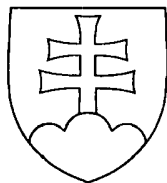


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

541-97

- (22) Dátum podania: 23.10.95
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 3284/94-2
(32) Dátum priority: 03.11.94
(33) Krajina priority: CH
(40) Dátum zverejnenia: 10.09.97
(86) Číslo PCT: PCT/EP95/04154, 23.10.95

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

**C 07D 261/20,
A 01N 43/80**

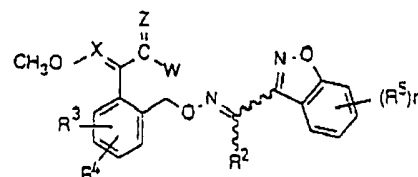
(71) Prihlasovateľ: NOVARTIS AG, Basel, CH;

(72) Pôvodca vynálezu: Farooq Saleem, Arisdorf, CH;
Trah Stephan, Freiburg, DE;
Zurflüh René, Basle, CH;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Benzizoxazolové deriváty, spôsob ich prípravy, pesticídne prostriedky, ktoré ich obsahujú, a ich použitie na kontrolu škodcov**

(57) Anotácia:

Benzizoxazolové deriváty všeobecného vzorca (I), v ktorom a) X je CH, Z je kyslík a W je OR¹, alebo b) X je dusík, Z je kyslík a W je OR¹, alebo c) X je dusík, Z je kyslík, síra alebo SO a W je NHR¹, a R¹ je C₁-C₄-alkyl, C₃-C₄-alkenyl alebo C₃-C₄-alkinyl, R² je vodík, C₁-C₄-alkyl, halogén- C₁-C₄-alkyl, cyklopropyl, C₁-C₄-alkoxy-metyl, C₁-C₄-alkoxyl, C₁-C₄-alkyltioskupina alebo CN, R³ a R⁴ sú vždy vodík, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxyl, OH, CN, NO₂, Si(CH₃)₃, CF₃ alebo halogén, n je 0 až 4 a R⁵ je napríklad halogén, C₁-C₄-alkyl, halogén- C₁-C₄-alkyl, prípadne substituovaná C₁-C₄-alkyléndioxyskupina, CN, NO₂, fenylolebo chlórphenyl a ich možné E/Z-izoméry, sa môžu použiť ako agrochemické činidlá, najmä ako fungicidy a insekticidy a/alebo akaricidy. Ďalej sa opisuje spôsob ich prípravy, pesticídne prostriedky, ktoré ich obsahujú, a ich použitie na kontrolu škodcov.



(I)

Benzizoxalolové deriváty, spôsob ich prípravy, pesticídne prostriedky, ktoré ich obsahujú a ich použitie na kontrolu škodcov

Oblasť techniky

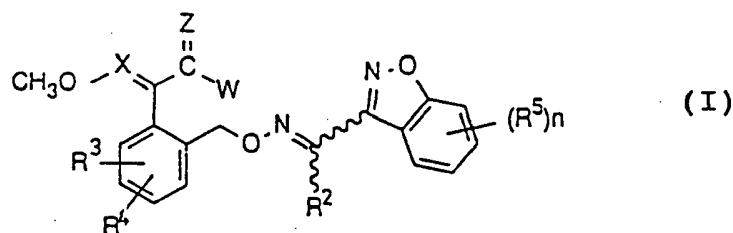
Vynález sa týka benzizoxazolov nižšie uvedeného všeobecného vzorca I a ich možných E/Z-izomérov a zmesí E/Z-izomérov. Ďalej sa vynález týka spôsobu prípravy týchto zlúčenín a ich E/Z-izomérov a ich použitia, fungicídnych a pesticídnych prostriedkov, ktorých účinnou látkou je uvedená zlúčenina alebo E/Z-izomér a prípravy a použitia týchto prostriedkov.

Doterajší stav techniky

U niektorých derivátov metoxyakrylovej kyseliny bolo v literatúre navrhované ich použitie ako insekticídnych a fungicídnych zlúčenín v pesticídnych prostriedkoch. Biologické vlastnosti týchto známych zlúčenín nie sú však v oblasti kontroly škodcov a fungicídov zo všetkých hľadísk uspokojivé, takže pretrváva potreba ďalších zlúčenín s pesticídnymi vlastnosťami, najmä na kontrolu hmyzu a príslušníkov radu Acarina a fungicídnymi vlastnosťami, najmä na kontrolu fytopatogénnych húb. Tento cieľ sa prakticky dosiahne zlúčeninami všeobecného vzorca I podľa vynálezu.

Podstata vynálezu

Vynález sa týka zlúčenín všeobecného vzorca I



v ktorom

- a) X predstavuje skupinu CH,
Z znamená atóm kyslíka, a
W predstavuje skupinu OR^1 , alebo
- b) X predstavuje atóm dusíka,
Z znamená atóm kyslíka, a
W predstavuje skupinu OR^1 , alebo
- c) X predstavuje atóm dusíka,
Z znamená atóm kyslíka, atóm síry alebo sulfoxidovú skupinu (SO), a
W predstavuje skupinu NHR^1 , a

R^1 znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkenylovú skupinu s 3 až 4 atómami uhlíka alebo alkinylovú skupinu s 3 až 4 atómami uhlíka,

R^2 predstavuje atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cyklopropylovú skupinu, alkoxyetylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka v alkoxylovej časti, alkoxy skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkyltioskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo kyanoskupinu,

symboly R^3 a R^4 nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxy skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, hydroxy skupinu, kyanoskupinu, nitroskupinu, trimetylsilylovú skupinu, trifluórmetylovú skupinu alebo atóm halogénu,

n má hodnotu 0, 1, 2, 3 alebo 4,

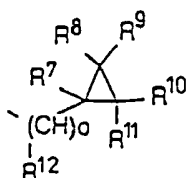
R^5 predstavuje atóm halogénu, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, nesubstituovanú alebo mono- až tetrasubstituovanú alkyléndioxy skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, pričom jej

substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho alkylové skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka a atómy halogénov, alebo ďalej predstavuje kyanoskupinu, nitroskupinu, skupinu XR^e , fenylovú skupinu alebo chlórphenylovú skupinu,

X znamená atóm kyslíka, skupinu $\text{O}(\text{alkylén})$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $(\text{alkylén})\text{O}$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $\text{S}(\text{O})_m$, skupinu $\text{S}(\text{O})_m(\text{alkylén})$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $(\text{alkylén})\text{S}(\text{O})_m$ s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkylénovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

m má hodnotu 0, 1 alebo 2,

R^e predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, kyanoskupinu, skupinu $\text{alkylén-Si}(\text{alkyl})_3$ s 1 až 4 atómami uhlíka v alkylénovej časti a 1 až 4 atómami uhlíka v každej alkylovej časti, alkenylovú skupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo alkinylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, pričom všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným až tromi atómami halogénov, alebo mono- až pentasubstituovanou arylovou alebo heterocyklylovou skupinou, pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka a kyanoskupinu, alebo skupinu vzorca



symboly $\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$ a R^{11} nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

$R^{1,2}$ predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka a

o má hodnotu 0, 1, 2 alebo 3,

a ich možných E/Z-izomérov a zmesí E/Z-izomérov.

Vynález sa ďalej týka spôsobu prípravy týchto zlúčenín a ich E/Z-izomérov a ich použitia, fungicídnych a pesticídnych prostriedkov, ktorých účinnou látkou je uvedená zlúčenina alebo E/Z-izomér a prípravy a použitia týchto prostriedkov.

Niektoré zlúčeniny všeobecného vzorca I obsahujú asymetricky substituované atómy uhlíka, takže tieto zlúčeniny existujú v opticky aktívnych formách. V dôsledku prítomnosti olefinických a oximínových dvojitéch väzieb tieto zlúčeniny existujú vo forme E- a Z- izomérov. Ďalej sa dajú získať rovnako atropoizoméry týchto zlúčenín. Rozumie sa tak, že všeobecný vzorec I zahŕňa všetky tieto izomérne formy, ktoré sú možné, ako aj ich zmesi, napríklad racemáty a ľubovoľné zmesi E/Z-izomérov.

Ak nie je uvedené inak, majú všeobecné termíny používané v tomto texte nasledujúce významy.

Ak nie je uvedené inak, obsahujú uhlík obsahujúce skupiny a zlúčeniny vždy od 1 do 6, výhodne od 1 do 4 (vrátane) atómov uhlíka a výhodne obsahujú 1 alebo 2 atómy uhlíka.

"Alkyl" ako skupina ako taká ako aj štruktúrna jednotka iných skupín a zlúčenín, napríklad halogénalkylových skupín, alkoxy skupín a alkyltio skupín, je alebo s priamym reťazcom, ako je typicky metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl alebo oktyl, alebo s rozvetveným reťazcom, ako je typicky izopropyl, izobutyl, sek.butyl, terc.butyl, izopentyl, neopentyl alebo izooktyl.

"Alkenyl" ako skupina ako taká alebo aj ako štruktúrna

jednotka iných skupín a zlúčenín, napríklad halogénalkenylových skupín, je alebo s priamym reťazcom, ako je typicky vinyl, 1-metylvinyl, alyl alebo 1-butenyl, alebo s rozvetveným reťazcom ako je typicky izopropenyl.

"Alkinyl" ako skupina ako taká ako aj štruktúrna jednotka iných skupín a zlúčenín, napríklad halogénalkinylových skupín je alebo s priamym reťazcom, ako je typicky propargyl, 2-butenyl alebo 5-hexinyl, alebo s rozvetveným reťazcom, ako je typicky 2-etinylpropyl alebo 2-propargylizopropyl.

Cykloalkylovou skupinou s 3 až 6 atómami uhlíka je cyklopropylová, cyklobutylová, cyklopentylová alebo cyklohexylová skupina.

Arylovou skupinou je fenylová alebo naftylová skupina, výhodne fenylová skupina.

Ako "heterocyklyl" sa označuje päťčlenný až sedemčlenný aromatický alebo nearomatický kruh obsahujúci 1 až 3 heteroatómy vybrané zo skupiny zahŕňajúcej dusík, kyslík a síru. Výhodne sú aromatické päť- a šesťčlenné kruhy, ktoré obsahujú ako heteroatóm atóm dusíka a v niektorých prípadoch ďalší heteroatóm, výhodne atóm dusíka alebo síry, najvýhodnejšie atóm dusíka.

Alkyléndioxyskupinou je skupina $-OCH_2O-$, $-OCH_2CH_2O-$, $-OCH_2CH_2CH_2O-$ alebo $-OCH_2CH_2CH_2CH_2O-$.

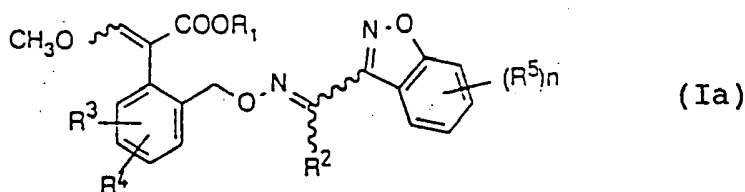
"Halogénom" ako takým alebo ako štruktúrnou jednotkou iných skupín a zlúčenín, ako je halogénalkylová, halogéncykloalkylová, halogénalkenylová alebo halogénalkinylová skupina, je fluór, chlór, bróm alebo jód, výhodne fluór, chlór alebo bróm, výhodnejšie fluór alebo chlór a najvýhodnejšie fluór.

Halogéns substituované uhlík obsahujúce skupiny a zlúčeniny, ako je halogénalkylová, halogéncykloalkylová, halogénalkenylová alebo halogénalkinylová skupina, môžu byť

čiastočne halogénované alebo perhalogénované. V prípade perhalogenácie môžu byť atómy halogénov prítomné ako substituenty rovnaké alebo rôzne. Typickými príkladmi halogénalkylových skupín ako takých ako aj ako štruktúrnych jednotiek iných skupín a zlúčenín, ako je halogéncykloalkylová skupina alebo halogénalkenylová skupina, sú metylová skupina substituovaná jedným až tromi atómami fluóru, chlóru alebo/a brómu, napríklad difluórmetylová alebo trifluórmetylová skupina, etylová skupina substituovaná jedným až piatimi atómami fluóru, chlóru alebo/a brómu, typicky skupina CH_2CF_3 , CF_2CF_3 , CF_2CCl_3 , CF_2CHCl_2 , CF_2CHF_2 , CF_2CFCl_2 , CF_2CHBr_2 , CF_2CHClF , CF_2CHBrF alebo CClFCHClF , propylová alebo izopropylová skupina substituovaná jedným až siedmimi atómami fluóru, chlóru alebo/a brómu, typicky skupina $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, CF_2CHF_2 , $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ alebo $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ a butylová skupina alebo jej izomér, ktorá je substituovaná jedným až deviatimi atómami fluóru, chlóru alebo/a brómu, typicky skupina $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHF}_2$ alebo $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$. Halogénalkenylovou skupinou je typicky skupina $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCl}_2$, $\text{CH}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ alebo $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$. Halogénalkynylovou skupinou je typicky skupina $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CF}$, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$ alebo $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{F}$.

Výhodné uskutočnenia v rámci rozsahu vynálezu predstavujú :

- zlúčeniny všeobecného vzorca Ia



v ktorom

R^1 znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

R^2 predstavuje atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

cyklopropylovú skupinu, alkoxy-metylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka v alkoxylovej časti, alkoxy-skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkytioskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo kyanoskupinu,

symboly R^3 a R^4 nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxy-skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, hydroxy-skupinu, kyanoskupinu, nitro-skupinu, trimetylsilylovú skupinu, trifluórmetylovú skupinu alebo atóm halogénu,

n má hodnotu 0, 1, 2, 3 alebo 4,

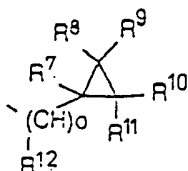
R^5 predstavuje atóm halogénu, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, nesubstituovanú alebo mono- až tetrasubstituovanú alkyléndioxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, pričom jej substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho alkylové skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka a atómy halogénov, alebo ďalej predstavuje kyanoskupinu, nitro-skupinu alebo skupinu XR^6 ,

X znamená atóm kyslíka, skupinu $O(\text{alkylén})$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $(\text{alkylén})O$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $S(O)_m$, skupinu $S(O)_m(\text{alkylén})$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $(\text{alkylén})S(O)_m$ s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkylénovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

m má hodnotu 0, 1 alebo 2,

R^6 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, alkenylovú skupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo alkinylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, pričom všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným až tromi atómami halogénov, alebo nesubstituovanú alebo mono- až pentasubstituovanú arylovú alebo heterocyklylovú skupinu,

pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka a kyanoskupinu, alebo skupinu vzorca



symboly R^7, R^8, R^9, R^{10} a R^{11} nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

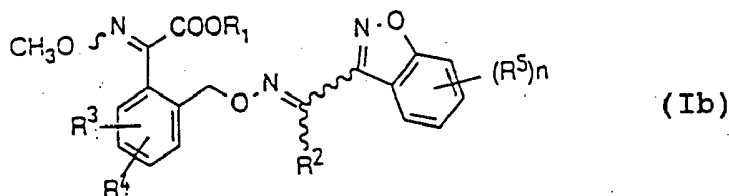
R^{12} predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, a

o má hodnotu 0, 1, 2 alebo 3,

pričom tieto zlúčeniny tvoria podskupinu Ia;

tiež

- zlúčeniny všeobecného vzorca Ib



v ktorom

R^1 znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

R^2 predstavuje atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami

uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cyklopropylovú skupinu, alkoxy-metylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka v alkoxylovej časti, alkoxy-skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkyli-tioskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo kyanoskupinu,

symboly R^3 a R^4 nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxy-skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, hydroxy-skupinu, kyanoskupinu, nitro-skupinu, trimetylsilylovú skupinu, trifluór-metylovú skupinu alebo atóm halogénu,

n má hodnotu 0, 1, 2, 3 alebo 4,

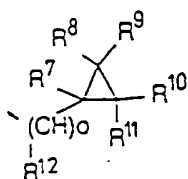
R^5 predstavuje atóm halogénu, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, nesubstituovanú alebo mono- až tetrasubstituovanú alkyléndioxy-skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, pričom jej substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho alkylové skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka a atómami halogénov, alebo ďalej predstavuje kyanoskupinu, nitro-skupinu, skupinu XR^6 , fenylovú skupinu alebo chlór-fenylovú skupinu,

X znamená atóm kyslíka, skupinu $O(\text{alkylén})$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $(\text{alkylén})O$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $S(O)_m$, skupinu $S(O)_m(\text{alkylén})$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $(\text{alkylén})S(O)_m$ s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkylénovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

m má hodnotu 0, 1 alebo 2,

R^6 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, kyanoskupinu, skupinu $\text{alkylén-Si(alkyl)}_3$ s 1 až 4 atómami uhlíka v alkylénovej časti a 1 až 4 atómami uhlíka v každej alkylovej časti, alkenylovú skupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo alkinylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, pričom

všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným až tromi atómami halogénov, alebo mono- až pentasubstituovanú arylovú alebo heterocyklylovú skupinu, pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka a kyanoskupinu, alebo skupinu vzorca



symboly R^7, R^8, R^9, R^{10} a R^{11} nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

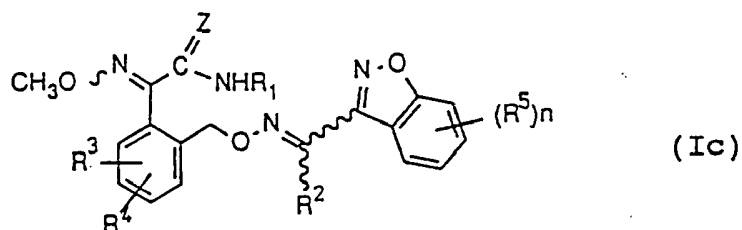
R^{12} predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, a

o má hodnotu 0, 1, 2 alebo 3,

pričom tieto zlúčeniny tvoria podskupinu Ib;

a ďalej

- zlúčeniny všeobecného vzorca Ic



v ktorom

R^1 znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

Z znamená atóm kyslíka, atóm síry alebo sulfoxidovú skupinu,

R² predstavuje atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cyklopropylovú skupinu, alkoxy-metylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka v alkoxylovej časti, alkoxy-skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkyltioskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo kyanoskupinu,

symboly R³ a R⁴ nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxy-skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, hydroxy-skupinu, kyanoskupinu, nitro-skupinu, trimetylsilylovú skupinu, trifluórmetylovú skupinu alebo atóm halogénu,

n má hodnotu 0, 1, 2, 3 alebo 4,

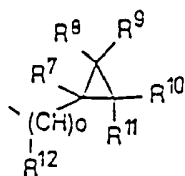
R⁵ predstavuje atóm halogénu, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, nesubstituovanú alebo mono- až tetrasubstituovanú alkyléndioxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, pričom jej substituenty zo súboru zahŕňajúceho alkylové skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka a atómy halogénov, alebo ďalej predstavuje kyanoskupinu, nitro-skupinu alebo skupinu XR⁶,

X znamená atóm kyslíka, skupinu O(alkylén) s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu (alkylén)O s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu S(O)_m, skupinu S(O)_m(alkylén) s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu (alkylén)S(O)_m s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkylénovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

m má hodnotu 0, 1 alebo 2,

R⁶ predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, kyanoskupinu, skupinu alkylén-Si(alkyl)₃ s 1 až 4 atómami uhlíka v alkylénovej časti a 1 až 4 atómami uhlíka v každej

alkylovej časti, alkenylovú skupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo alkinylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, pričom všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným až troma atómami halogénov, alebo mono- až pentasubstituovanú arylovú alebo heterocyklylovú skupinu, pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkylovej skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylovej skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka a kyanoskupinu, alebo skupinu vzorca



symboly R^7, R^8, R^9, R^{10} a R^{11} nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

R^{12} predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, a

\circ má hodnotu 0, 1, 2 alebo 3,

pričom tieto zlúčeniny tvoria podskupinu Ic.

