspence se potom zředí vodou tak, že se získá požadovaná koncentrace v ppm (části na milion).

Pšenice (varietata Scipion) v květináčích vysetá na 50/50 pocolán rašelinovém substrátu a udržovaná na teplotě 12 °C se ošetří ve stadiu 1 listu (výška 10 cm) postřikem výše uvedenou vodnou suspensí.

Rostliny použité jako kontroly se ošetří vodným roztokem, který neobsahuje účinnou látku.

Po 24 hodinách se každá rostlina kontaminuje postřikem vodnou suspensí spór (500 000 spór na cm³) *Septoria tritici*. Spóry se sklídí ze sedm dnů staré kultury.

Kontaminované rostlinky pšenice se inkubují po dobu 72 hodin při teplotě okolo 20 °C ve vlhké atmosféře a potom po dobu 20 dnů při relativní vlhkosti 90 %.

Vyhodnocení se provádí za 21 dnů po kontaminaci srovnáním s kontrolními rostlinami.

Za těchto podmínek byla pozorována dobrá (alespoň 75 %) nebo úplná ochrana, při dávce 40 ppm u následujících sloučenin: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 14 a 16.

Příklad B4

In vivo test na *Septoria nodorum* (septoriosa pšenice)

Vodná suspence účinné látky, která má být testována a mající níže uvedené složení, se připraví jemným rozemletím:

- účinné látky 60 mg
- povrchově aktivní látky Tween 80 (polyoxyethylenovaný derivát sorbitanoleátu) zředěný na 10 % ve vodě 0,3 ml
- acetonu 5 ml
- doplněno na 60 ml vodou.

Tato vodná suspence se potom zředí vodou tak, že se získá požadovaná koncentrace v ppm (části na milion).

Pšenice (varietata Scipion) v květináčích vysetá na 50/50 pocolán rašelinovém substrátu a udržovaná na teplotě 12 °C se ošetří ve stadiu 1 listu (výška 10 cm) postřikem výše uvedenou vodnou suspensí.

Rostliny použité jako kontroly se ošetří vodným roztokem, který neobsahuje účinnou látku.

Po 24 hodinách se každá rostlina kontaminuje postřikem vodnou suspensí spór (500 000 spór na cm³) *Septoria nodorum*. Spóry se sklídí ze sedm dnů staré kultury.

Kontaminované rostlinky pšenice se inkubují po dobu 72 hodin při teplotě okolo 20 °C ve vlhké atmosféře a potom po dobu 14 dnů při relativní vlhkosti 90 %.

Vyhodnocení se provádí za 15 dnů po kontaminaci srovnáním s kontrolními rostlinami.

Za těchto podmínek byla pozorována dobrá (alespoň 75 %) nebo úplná ochrana, při dávce 40 ppm u následujících sloučenin: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 14 a 16.

Příklad B5



In vivo test na *Erysiphe graminis* fsp *tritici* (padlí u pšenice)

Vodná suspence účinné látky, která má být testována a mající níže uvedené složení, se připraví jemným rozemletím:

- účinné látky 60 mg
- povrchově aktivní látky Tween 80 (polyoxyethylenovaný derivát sorbitanoleátu) zředěný na 10 % ve vodě 0,3 ml
- acetonu 5 ml
- doplněno na 60 ml vodou.

Tato vodná suspence se potom zředí vodou tak, že se získá požadovaná koncentrace v ppm (části na milion).

Pšenice (varieta Audace) v květináčích vysetá na 50/50 pocolán rašelinovém substrátu a udržovaná na teplotě 12 °C se ošetří ve stadiu 1 listu (výška 10 cm) postřikem výše uvedenou vodnou suspensí.

Rostliny použité jako kontroly se ošetří vodným roztokem, který neobsahuje účinnou látku.

Po 24 hodinách se rostlinky pšenice postřikají spórami *Erysiphe graminis*, přičemž postřikování se provádí za použití nemocných rostlinek.

Vyhodnocení se provádí za 7 až 14 dnů po kontaminaci srovnáním s kontrolními rostlinami.

Za těchto podmínek byla pozorována dobrá (alespoň 75 %) nebo úplná ochrana, při dávce 40 ppm u následujících sloučenin: 1, 2, 3, 4, 5, 9, 11, 14 a 16.

Příklad B6

In vivo test na *Erysiphe graminis* fsp *hordei* (padlí u ječmene)

Vodná suspence účinné látky, která má být testována a mající níže uvedené složení, se připraví jemným rozemletím:

14.05.99

- účinné látky 60 mg
- povrchově aktivní látky Tween 80 (polyoxy-ethylenovaný derivát sorbitanoleátu) zředěný na 10 % ve vodě 0,3 ml
- acetonu 5 ml
- doplněno na 60 ml vodou.

Tato vodná suspence se potom zředí vodou tak, že se získá požadovaná koncentrace v ppm (části na milion).