Ďalšie výhodné uskutočnenia tvoria:

(1) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

R^1 znamená alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, výhodne metylovú skupinu,

(2) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

R^2 predstavuje atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami

uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cyklopropylovú skupinu, alkyltioskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo kyanoskupinu, výhodne alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, cyklopropylovú skupinu, alkyltioskupinu s 1 až 2 atómami uhlíka alebo kyanoskupinu, najvýhodnejšie alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénmetylovú skupinu, cyklopropylovú skupinu, metyltioskupinu alebo kyanoskupinu;

(3) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

R^3 predstavuje atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, alkoxykupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, kyanoskupinu, nitroskupinu, trifluórmetylovú skupinu alebo atóm halogénu, výhodne atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, alkoxykupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, trifluórmetylovú skupinu alebo atóm halogénu, najvýhodnejšie atóm vodíka, metylovú skupinu, metoxykupinu, atóm chlóru alebo atóm fluóru;

(4) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

R^4 predstavuje atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, alkoxykupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, kyanoskupinu, nitroskupinu, trifluórmetylovú skupinu alebo atóm halogénu, výhodne atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, alkoxykupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, trifluórmetylovú skupinu alebo atóm halogénu, najvýhodnejšie atóm vodíka, metylovú skupinu, metoxykupinu, atóm chlóru alebo atóm fluóru;

(5) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

n má hodnotu 0, 1, 2 alebo 3, výhodne 0, 1 alebo 2, najvýhodnejšie 0 alebo 1;

(6) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

R^s predstavuje atóm halogénu, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, kyanoskupinu, nitroskupinu alebo skupinu XR^e, výhodne atóm halogénu, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo skupinu XR^e, najvýhodnejšie atóm fluóru, atóm chlóru, alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka alebo skupinu XR^e;

(7) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

X znamená atóm kyslíka, skupinu O(alkylén) s 1 až 2 atómami uhlíka, skupinu (alkylén)O s 1 až 2 atómami uhlíka, skupinu S(O)_m, skupinu S(O)_m(alkylén) s 1 až 2 atómami uhlíka, skupinu (alkylén)S(O)_m s 1 až 2 atómami uhlíka alebo alkylénovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, výhodne atóm kyslíka, skupinu O(alkylén) s 1 až 2 atómami uhlíka, skupinu (alkylén)O s 1 až 2 atómami uhlíka alebo alkylénovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, najvýhodnejšie atóm kyslíka alebo skupinu O(metylén);

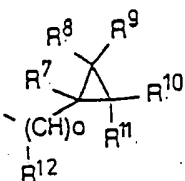
(8) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

m má hodnotu 0 alebo 1, výhodne 0;

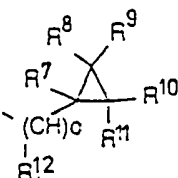
(9) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

R^e predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cyklopropylovú skupinu, alkenylovú skupinu s 2 až 4 atómami uhlíka alebo alkinylovú skupinu s 3 až 4 atómami uhlíka, pričom všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným až tromi atómami halogénov, alebo mono-až pentasubstituovanú arylovú alebo heterocyklylovú skupinu, pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkylovej skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovej skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalko-

xyskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka a kyanoskupinu, alebo skupinu vzorca



výhodne alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, cyklopropylovú skupinu, alkenylovú skupinu s 2 až 4 atómami uhlíka alebo alkinylovú skupinu s 3 až 4 atómami uhlíka, pričom všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným až troma atómami halogénov, alebo mono- až pentasubstituovanú arylovú alebo heterocyklylovú skupinu, pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkylové skupiny s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkylové skupiny s 1 až 2 atómami uhlíka, alkoxy skupiny s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkoxy skupiny s 1 až 2 atómami uhlíka a kyanoskupinu, alebo skupinu vzorca



najvýhodnejšie metylovú skupinu, halogénmetylovú skupinu, alkenylovú skupinu s 2 až 3 atómami uhlíka alebo propinylovú skupinu, pričom všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným alebo dvoma atómami halogénov, alebo nesubstituovanú alebo monosubstituovanú fenylovú skupinu, pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, metylovú skupinu, halogénmetylovú skupinu, metoxy skupinu a kyanoskupinu;

(10) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

R⁷ predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 2

atómami uhlíka, výhodne atóm vodíka alebo metylovú skupinu, najvýhodnejšie atóm vodíka,

(11) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

R^8 znamená atóm vodíka alebo atóm halogénu, výhodne atóm brómu, chlóru alebo fluóru, najvýhodnejšie atóm chlóru alebo fluóru;

(12) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

R^9 znamená atóm vodíka alebo atóm halogénu, výhodne atóm brómu, chlóru alebo fluóru, najvýhodnejšie atóm chlóru alebo fluóru;

(13) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

R^{10} predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, výhodne atóm vodíka,

(14) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

R^{11} znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, výhodne atóm vodíka,

(15) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

R^{12} predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, výhodne atóm vodíka,

(16) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

o má hodnotu 0 alebo 1, výhodne 1,

(17) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

R^2 znamená alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka,

R^2 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, cyklopropylovú skupinu, alkyltioskupinu s 1 až 2 atómami uhlíka alebo kyanoskupinu,

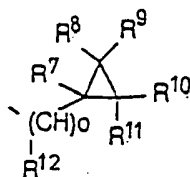
symboly R^3 a R^4 nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, alkoxykupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, trifluórmetylovú skupinu alebo atóm halogénu,

n má hodnotu 0, 1 alebo 2,

R^5 predstavuje atóm halogénu, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo skupinu XR^6 ,

X znamená atóm kyslíka, skupinu $O(\text{alkylén})$ s 1 až 2 atómami uhlíka alebo skupinu $(\text{alkylén})O$ s 1 až 2 atómami uhlíka,

R^6 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, cyklopropylovú skupinu, alkenylovú skupinu s 2 až 4 atómami uhlíka alebo alkinylovú skupinu s 3 až 4 atómami uhlíka, pričom všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným až tromi atómami halogénov, alebo nesubstituovanú alebo mono- alebo disubstituovanú fenylovú skupinu, pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkylové skupiny s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkylové skupiny s 1 až 2 atómami uhlíka, alkoxykupiny s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkoxykupiny s 1 až 2 atómami uhlíka a kyanoskupinu, alebo skupinu vzorca



R^7 znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu,

symboly R^8 a R^9 nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm brómu, chlóru alebo fluóru,

symboly R^{10} , R^{11} a R^{12} nezávisle na sebe predstavujú vždy atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, a

o má hodnotu 0 alebo 1,

(18) zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorých

R^1 predstavuje metylovú skupinu,

R^2 znamená alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénmetylovú skupinu, cyklopropylovú skupinu, metyltio-skupinu alebo kyanoskupinu,

symboly R^3 a R^4 nezávisle na sebe predstavujú vždy atóm vodíka, metylovú skupinu, metoxyskupinu, atóm chlóru alebo atóm fluóru,

n má hodnotu 0 alebo 1,

R^5 znamená atóm fluóru, atóm chlóru, alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka alebo skupinu XR^6 ,

X predstavuje atóm kyslíka alebo skupinu O (metylén), a

R^6 znamená metylovú skupinu, halogénmetylovú skupinu, alkenylovú skupinu s 2 až 3 atómami uhlíka alebo propinylovú skupinu, pričom všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným alebo dvoma atómami halogénov, alebo nesubstituovanú alebo monosubstituovanú fenylovú skupinu, pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, metylovú skupinu, halogénmetylovú skupinu, metoxyskupinu a kyanoskupinu.

Výhodné v rámci rozsahu vynálezu sú najmä zlúčeniny všeobecného vzorca I uvedené v tabuľkách 3, 4, 5, 6 a 7, a ich E/Z-izoméry, pokiaľ sú získané.

Výhodnými konkrétnymi zlúčeninami v rámci rozsahu vynálezu sú

metyl-2-[[[(1-(1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]-metyl]- α -(metoxymetylén)fenylacetát (zlúčenina 3.1),

metyl-2-[[[(1-(6-metoxy-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)-amino]oxy]metyl]- α -(metoxymetylén)fenylacetát (zlúčenina 3.2),

metyl-2-[[[(1-(6-[(2,2-dichlórcyklopropyl)metoxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]metyl]- α -(metoxymetylén)fenylacetát (zlúčenina 3.3),

metyl- α -(metoxymetylén)-2-[[[(1-(6-[3-(trifluórmetyl)-benzyloxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]-metyl]fenylacetát (zlúčenina 3.4.),

metyl- α -(metoxymetylén)-2-[[[(1-(6-[2-propenyloxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]metyl]fenylacetát (zlúčenina 3.5),

metyl- α -(metoxymetylén)-2-[[[(1-(6-[2-propinyloxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]metyl]fenylacetát (zlúčenina 3.6),

metyl- α -(metoxymetylén)-2-[[[(1-(6-[4-(trifluórmetyl)-benzyloxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]-metyl]fenylacetát (zlúčenina 3.7),

metyl- α -(metoxymetylén)-2-[[[(1-(6-[2-(trifluórmetyl)-benzyloxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]-metyl]fenylacetát (zlúčenina 3.8),

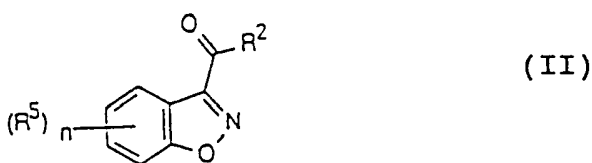
metyl-2-[[[(1-(5-metoxy-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)-amino]oxy]metyl]- α -(metoxymetylén)fenylacetát (zlúčenina 3.9),

metyl-2-[[[(1-(6-[3,3-dichlór-2-propenyloxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]metyl]- α -(metoxymetylén)fenylacetát (zlúčenina 3.10),

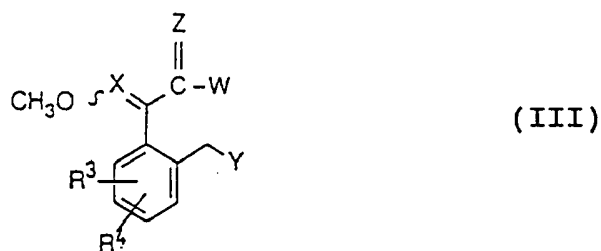
dva E/Z-izoméry metyl-2-[[[(1-(6-[1,1,2,3,3,3-hexafluórpropoxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]-metyl]- α -(metoxymetylén)fenylacetátu (zlúčeniny 3.11A a 3.11B).

Medzi výhodné zlúčeniny patrí najmä zlúčenina z príkladu P6, metyl-2-[[[(1-(1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]metyl]- α -(metoxymetylén)fenylacetát (zlúčenina 3.1) a jej E/Z-izoméry, ako aj jej 5-chlór-1,2-benzizoxazol-3-yl-derivát (zlúčenina 3.17).

Vynález sa týka ďalej spôsobu prípravy zlúčenín všeobecného vzorca I a ich E/Z-izomérov, pri ktorom sa zlúčenina všeobecného vzorca II



ktorá je buď známa alebo sa dá pripraviť analogicky s odpovedajúcimi známymi zlúčeninami a v ktorej majú symboly R^2 a R^5 významy definované vo všeobecnom vzorci I, výhodne podrobí za prítomnosti zásady, reakcii s hydroxylamín-hydrochloridom a medziprodukt, ktorý sa môže ale nemusí izolovať, sa za prítomnosti zásady podrobí reakcii so zlúčeninou všeobecného vzorca III



ktorá je buď známa alebo sa dá pripraviť analogicky s odpovedajúcimi známymi zlúčeninami a v ktorej majú symboly X, Z, W, R^3 a R^4 významy definované vo všeobecnom vzorci I a Y predstavuje atóm halogénu, výhodne chlóru alebo brómu a pokiaľ je to žiadúce, premení sa zlúčenina všeobecného vzorca I, ktorá sa dá získať spôsobom podľa vynálezu alebo iným spôsobom alebo jej E/Z-izomér na inú zlúčeninu všeobecného vzorca I alebo jej E/Z-izomér, rozdelí sa zmes E/Z-izomérov získateľných spôsobom podľa vynálezu a izoluje sa požadovaný izomér.

Pokiaľ ide o vyššie uvedené východiskové materiály, platí pre E/Z-izoméry týchto východiskových materiálov analogicky to, čo bolo uvedené o E/Z-izoméroch zlúčenín všeobecného vzorca I.

Reakcie opísané vyššie a nižšie sa uskutočňujú známym spôsobom, v neprítomnosti alebo obvykle v prítomnosti vhodného rozpúšťadla alebo riedidla alebo ich zmesi, a pokiaľ je to žiadúce, pri chladení pod teplotou miestnosti alebo pri zohrievaní, napríklad v teplotnom rozpätí od približne 0 °C do teploty varu reakčného prostredia, výhodne v rozpätí od zhruba 20 °C do zhruba +120 °C, najvýhodnejšie od 60 °C do 80 °C a pokiaľ je to potrebné, v uzavretej reakčnej nádobe pod tlakom v atmosfére inertného plynu alebo/a v bezvodých podmienkach. Zvlášť výhodné reakčné podmienky sú uvedené v príkladoch.

Východiskové materiály potrebné pre syntézu zlúčenín všeobecného vzorca I a prípadne ich E/Z-izomérov, uvádzané vyššie a nižšie, sú známe alebo sa dajú pripraviť známymi spôsobmi, účelne pri podmienkach uvedených nižšie.

Vhodnými zásadami pre uľahčenie reakcie sú typicky alkylamíny, alkyléndiamíny, nesubstituované alebo N-alkylované, nenasýtené alebo nasýtené cykloalkylamíny, ako aj zásadité heterocykly. Typickými príkladmi takýchto zásad sú trietylamin, diizopropyletylamín, trietyléndiamín, N-cyklohexyl-N,N-dimetylamín, N,N-dietylanilín, pyridín, 4-(N,N-dimetylamino)-piridín, chinuklidín, N-metylmorfolín, ako je 1,5-diazabicyklo[5,4,0]undec-5-én (DBU).

Reaktanty je možné podrobiť vzájomnej reakcii ako také, t.j. bez pridania rozpúšťadla alebo riedidla, účelne v tavenine. Obvykle je však vhodné pridanie inertného rozpúšťadla alebo riedidla alebo ich zmesi. Medzi ilustrujúce príklady takýchto rozpúšťadiel alebo riedidiel patria : aromatické, alifatické a alicyklické uhľovodíky a halogénované uhľovodíky, ako je benzén, toluén, xylén, mezitylén, tetralín,

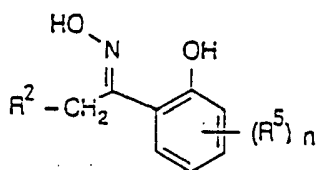
chlórbenzén, dichlórbenzén, brómbenzén, petroléter, hexán, cyklohexán, dichlórmetán, trichlórmetán, tetrachlórmetán, dichlóretán, trichlóretén alebo tetrachlóretén, estery, ako je etylacetát, étery, ako je dietyléter, dipropyléter diizopropyléter, dibutyléter, terc.butylmetyléter, etylénglykol-monometyléter, etylénglykol-monoetyléter, etylénglykol-dimetyléter, dimetoxydietyléter, tetrahydrofurán alebo dioxán, ketóny, ako je acetón, metyletylketón alebo metylizobutylketón, amidy, ako je N,N-dimetylformamid, N,N-dietylformamid, N,N-dimetylacetamid, N-metylpyrolidón alebo triamid hexametylfosforečnej kyseliny, nitrily, ako je acetonitril alebo propionitril a sulfoxidy, ako je dimetylsulfoxid. Pokiaľ sa reakcia uskutočňuje za prítomnosti zásady, je možné rovnako použiť ako rozpúšťadlo alebo riedidlo zásadu, ktorá sa použije v nadbytku, napríklad trietylamín, pyridín, N-metylmorfolín alebo N,N-dietylanilín.

Reakcia sa výhodne uskutočňuje v teplotnom rozpätí od približne 0 °C do približne + 120 °C, výhodne od približne 20 °C do približne + 80 °C.

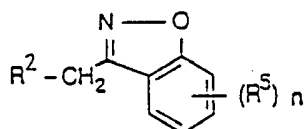
Podľa výhodného uskutočnenia spôsobu sa zlúčenina všeobecného vzorca II v teplotnom rozpätí od 20 °C do 120 °C, výhodne pri teplote 110 °C, v zásaditom rozpúšťadle, výhodne pyridíne, podrobí reakcii s hydroxylamínom alebo hydroxylamín-hydrochloridom, výhodne hydroxylamín-hydrochloridom, produkt sa izoluje a podrobí sa reakcii so zlúčeninou všeobecného vzorca III v teplotnom rozpätí od 20 °C do 100 °C, výhodne od 60 °C do 80 °C, v inertnom rozpúšťadle, napríklad acetonitrile za prítomnosti zásady, výhodne anorganickej zásady, zvlášť uhličitanu draselného.

Zlúčeniny všeobecného vzorca II sa získajú podľa spôsobu opísaného v J.Heterocyclic Chem. 18 (1981), str. 347.

Môžu sa rovnako získať oximáciou acetofenónového derivátu, ktorý má na fenylovom kruhu v orto-polohe hydroxyskupinu,

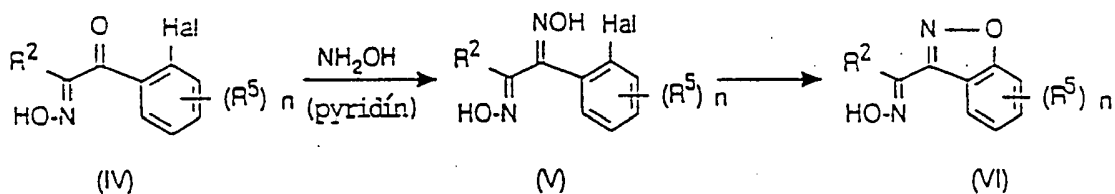


acyláciou oxímu a uskutočnením zásaditej cyklizácie za vzniku medziproduktov všeobecného vzorca



s nasledujúcou chloráciou alebo bromáciou metylénovej skupiny, nahradením atómu halogénu acyloxyskupinou ($-\text{OAc}$), zmydelnením postranného reťazca $\text{R}^2-\text{CH}(\text{OH})$ a oxidáciou hydroxylovej skupiny za vzniku ketónu.

Ďalej sa môžu už oximované sekundárne produkty zlúčenín všeobecného vzorca II získať priamo krátkou cestou postupnou oximáciou acetofenónového derivátu, ktorý je halogénovaný, výhodne fluorovaný alebo chlorovaný, v orto-polohe fenylového kruhu



Pre prvú oximáciu postranného reťazca R^2-CH_2- je účelné použiť nitrit, napríklad alkylnitrit, typický izopentylnitrit za prítomnosti kyseliny chlorovodíkovej, v inertnom rozpúšťadle, ako je uhľovodík alebo éter, napríklad dioxán alebo tetrahydrofurán. Teplotné rozpätie sa pohybuje od 10°C do 80°C , výhodne sa reakcia uskutočňuje pri teplote miestnosti.

Pre druhú oximáciu, konkrétne oximáciu ketónskupiny

v medziprodukte všeobecného vzorca IV, sa použije hydroxylamín alebo soľ hydroxylamínu, napríklad hydroxylamín-hydrochlorid, za prítomnosti zásady, ako je pyridín, ktorá sa môže rovnako použiť ako rozpúšťadlo. Dajú sa rovnako použiť ďalšie rozpúšťadlá alebo riedidlá, účelne éter alebo alkohol, ako je etanol. Teplota sa pohybuje v rozpätí od približne 20 °C do 180 °C, výhodne sa reakcia uskutočňuje pri teplote varu reakčnej zmesi pod spätným chladičom.

Posledný stupeň cyklizácie na benzizoxazoloxím všeobecného vzorca VI sa uskutočňuje pomocou silnej zásady, ako je hydroxid alebo uhličitan alkalického kovu alebo kovu alkalického zeminy v alkoholickom alebo vhodne alkoholickom roztoku, účelne v etanole (viď príklady prípravy P7 a P9). Medziprodukt všeobecného vzorca VI sa môže podrobiť reakcii s medziproduktami všeobecného vzorca III za vzniku konečných produktov všeobecného vzorca I.

Podľa ďalšieho variantu spôsobu sa rovnako môžu podrobiť medziprodukty všeobecného vzorca III reakcii s medziproduktami všeobecného vzorca IV a potom uskutočniť cyklizáciu na benzizoxazol podľa schémy IV - V - VI. V tomto variante môže byť atóm halogénu v medziprodukte všeobecného vzorca IV rovnako nahradený acetón-oximovým zvyškom a cyklizácia sa môže uskutočňovať s jeho pomocou (viď príklad P8).

Zlúčeniny všeobecných vzorcov I, II a III sa môžu získať vo forme jedného z možných izomérov alebo vo forme ich zmesi, napríklad v závislosti na počte a absolútnej a relatívnej konfigurácii asymetrických atómov uhlíka, ako čisté izoméry, napríklad antipódy alebo/a diastereoizoméry, alebo ako zmesi izomérov, napríklad zmesi enantiomérov, napríklad racemáty, zmesi diastereoizomérov alebo zmesi racemátov. Vynález sa teda týka čistých izomérov ako aj všetkých možných zmesí izomérov.

Zmesi enantiomérov, ako sú racemáty, sa môžu štiepiť na ich optické antipódy pomocou známych spôsobov, typicky prekryštalizovaním z opticky aktívneho rozpúšťadla, chromato-

grafiou na chirálnych adsorbentoch, napríklad vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou (HPLC) na acetylcelulóze, pomocou vhodných mikroorganizmov, štiepením špecifickými imobilizovanými enzýmami alebo pomocou tvorby inklúzných zlúčenín, napríklad za použitia chirálnych crown-éterov, v tomto prípade je komplexovaný iba jeden enantiomér.

Zlúčeniny všeobecných vzorcov I, II a III sa môžu rovnako získať vo forme ich hydrátov alebo/a môžu obsahovať ďalšie zlúčeniny, napríklad rozpúšťadlá použité pre kryštalizáciu zlúčenín získaných v pevnej forme.

Vynález sa týka najmä spôsobu prípravy opísaného v príklade P6.

Vynález sa rovnako týka východiskových materiálov a medziproduktov, ktoré sú nové a používajú sa pri realizácii vynálezu pre prípravu zlúčenín všeobecného vzorca I, najmä zlúčenín všeobecných vzorcov II a III, ich použitia a spôsobov ich prípravy. Zlúčeniny všeobecného vzorca II sa môžu pripraviť hlavne analogicky s príkladmi P1 až P4 a P9.

Teraz sa zistilo, že zlúčeniny všeobecného vzorca I vykazujú mikrobicídne spektrum, ktoré je výhodné hlavne pre praktické potreby na kontrolu fytopatogénnych mikroorganizmov, najmä húb. Vykazujú veľmi výhodné kuratívne, preventívne a hlavne systémové vlastnosti a môžu sa použiť na ochranu radu kultúrnych rastlín. Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa môžu použiť na inhibíciu alebo ničenie škodcov nachádzajúcich sa na rastlinách alebo častiach rastlín (plodoch, kvetoch, listoch, stopkách, hľuzách, koreňoch) rôznych kultúr úžitkových rastlín, pričom sú súčasne pred napadnutím fytopatogénnymi mikroorganizmami chránené rovnako časti rastlín, ktoré vyrastajú neskôr.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa môžu rovnako použiť ako moridlá (čínidlá pre obaľovanie) pre ošetrovanie semien (plodov, hľúz, zŕn) a rezkov rastlín proti hubovitým infekciám ako aj

proti fytopatogénnym hubám, ktoré sa vyskytujú v pôde.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I sú účinné proti fytopatogénnym hubám patriacim do nasledujúcich tried : Fungi imperfecti (najmä *Botrytis* a rovnako *Pyricularia*, *Helminthosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, *Cercospora*, *Cercospora* a *Alternaria*), *Basidiomycetes* (napríklad *Rhizoctonia*, *Hemileia*, *Puccinia*). Rovnako sú účinné proti hubám triedy *Ascomycetes* (napríklad *Venturia* a *Erysiphe*, *Podosphaera*, *Monilinia* a *Uncinula*) a hlavne proti hubám triedy *Oomycetes* (napríklad *Phytophthora*, *Peronospora*, *Bremia*, *Pythium*, *Plasmopara*).

Nové zlúčeniny všeobecného vzorca I dobre tolerujú teplokrvné živočíchy, ryby a rastliny a sú ďalej cennými účinnými látkami na použitie v oblasti kontroly škodcov. Nové zlúčeniny sú hlavne účinné proti hmyzu, ktorý sa vyskytuje na úžitkových rastlinách a okrasných rastlinách v poľnohospodárstve a záhradníctve, hlavne na bavlníku, zeleninách a ovocí a v lesníctve. Nové zlúčeniny všeobecného vzorca I sú hlavne vhodné na kontrolu hmyzu na ovocí a zelenine, najmä na kontrolu hmyzu poškodzujúceho rastliny, ako je *Spodoptera littoralis*, *Heliothis virescens*, *Diabrotica balteata* a *Crocidolomia binotalis*. Ďalšími oblastami použitia zlúčenín podľa vynálezu sú ochrana skladovaných produktov a materiálu a v oblasti hygieny, najmä ochrana domácich zvierat a produkčných hospodárskych zvierat. Nové zlúčeniny sú účinné proti všetkým alebo jednotlivým vývojovým štádiám normálne citlivých, ako aj rezistentných, druhov škodcov. Účinnosť zlúčenín všeobecného vzorca I sa môže prejavovať okamžitým usmrtením škodcov alebo až po uplynutí určitej doby, napríklad v priebehu zvliekania, alebo za zníženého kladenia vajíčok alebo/a liahnutia.

Medzi vyššie uvedených živočíšnych škodcov typicky patria škodcovia :

- z radu *Lepidoptera*,
- z radu *Coleoptera*,
- z radu *Orthoptera*,
- z radu *Isoptera*,

z radu Psocoptera,
z radu Anoplura,
z radu Mallophaga,
z radu Thysanoptera,
z radu Heteroptera,
z radu Homoptera (),
z radu Hymenoptera,
z radu Diptera, napríklad *Aedes* spp., *Antherigona soccata*, *Bio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis* spp., *Chrysomyia* spp., *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus* spp., *Drosophila melanogaster* a ďalšie,
z radu Siphonaptera a
z radu Thysanura.

Dobré pesticídne pôsobenie nových zlúčenín zodpovedá mortalite aspoň 50 - 60 % týchto škodcov.

Účinnosť zlúčenín podľa vynálezu a prostriedkov, ktoré ich obsahujú, sa môže podstatne rozšíriť a upraviť pre prevládajúce okolnosti pridaním ďalších insekticídov. Medzi príklady vhodných prísad typicky patria organofosforečné zlúčeniny, nitrofenoly a ich deriváty, formamidíny, močoviny, karbamáty, pyretroidy, chlorované uhľovodíky a prípravky na báze *Bacillus thuringiensis*.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa používajú v nemodifikovanej forme alebo výhodne spolu s nosnými alebo/a pomocnými látkami bežne používanými pri vytváraní prostriedkov. Za týmto účelom sa výhodne spracovávajú známym spôsobom na emulgovateľné koncentráty, rozotierateľné pasty, roztoky vhodné pre priamy postrek alebo riediteľné roztoky, zriedené emulzie, zmáčateľné prášky, rozpustné prášky, popraše, granuláty a rovnako sa enkapsulujú v polymérnych látkach. Spôsoby aplikácie, ako je postrek, zmlhovanie, poprašovanie, rozmetanie, natieranie alebo zalievanie, rovnako ako typ prostriedku, sa volia podľa požadovaných výsledkov a prevažujúcich podmienok.

Formulácia, t.j. prostriedky, prípravky alebo zmesi obsahujúce zlúčeninu všeobecného vzorca I a v prípade potreby pevnú alebo kvapalnú nosnú alebo/a pomocnú látku, sa vyrobia známym spôsobom, účelne homogénnym rozmiešaním alebo/a rozomletím účinnej zložky s plnidlami, ako sú rozpúšťadlá alebo pevné nosiče alebo povrchovo aktívnymi zlúčeninami (povrchovo aktívnymi činidlami).

Vhodnými rozpúšťadlami sú : aromatické uhľovodíky, frakcie obsahujúce 8 až 12 atómov uhlíka, typicky zmesi xylénov alebo substituované naftalény, ftaláty, ako je dibutylftalát alebo dioktylftalát, alifatické uhľovodíky, ako cyklohexán alebo parafíny, rovnako alkoholy a glykoly a ich étery a estery, ako je etanol, dietylenglykol, 2-metoxyetanol alebo 2-etoxyetanol, ketóny, ako je cyklohexanón, izoforón alebo diacetónalkohol, silne polárne rozpúšťadlá ako je N-metyl-2-pyrolidón, dimetylsulfoxid alebo N,N-dimetylformamid, ako aj rastlinné oleje alebo epoxidované rastlinné oleje, ako je epoxidovaný repkový olej, ricínový olej, kokosový olej alebo sójový olej, alebo v niektorých prípadoch rovnako silikónové oleje.

Pevnými nosičmi, ktoré sa typicky používajú pre popraše a dispergovateľné prášky, sú obvykle prírodné minerálne plnidlá, ako je kalcit, mastenec, kaolín, montmorilonit alebo atapulgit. Pre zlepšenie fyzikálnych vlastností sa môže rovnako pridávať vysokodisperzný oxid kremičitý alebo vysoko-disperzné absorbujúce polyméry. Vhodnými granulovanými absorbčnými nosičmi sú nosiče poréznych typov, ako je pemza, tehlová drť, sepiolit alebo bentonit, a vhodnými nesorbujúcimi nosičmi sú materiály ako je kalcit alebo piesok. Okrem toho môžeme použiť rad vopred granulovaných materiálov anorganického alebo organického pôvodu, napríklad hlavne dolomit alebo rozdrvené rastlinné zvyšky.

V závislosti na povahe zlúčeniny všeobecného vzorca I, alebo kombinácie zlúčeniny všeobecného vzorca I s inými insekticídmi, ktorá je začleňovaná do prostriedku, sú vhodnými

povrchovo aktívnymi zlúčeninami neionogénne, kationické alebo/a anionické povrchovo aktívne činidlá, ktoré vykazujú dobré emulgačné, dispergačné a zmáčateľné vlastnosti. Rozumie sa, že termín "povrchovo aktívne činidlo" zahŕňa tiež zmesi povrchovo aktívnych činidiel.

Pesticídne prostriedky obvykle obsahujú 0,1 až 99 % hmot., výhodne 0,1 až 95 % hmot., zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo kombináciu tejto zlúčeniny s inými insekticídmi, a 1 až 99,9 % hmot., výhodne 5 až 99,9 % hmot., pevnej alebo kvapalnej nosnej alebo/a pomocnej látky, a 0 až 25 % hmot., výhodne 0,1 až 25 % hmot., povrchovo aktívneho činidla. Zatiaľ čo ako komerčné produkty sú výhodnejšie koncentráty, konečný spotrebiteľ spravidla používa zriedené prostriedky. Typické aplikačné koncentrácie sú v rozpätí od 0,1 do 1000 ppm, výhodne od 0,1 do 500 ppm účinnej látky. Aplikačné dávky na hektár obvykle predstavujú od 1 do 1000 g účinnej látky na hektár, výhodne od 25 do 500 g účinnej látky na hektár.

Prostriedky môžu tiež obsahovať ďalšie zložky, ako sú stabilizátory, typicky rastlinné oleje alebo epoxidované rastlinné oleje (napríklad epoxidovaný kokosový olej, repkový olej alebo sójový olej), činidlá proti peneniu, napríklad silikónový olej, konzervačné látky, regulátory viskozity, pojidlá alebo/a látky spôsobujúce lepivosť, ako aj hnojivá alebo ďalšie chemické činidlá pre dosiahnutie špeciálnych účinkov.