Ječmen (varieta Express) v květináčích vysetý na 50/50 pocolán rašelinovém substrátu a udržovaný na teplotě 12 °C se ošetří ve stadiu 1 listu (výška 10 cm) postřikem výše uvedenou vodnou suspensí.

Rostliny použité jako kontroly se ošetří vodným roztokem, který neobsahuje účinnou látku.

Po 24 hodinách se rostlinky ječmene postřikají spórami *Erysiphe graminis*, přičemž postřikování se provádí za použití nemocných rostlinek.

Vyhodnocení se provádí za 7 až 14 dnů po kontaminaci srovnáním s kontrolními rostlinami.

Za těchto podmínek byla pozorována dobrá (alespoň 75 %) nebo úplná ochrana, při dávce 40 ppm u následujících sloučenin: 1, 2, 4, 5, 14 a 16.

Příklad B7

In vivo test na *Pyrenophora teres* (hnědá skvrnitost ječmene)

Vodná suspence účinné látky, která má být testována a mající níže uvedené složení, se připraví jemným rozemletím:

- účinné látky 60 mg
- povrchově aktivní látky Tween 80 (polyoxy-ethylenovaný derivát sorbitanoleátu) zředěný na 10 % ve vodě 0,3 ml
- acetonu 5 ml

14.05.99

- doplněno na 60 ml vodou.

Tato vodná suspence se potom zředí vodou tak, že se získá požadovaná koncentrace v ppm (části na milion).

Ječmen (varieta Express) v květináčích vysetý na 50/50 pocolán rašelinovém substrátu a udržovaný na teplotě 12 °C se ošetří ve stadiu 1 listu (výška 10 cm) postřikem výše uvedenou vodnou suspensí.

Rostliny použité jako kontroly se ošetří vodným roztokem, který neobsahuje účinnou látku.

Po 24 hodinách se každá rostlina kontaminuje postřikem vodnou suspensí spór (12 000 spór na cm³) *Pyrenophora teres*. Tato suspence se získá z kontaminovaných rostlin.

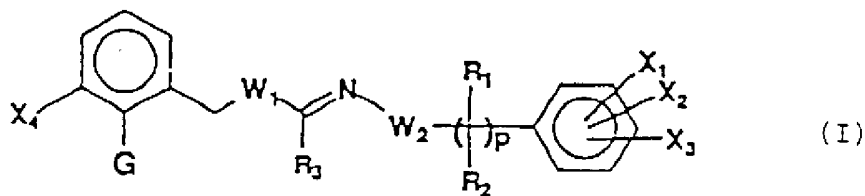
Kontaminované rostlinky ječmene se potom inkubují po dobu 24 hodin při teplotě okolo 20 °C v atmosféře nasycené vlhkostí a potom po dobu 7 až 14 dnů při relativní vlhkosti 80 %.

Vyhodnocení se provádí mezi osmým a patnáctým dnem po kontaminaci srovnáním s kontrolními rostlinami.

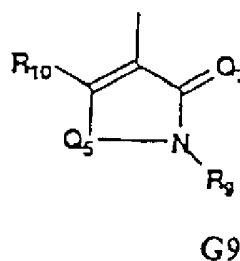
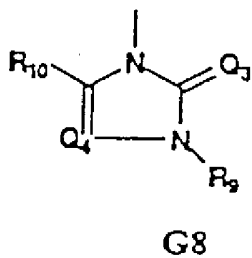
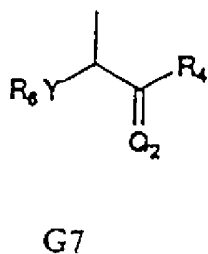
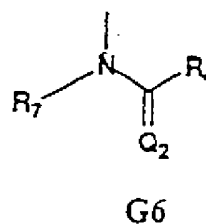
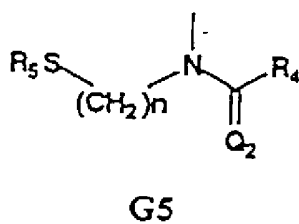
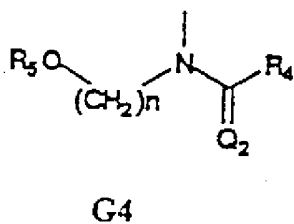
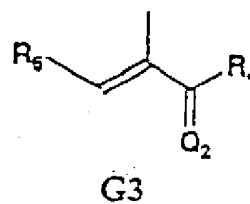
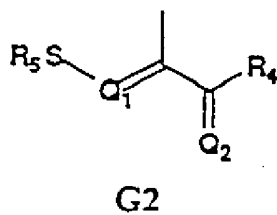
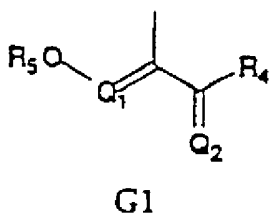
Za těchto podmínek byla pozorována dobrá (alespoň 75 %) nebo úplná ochrana, při dávce 40 ppm u následujících sloučenin: 1, 2, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 14, 15 a 16.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Sloučeniny obsahující hydroximovou nebo hydrazonovou funkční skupinu obecného vzorce I



kde G je vybráno ze skupin G1 až G9



kde

n je 0 nebo 1,

Q₁ je atom dusíku nebo skupina CH,

Q₂ je atom kyslíku nebo atom síry,

Q₃ je atom kyslíku nebo atom síry,

Q₄ je atom dusíku nebo skupina CR₁₁,

Q₅ je atom kyslíku nebo atom síry nebo skupina NR₁₂,

Y je atom kyslíku nebo atom síry nebo aminoskupina (NH) nebo oxyaminoskupina (ONH),