Vynález podrobnejšie ilustrujú nasledujúce príklady, bez toho aby akokoľvek obmedzovali jeho rozsah.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklady prípravy

Príklad P1

1-(1,2-benzizoxazol-3-yl)etanón (zlúčenina 1.1 v tabuľke 1)

a) K 170 ml 40 % vodného roztoku hydroxidu draselného sa po kvapkách pridá 15 g 1-(2-hydroxyfenyl)-1-propanónu. K tejto emulzii sa potom po častiach pridá 31,2 g hydroxylamín-hydrochloridu a zmes sa mieša počas 4 hodín pri teplote 0 až 5 °C. Reakčná zmes sa potom okyselí 150 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej, vyzrážaný produkt sa izoluje filtráciou, premyje sa vodou a vysuší, čím sa získa 1-(2-hydroxyfenyl)-1-propanonoxím s teplotou topenia 88 - 90 °C.

b) Zmes 11 g 1-(2-hydroxyfenyl)-1-propanonoxímu a 22 ml acetanhydridu sa krátko zohreje na teplotu 45 °C a potom sa vyleje do zmesi ľadu a vody. Vyzrážaný produkt sa izoluje filtráciou, premyje sa vodou a vysuší sa vo vákuu, čím sa získa 1-(2-hydroxyfenyl)-1-propanón-O-acetyloxím s teplotou topenia 86 - 90 °C,

c) Zmes 12,2 g 1-(2-hydroxyfenyl)-1-propanón-O-acetyloxímu a 120 ml pyridínu sa zohrieva do varu pod spätným chladičom počas 3 hodín. Po ochladení sa reakčná zmes vyleje do zmesi ľadu a vody a okyselí na pridaním približne 130 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Po extrakcii etylacetátom sa organická fáza trikrát premyje vodou a raz nasýteným roztokom chloridu sodného, vysuší sa nad síranom sodným a zahustí vo vákuu. Surový produkt sa chromatograficky vyčistí na silikagéli s použitím zmesi etylacetátu a hexánu v pomere 1 : 3 ako elučného činidla, čím sa získa 3-etyl-1,2-benzizoxazolu s indexom lomu n_D^{20} 1,5403.

d) Zmes 5,3 g 3-etyl-1,2-benzizoxazolu, 6,4 g N-bróm-sukcínimidu a 50 ml tetrachlórmetánu sa zohrieva k varu pod spätným chladičom počas 1 hodiny. Potom sa pridá približne 50 mg α,α -azoizobutyronitrilu a zmes sa zohrieva do varu pod spätným chladičom počas ďalšej 1 hodiny. Po ochladení a sfiltrovaní zmesi sa filtrát zahustí vo vákuu. Surový produkt sa chromatograficky vyčistí na silikagéli s použitím zmesi etylacetátu a hexánu v pomere 1 : 1 ako elučného činidla, čím sa získa 3-(1-brómetyl)-1,2-benzizoxazol vo forme oleja.

e) Zmes 5,6 g 3-(1-brómetyl)-1,2-benzizoxazolu, 2,4 g octanu draselného, 2,1 g N,N,N,N-tetrametyletyléndiamínu a 50 ml acetonitrilu sa zohrieva do varu pod spätným chladičom počas 14 hodín. Po ochladení a sfiltrovaní zmesi sa filtrát zahustí vo vákuu a zriedi sa dietyléterom. Éterová fáza sa raz premyje vodou, potom dvakrát 10 % roztokom kyseliny chlorovodíkovej a nakoniec raz nasýteným roztokom chloridu sodného, vysuší sa nad síranom sodným a zahustí. Surový produkt sa chromatograficky vyčistí na silikagéli s použitím zmesi etylacetátu a hexánu v pomere 1 : 3 ako elučného činidla, čím sa získa 3-(1-acetoxyetyl)-1,2-benzizoxazol s indexom lomu n_D^{20} 1,5229.

f) Zmes 2,6 g 3-(1-acetoxyetyl)-1,2-benzizoxazolu, 0,9 g hydroxidu draselného, 40 ml etanolu a 3 ml vody sa mieša počas 1 hodiny pri teplote miestnosti. Reakčná zmes sa potom zahustí vo vákuu a zriedi vodou. Táto vodná fáza sa extrahuje trikrát dietyléterom, zmiešané éterové extrakty sa potom premyjú nasýteným roztokom chloridu sodného a vysušia sa nad síranom sodným, čím sa získa 1-(1,2-benzizoxazol-3-yl)etanol vo forme oleja s indexom lomu n_D^{20} 1,5555.

g) K 1,6 g 1-(1,2-benzizoxazol-3-yl)etanolu v 5 ml dietyléteru sa po kvapkách pomaly pridá zmes 1,1 g dihydrátu dvojchrómanu sodného a 0,8 ml kyseliny sírovej v 5 ml vody. Táto zmes sa mieša počas 1 hodiny pri teplote miestnosti a potom sa za chladenia ľadom pridá 50 ml vody a uskutoční sa trikrát extrakcia dietyléterom. Zmiešané éterové extrakty sa premyjú raz nasýteným roztokom hydrogenuhličitanu sodného, raz vodou a nakoniec raz nasýteným roztokom chloridu sodného, vysušia sa nad síranom sodným a zahustia vo vákuu. Surový produkt sa chromatograficky vyčistí na silikagéli s použitím zmesi etylacetátu a hexánu v pomere 1 : 3 ako elučného činidla, čím sa získa 1-(1,2-benzizoxazol-3-yl)etanón s teplotou topenia 30 - 32 °C.

Príklad P2

1-(6-metoxy-1,2-benzizoxazol-3-yl)etanón (zlúčenina 1.2 v

tabuľke 1)

Všeobecne podľa postupu opísaného v príklade P1, za použitia 1-(2-hydroxy-4-metoxyfenyl)-1-propanónu ako východiskového materiálu, sa získa 1-(6-metoxy-1,2-benzizoxazol-3-yl)-etanón s teplotou topenia 64 - 67 °C.

Príklad P3

1-(5-metoxy-1,2-benzizoxazol-3-yl)etanón (zlúčenina 1.9 v tabuľke 1)

Všeobecne podľa postupu opísaného v príklade P1, za použitia 1-(2-hydroxy-5-metoxyfenyl)-1-propanónu ako východiskového materiálu, sa získa 1-(5-metoxy-1,2-benzizoxazol-3-yl)-etanón vo forme oleja.

Príklad P4

1-(6-[3-trifluórmetylbenzyloxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etanón (zlúčenina 1.4 v tabuľke 1)

a) K 34,2 g 1-(6-metoxy-1,2-benzizoxazol-3-yl)etanónu v 350 ml kyseliny octovej sa pridá 350 ml 48 % roztoku kyseliny bromovodíkovej. Reakčná zmes sa zahrieva do varu pod spätným chladičom počas 6,5 hodiny, ochladí sa, a potom sa vyleje do zmesi ľadu a vody. Vyzrážaný surový produkt sa izoluje filtráciou a premyje sa vodou. Tento surový produkt sa chromatograficky vyčistí na silikagéli za použitia zmesi etylacetátu a hexánu v pomere 1 : 3 ako elučného činidla, čím sa získa 1-(6-hydroxy-1,2-benzizoxazol-3-yl)etanón s teplotou topenia 159 - 161 °C.

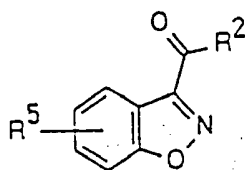
b) 2 g 1-(6-hydroxy-1,2-benzizoxazol-3-yl)etanónu sa rozpustí v 20 ml acetónu, pridá sa 2,1 g uhličitanu draselného a potom sa prikvapujú 3 g 1-(brómmetyl)-3-(trifluórmetyl)benzénu. Reakčná zmes sa potom zahrieva do varu pod spätným chladičom počas 1 hodiny. Po ochladení, sfiltrovaní a zahustení filtrátu

vo vákuu sa surový produkt vyberie etylacetátom, organická fáza sa raz premyje vodou a raz nasýteným roztokom chloridu sodného, vysuší sa nad síranom sodným a zahustí. Prekryštali-zovaním zo zmesi etylacetátu a hexánu sa získa 1-(6-[3-(tri-fluórmetyl)benzyloxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etanón s teplotou topenia 130 - 132 °C.

Príklad P5

Ďalšie zlúčeniny uvedené v tabuľkách 1 a 2 sa môžu rovnako pripraviť všeobecne v súlade s postupmi opísanými v príklade P1 až P4. Skratka "cProp" v tabuľkách 1 a 2 znamená "cyklopropyl". Čísla uvedené v stĺpci "Fyzikálne údaje" znamenajú teplotu topenia.

Tabuľka 1

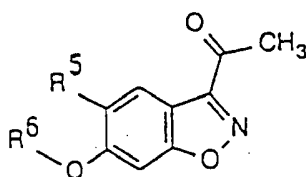


Zlúčenina	R ²	R ⁵	Fyzikálne údaje
1.1	CH ₃	H	30-32°
1.2	CH ₃	6-OCH ₃	64-67°C
1.3	CH ₃	6-OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	živica
1.4	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	130-132°C
1.5	CH ₃	6-OCH ₂ CH=CH ₂	121-123°C
1.6	CH ₃	6-OCH ₂ C≡CH	122-123°C
1.7	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (4)	142-146°C
1.8	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (2)	100-102°C
1.9	CH ₃	5-OCH ₃	olej
1.10	CH ₃	6-OCH ₂ CH=CCl ₂	93-95°C
1.11	CH ₃	6-OCF ₂ CHFCF ₃	olej
1.12	CH ₃	4-F	
1.13	CH ₃	5-F	50-51°C
1.14	CH ₃	6-F	
1.15	CH ₃	7-F	
1.16	CH ₃	4-Cl	
1.17	CH ₃	5-Cl	55°C
1.18	CH ₃	6-Cl	
1.19	CH ₃	7-Cl	
1.20	CH ₃	4-CH ₃	
1.21	CH ₃	5-CH ₃	
1.22	CH ₃	6-CH ₃	
1.23	CH ₃	7-CH ₃	
1.24	CH ₃	4-CF ₃	
1.25	CH ₃	5-CF ₃	41°C
1.26	CH ₃	6-CF ₃	87°C
1.27	CH ₃	7-CF ₃	

Zlúčenina	R ²	R ⁵	Fyzikálne údaje
1.28	CH ₃	6-OCF ₂ CHF ₂	
1.29	CH ₃	6-OCF ₂ CHFCI	
1.30	CH ₃	6-OCF ₂ CHFBr	
1.31	CH ₃	6-OCHF ₂	
1.32	CH ₃	6-OCF ₂ Br	
1.33	CH ₃	6-OCF ₃	
1.34	CH ₃	6-OCH ₂ (cProp-Br ₂ (2,2))	
1.35	CH ₃	6-OCH ₂ (cProp-CH ₃ (1)-F ₂ (2,2))	
1.36	CH ₃	6-OCH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	
1.37	CH ₃	6-OCH ₂ CH ₃	
1.38	CH ₃	6-OCH ₂ CH ₂ CH ₃	
1.39	CH ₃	6-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	
1.40	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₅	
1.41	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ F(2)	
1.42	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ F(3)	
1.43	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
1.44	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ Cl(2)	
1.45	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ Cl(3)	
1.46	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ Cl(4)	
1.47	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ Br(4)	
1.48	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃ (4)	
1.49	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₃ F ₂ (2,6)	
1.50	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₃ F ₂ (2,4)	
1.51	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₃ F ₂ (3,4)	
1.52	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,6)	
1.53	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	
1.54	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	
1.55	CH ₃	6-OC ₆ H ₅	
1.56	CH ₃	6-OC ₆ H ₄ Cl(4)	
1.57	CH ₃	6-OC ₆ H ₄ F(4)	
1.58	CH ₃	6-OC ₆ H ₄ CN(4)	
1.59	CH ₃	6-OC ₆ H ₄ OCH ₃ (4)	
1.60	CH ₃	6-OC ₆ H ₄ CF ₃ (4)	

Zlúčenina	R ²	R ⁵	Fyzikálne údaje
1.61	C ₂ H ₅	H	
1.62	C ₂ H ₅	6-OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
1.63	C ₂ H ₅	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
1.64	cProp	H	
1.65	cProp	6-OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
1.66	cProp	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
1.67	CN	H	
1.68	CN	6-OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
1.69	CN	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
1.70	CN	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	
1.71	CN	6-OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	
1.72	CN	6-OCH ₂ CH=CCl ₂	
1.73	SCH ₃	H	
1.74	CF ₃	H	
1.75	CH ₃	6-terc.butyl	olej

Tabuľka 2



Zlúčenina	R ⁵	R ⁶	Fyzikálne údaje
2.1	Cl	CH ₃	159-161°C
2.2	Cl	CH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	116-118°C
2.3	Cl	CH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
2.4	Cl	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl(4)	
2.5	Cl	CH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (4)	
2.6	Cl	CH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	141-143°C
2.7	Cl	CH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (2)	
2.8	Cl	CF ₂ CHF ₂	57-59°C
2.9	Cl	CF ₂ CHF ₂	
2.10	Cl	CHF ₂	
2.11	Cl	CF ₃	
2.12	Br	CH ₃	
2.13	Br	CH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
2.14	Br	CH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
2.15	Br	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl(4)	
2.16	Br	CH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (4)	
2.17	Br	CH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	
2.18	Br	CH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (2)	
2.19	Br	CF ₂ CHF ₂	
2.20	Br	CF ₂ CHF ₂	
2.21	Br	CHF ₂	
2.22	Br	CF ₃	

Príklad P6

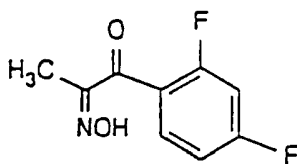
metyl-2-[[[(1-(1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]metyl]-
- α -(metoxymetylén)fenylacetát (zlučenie 3.1 v tabuľke 3),

a) Zmes 1,4 g 1-(1,2-benzizoxazol-3-yl)etanónu, 0,7 g hydroxylamín-hydrochloridu a 10 ml pyridínu sa zohrieva do varu pod spätným chladičom počas 1 hodiny. Reakčná zmes sa potom vyleje do zmesi ľadu a vody a vyzrážaný produkt sa izoluje filtráciou. Tento produkt sa rozpustí v etylacetáte, roztok sa raz premyje vodou, potom dvakrát nasýteným roztokom chloridu sodného a nakoniec sa vysuší nad síranom sodným. Rozpúšťadlo sa odstráni vo vákuu, čím sa získa čistý 1-(1,2-benzizoxazol-3-yl)etanónoxím s teplotou topenia 193 až 195 °C.

b) Zmes 0,8 g 1-(1,2-benzizoxazol-3-yl)etanónoxímu, 1,3 g metyl-2-(brómmetyl)- α -(metoxymetylén)fenylacetátu a 1 g uhličitanu draselného v 15 ml acetonitrile sa zohrieva do varu pod spätným chladičom počas 4 hodín. Reakčná zmes sa ochladí a sfiltruje a filtrát sa zahustí vo vákuu. Zvyšok sa rozpustí v etylacetáte a roztok sa premyje dvakrát vodou a raz nasýteným roztokom chloridu sodného a vysuší sa nad síranom sodným. Po odstránení rozpúšťadla vo vákuu sa zvyšok chromatograficky vyčistí na silikagéli za použitia zmesi etylacetátu a hexánu v pomere 1 : 3 ako elučného činidla, čím sa získa zlučenie uvedená v názve s teplotou topenia 97 až 98 °C.

Príklad P7

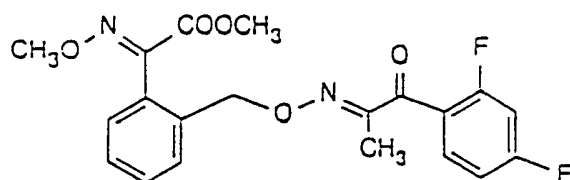
a) Spôsob prípravy medziproduktu vzorca



1-(2,4-difluórfenyl)propán-1,2-dión-2-oxím

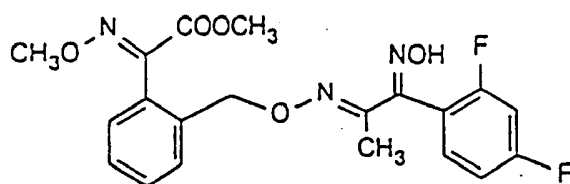
K roztoku 51,05 g 2,4-difluórpropiofenónu a 36 ml terc. butylnitritu v 30 ml etanole sa v priebehu 10 minút pri teplote 5 °C pridá 250 ml nasýteného roztoku chlorovodíka v alkohole. Reakčná zmes sa potom mieša počas 4 hodín pri teplote miestnosti. Žltý roztok sa zahustí na rotačnej odparke, terc.butanol sa azeotropicky odstráni dvojitým pridaním toluénu a olejovitý zvyšok sa vykryštalizuje pridaním 300 ml hexánu. Prekryštalizovaním z toluénu sa získa zlúčenina uvedená v názve s teplotou topenia 93 - 95 °C.

b) Príprava zlúčeniny vzorca



K roztoku 2,86 g metyl-2-(2-brómmetylfenyl)glyoxylát-O-metyloxímu a 1,99 g ketoxímu zo stupňa a) v 15 ml acetonitrilu sa pridá 2,07 g uhličitanu draselného a zmes sa mieša cez noc pri teplote miestnosti. Potom sa suspenzia vmieša do 100 ml vody a následne sa uskutoční extrakcia trikrát vždy 80 ml etylacetátu. Zmiešané organické fázy sa premyjú dvakrát vždy 50 ml vody, vysušia sa nad síranom horečnatým, sfiltrujú a zahustia na rotačnej odparke. Tmavý olej sa chromatograficky spracuje na silikagéli s použitím zmesi hexánu a etylacetátu v pomere 8 : 2 ako elučného činidla. Kryštalizáciou z izopropanolu sa získa čistý konečný produkt s teplotou topenia 68 °C.

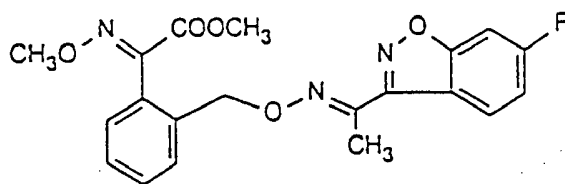
c) Príprava zlúčeniny vzorca



Suspenzia 4,04 g ketozlúčeniny zo stupňa b) v 35 ml

etanole sa zohreje na teplotu 35 °C. K výslednému bezfarebnému roztoku sa pridá 1,04 g hydroxylamín-hydrochloridu a 1,19 g pyridínu. Teplota roztoku sa udržiava počas 5 hodín na teplote miestnosti a potom cez noc na hodnote 80 °C. Po zahustení na rotačnej odparke sa zvyšok vmieša do 100 ml vody a potom sa extrahuje dvakrát vždy 80 ml etylacetátu. Zmiešané organické fázy sa vysušia nad síranom horečnatým, sfiltrujú a zahustia. Chromatografickým spracovaním zvyšku na silikagéli s použitím zmesi hexánu a etylacetátu v pomere 8 : 2 ako elučného činidla sa získa konečný produkt v pevnej forme. Prekryštalizovaním zo zmesi metylterc.butyléteru a hexánu sa získajú kryštály s teplotou topenia 141 °C.

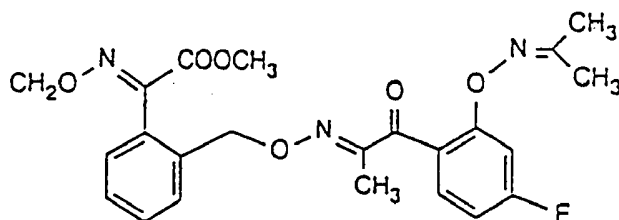
d) Príprava zlúčeniny 6.10 vzorca



K bezfarebnému roztoku 0,42 g oxímu zo stupňa c) v 2,6 ml metanole sa za miešania pridá 70 mg hydroxidu draselného. Nažltlý roztok sa počas 45 minút zohrieva do varu pod spätným chladičom. Ochladená reakčná zmes sa potom priamo podrobí chromatografii na 100 g silikagélu s použitím zmesi hexánu a etylacetátu v pomere 7 : 3 ako elučného činidla, čím sa získajú biele kryštály požadovaného produktu s teplotou topenia 121 °C.

Príklad P8

a) Príprava zlúčeniny vzorca



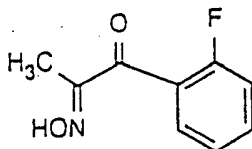
K roztoku 2,02 g ketozlúčeniny z príkladu P7b) v 5 ml dimetylformamidu sa pri teplote miestnosti naraz pridá 0,48 g sodnej soli acetónoxímu. Dôjde k exotermnej reakcii, pri ktorej sa teplota zvýši na približne 50 °C a reakčná zmes stmavne. Reakčná zmes sa mieša počas 10 minút, potom sa vmieša do 100 ml zmesi ľadu a vody a zmes sa extrahuje trikrát vždy 50 ml etylacetátu. Zmiešané organické fázy sa zahustia na rotačnej odparke a chromatograficky spracujú na silikagéli s použitím zmesi hexánu a etylacetátu v pomere 8 : 2 ako elučného činidla. Kryštalizáciou zo zmesi metylterc.butyléteru a hexánu sa získajú biele kryštály zlúčeniny uvedenej v názve s teplotou topenia 83 °C.

b) Príprava zlúčeniny 6.10

K roztoku 0,114 g ketozlúčeniny zo stupňa a) v 1 ml etanolu sa pridá 0,3 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Zmes sa najprv zohrieva do varu pod spätným chladičom počas 3 hodín a potom sa nechá stáť počas 2,5 dňa pri teplote miestnosti. Získaná biela pevná látka sa izoluje filtráciou a vysuší sa vo vysokom vákuu, čím sa získajú biele kryštály požadovaného produktu s teplotou topenia 120 °C. Tento produkt je identický s produktom z príkladu P7d).

Príklad P9

a) Príprava 1-(2-fluórfenyl)propán-1,2-dión-2-oxímu vzorca A

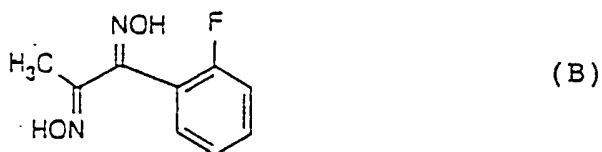


(A)

Do 300 ml dioxanu sa počas 1 minúty zavádza plynný chlorovodík. Potom sa v tomto roztoku rozpustí 30,4 g (0,2 mol) 2-fluórpropiofenónu a následne sa po kvapkách pridá 28,3 g (0,24 mol) izopentylnitritu. Reakčná zmes sa mieša počas 30 hodín pri teplote miestnosti a potom sa zalkalizuje trietyl-

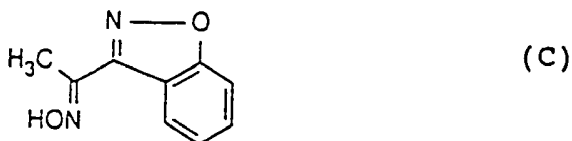
amínom. Reakčná zmes sa zahustí, zvyšok sa vyberie etylacetátom, premyje sa dvakrát vodou a raz nasýteným roztokom chloridu sodného, vysuší sa nad síranom sodným a zahustí vo vákuu. Surový produkt sa prekryštalizuje z hexánu, čím sa získa 20,3 g zlúčeniny uvedenej v názve s teplotou topenia 72 - 74 °C.

b) Príprava 1-(2-fluórfenyl)propán-1,2-dióndioxímu vzorca B



Zmes 5,4 g (0,03 mol) zlúčeniny A, 2,15 g (0,031 mol) hydroxylamónium-chloridu, 2,4 g (0,03 mol) pyridínu a 30 ml etanolu sa zohrieva do varu pod spätným chladičom počas 2 hodín. Reakčná zmes sa zahustí vo vákuu a pridá sa 100 ml vody. Vyzrážaný produkt sa izoluje filtráciou, opakovane sa premyje vodou a vysuší sa vo vákuu, čím sa získa zlúčenina B s teplotou topenia 255 - 256 °C.

c) Príprava 1-benzo[d]izoxazol-3-yletanónoxímu vzorca C

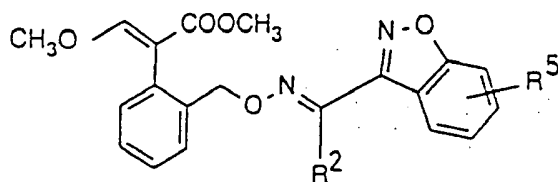


1,7 g (8,7 mmol) zlúčeniny B, 0,6 g (8,7 mmol) hydroxidu draselného a 40 ml etanolu sa zohrieva do varu pod spätným chladičom počas 1 hodiny. Potom sa k reakčnej zmesi pridá ďalších 0,6 g (8,7 mol) hydroxidu draselného a zmes sa ďalej zohrieva do varu pod spätným chladičom počas 0,5 hodiny. Reakčná zmes sa ochladí, zriedi sa vodou a okyslí 10 % roztokom kyseliny chlorovodíkovej. Po extrakcii etylacetátom sa organická fáza premyje trikrát vodou, raz nasýteným roztokom chloridu sodného, vysuší sa nad síranom sodným a

zahustí vo vákuu. Produkt sa suspenduje v hexáne, izoluje sa filtráciou a vysuší, čím sa získa zlúčenina C s teplotou topenia 195 - 197 °C.

Dalšie zlúčeniny uvedené v tabuľkách 3 až 7 sa môžu rovnako pripraviť všeobecne v súlade s postupmi opísanými v príkladoch P6 až P9. Skratka "cProp" v tabuľkách 3 až 7 znamená "cyklopropyl". Číslo uvedené v stĺpci "Fyzikálne údaje" znamená teplotu topenia. Kde je to uvedené, písmená A a B označujú E/Z-izoméry.

Tabuľka 3

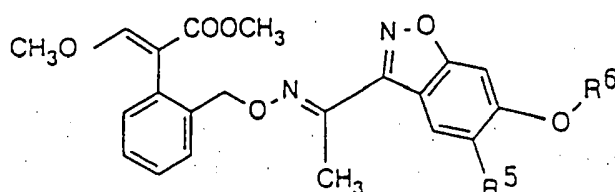


Zlúčenina	R ²	R ⁵	Fyzikálne údaje
3.1	CH ₃	H	97-98°C
3.2	CH ₃	6-OCH ₃	113-115°C
3.3	CH ₃	6-OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	113-116°C
3.4	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	138-140°C
3.5	CH ₃	6-OCH ₂ CH=CH ₂	97-101°C
3.6	CH ₃	6-OCH ₂ C≡CH	127-130°C
3.7	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (4)	143-147°C
3.8	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (2)	128-131°C
3.9	CH ₃	5-OCH ₃	125-127°C
3.10	CH ₃	6-OCH ₂ CH=CCl ₂	127-129°C
3.11A	CH ₃	6-OCF ₂ CHF ₂	olej
3.11B	CH ₃	6-OCF ₂ CHF ₂	olej
3.12	CH ₃	4-F	94°C
3.13	CH ₃	5-F	128-129°C
3.14	CH ₃	6-F	139°C
3.15	CH ₃	7-F	112°C
3.16	CH ₃	4-Cl	
3.17	CH ₃	5-Cl	133-134°C
3.18	CH ₃	6-Cl	
3.19	CH ₃	7-Cl	
3.20	CH ₃	4-CH ₃	
3.21	CH ₃	5-CH ₃	
3.22	CH ₃	6-CH ₃	
3.23	CH ₃	7-CH ₃	
3.24	CH ₃	4-CF ₃	

Zlúčenina	R ²	R ⁵	Fyzikálne údaje
3.25	CH ₃	5-CF ₃	127-128°C
3.26A	CH ₃	6-CF ₃	102°C
3.26B	CH ₃	6-CF ₃	86°C
3.27	CH ₃	7-CF ₃	
3.28	CH ₃	6-OCF ₂ CHF ₂	97-98°C
3.29	CH ₃	6-OCF ₂ CHFCI	
3.30	CH ₃	6-OCF ₂ CHFBr	
3.31	CH ₃	6-OCHF ₂	
3.32	CH ₃	6-OCF ₂ Br	
3.33	CH ₃	6-OCF ₃	
3.34	CH ₃	6-OCH ₂ (cProp-Br ₂ (2,2))	
3.35	CH ₃	6-OCH ₂ (cProp-CH ₃ (1)-F ₂ (2,2))	
3.36	CH ₃	6-OCH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	
3.37	CH ₃	6-OCH ₂ CH ₃	
3.38	CH ₃	6-OCH ₂ CH ₂ CH ₃	
3.39	CH ₃	6-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	
3.40	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₅	
3.41	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ F(2)	121-124°C
3.42	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ F(3)	121-124°C
3.43	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	119-121°C
3.44	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ Cl(2)	
3.45	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ Cl(3)	
3.46	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ Cl(4)	
3.47	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ Br(4)	
3.48	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃ (4)	
3.49	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₃ F ₂ (2,6)	
3.50	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₃ F ₂ (2,4)	
3.51	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₃ F ₂ (3,4)	
3.52	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,6)	
3.53	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	
3.54	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	
3.55	CH ₃	6-OC ₆ H ₅	
3.56	CH ₃	6-OC ₆ H ₄ Cl(4)	

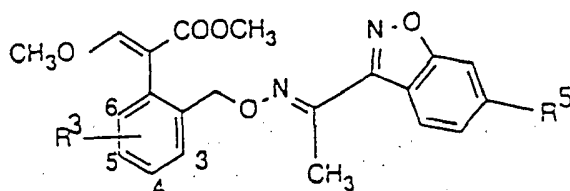
Zlúčenina	R ²	R ⁵	Fyzikálne údaje
3.57	CH ₃	6-OC ₆ H ₄ F(4)	
3.58	CH ₃	6-OC ₆ H ₄ CN(4)	
3.59	CH ₃	6-OC ₅ H ₄ OCH ₃ (4)	
3.60	CH ₃	6-OC ₅ H ₄ CF ₃ (4)	
3.61	C ₂ H ₅	H	
3.62	C ₂ H ₅	6-OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
3.63	C ₂ H ₅	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
3.64	cProp	H	
3.65	cProp	6-OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
3.66	cProp	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
3.67	CN	H	
3.68	CN	6-OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
3.69	CN	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
3.70	CN	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	
3.71	CN	6-OCF ₂ CHFCF ₃	
3.72	CN	6-OCH ₂ CH=CCl ₂	
3.73	SCH ₃	H	
3.74	CF ₃	H	
3.75	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ (3,5)	148-150°C
3.76	CH ₃	6-OCH ₂ C ₆ H ₄ (terc.butyl)(4)	120-122°C
3.77	CH ₃	6-terc.butyl	129-131°C
3.78	CH ₃	6-OC ₂ H ₅	114-116°C
3.79	CH ₃	6-OisoC ₃ H ₇	
3.80	CH ₃	6-Osek.C ₄ H ₉	
3.81	CH ₃	6-OC ₃ H ₇ (n)	
3.82	CH ₃	6-OC ₄ H ₉ (iso)	

Tabuľka 4



Zlúčenina	R ⁵	R ⁶	Fyzikálne údaje
4.1	Cl	CH ₃	175-176°C
4.2	Cl	CH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	130-131°C
4.3	Cl	CH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
4.4	Cl	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl(4)	
4.5	Cl	CH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (4)	
4.6	Cl	CH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	170-171°C
4.7	Cl	CH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (2)	
4.8	Cl	CF ₂ CHF ₂	107-109°C
4.9	Cl	CF ₂ CHF ₂	
4.10	Cl	CHF ₂	
4.11	Cl	CF ₃	
4.12	Br	CH ₃	
4.13	Br	CH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
4.14	Br	CH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
4.15	Br	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl(4)	
4.16	Br	CH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (4)	
4.17	Br	CH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	
4.18	Br	CH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (2)	
4.19	Br	CF ₂ CHF ₂	
4.20	Br	CF ₂ CHF ₂	
4.21	Br	CHF ₂	
4.22	Br	CF ₃	
4.23	F	CH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	96-100°C
4.24	F	CH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	125-128°C
4.25	F	CH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	131-134°C

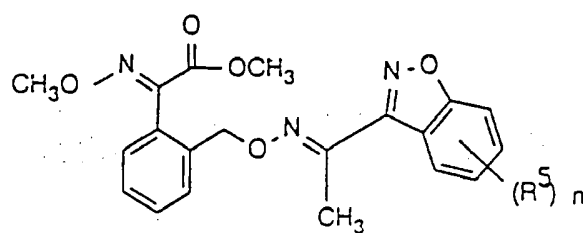
Tabuľka 5



Zlúčenina	R ³	R ⁵	Fyzikálne údaje
5.1	3-Cl	H	
5.2	3-Cl	OCH ₃	
5.3	3-Cl	OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
5.4	3-Cl	OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	
5.5	3-Cl	OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
5.6	3-Cl	OCH ₂ CH=CF ₂	
5.7	3-Cl	OCF ₂ CHF ₂	
5.8	4-Cl	H	
5.9	4-Cl	OCH ₃	
5.10	4-Cl	OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
5.11	4-Cl	OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	
5.12	4-Cl	OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
5.13	4-Cl	OCH ₂ CH=CF ₂	
5.14	4-Cl	OCF ₂ CHF ₂	
5.15	5-Cl	H	
5.16	5-Cl	OCH ₃	
5.17	5-Cl	OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
5.18	5-Cl	OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	
5.19	5-Cl	OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
5.20	5-Cl	OCH ₂ CH=CF ₂	
5.21	5-Cl	OCF ₂ CHF ₂	
5.22	6-Cl	H	
5.23	6-Cl	OCH ₃	
5.24	6-Cl	OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
5.25	6-Cl	OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	
5.26	6-Cl	OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	

Zlúčenina	R ³	R ⁵	Fyzikálne údaje
5.27	6-Cl	OCH ₂ CH=CF ₂	
5.28	6-Cl	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	
5.29	4-F	H	
5.30	4-F	OCH ₃	
5.31	4-F	OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
5.32	4-F	OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	
5.33	4-F	OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
5.34	4-F	OCH ₂ CH=CF ₂	
5.35	4-F	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	
5.36	4-OCH ₃	H	
5.37	4-OCH ₃	OCH ₃	
5.38	4-OCH ₃	OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
5.39	4-OCH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	
5.40	4-OCH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
5.41	4-OCH ₃	OCH ₂ CH=CF ₂	
5.42	4-OCH ₃	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	
5.43	3-CH ₃	H	
5.44	3-CH ₃	OCH ₃	
5.45	3-CH ₃	OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
5.46	3-CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	
5.47	3-CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
5.48	3-CH ₃	OCH ₂ CH=CF ₂	
5.49	3-CH ₃	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	
5.50	6-CH ₃	H	
5.51	6-CH ₃	OCH ₃	
5.52	6-CH ₃	OCH ₂ (cProp-Cl ₂ (2,2))	
5.53	6-CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	
5.54	6-CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	
5.55	6-CH ₃	OCH ₂ CH=CF ₂	
5.56	6-CH ₃	OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	

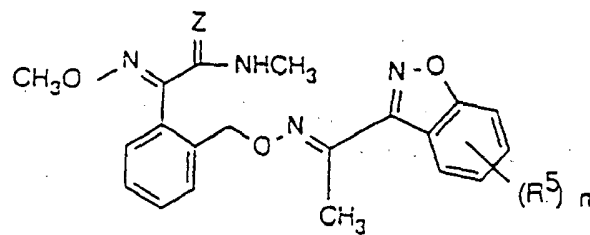
Tabuľka 6



Zlúčenina	(R ⁵) _n	Fyzikálne údaje
6.1	H	106-108°C
6.2	6-OCH ₃	
6.3	6-OCH ₂ CH=CH ₂	
6.4	6-OCF ₃	
6.5	6-OCHF ₂	
6.6	6-OCF ₂ Cl	
6.7	6-OCF ₂ Br	
6.8	4-F	113°C
6.9	5-F	168-169°C
6.10	6-F	121°C
6.11	7-F	105°C
6.12	4-Cl	
6.13	5-Cl	
6.14	6-Cl	
6.15	7-Cl	
6.16	4-metyl	
6.17	5-metyl	
6.18	6-metyl	
6.19	7-metyl	
6.20	6-terc.butyl	
6.21	6-cyklopropyl	
6.22	6-fenyl	
6.23	5,6-Cl ₂	
6.24	5-F, 6-O-metyl	
6.25	5-Cl, 6-O-metyl	

Zlúčenina	(R ⁵) _n	Fyzikálne údaje
6.26	5,7-(metyl) ₂	
6.27	4-CF ₃	
6.28	5-CF ₃	olej (E/Z-zmes)
6.29	6-CF ₃	96°C
6.30	7-CF ₃	
6.31	6-OC ₂ H ₅	
6.32	6-OC ₃ H ₇ (n)	
6.33	6-OC ₄ H ₉ (n)	
6.34	6-OC ₄ H ₉ (sek.)	