W₁ je atom kyslíku nebo atom síry nebo sulfinylová skupina (SO) nebo sulfonylová skupina (SO₂),

W₂ je atom kyslíku nebo skupina NR₁₃,

p je 1, když W₂ je atom kyslíku,

p je 0 nebo 1, když W₂ je skupina NR₁₃,

X₁, X₂ a X₃ jsou nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu nebo

hydroxylová skupina, merkaptoskupina, nitroskupina, thio- kyanatoskupina, azidoskupina, kyanoskupina nebo pentafluor- sulfonylová skupina, nižší alkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxykupina, halogenalkoxykupina, alkylthioskupina, halogenalkylthioskupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkylthioalkylová skupina, halogenalkylthioalkylová skupina, kyanalkylová skupina, kyanalkoxykupina, kyanalkylthioskupina, alkyl- sulfinylová skupina, halogenalkylsulfinylová skupina, alkyl- sulfonylová skupina, halogenalkylsulfonylová skupina nebo alkoxy- sulfonylová skupina, nebo

nižší cykloalkylová skupina, nižší halogenocykloalkylová skupina, alkenylová skupina, alkinylová skupina, alkenyloxyskupina, alkinyloxyskupina, alkenylthioskupina nebo alkiny- lthioskupina, nebo

aminoskupina, N-alkylaminoskupina, N,N-dialkylaminoskupina, acylaminoskupina, aminoalkylová skupina, N-alkylaminoalkylová

skupina, N,N-dialkylaminoalkylová skupina nebo acylaminoalkylová skupina, nebo

karboxylová skupina, karbamoylová skupina, N-alkylkarbamoylová skupina, N,N-dialkylkarbamoylová skupina nebo nižší alkoxykarbonylová skupina, nebo acylová skupina,

X₄ je atom vodíku, atom halogenu nebo nižší alkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxykupina nebo halogenalkoxykupina, nebo kyanoskupina nebo nitroskupina,

R₁ a R₂ jsou nezávisle na sobě atom vodíku, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, nižší cykloalkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkylthioalkylová skupina, halogenalkylthioalkylová skupina nebo kyanoalkylová skupina, nebo

kyanoskupina, acylová skupina, karboxylová skupina, karbamoylová skupina, N-alkylkarbamoylová skupina nebo N,N-dialkylkarbamoylová skupina, nižší alkoxykarbonylová skupina, alkylthiokarbonylová skupina, halogenalkoxykarbonylová skupina, alkoxythiokarbonylová skupina, halogenalkoxythiokarbonylová skupina nebo alkylthiothiokarbonylová skupina, nebo

aminoalkylová skupina, N-alkylaminoalkylová skupina, N,N-dialkylaminoalkylová skupina nebo acylaminoalkylová skupina,

R₁ a R₂ spolu mohou tvořit dvojjazný zbytek, jako je alkylenová skupina, popřípadě substituovaný jedním nebo více atomy halogenu nebo popřípadě substituovaný jednou nebo více nižšími alkylovými skupinami,

R₃ je atom vodíku, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, nižší cykloalkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, alkoxykupina, halogenalkoxykupina, alkylthioskupina, halogenalkylthioskupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina,



alkylthioalkylová skupina, halogenalkylthioalkylová skupina nebo kyanalkylová skupina, nebo nitroskupina, kyanoskupina, acylová skupina, karboxylová skupina, karbamoylová skupina, N-alkylkarbamoylová skupina, N,N-dialkylkarbamoylová skupina, nižší alkoxykarbonylová skupina, alkylthiokarbonylová skupina, halogenalkoxykarbonylová skupina, alkoxythiokarbonylová skupina, halogenalkoxythiokarbonylová skupina nebo alkylthiothiokarbonylová skupina, nebo

alkenylová skupina, alkinylová skupina, N,N-dialkylamino-skupina nebo N,N-dialkylaminoalkylová skupina, nebo popřípadě substituovaná fenylová skupina nebo benzylová skupina,

R_4 je nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, nižší cykloalkylová skupina, nižší halogen-cykloalkylová skupina nebo alkoxyalkylová skupina, nebo alkoxyskupina, halogenalkoxyskupina, alkylthioskupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina,

R_5 nebo R_6 jsou nezávisle na sobě nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina,

R_7 je nižší alkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkenylová skupina nebo alkinylová skupina,

R_8 je nižší alkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkenylová skupina, alkinylová skupina, formylová skupina nebo acylová skupina,