Tabuľka 7



Zlúčenina	Z	(R ⁵) _n	Fyzikálne údaje
7.1	O	H	128°C
7.2	S	H	141°C
7.3	S=O	H	162°C
7.4	O	6-OCH ₃	
7.5	S	6-OCH ₃	
7.6	O	6-OCH ₂ CH=CH ₂	
7.7	S	6-OCH ₂ CH=CH ₂	
7.8	O	6-OCF ₃	
7.9	S	6-OCF ₃	
7.10	O	6-OCHF ₂	
7.11	S	6-OCHF ₂	
7.12	O	6-OCF ₂ Br	
7.13	S	6-OCF ₂ Br	
7.14	O	6-OCF ₂ Cl	
7.15	S	6-OCF ₂ Cl	
7.16	O	4-F	126°C
7.17	S	4-F	
7.18	O	5-F	158-160°C
7.19	S	5-F	133-134°C
7.20	S=O	5-F	
7.21	O	6-F	145°C
7.22	S	6-F	118°C
7.23	S=O	6-F	
7.24	O	7-F	136°C
7.25	S	7-F	103°C

Zlúčenina	Z	(R ^S) _n	Fyzikálne údaje
7.26	O	4-Cl	
7.27	S	4-Cl	
7.28	O	5-Cl	156-158°C
7.29	S	5-Cl	121-122°C
7.30	S=O	5-Cl	
7.31	O	6-Cl	
7.32	S	6-Cl	
7.33	S=O	6-Cl	
7.34	O	7-Cl	
7.35	S	7-Cl	
7.36	O	4-CH ₃	
7.37	S	4-CH ₃	
7.38	O	5-CH ₃	
7.39	S	5-CH ₃	
7.40	O	6-CH ₃	
7.41	S	6-CH ₃	
7.42	O	7-CH ₃	
7.43	S	7-CH ₃	
7.44	O	6-terc.butyl	
7.45	S	6-terc.butyl	
7.46	O	6-cyklopropyl	
7.47	S	6-cyklopropyl	
7.48	O	6-fenyl	
7.49	S	6-fenyl	
7.50	O	5,6-Cl ₂	
7.51	S	5,6-Cl ₂	
7.52	O	5-F, 6-OCH ₃	
7.53	S	5-F, 6-OCH ₃	
7.54	O	5-Cl, 6-OCH ₃	
7.55	S	5-Cl, 6-OCH ₃	
7.56	O	5,7-(CH ₃) ₂	
7.57	S	5,7-(CH ₃) ₂	

Zlúčenina	Z	(R ^s) _n	Fyzikálne údaje
7.58	O	4-CF ₃	
7.59	S	4-CF ₃	
7.60	O	5-CF ₃	121-122°C (E,Z-izomér)
7.61	O	5-CF ₃	185°C (E,E-izomér)
7.62	S	5-CF ₃	136°C (E,Z-izomér)
7.63	S	5-CF ₃	98-100°C (E,E-izomér)
7.64	S=O	5-CF ₃	
7.65	O	6-CF ₃	143°C
7.66	S	6-CF ₃	130°C
7.67	S=O	6-CF ₃	
7.68	O	7-CF ₃	
7.69	S	7-CF ₃	
7.70	O	6-OC ₂ H ₅	
7.71	S	6-OC ₂ H ₅	
7.72	O	6-OC ₃ H ₇ (iso)	
7.73	S	6-OC ₃ H ₇ (iso)	
7.74	O	6-OC ₄ H ₉ (terc.)	
7.75	S	6-OC ₄ H ₉ (terc.)	
7.76	S=O	6-OC ₃ H ₇ (iso)	
7.77	O	6-OC ₃ H ₇ (n)	
7.78	S	6-OC ₃ H ₇ (n)	
7.79	S=O	6-OC ₃ H ₇ (n)	
7.80	O	6-OC ₄ H ₉ (sek.)	
7.81	S	6-OC ₄ H ₉ (sek.)	
7.82	S=O	6-OC ₄ H ₉ (sek.)	

Príklady formulácií (uvádzané percentá sú percentá hmotnostné, uvádzané pomery sú hmotnostné pomery)

Príklad F1

Emulgovateľné koncentráty

	a)	b)	c)
účinná látka	25%	40%	50%
dodecylbenzénsulfonát vápenatý	5%	8%	6%
polyetoxylovaný ricínový olej (obsahu- júci 36 mol etylénoxidu)	5%	-	-
polyetoxylát tributylfenolu (obsahujúci 30 mol etylénoxidu)	-	12%	4%
cyklohexanón	-	15%	20%
zmes xylénov	65%	25%	20%

Jemne rozomletá účinná látka a aditíva sa zmiešajú, čím sa získa emulgovateľný koncentrát z ktorého sa môže zriedením vodou pripraviť emulzia ľubovoľnej požadovanej koncentrácie.

Príklad F2

Roztoky

	a)	b)	c)	d)
účinná látka	80%	10%	5%	95%
2-metoxyetanol	20%	-	-	-
polyetylénglykol s molekulovou hmotnosťou 400	-	70%	-	-
N-metyl-2-pyrolidón	-	20%	-	-
epoxidovaný kokosový olej	-	-	1%	5%
benzínová frakcia s teplotou varu 160 - 190 °C	-	-	94%	-

Roztok, ktorý je vhodný pre použitie vo forme mikrokvapôčok sa získa zmiešaním jemne rozomletej účinnej látky a aditív.

Príklad F3

Granuláty

	a)	b)	c)	d)
účinná látka	5%	10%	8%	21%
kaolín	94%	-	79%	54%
vysokodisperzný oxid kremičitý	1%	-	13%	7%
atapulgit	-	90%	-	18%

Účinná látka sa rozpustí v dichlórmetáne, roztok sa nastrieka na nosič a rozpúšťadlo sa následne odparí vo vákuu.

Príklad F4

Popraše

	a)	b)
účinná látka	2%	5%
vysokodisperzný oxid kremičitý	1%	5%
mastenec	97%	-
kaolín	-	90%

Popraše vhodné pre okamžité použitie sa získajú zmiešaním účinnej látky s nosičmi.

Príklad F5

Zmäčateľné prášky

	a)	b)	c)
účinná látka	25%	50%	75%
lignosulfonát sodný	5%	5%	-
laurylsulfát sodný	3%	-	5%
diizobutylnaftalénsulfonát sodný	-	6%	10%
polyetoxylát oktylfenolu (obsahu- júci 7 - 8 mol etylénoxidu)	-	2%	-
vysokodisperzný oxid kremičitý	5%	10%	10%
kaolín	62%	27%	-

Účinná látka sa zmieša s aditívami a zmes sa dôkladne rozomelie vo vhodnom mlyne, čím sa získajú zmäčateľné prášky, z ktorých sa môžu zriedením vodou pripraviť suspenzie

ľubovoľnej požadovanej koncentrácie.

Príklad F6

Emulgovateľný koncentrát

účinná látka	10%
oktylfenoxy-polyetoxyetanol (obsahu- júci 4 - 5 mol etylénoxidu)	3%
dodecylbenzénsulfonát vápenatý	3%
polyetoxylovaný ricínový olej (obsahujúci 36 mol etylénoxidu)	4%
cyklohexanón	30%
zmes xylénov	50%

Jemne rozomletá účinná látka a aditíva sa zmiešajú, čím sa získa emulgovateľný koncentrát, z ktorého sa môžu pripraviť emulzie ľubovoľnej požadovanej koncentrácie.

Príklad F7

Popraše

	a)	b)
kombinácia (1 : 2)	5%	8%
mastenec	95%	-
kaolín	-	92%

Popraše vhodné na okamžité použitie sa získajú zmiešaním účinných látok s nosičom a rozomletím zmesi vo vhodnom mlyne.

Príklad F8

Vytlačaný granulát

kombinácia (1 : 3)	10%
lignosulfonát sodný	2%
karboxymetylcelulóza	1%
kaolín	87%

Účinné látky sa zmiešajú s aditívami, zmes sa rozomelie a navlhčí vodou. Táto zmes sa extruduje, granuluje a následne sa usuší v prúde vzduchu.

Príklad F9

Obalovaný granulát

kombinácia (1 : 1)	3%
polyetylén glykol s molekulovou hmotnosťou 200	3%
kaolín	94%

Jemne rozomleté účinné látky sa v miešačke rovnomerne nanesú na kaolín navlhčený polyetylén glykolom, čím sa získa neprašivý obalovaný granulát.

Príklad F10

Suspenzný koncentrát

kombinácia (2 : 1)	40%
etylén glykol	10%
nonylfenoxy-polyetoxyetanol (obsahujúci 15 mol etylénoxidu)	6%
lignosulfonát sodný	10%
karboxymetylcelulóza	1%
37% vodný roztok formaldehydu	0,2%
silikónový olej vo forme 75% vodnej emulzie	0,8%
voda	32%

Jemne rozomletá účinná látka a aditíva sa zmiešajú, čím sa získa suspenzný koncentrát, z ktorého sa môže zriedením vodou pripraviť suspenzia ľubovoľnej požadovanej koncentrácie.

Biologické príklady

A) Mikrobicídne pôsobenie

Príklad B1

Pôsobenie proti *Phytophthora infestans* na paradajkách

a) Kuratívne pôsobenie

Rastliny paradajky odrody "Roter Gnom" sa pestujú počas troch týždňov, potom sa postriekajú suspenziou zoospór huby a inkubujú vo vlhkej komore pri teplote 18 až 20 °C v atmosfére nasýtenej vlhkosťou. Zvlhčovanie sa po 24 hodinách preruší. Potom ako rastliny uschnú, postriekajú sa zmesou pripravenou zo zmáčateľného prášku obsahujúceho testovanú zlúčeninu s koncentráciou 200 ppm. Potom ako tento postrek uschne, vrátia sa rastliny na dobu štyroch dní naspäť do klimatizovanej komory. Počet a veľkosť typických škvŕn na listoch, vyskytujúcich sa po tejto dobe, slúžia ako indikátory pre stanovenie účinnosti testovaných zlúčenín.

b) Preventívne systémové pôsobenie

Účinná látka, formulovaná ako zmáčateľný prášok, sa v koncentrácii 600 ppm (vzťahujúce sa na objem pôdy) aplikuje na povrch pôdy obsahujúcej tri týždne staré rastliny paradajky odrody "Roter Gnom". Po uplynutí troch týždňov sa spodné časti listov rastlín postriekajú suspenziou zoospór huby *Phytophthora infestans*. Rastliny sa potom umiestnia na dobu 5 dní do postrekovacej komory s teplotou 18 - 20 °C a s atmosférou nasýtenou vlhkosťou. Počet a veľkosť typických škvŕn na listoch, vyskytujúcich sa po tejto dobe, slúžia ako indikátory pre stanovenie účinnosti testovaných zlúčenín.

Zatiaľ čo neošetrené ale infikované kontrolné rastliny vykazujú 100% napadnutie chorobou, je napadnutie chorobou v obidvoch testoch pomocou zlúčenín z tabuliek 3 až 7, najmä za použitia zlúčenín 3.1, 3.2, 3.5, 3.13, 3.17, 3.28, 3.78, 3.82, 7.1, 7.18, 7.28, 7.71, znížené na 20% alebo menej.

Príklad B2

Pôsobenie proti *Plasmopara viticola* (Bert. a Curt.) (Berl. a DeToni) na vinnej réve

a) Reziduálne preventívne pôsobenie

Rezky vinnej révy odrody "Chasselas" sa pestujú v skleníku. 3 rastliny sa v štádiu 10 listov postriekajú postrekovou zmesou obsahujúcou účinnú látku v koncentrácii 200 ppm. Po uschnutí postreku sa spodná strana listov rastlín rovnomerne infikuje suspenziou spór huby. Rastliny sa potom umiestnia na 8 dní do vlhkej komory. Po uplynutí tejto doby sú na kontrolných rastlinách jasne vyvinuté symptómy choroby. Počet a veľkosť infikovaných oblastí na neošetrených rastlinách slúži ako indikátor účinnosti testovaných zlúčenín.

b) Kuratívne pôsobenie

Rezky vinnej révy odrody "Chasselas" sa pestujú v skleníku a v štádiu 10 listov sa spodná strana listov postrieka suspenziou spór *Plasmopara viticola*. Rastliny sa umiestnia na 24 hodín do vlhkej komory a potom sa postriekajú postrekovou zmesou obsahujúcou účinnú látku v koncentrácii 200 ppm. Rastliny sa potom umiestnia na ďalších 7 dní do vlhkej komory. Po uplynutí tejto doby vykazujú kontrolné rastliny symptómy choroby. Počet a veľkosť infikovaných oblastí na neošetrených rastlinách slúžia ako indikátor účinnosti testovaných zlúčenín.

V porovnaní s kontrolnými rastlinami vykazujú rastliny, ktoré boli ošetrované zlúčeninami všeobecného vzorca I, 20% alebo nižšie napadnutie chorobou.

Príklad B3

Pôsobenie proti *Pythium debaryanum* na cukrovej repe (*Beta vulgaris*)

a) Pôsobenie po pôdnej aplikácii

Huba sa kultivuje na sterilných obilkách ovsa a pridá sa ku zmesi pôdy a piesku. Takto infikovanou pôdou sa naplnia kvetináče, do ktorých sa potom zasejú semená cukrovej repy. Okamžite po zasiatí sa pôda zaleje vodnou suspenziou obsahujúcou 20 ppm účinnej látky, vzťahujúce sa na objem pôdy, pripravenú zo zmáčateľného prášku obsahujúceho testovanú zlúčeninu. Potom sa kvetináče umiestnia na dobu 2 až 3 týždňov do skleníka s teplotou 20 - 24 °C. Pôda sa po celú dobu pomocou kontinuálneho mierneho postreku vodou udržiava rovnomerne vlhká. Vyhodnotenie testu sa uskutoční pozorovaním vzchádzania rastlín cukrovej repy a stanovením počtu zdravých a chorých rastlín.

b) Pôsobenie po morení semien

Huba sa kultivuje na sterilných obilkách ovsa a pridá sa ku zmesi pôdy a piesku. Takto infikovanou pôdou sa naplnia kvetináče, do ktorých sa zasejú semená cukrovej repy, ktoré boli ošetrené testovanou zlúčeninou v dávke 1000 ppm účinnej látky, vzťahujúce sa na hmotnosť semien, formulovanej ako obalovací prášok. Potom sa kvetináče so semenami umiestnia na dobu 2 až 3 týždňov do skleníka s teplotou 20 - 24 °C. Pôda sa pomocou mierneho postreku vodou udržiava rovnomerne vlhká. Vyhodnotenie testu sa uskutoční pozorovaním vschádzania rastlín cukrovej repy a stanovením počtu zdravých a chorých rastlín.

Po ošetrení zlúčeninami všeobecného vzorca I, najmä zlúčeninami 3.1, 3.2, 3.5, 3.6, 3.28, 7.1, 7.18, 7.28, 7.71, vschádza viac ako 80% rastlín a majú zdravý vzhľad. V kontrolných kvetináčoch vschádzajú iba izolované rastliny nezdravého vzhľadu.

Príklad B4

Reziduálne ochranné pôsobenie proti *Cercospora arachidicola* na

podzemnici olejnatej

Rastliny podzemnice olejnatej o výške 10 až 15 cm sa postrekujú až do okamžiku, keď dochádza k odkvapávaniu postreku, vodnou postrekovou zmesou obsahujúcou účinnú zlúčeninu v koncentrácii 0,02% a o 48 hodín neskôr sa infikujú suspenziou konídií huby. Infikované rastliny sa inkubujú počas 72 hodín pri teplote približne 21 °C a vysokej atmosferickej vlhkosti a potom sa umiestnia do skleníka až do chvíle, keď sa vytvoria typické škvrny na listoch. Vyhodnotenie fungicídneho pôsobenia sa uskutoční 12 dní po infekcii na základe počtu a veľkosti škvŕn.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I spôsobujú obmedzenie škvŕn na listoch na menej ako približne 10% plochy listov. V niektorých prípadoch je choroba kontrolovaná úplne (0 - 5% napadnutia chorobou).

Príklad B5

Pôsobenie proti *Puccinia graminis* na pšenici

a) Reziduálne ochranné pôsobenie

6 dní po vysiatí sa rastliny pšenice postriekajú až do stavu, keď dochádza ku odkvapávaniu postreku, vodnou postrekovou zmesou obsahujúcou testovanú zlúčeninu v koncentrácii 0,02% a o 24 hodín neskôr sa infikujú suspenziou uredospór huby. Po inkubačnej dobe 48 hodín pri 95 až 100% relatívnej vzdušnej vlhkosti a teplote 20 °C sa rastliny umiestnia do skleníka s teplotou 22 °C. 12 dní po infekcii sa vyhodnotí vytváranie pustul hrdze.

b) Systémové pôsobenie

5 dní po vysiatí sa k rastlinám pšenice naleje vodná postreková zmes testovanej zlúčeniny v množstve 0,006% účinnej látky, vzťahujúce sa na objem pôdy. Dáva sa veľký pozor na to,

aby postreková zmes neprišla do styku s nadzemnými časťami rastlín. O 48 hodín neskôr sa rastliny infikujú suspenziou uredospór huby. Po inkubačnej dobe trvajúcej 48 hodín pri 95 až 100% relatívnej atmosferickej vlhkosti a teplote 20 °C sa rastliny umiestnia do skleníka pri teplote 22 °C. 12 dní po infekcii sa vyhodnotí vytváranie pustul hrdze.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I, zvlášť z tabuľky 1, najmä zlúčeniny 3.1, 3.2, 3.5, 3.13, 3.17, 3.28, 3.78, 3.82, 7.1, 7.18, 7.28, 7.70, 7.76, spôsobujú výrazné zníženie napadnutia hubou, v niektorých prípadoch na 10 až 0%.