R_9 je atom vodíku, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina nebo nižší cykloalkylová skupina, nižší halogen-cykloalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkenylová skupina nebo alkinylová skupina,

R_{10} je atom halogenu, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, nižší cykloalkylová skupina nebo

nižší halogenocykloalkylová skupina nebo alkoxy skupina, halogenalkoxy skupina, alkylthioskupina, halogenalkylthioskupina, alkylsulfinylová skupina, halogenalkylsulfinylová skupina, alkylsulfonylová skupina nebo halogenalkylsulfonylová skupina,

R_{11} a R_{12} jsou nezávisle na sobě atom vodíku, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina nebo nižší cykloalkylová skupina, nižší halogenocykloalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkenylová skupina nebo alkinylová skupina,

R_{13} je atom vodíku, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, nižší cykloalkylová skupina, nižší halogenocykloalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, alkylthioalkylová skupina nebo halogenalkylthioalkylová skupina, popřípadě substituovaná allylová skupina, popřípadě substituovaná propargylová skupina nebo popřípadě substituovaná benzylová skupina, nebo acylová skupina, N-alkylkarbamoylová skupina, N,N-dialkylkarbamoylová skupina, nižší alkoxykarbonylová skupina, alkylthiokarbonylová skupina, halogenalkoxykarbonylová skupina, alkoxythiokarbonylová skupina, halogenalkoxythiokarbonylová skupina nebo alkylthiothiokarbonylová skupina, nebo

alkylsulfonylová skupina, halogenalkylsulfonylová skupina nebo popřípadě substituovaná arylsulfonylová skupina,

s tou výhradou, že

když W_1 je atom síry a W_2 je atom dusíku, potom R_1 není alkylthioskupina,

když W_2 a Q_2 jsou atom kyslíku a když G je skupina $G1$, potom R_5 je jiné než alkylová skupina a R_4 je jiné než alkoxy skupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina a R_3 je jiné než atom vodíku, alkylová skupina nebo halogenalkylová skupina, cykloalkylová skupina nebo halogenocykloalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina,



alkylthioalkylová skupina, kyanalkylová skupina, alkenylová skupina, alkinylová skupina nebo dialkylaminoalkylová skupina nebo popřípadě substituovaná fenylová nebo benzylová skupina, přičemž výraz nižší alkyl znamená zbytek s 1 až 6 atomy uhlíku,

jakož i soli a komplexy s kovy a komplexy s polokovy těchto sloučenin obecného vzorce I, jak jsou definovány výše.

2. Sloučeniny podle nároku 1, kde n je 0 nebo 1, p je 1 a/nebo Q_2 je atom kyslíku, a/nebo Q_3 je atom kyslíku, a/nebo Q_4 je atom dusíku, a/nebo Q_5 je atom kyslíku, W_1 je atom kyslíku nebo atom síry, W_2 je atom kyslíku nebo alkylaminoskupina, halogenalkylaminoskupina, alkoxyalkylaminoskupina nebo allylaminoskupina, Y je atom kyslíku.

3. Sloučeniny podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, kde X_1 , X_2 , X_3 a X_4 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, nižší alkylová skupina, atom halogenu nebo kyanoskupina, trifluormethylová skupina nebo methoxyskupina.

4. Sloučeniny podle jednoho z předcházejících nároků, kde R_1 a R_2 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, nižší alkylová skupina, nižší cykloalkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, kyanoskupina, kyanalkylová skupina, N-alkylaminoalkylová skupina, N,N-dialkylaminoalkylová skupina, acylaminoalkylová skupina, nižší alkoxykarbonylová skupina, N-alkylkarbamoylová skupina nebo N,N-dialkylkarbamoylová skupina, R_3 je atom vodíku, nižší alkylová skupina, nižší cykloalkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina nebo alkoxyalkylová skupina, s výhodou methyl, ethyl, propyl, isopropyl, cyklopropyl nebo methoxymethyl,

R_4 je nižší alkylová skupina, alkoxykupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, s výhodou methyl, ethyl, propyl, methoxykupina, ethoxykupina, methylaminoskupina nebo ethylaminoskupina,

R_5 , R_6 , R_8 a R_9 jsou nezávisle na sobě nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, s výhodou methyl, fluormethyl, difluormethyl, trifluormethyl, ethyl, 2,2,2-trifluorethyl nebo propyl,

R_7 je nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, s výhodou methyl, fluormethyl, difluormethyl, trifluormethyl, ethyl, 2,2,2-trifluorethyl nebo propyl, nebo allyl nebo propargyl,

R_{10} je atom chloru, nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, s výhodou methyl, nebo alkoxykupina nebo alkylthioskupina, s výhodou methoxykupina nebo methylthioskupina,

R_{11} a R_{12} jsou nezávisle na sobě nižší alkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, allyl nebo propargyl,

R_{13} je atom vodíku nebo nižší alkylová skupina, nižší halogenalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, halogenalkoxyalkylová skupina, allyl, propargyl nebo benzyl.

5. Sloučeniny podle jednoho z předcházejících nároků, kde

W_1 je atom kyslíku,

R_1 je atom vodíku nebo methyl,

R_2 je atom vodíku nebo nižší alkylová skupina, kyanoskupina, kyanalkylová skupina, alkoxyalkylová skupina, N,N-dialkylaminoalkylová skupina, nižší alkoxykarbonylová skupina nebo nižší N,N-dialkylkarbamoylová skupina.

6. Sloučeniny podle jednoho z předcházejících nároků, kde substituenty W_1 a W_2 jsou v poloze trans vzhledem ke dvojné vazbě $-C(R_3)=N-$.

7. Fungicidní prostředky, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují účinné množství alespoň jedné účinné látky podle jednoho z předcházejících nároků.

8. Fungicidní prostředky podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují kromě účinné látky obecného vzorce I zemědělsky přijatelné pevné nebo kapalné nosiče a/nebo povrchově aktivní látky, které jsou také zemědělsky přijatelné.

9. Fungicidní prostředky podle nároku 7 nebo 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují od 0,05 do 95 % hmotnostních účinné látky.

10. Způsob preventivního nebo léčebného hubení fytopatogenních hub na plodinách, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se aplikuje zemědělsky účinné a nefytotoxické množství alespoň jedné účinné látky nebo fungicidního prostředku obsahujícího účinnou látku obecného vzorce I, jak je definována v nároku 1, na semena rostlin nebo na listy rostlin nebo na půdu, kde tyto rostliny rostou nebo kde je třeba, aby rostly.

11. Způsob preventivního nebo léčebného ošetřování rozmanitých rostlinných produktů, jakož i z nich vzniklých rostlin proti houbovým onemocněním, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se tyto produkty povlečou účinnou a nefytotoxickou dávkou sloučeniny nebo prostředku podle jednoho z předcházejících nároků.

12. Způsob podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se ošetřuje rýže, obiloviny, ovocné stromy, vinná réva nebo červená řepa.

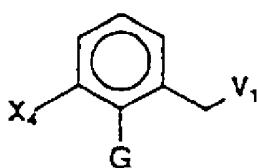
13. Způsob podle nároku 11 nebo 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se ošetřuje pšenice nebo ječmen.

14. Způsob podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se ošetřuje osivo obilovin, setba brambor, semena bavlníku, hrachu, řepky olejné, kukuřice nebo lnu nebo semena lesních stromů.

15. Způsob podle jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se aplikuje dávka účinné látky mezi 20 a 200 g účinné látky na 100 kg semen, s výhodou mezi 3 a 150 g na 100 kg, v případě ošetřování semen.

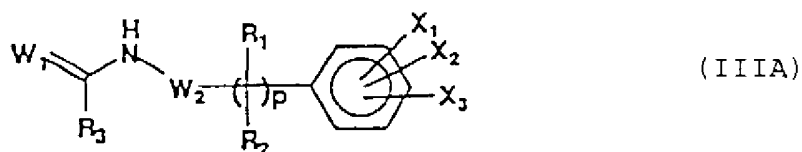
16. Způsob podle jednoho z nároků 10 až 14, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se aplikuje dávka účinné látky mezi 10 a 800 g účinné látky na hektar, s výhodou mezi 50 a 300 g účinné látky na hektar, v případě ošetřování listů.

17. Způsob přípravy sloučenin podle nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce IIA



(IIA)

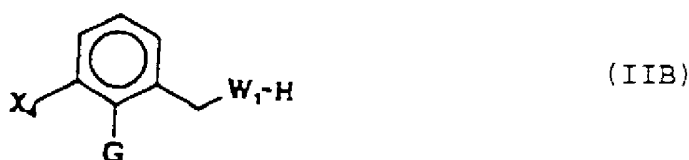
kde G je jedna ze skupin G1 až G9, přičemž skupiny G1 až G9 mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, X₁ má význam uvedený v nárocích 1 až 6, V₁ je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu), alkylsulfonátová skupina nebo halogenalkylsulfonátová skupina (s výhodou methylsulfonátová skupina nebo trifluormethylsulfonátová skupina) nebo arylsulfonátová skupina (s výhodou 4-methylfenylsulfonátová skupina), se sloučeninou obecného vzorce IIIA



kde W_1 , W_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 a p mají význam uvedený v nárocích 1 až 6,

příčemž benzyhalogenidové deriváty obecného vzorce IIA, kde V_1 je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu) se připraví

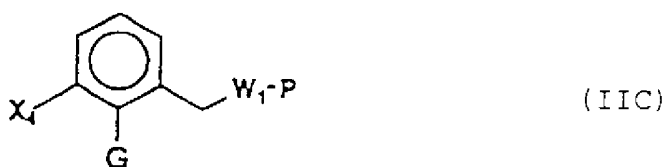
- halogenací sloučeniny obecného vzorce IIB



kde G je jedna ze skupin G_1 až G_9 , přičemž skupiny G_1 až G_7 mají význam uvedený v nárocích 1 až 6 a R_4 je alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, skupiny G_8 a G_9 mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, X_4 má význam uvedený v nárocích 1 až 6 a W_1 je atom kyslíku,

halogenačním činidlem, jako je thionylchlorid, fosforoxychlorid nebo bromid fosforitý nebo činidlo lithiumhalogenid/mesyhalogenid/kollidin, nebo