Príklad B6

Pôsobenie proti *Pyricularia oryzae* na rastlinách ryže

a) Reziduálne ochranné pôsobenie

Rastliny ryže sa kultivujú po dobu dvoch týždňov a potom sa postriekajú až do stavu, keď dochádza ku skapávaniu postreku, vodnou postrekovou zmesou obsahujúcou 0,02% testovanej zlúčeniny. O 48 hodín neskôr sa ošetrené rastliny infikujú suspenziou konídií huby. Napadnutie hubou sa vyhodnotí 5 dní po infekcii, pričom sa v priebehu tejto doby udržiava relatívna vzdušná vlhkosť 95 až 100% a teplota 22 °C.

b) Systémové pôsobenie

Ku dva týždne starým rastlinám ryže sa naleje vodná postreková zmes testovanej zlúčeniny v množstve 0,006% účinnej látky, vzťahujúce sa na objem pôdy. Dáva sa veľký pozor na to, aby postreková zmes neprišla do styku s nadzemnými časťami rastlín. Kvetináče sa potom naplnia vodou v takom množstve, že najnižšie časti stebiel rastlín ryže stoja vo vode. Po 96 hodinách sa ošetrené rastliny ryže infikujú suspenziou konídií huby. Napadnutie hubou sa vyhodnotí po inkubácii infikovaných rastlín po dobu 5 dní pri relatívnej vzdušnej vlhkosti 95 až 100% a teplote približne 24 °C.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I podstatne inhibujú rozvoj choroby na infikovaných rastlinách.

Príklad B7

Reziduálne ochranné pôsobenie proti *Venturia inaequalis* na výhonkoch jabloní

Jabľoňové rezky s čerstvými výhonkami s dĺžkou 10 až 20 cm sa postriekajú postrekovou zmesou obsahujúcou 0,02% účinnej látky, pripravenou zo zmáčateľného prášku obsahujúceho testovanú zlúčeninu. O 24 hodín neskôr sa rastliny infikujú suspenziou konídií huby. Rastliny sa potom inkubujú po dobu 5 dní pri relatívnej vzdušnej vlhkosti 90 až 100% a na ďalších 10 dní sa umiestnia do skleníka pri teplote 20 až 24 °C. Napadnutie chrastavosťou sa vyhodnotí 15 dní po infekcii.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I z jednej z tabuliek 3 až 7 vykazujú podstatne dlhodobé pôsobenie proti chrastavosti.

Príklad B8

Pôsobenie proti *Erysiphe graminis* na jačmeni

a) Reziduálne ochranné pôsobenie

Rastliny jačmeňa o výške približne 8 cm sa postriekajú až do stavu, keď dochádza ku odkvapávaniu postreku, postrekovou zmesou obsahujúcou 0,02% účinnej látky, a ošetrené rastliny sa o 3 až 4 hodiny neskôr poprášia konídiami huby. Infikované rastliny sa umiestnia do skleníka s teplotou približne 22 °C a napadnutie hubou sa vyhodnotí 10 dní po infekcii.

b) Systémové pôsobenie

K rastlinám jačmeňa s výškou približne 8 cm sa naleje vodná postreková zmes testovanej zlúčeniny v množstve 0,002% účinnej látky, vzťahujúce sa na objem pôdy. Dáva sa veľký

pozor na to, aby postreková zmes neprišla do styku s nadzemnými časťami rastlín. O 48 hodín neskôr sa ošetrené rastliny poprášia konídiami huby. Infikované rastliny sa potom umiestnia do skleníka s teplotou približne 22 °C a napadnutie hubou sa vyhodnotí 10 dní po infekcii.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I z tabuliek 3 až 7, najmä zlúčeniny 3.1, 3.17, 3.78, 3.82 a 7.76 sú schopné znížiť napadnutie chorobu na menej ako 10%, v niektorých prípadoch dokonca takmer úplne.

Príklad B9

Pôsobenie proti *Podospaera leucotricha* na výhonkoch jabloní

Reziduálne ochranné pôsobenie

Jablonové rezky s čerstvými výhonkami s dĺžkou približne 15 cm sa postriekajú postrekovou zmesou obsahujúcou 0,06% testovanej zlúčeniny. O 24 hodín neskôr sa rastliny infikujú suspenziou konídií huby a potom sa umiestnia do vlhkej komory s relatívnou vzdušnou vlhkosťou 70% a teplotou 20 °C. Napadnutie hubou sa vyhodnotí 12 dní po infekcii.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I obmedzujú napadnutie chorobou na menej ako 20%. Napadnutie kontrolných rastlín predstavuje 100%.

Príklad B10

Pôsobenie proti *Botrytis cinerea* na jablkách

Reziduálne ochranné pôsobenie

Umelo poškodené jablká sa ošetrí nakvapkaním postrekovej zmesi obsahujúcej 0,02% testovanej zlúčeniny na poškodené miesta. Ošetrené plody sa potom inokulujú suspenziou spór huby a inkubujú po dobu jedného týždňa pri vysokej vzdušnej

vlhkosti a teplote približne 20 °C. Fungicídna účinnosť testovanej zlúčeniny sa stanoví z počtu poškodených miest napadnutých hnilobou.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I z tabuliek 3 až 7 sú schopné úplne inhibovať hnitie.

Príklad B11

Pôsobenie proti *Helminthosporium gramineum*

Zrná pšenice sa kontaminujú suspenziou spór huby a nechajú sa uschnúť. Kontaminované zrná sa ošetrí suspenziou testovanej látky v množstve 600 ppm účinnej látky, vzťahujúce sa na hmotnosť semien. O dva dni neskôr sa zrná umiestnia na misky s agarom a o štyri dni neskôr sa vyhodnotí vytváranie kolónií huby okolo zrn. Zhodnotenie testovanej zlúčeniny sa uskutoční stanovením počtu a veľkosti kolónií.

Niektoré zo zlúčenín všeobecného vzorca I sú veľmi účinné, t.j. inhibujú kolónie huby.

Príklad B12

Pôsobenie proti *Colletotrichum lagenarium* na uhorkách

Rastliny uhoriek sa pestujú po dobu 2 týždňov a potom sa postriekajú postrekovou zmesou testovanej zlúčeniny s koncentráciou 0,002%. O dva dni neskôr sa rastliny infikujú suspenziou spór huby, obsahujúcou $1,5 \times 10^5$ spór/ml, a inkubujú sa počas 36 hodín pri teplote 23 °C a vysokej vzdušnej vlhkosti. V inkubácii sa potom pokračuje pri normálnej vzdušnej vlhkosti a pri teplote približne 22 - 23 °C. Napadnutie sa vyhodnotí 8 dní po infekcii. Napadnutie neošetrených a infikovaných kontrolných rastlín predstavuje 100%.

Niektoré zo zlúčenín všeobecného vzorca I, najmä

zlúčeniny 3.1 a 3.17, inhibujú napadnutie chorobou takmer úplne.

Príklad B13

Pôsobenie proti *Fusarium nivale* na žito

Žito odrody Tetrahell, infikované prirodzene *Fusarium nivale*, sa namorí testovaným fungicídom s použitím valcovej miešačky pri použití koncentrácií 20 alebo 6 ppm účinnej látky, vzťahujúce sa na hmotnosť semien.

Za použitia mechanického sejacieho stroja sa infikované a ošetrované žito vyseje v októbri na pole na parcelky s dĺžkou 3 m so 6 riadkami semien. Pre každú koncentráciu sa uskutočnia 3 opakovania.

Až do vyhodnotenia napadnutia chorobou sa rastliny pestujú za normálnych poľných podmienok (výhodne v oblasti s kompletnou snehovou pokrývkou počas zimných mesiacov).

Na stanovenie fytotoxycity sa na jeseň zhodnotí vychádzanie semien a hustota a odnožovanie rastlín na jar.

Účinnosť sa stanoví sčítaním percenta rastlín infikovaných *Fusarium* na jar bezprostredne po roztopení sa snehu. Počet infikovaných rastlín predstavoval v tomto pokuse menej ako 5 %. Rastliny, ktoré vzišli, mali zdravý vzhľad.

Príklad B14

Pôsobenie proti *Septoria nodorum* na pšenici

Rastliny pšenice v štádiu 3 listov sa postriekajú postrekovou zmesou pripravenou zo zmáčateľného prášku obsahujúceho testované zlúčeniny (2,8 : 1) v aplikačnej dávke 60 ppm.

Po uplynutí 24 hodín sa ošetrované rastliny infikujú suspenziou konídii huby. Potom sa rastliny inkubujú počas 2 dní pri relatívnej vzdušnej vlhkosti 90 - 100 % a následne sa umiestnia do skleníka pri teplote 20 - 24 °C na ďalších 10 dní. O 13 dní neskôr sa zhodnotí napadnutie hubou. Bolo napadnuté menej ako 1 % rastlín pšenice.

Príklad B15

Pôsobenie proti *Rhizoctonia solani* na ryži

a) Ochranná miestna aplikácia do pôdy

K rastlinám ryže starým 10 dní sa naleje suspenzia (postreková zmes) pripravená z formulácie testovanej zlúčeniny, bez toho aby došlo ku kontaminácii nadzemných častí rastlín. O tri dni neskôr sa rastliny infikujú umiestnením stebľa jačmeňa infikovaného *Rhizoctonia solani* medzi rastliny ryže v každom kvetináči. Rastliny sa inkubujú počas 6 dní v komore s riadenými podmienkami prostredia pri dennej teplote 29 °C, nočnej teplote 26 °C a 95 % relatívnej vzdušnej vlhkosti. Potom sa vyhodnotí napadnutie hubou. Je infikované menej ako 5 % rastlín ryže. Rastliny majú zdravý vzhľad.

b) Ochranná miestna listová aplikácia

Rastliny ryže staré 12 dní sa postriekajú suspenziou pripravenou z formulácie testovanej zlúčeniny. O jeden deň neskôr sa uskutoční infekcia umiestnením stebľa jačmeňa infikovaného *Rhizoctonia solani* medzi rastliny ryže v každom kvetináči. Rastliny sa inkubujú počas 6 dní v komore s riadenými podmienkami prostredia pri dennej teplote 29 °C, nočnej teplote 26 °C a 95 % relatívnej vzdušnej vlhkosti a potom sa uskutoční vyhodnotenie napadnutia hubou. Napadnutie neošetrených a infikovaných kontrolných rastlín predstavuje 100 %.

Niektoré zo zlúčenín všeobecného vzorca I celkom inhibujú

napadnutie chorobou.

B. Insekticídne pôsobenie

Príklad B16

Pôsobenie proti *Aphis craccivora*

Klíčiace rastliny hrachu sa infikujú voškami *Aphis craccivora*, následne sa postriekajú postrekovou zmesou obsahujúcou 100 ppm testovanej zlúčeniny a potom sa inkubujú pri teplote 20 °C. Vyhodnotenie sa uskutoční o 3 až 6 dní neskôr. Percento redukcie populácie (percento usmrtenia) sa stanoví porovnaním počtu mŕtvych vošiek na ošetrovaných a neošetrovaných rastlinách.

Zlúčeniny z tabuliek 3 až 7 sú v tomto teste veľmi účinné. Najmä zlúčenina 3.2 vykazuje účinnosť viac ako 80 %.

Príklad B17

Pôsobenie proti *Diabrotica balteata*

Klíčiace rastliny kukurice sa postriekajú vodnou emulznou postrekovou zmesou obsahujúcou 100 ppm testovanej zlúčeniny. Po zaschnutí postreku sa na klíčiace rastliny kukurice nasadí 10 lariev *Diabrotica balteata* v štádiu L₂ a následne sa umiestnia do plastovej nádoby. Vyhodnotenie sa uskutoční o 6 dní neskôr. Percento redukcie populácie (percento usmrtenia) sa stanoví porovnaním počtu lariev, ktoré prežili na ošetrovaných a neošetrovaných rastlinách.

Zlúčeniny z tabuliek 3 až 7 sú v tomto teste veľmi účinné. Najmä zlúčeniny 3.1 a 3.3 vykazujú účinnosť viac ako 80 %.

Príklad B18

Pôsobenie proti *Heliothis virescens*

Mladé rastliny sóje sa postriekajú vodnou emulziou postrekovej zmesi obsahujúcej 100 ppm testovanej zlúčeniny. Po zaschnutí postreku sa na rastliny sóje nasadí 10 húseníc *Heliothis virescens* v štádiu prvého instaru a následne sa umiestnia do plastovej nádoby. Vyhodnotenie sa uskutoční o 6 dní neskôr. Percento redukcie populácie (percento usmrtenia) sa stanoví porovnaním počtu mŕtvych húseníc a poškodením požerom na ošetrovaných a neošetrovaných rastlinách.

Zlúčeniny z tabuliek 3 až 7 sú v tomto teste veľmi účinné. Najmä zlúčenina 3.2 vykazuje účinnosť viac ako 80 %.

Príklad B19

Pôsobenie proti *Spodoptera littoralis*

Mladé rastliny sóje sa postriekajú vodnou emulznou postrekovou zmesou obsahujúcou 100 ppm testovanej zlúčeniny. Po zaschnutí postreku sa na rastliny sóje nasadí 10 húseníc *Spodoptera littoralis* v štádiu L_3 a následne sa umiestnia do plastovej nádoby. Vyhodnotenie sa uskutoční o 3 dni neskôr. Percento redukcie populácie (percento usmrtenia) sa stanoví porovnaním počtu mŕtvych húseníc a poškodenia požerom na ošetrovaných a neošetrovaných rastlinách.

Zlúčeniny z tabuliek 3 až 7 sú v tomto teste veľmi účinné. Najmä zlúčeniny 3.1, 3.2 a 3.3 ukazujú účinnosť viac ako 80 %.

C. Akaricídna účinnosť

Príklad B20

Pôsobenie proti *Tetranychus urticae*

Na mladé rastliny fazule sa nasadí zmiešaná populácia

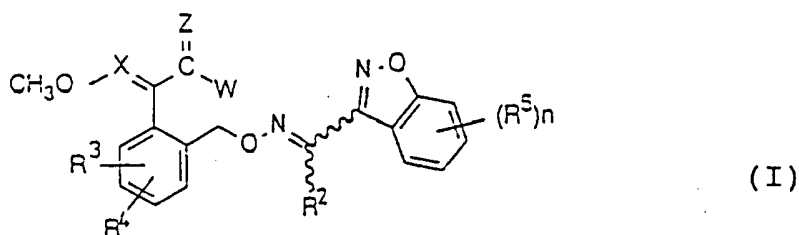
Tetranychus urticae a o deň neskôr sa postriekajú vodnou emulznou postrekovou zmesou obsahujúcou 100 ppm testovanej zlúčeniny. Rastliny sa potom inkubujú po dobu 6 dní pri teplote 25 °C a následne sa uskutoční vyhodnotenie. Percento redukcie populácie (percento usmrtenia) sa stanoví porovnaním počtu mŕtvych vajíčok, lariev a dospelých jedincov na ošetrovaných a neošetrovaných rastlinách.

Zlúčeniny z tabuliek 3 až 7 vykazujú v tomto teste dobrú účinnosť. Najmä zlúčeniny 3.1, 3.2 a 3.3 vykazujú účinnosť viac ako 80 %.



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Benzizoxazolový derivát všeobecného vzorca I



v ktorom

- a) X predstavuje skupinu CH,
Z znamená atóm kyslíka, a
W predstavuje skupinu OR¹, alebo
- b) X predstavuje atóm dusíka,
Z znamená atóm kyslíka, a
W predstavuje skupinu OR¹, alebo
- c) X predstavuje atóm dusíka,
Z znamená atóm kyslíka, atóm síry alebo sulfoxidovú skupinu, SO, a
W predstavuje skupinu NHR¹, a

R¹ znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkenylovú skupinu s 3 až 4 atómami uhlíka alebo alkylovú skupinu s 3 až 4 atómami uhlíka,

R² predstavuje atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cyklopropylovú skupinu, akoxymetylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka v alkoxylovej časti, alkoxy skupinu s 1 až

4 atómami uhlíka, alkylioskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo kyanoskupinu,

symboly R^3 a R^4 nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxy skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, hydroxyskupinu, kyanoskupinu, nitroskupinu, trimetylsilylovú skupinu, trifluórmetyllovú skupinu alebo atóm halogénu,

n má hodnotu 0, 1, 2, 3 alebo 4,

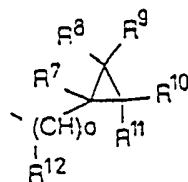
R^5 predstavuje atóm halogénu, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, nesubstituovanú alebo mono- až tetrasubstituovanú alkyléndioxy skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, pričom jej substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho alkylové skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka a atómy halogénov, alebo ďalej predstavuje kyanoskupinu, nitroskupinu, skupinu XR^6 , fenylovú skupinu alebo chlórphenylovú skupinu,

X znamená atóm kyslíka, skupinu $O(\text{alkylén})$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $(\text{alkylén})O$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $S(O)_m$, skupinu $S(O)_m(\text{alkylén})$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $(\text{alkylén})S(O)_m$ s 1 až 4 atómami uhlíka, alebo alkylénovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

m má hodnotu 0, 1 alebo 2,

R^6 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, kyanoskupinu, skupinu $\text{alkylén-Si(alkyl)}_3$ s 1 až 4 atómami uhlíka v alkylénovej časti a 1 až 4 atómy uhlíka v každej alkylovej časti, alkenylovú skupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo alkinylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, pričom všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným až tromi atómami halogénov, alebo mono- až pentasubstituovanú arylovú alebo heterocyklylovú

skupinu, pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka a kyanoskupinu, alebo skupinu vzorca



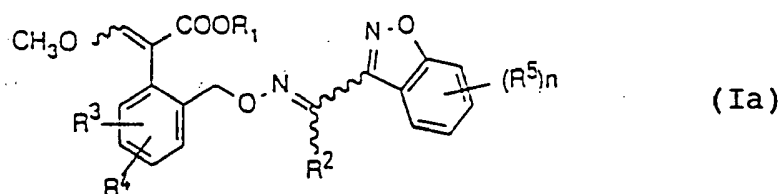
symboly R^7, R^8, R^9, R^{10} a R^{11} nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

R^{12} predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, a

\circ má hodnotu 0, 1, 2 alebo 3

alebo jeho možný E/Z-izomér.