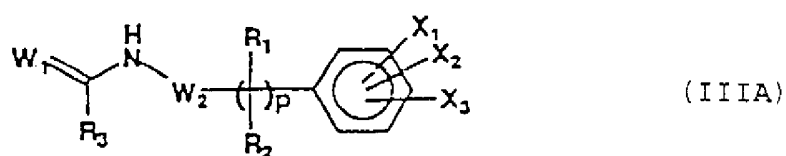
- štěpením sloučeniny obecného vzorce IIC



kde G je jedna ze skupin G_1 až G_9 , přičemž skupiny G_1 až G_7 mají význam uvedený v nárocích 1 až 6 a R_4 je alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, skupiny G_8 a G_9 mají význam uvedený

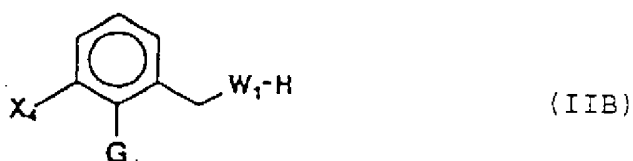
v nárocích 1 až 6, X_4 má význam uvedený v nárocích 1 až 6, W_1 je atom kyslíku a P je chránicí skupina pro alkoholovou funkci, jako je ester, s výhodou ester kyseliny octové nebo kyseliny benzoové, nebo ether, s výhodou methylether, methoxymethylether, fenylether nebo benzylether, Lewisovou kyselinou, jako je bromid boritý, nebo bezvodou kyselinou, jako je chlorovodík.

18. Sloučeniny obecného vzorce IIIA



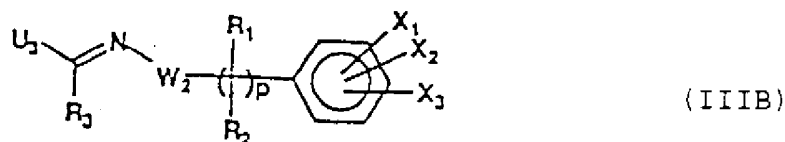
kde W_1 , W_2 , R_1 , R_2 , R_3 , X_1 , X_2 , X_3 a p mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, s výjimkou sloučenin, kde W_2 je skupina $-NR_{13}$ a sloučenin, kde R_3 je fenyl, benzyl, alkoxy skupina nebo alkylthioskupina.

19. Způsob přípravy sloučenin podle nároků 1 až 6, kde G je jedna ze skupin G_1 až G_9 , přičemž skupiny G_1 až G_7 mají význam uvedený v nárocích 1 až 6 a R_4 je aminoskupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, skupiny G_8 a G_9 mají význam uvedený v nárocích 1 až 6 a X_4 má význam uvedený v nárocích 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce IIB



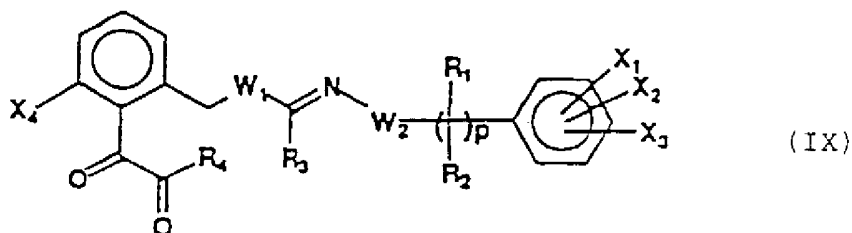
kde G je jedna ze skupin G_1 až G_9 , přičemž skupiny G_1 až G_7 mají význam uvedený v nárocích 1 až 6 a R_4 je aminoskupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, skupiny G_8 a G_9

mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, X_4 má význam uvedený v nárocích 1 až 6 a W_1 je atom kyslíku nebo atom síry, se sloučeninou obecného vzorce IIIB



kde W_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 a p mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, U_3 je atom halogenu, s výhodou atom chloru, přičemž dvojná vazba $U_3-C(R_3)=N-W_2-$ má (E) nebo (Z) stereochemii.