2. Benzizoxazolový derivát podľa nároku 1 všeobecného vzorca Ia



v ktorom

R^1 znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

R^2 predstavuje atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

cyklopropylovú skupinu, alkoxy-metylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka v alkoxylovej časti, alkoxy-skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkyltioskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo kyanoskupinu,

symboly R^3 a R^4 nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxy-skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, hydroxy-skupinu, kyanoskupinu, nitroskupinu, trimetylsilylovú skupinu, trifluórmetylovú skupinu alebo atóm halogénu,

n má hodnotu 0, 1, 2, 3 alebo 4

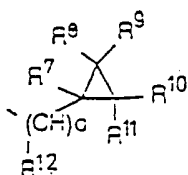
R^5 predstavuje atóm halogénu, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, nesubstituovanú alebo mono- až tetrasubstituovanú alkyléndioxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, pričom jej substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho alkylové skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka a atómy halogénov, alebo ďalej predstavuje kyanoskupinu, nitroskupinu alebo skupinu XR^6 ,

X znamená atóm kyslíka, skupinu $O(\text{alkylén})$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $(\text{alkylén})O$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $S(O)_m$, skupinu $S(O)_m(\text{alkylén})$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $(\text{alkylén})S(O)_m$ s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkylénovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

m má hodnotu 0, 1 alebo 2,

R^6 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, alkenylovú skupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo alkinylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, pričom všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným až tromi atómami halogénov, alebo nesubstituovanú alebo mono- až pentasubstituovanú arylovú alebo heterocyklylovú skupinu,

pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka a kyanoskupinu, alebo skupinu vzorca

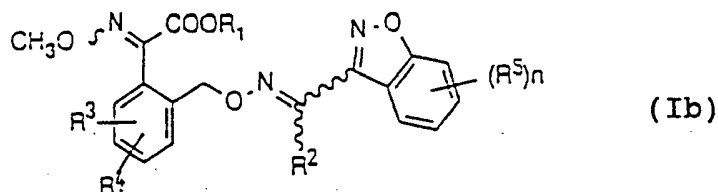


symboly R^7, R^8, R^9, R^{10} a R^{11} nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

R^{12} predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, a

o má hodnotu 0, 1, 2 alebo 3.

3. Benzizoxazolový derivát podľa nároku 1 všeobecného vzorca Ib



v ktorom

R^1 znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

R^2 predstavuje atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cyklopropylovú skupinu, alkoxy metylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka v alkoxylovej časti, alkoxy skupinu s 1 až

4 atómami uhlíka, alkylioskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo kyanoskupinu,

symboly R^3 a R^4 nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, hydroxyskupinu, kyanoskupinu, nitroskupinu, trimetylsilylovú skupinu, trifluórmetylovú skupinu alebo atóm halogénu,

n má hodnotu 0, 1, 2, 3 alebo 4,

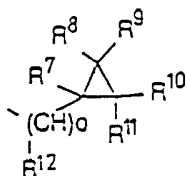
R^5 predstavuje atóm halogénu, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, nesubstituovanú alebo mono- až tetrasubstituovanú alkyléndioxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, pričom jej substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho alkylové skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka a atómy halogénov, alebo ďalej predstavuje kyanoskupinu, nitroskupinu, skupinu XR^6 , fenylovú skupinu alebo chlórffenylovú skupinu,

X znamená atóm kyslíka, skupinu $O(\text{alkylén})$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $(\text{alkylén})O$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $S(O)_m$, skupinu $S(O)_m(\text{alkylén})$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $(\text{alkylén})S(O)_m$ s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkylénovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

m má hodnotu 0, 1 alebo 2,

R^6 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, kyanoskupinu, skupinu $\text{alkylén-Si}(\text{alkyl})_3$ s 1 až 4 atómami uhlíka v alkylénovej časti a 1 až 4 atómami uhlíka v každej alkylovej časti, alkenylovú skupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo alkinylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, pričom všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným až tromi atómami halogénov, alebo mono- až pentasubstituovanú

arylovú alebo heterocyklylovú skupinu, pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka a kyanoskupinu, alebo skupinu vzorca

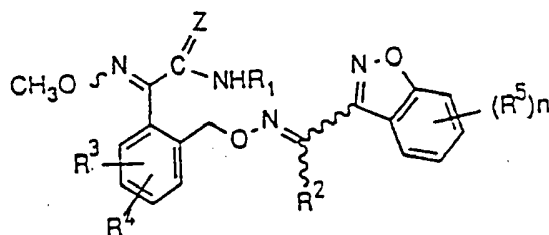


symboly R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ a R¹¹ nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

R¹² predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, a

o má hodnotu 0, 1, 2 alebo 3.

4. Benzizoxazolový derivát podľa nároku 1 všeobecného vzorca Ic



(Ic)

v ktorom

R¹ znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

Z znamená atóm kyslíka, atóm síry alebo sulfoxidovú skupinu,

R² predstavuje atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami

uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cyklopropylovú skupinu, alkoxyetylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka v alkoxylovej časti, alkoxy skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkyltioskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo kyanoskupinu,

symboly R^3 a R^4 nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxy skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, hydroxy skupinu, kyanoskupinu, nitroskupinu, trimetylsilylovú skupinu, trifluórmetylovú skupinu alebo atóm halogénu,

n má hodnotu 0, 1, 2, 3 alebo 4,

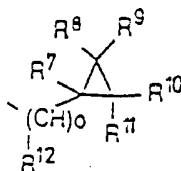
R^5 predstavuje atóm halogénu, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, nesubstituovanú alebo mono- až tetrasubstituovanú alkyléndioxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, pričom jej substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho alkylové skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka a atómy halogénov, alebo ďalej predstavuje kyanoskupinu, nitroskupinu alebo skupinu XR^6 ,

X znamená atóm kyslíka, skupinu $O(\text{alkylén})$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $(\text{alkylén})O$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $S(O)_m$, skupinu $S(O)_m(\text{alkylén})$ s 1 až 4 atómami uhlíka, skupinu $(\text{alkylén})S(O)_m$ s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkylénovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

m má hodnotu 0, 1 alebo 2,

R^6 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, kyanoskupinu, skupinu $\text{alkylén-Si(alkyl)}_3$ s 1 až 4 atómami uhlíka v alkylénovej časti a 1 až 4 atómy uhlíka v každej alkylovej časti, alkenylovú skupinu s 2 až 6 atómami uhlíka alebo alkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka,

pričom všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným až tromi atómami halogénov, alebo mono- až pentasubstituovanú arylóvú alebo heterocyklylovú skupinu, pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, alkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylové skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkoxy skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka a kyanoskupinu, alebo skupinu vzorca



symboly R^7, R^8, R^9, R^{10} a R^{11} nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, atóm halogénu alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

R^{12} predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, a

o má hodnotu 0, 1, 2 alebo 3.

5. Benzizoxazolový derivát podľa nároku 1 alebo nároku 2 všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorom

R^1 znamená alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, výhodne metylovú skupinu,

alebo jeho možný E/Z-izomér.

6. Benzizoxazolový derivát podľa nároku 1 alebo nároku 2 všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorom

symboly R^3 a R^4 nezávisle na sebe predstavujú vždy atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, alkoxy skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, trifluórmetylovú

skupinu alebo atóm halogénu,

alebo jeho možný E/Z-izomér.

7. Benzizoxazolový derivát podľa nároku 1 alebo nároku 2 všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorom

n má hodnotu 0 alebo 1,

alebo jeho možný E/Z-izomér.

8. Benzizoxazolový derivát podľa nároku 1 alebo nároku 2 všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorom

R⁵ predstavuje atóm halogénu, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo skupinu XR⁶,

alebo jeho možný E/Z-izomér.

9. Benzizoxazolový derivát podľa nároku 1 alebo nároku 2 všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorom

X znamená atóm kyslíka, skupinu O(alkylén) s 1 až 2 atómami uhlíka, skupinu (alkylén)O s 1 až 2 atómami uhlíka alebo alkylénovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, výhodne atóm kyslíka alebo skupinu O(metylén),

alebo jeho možný E/Z-izomér.

10. Benzizoxazolový derivát podľa nároku 1 alebo nároku 2 všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorom

R¹ znamená alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka,

R² predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, cyklopropylovú skupinu, alkyltioskupinu s 1 až 2 atómami

uhlíka alebo kyanoskupinu,

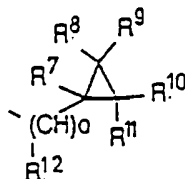
symboly R^3 a R^4 nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, alkoxykupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, trifluórmetylovú skupinu alebo atóm halogénu,

n má hodnotu 0, 1 alebo 2,

R^5 predstavuje atóm halogénu, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo skupinu XR^6 ,

X znamená atóm kyslíka, skupinu $O(\text{alkylén})$ s 1 až 2 atómami uhlíka alebo skupinu $(\text{alkylén})O$ s 1 až 2 atómami uhlíka,

R^6 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, cyklopropylovú skupinu, alkenylovú skupinu s 3 až 4 atómami uhlíka alebo alkinylovú skupinu s 3 až 4 atómami uhlíka, pričom všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným až tromi atómami halogénov, alebo nesubstituovanú alebo mono- či disubstituovanú fenylovú skupinu, pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho alkylové skupiny s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkylové skupiny s 1 až 2 atómami uhlíka, alkoxykupiny s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkoxykupiny s 1 až 2 atómami uhlíka a kyanoskupinu, alebo skupinu vzorca



R^7 znamená atóm vodíka alebo metylovú skupinu,

symboly R^8 a R^9 nezávisle na sebe znamenajú vždy atóm brómu,

chlóru alebo fluóru,

symboly R^{10} , R^{11} a R^{12} nezávisle na sebe predstavujú vždy atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, a

o má hodnotu 0 alebo 1,

alebo jeho možný E/Z-izomér.

11. Benzizoxazolový derivát podľa nároku 1 alebo nároku 2 všeobecného vzorca I alebo Ia, v ktorom

R^1 predstavuje metylovú skupinu,

R^2 znamená alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénmetylovú skupinu, cyklopropylovú skupinu, metyltioskupinu alebo kyanoskupinu,

symboly R^3 a R^4 nezávisle na sebe predstavujú vždy atóm vodíka, metylovú skupinu, metoxyskupinu, atóm chlóru alebo atóm fluóru,

n má hodnotu 0 alebo 1,

R^5 znamená atóm fluóru, atóm chlóru, alkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka, halogénalkylovú skupinu s 1 až 2 atómami uhlíka alebo skupinu XR^6 ,

X predstavuje atóm kyslíka alebo skupinu O(metylén), a

R^6 znamená metylovú skupinu, halogénmetylovú skupinu, alkenylovú skupinu s 2 až 3 atómami uhlíka alebo propinylovú skupinu, pričom všetky tieto skupiny sú vždy nesubstituované alebo substituované jedným alebo dvoma atómami halogénov, alebo nesubstituovanú alebo mono-substituovanú fenylovú skupinu, pričom substituenty sú vybrané zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénov, metylovú skupinu, halogénmetylovú skupinu, metoxyskupinu

a kyanoskupinu,

alebo jeho možný E/Z-izomér.

12. Benzizoxazolový derivát podľa nároku 1 alebo nároku 2 všeobecného vzorca I alebo Ia, ktorým je

metyl-2-[[[(1-(1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]-metyl]- α -(metoxymetylén)fenylacetát,

metyl-2-[[[(1-(6-metoxy-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)-amino]oxy]metyl]- α -(metoxymetylén)fenylacetát,

metyl-2-[[[(1-(6-[(2,2-dichlórcyklopropyl)metoxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]metyl]- α -(metoxymetylén)fenylacetát,

metyl- α -(metoxymetylén)-2-[[[(1-(6-[3-trifluórmetyl)-benzyloxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]-metyl]fenylacetát,

metyl- α -(metoxymetylén)-2-[[[(1-(6-[2-propenyloxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]metyl]fenylacetát

metyl- α -(metoxymetylén)-2-[[[(1-(6-[2-propinyloxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]metyl]fenylacetát,

metyl- α -(metoxymetylén)-2-[[[(1-(6-[4-(trifluórmetyl)-benzyloxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]-metyl]fenylacetát,

metyl- α -(metoxymetylén)-2-[[[(1-(6-[2-(trifluórmetyl)-benzyloxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]-metyl]fenylacetát,

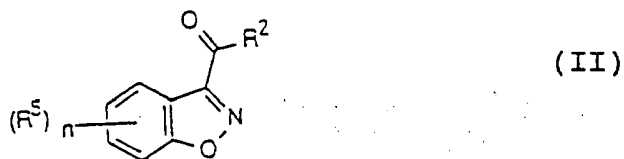
metyl-2-[[[(1-(5-metoxy-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)-amino]oxy]metyl]- α -(metoxymetylén)fenylacetát,

metyl-2-[[[(1-(6-[3,3-dichlór-2-propenyloxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)amino]oxy]metyl]- α -(metoxymetylén)-fenylacetát, alebo

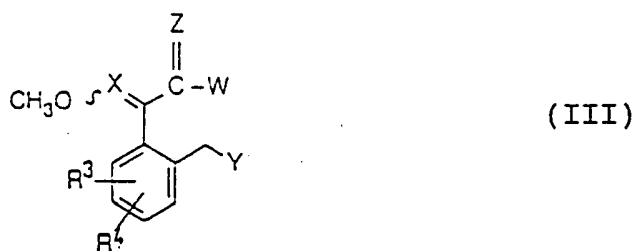
jeden z dvoch E/Z-izomérov metyl-2-[[[(1-(6-[1,1,2,3,3,3-hexafluórpropoxy]-1,2-benzizoxazol-3-yl)etylidén)-amino]oxy]metyl]- α -(metoxymetylén)fenylacetátu.

13. Spôsob prípravy benzizoxazolového derivátu všeobecného vzorca I alebo jeho možného E/Z-izoméru, v y z n a č u-

j ú c i s a t ý m, že sa zlúčenina všeobecného vzorca II



ktorá je buď známa alebo sa môže pripraviť analogicky so zodpovedajúcimi známymi zlúčeninami, a v ktorej majú symboly R^2 a R^5 významy definované vo všeobecnom vzorci I, podrobia výhodne za prítomnosti zásady, reakcii s hydroxylamín-hydrochloridom a medziprodukt, ktorý sa môže ale nemusí izolovať, sa za prítomnosti zásady podrobí reakcii so zlúčeninou všeobecného vzorca III



ktorá je buď známa alebo sa môže pripraviť analogicky so zodpovedajúcimi známymi zlúčeninami, a v ktorej majú symboly X, Z, W, R^3 a R^4 významy definované vo všeobecnom vzorci I, a Y predstavuje atóm halogénu, výhodne chlóru alebo brómu, a pokiaľ je to žiadúce, zmení sa benzizoxazolový derivát všeobecného vzorca I, ktorý sa môže získať spôsobom podľa vynálezu alebo iným spôsobom alebo jeho E/Z-izomér na iný benzizoxazolový derivát všeobecného vzorca I alebo jeho E/Z-izomér, rozdelí sa zmes E/Z-izomérov, ktoré sa môžu získať spôsobom podľa vynálezu a izoluje sa požadovaný izomér.

14. Pesticídny prostriedok, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje pesticídne účinné množstvo aspoň jedného benzizoxazolového derivátu všeobecného vzorca I podľa nároku 1 alebo jeho možného E/Z-izoméru, spolu s aspoň jednou

nosnou alebo/a pomocnou látkou.

15. Prostriedok podľa nároku 14, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že škodcovia sú fytopatogénne mikroorganizmy.
16. Prostriedok podľa nároku 14, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že škodcami je hmyz alebo/a pavúkovce.
17. Spôsob prípravy prostriedku podľa nároku 14, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa účinná látka dôkladne mieša alebo/a melie s aspoň jednou nosnou alebo/a pomocnou látkou.
18. Spôsob kontroly škodcov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa na nich aplikuje prostriedok podľa nároku 14.
19. Spôsob podľa nároku 18, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že škodcovia sú fytopatogénne mikroorganizmy.
20. Spôsob podľa nároku 18, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že škodcami je hmyz alebo/a pavúkovce.
21. Spôsob kontroly škodcov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa na tieto škodce alebo na miesto vystavené ich napadnutiu aplikuje pesticídne účinné množstvo benzizoxazolového derivátu všeobecného vzorca I podľa nároku 1.
22. Spôsob podľa nároku 21, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa aplikuje benzizoxazolový derivát všeobecného vzorca Ia podľa nároku 2.
23. Spôsob podľa nároku 21, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že miestom vystaveným napadnutiu je propagačný materiál.
24. Rastlinný propagačný materiál ošetrený spôsobom podľa nároku 23.