20. Způsob přípravy sloučenin podle nároků 1 až 6, kde G je skupina G3, Q_2 je atom kyslíku, R_4 je alkoxykupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, ostatní substituenty mají význam uvedený v nárocích 1 až 6 a R_6 je nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, vyznačující se tím, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce IX



kde R_4 je alkoxykupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina a ostatní substituenty mají význam uvedený v nárocích 1 až 6,

s Wittig-Hornerovým činidlem obecného vzorce XA

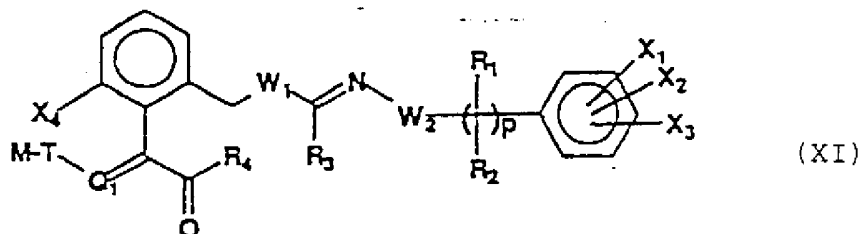


kde R_c je nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina a R_b je nižší alkylová skupina, fenyl nebo benzyl, nebo alternativně s Wittigovým činidlem obecného vzorce XB



kde R_c je nižší alkylová skupina nebo nižší halogenalkylová skupina, R_d je popřípadě substituovaná fenylová skupina a Hal^- je halogenidový ion.

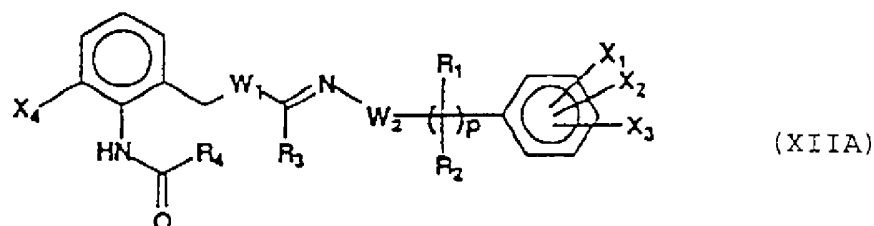
21. Způsob přípravy sloučenin podle nároků 1 až 6, kde G je skupina G1 nebo G2, Q_1 je atom dusíku nebo skupina CH, Q_2 je atom kyslíku, R_4 je alkoxy skupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, ostatní substituenty mají význam uvedený v nárocích 1 až 6 a R_5 je nižší halogenalkylová skupina, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce XI



kde T je atom kyslíku a M je ion alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, Q_1 je atom dusíku nebo skupina CH, R_4 je alkoxy skupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina a W_1 , W_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 a p mají význam uvedený v nárocích 1 až 6,

s halogenovanou sloučeninou obecného vzorce $CH_q(Hal)_{4-q}$, kde q je 1 nebo 2 a Hal je atom halogenu, které mohou být stejné nebo rozdílné a alespoň jeden z nich je atom chloru nebo atom bromu.

22. Způsob přípravy sloučenin podle nároků 1 až 6, kde G je skupina G4, kde n je 1, O₂ je atom kyslíku, R₄ je alkoxykupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina a ostatní substituenty mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce XIIA



kde R₄ je alkoxykupina, alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina a ostatní substituenty mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, se sloučeninou obecného vzorce XIII

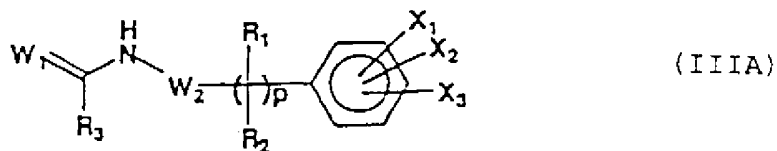


kde V₁ je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu) a R₅ má význam uvedený v nárocích 1 až 6.

23. Způsob přípravy sloučenin podle nároků 1 až 6, kde G je skupina G1 až G7 a R₄ je alkylaminoskupina nebo dialkylaminoskupina, ostatní substituenty mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce I, kde G je skupina G1 až G7 a R₄ je alkoxykupina nebo alkylthioskupina a ostatní substituenty mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, s alkylaminem nebo dialkylaminem.

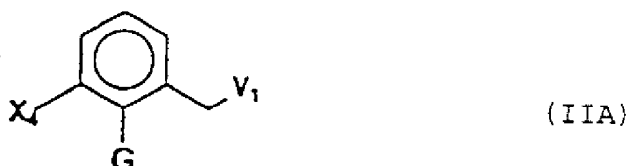
24. Způsob přípravy sloučenin podle nároků 1 až 6, kde W₁ je sulfoxidová skupina (SO) nebo sulfonová skupina (SO₂) a G je

skupina, vyznačující se tím, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce IIIA



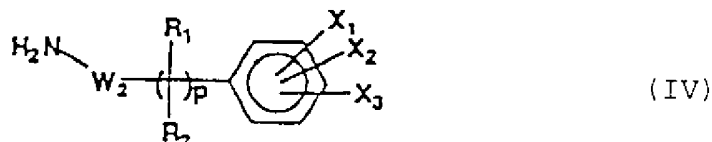
kde skupiny W_1 , W_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 a p mají význam uvedený v nárocích 1 až 6,

se sloučeninou obecného vzorce IIA



kde G je skupina G_3 , R_6 je trifluormethylová skupina, X_4 , R_4 a Q_2 mají význam uvedený v nárocích 1 až 6 a V_1 je atom halogenu, s výhodou atom chloru nebo bromu.

27. Způsob přípravy sloučenin obecného vzorce IIIA podle nároku 18, kde W_2 je atom kyslíku a p je 1, W_1 , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , a X_3 mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, vyznačující se tím, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce IV

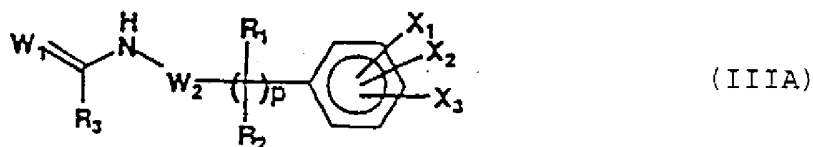


kde W_2 , R_1 , R_2 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 a p mají význam uvedený v nárocích 1 až 6,

se sloučeninou obecného vzorce V

jedna ze skupin G1, G3, G4 a G6 až G9, Q₂ a Q₃ jsou atom kyslíku, ostatní substituenty mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, vyznačující se tím, že se oxiduje sloučenina obecného vzorce I, kde W₁ je atom síry, G je jedna ze skupin G1, G3, G4 a G6 až G9, Q₂ a Q₃ jsou atom kyslíku, ostatní substituenty mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, za použití jednoho nebo více ekvivalentů oxidačního činidla.

25. Způsob přípravy sloučenin podle nároků 1 až 6, kde skupiny W₁, W₂, R₁, R₂, R₃, X₁, X₂, X₃, X₄ a p mají význam uvedený v nárocích 1 až 6 a G je skupina G7, vyznačující se tím, že se nechá reagovat meziproduct obecného vzorce IIIA

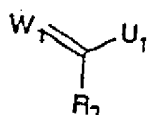


kde skupiny W₁, W₂, R₁, R₂, R₃, R₁₃, X₁, X₂, X₃ a p mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, se sloučeninou obecného vzorce IIA



kde G je skupina G7, X₄ má význam uvedený v nárocích 1 až 6 a V₁ je atom halogenu, s výhodou atom chloru nebo bromu.

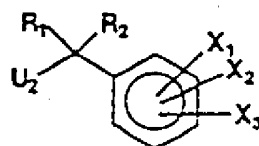
26. Způsob přípravy sloučenin podle nároků 1 až 6, kde skupiny W₁, W₂, R₁, R₂, R₃, X₁, X₂, X₃, X₄ a p mají význam uvedený v nárocích 1 až 6 a G je skupina G3 a R₆ je trifluormethylová



(V)

kde W_1 a R_3 mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, U_1 je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu) nebo hydroxylová skupina, nižší alkoxy skupina nebo benzyloxyskupina, nižší alkylthioskupina nebo aminoskupina, nebo skupina $-O(C=O)R_a$, kde R_a má stejný význam jako R_3 uvedený v nárocích 1 až 6, přičemž může být stejné nebo rozdílné od R_3 , s výhodou atom halogenu, přičemž sloučenina obecného vzorce V je halogenidem kyseliny.

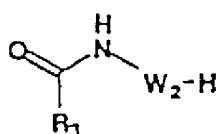
28. Způsob přípravy sloučenin obecného vzorce IIIA podle nároku 18, kde W_2 je atom kyslíku a p je 1, nebo hydrazonových kyselin obecného vzorce IIIA, kde W_2 je skupina NR_{11} , a p je 1, W_1 , R_1 , R_2 , R_3 , R_{11} , X_1 , X_2 , a X_3 mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce VI



(VI)

kde R_1 , R_2 , X_1 , X_2 a X_3 mají význam uvedený v nárocích 1 až 6 a U_2 je atom halogenu (s výhodou atom chloru nebo bromu) nebo alkylsulfonátová skupina (s výhodou methylsulfonátová nebo trifluormethylsulfonátová skupina),

s derivátem kyseliny hydroxamové, kde W_2 je atom kyslíku, nebo s derivátem kyseliny hydrazonové, kde W_2 je skupina NR_{11} , R_1 a R_{11} mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, obecného vzorce VII



(VII)

29. Způsob přípravy sloučenin obecného vzorce IIIA podle nároku 18, kde W_1 je atom síry a W_2 je atom kyslíku, nebo thiohydrazonových kyselin obecného vzorce IIIA podle nároku 18, kde W_1 je atom síry a W_2 je skupina NR_{13} , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 a p mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, v y z n a - č u j í c í s e t í m , že thionují hydroxamové kyseliny obecného vzorce IIIA, kde W_1 je atom kyslíku a W_2 je atom kyslíku, nebo hydrazonové kyseliny obecného vzorce IIIA, kde W_1 je atom kyslíku a W_2 je skupina NR_{13} , R_1 , R_2 , R_3 , R_{13} , X_1 , X_2 , X_3 a p mají význam uvedený v nárocích 1 až 6, za použití thionačního činidla.