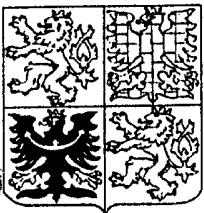


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 04.08.94
(32) 18.08.93
(31) 93/93113190
(33) EP
(40) 13.09.95

(21) 1891-94

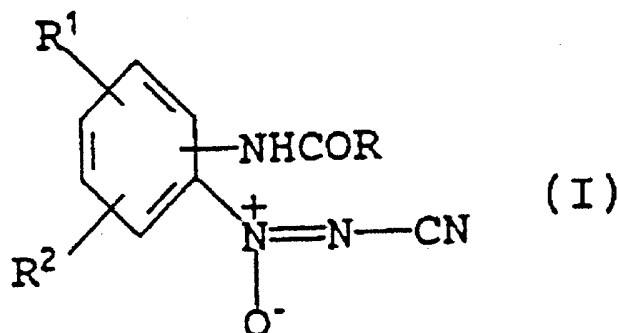
(13) A3

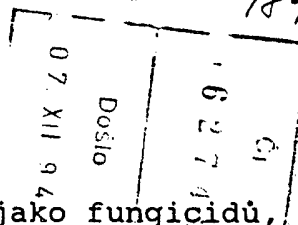
6(51)

C 07 C 291/08
C 07 D 307/68
A 01 N 43/08
A 01 N 33/26
A 01 N 33/16

- (71) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V., The Hague, NL;
- (72) Werner Emil Josef Simon, Heilbronn, DE;
- (54) Deriváty azoxykyanobenzenu, jejich použití jako fungicidů, způsoby jejich výroby, fungicidní prostředky na jejich bázi a způsob potlačování hub

- (57) Řešení se týká derivátů azoxykyanobenzenu, jejich použití jako fungicidů, způsobů jejich výroby, fungicidních prostředků na jejich bázi a způsobu potlačování hub. Tyto deriváty mají strukturu odpovídající obecnému vzorci I, kde R představuje popřípadě substituovanou skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího alkylskupinu, alkenylskupinu, alkinylskupinu, cykloalkylskupinu, cykloalkenylskupinu, arylskupinu a heterocyklylskupinu; R¹ představuje atom halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu nebo popřípadě substituovanou skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího alkylskupinu, alkoxykupinu, arylskupinu a aryloxyskupinu; a R² představuje atom vodíku, atom halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu nebo popřípadě substituovanou skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího alkylskupinu a alkoxykupinu.





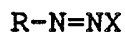
Deriváty azoxykyanobenzenu, jejich použití jako fungicidů, způsoby jejich výroby, fungicidní prostředky na jejich bázi a způsob potlačování hub

Oblast techniky

Vynález se týká derivátů azoxykyanobenzenu, jejich použití jako fungicidů, způsobů jejich výroby, fungicidních prostředků na jejich bázi a způsobu potlačování hub.

Dosavadní stav techniky

V EP-A-0 411 716 jsou popsány fungicidní prostředky, které obsahují nosič a jako účinnou přísadu sloučeninu obecného vzorce A



(A)

kde

R představuje substituovanou fenylskupinu, jejíž alespoň jeden substituent znamená skupinu obecného vzorce $-NR^1COR^2$, kde R^1 představuje atom vodíku nebo alkylskupinu a R^2 představuje atom vodíku nebo popřípadě substituovanou skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího alkylskupinu, alkoxy skupinu, alkenylskupinu, alkenyloxyskupinu, fenylskupinu a fenoxyskupinu;

X představuje kyanoskupinu, karboxyskupinu nebo skupinu soli, esteru nebo amidu karboxylové kyseliny;

nebo její N-oxid.

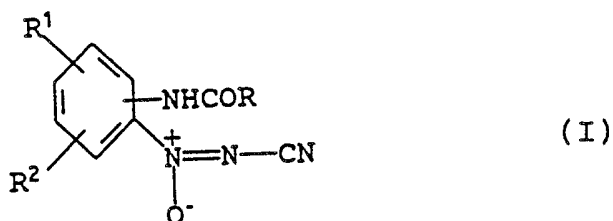
Ve všech příkladech uvedených v této přihlášce však substituovaná fenylskupina představovaná symbolem R nese

pouze jeden substituent, kterým je skupina obecného vzorce $-NR^1COR^2$.

Podstata vynálezu

Nyní se zjistilo, že určité deriváty azoxykyanobenzenu, které nesou alespoň dva substituenty na benzenovém kruhu kromě azoxykyanoskupiny, vykazují dobrou účinnost proti některým fytopatogenním houbám.

Předmětem vynálezu jsou deriváty azoxykyanobenzenu obecného vzorce I



kde

R představuje popřípadě substituovanou skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího alkylskupinu, alkenylskupinu, alkinylskupinu, cykloalkylskupinu, cykloalkenylskupinu, arylskupinu a heterocyklylskupinu;

R¹ představuje atom halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu nebo popřípadě substituovanou skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího alkylskupinu, alkoxykupinu, arylskupinu a aryloxykupinu; a

R² představuje atom vodíku, atom halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu nebo popřípadě substituovanou skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího alkylskupinu, a alkoxykupinu.

Pokud sloučeniny podle vynálezu obsahují alkylové, alkenylové nebo alkinylové substituenty, mohou být tyto substituenty lineární nebo rozvětvené a mohou obsahovat až do 12, přednostně do 6 a zejména do 4 atomů uhlíku. Cykloalkylové nebo cykloalkenylové skupiny mohou obsahovat 3 až 8, přednostně 3 až 6 atomů uhlíku. Arylovou skupinou může být jakákoliv aromatická uhlovodíková skupina, zejména pak fenylskupina nebo naftylskupina. Heterocyklylskupinou může být skupina odvozená od nasyceného nebo nenasyceného kruhového systému obsahujícího alespoň jeden heteroatom, přičemž se dává přednost skupinám, která obsahují v kruhu 3 až 6 členů, zejména pak 5 nebo 6 členů. Obzvláštní přednost se dává skupinám, obsahujícím v heterocyklickém kruhu dusík, kyslík a síru, jako je pyridylskupina, pyrimidinylskupina, pyrrolidinylskupina, furylskupina, pyranylskupina, morfolinylskupina a thienylskupina.

Pokud se u některé z výše uvedených skupin uvádí, že je popřípadě substituována, přicházejí jako tyto případné substituenty v úvahu skupiny, kterých se obvykle používá při vývoji pesticidních sloučenin a/nebo při jejich modifikaci za účelem modifikace jejich struktury pro ovlivnění účinnosti, persistence nebo jiné vlastnosti. Jako specifické příklady takových substituentů je možno uvést atomy halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu, hydroxyskupinu, alkylskupinu, halogenalkylskupinu, alkoxyskupinu, halogenalkoxyskupinu, aminoskupinu, alkylaminoskupinu, dialkylaminoskupinu, formylskupinu, alkoxykarbonylskupinu, karboxyskupinu, alkanoylskupinu, cykloalkylskupinu, alkylthioskupinu, alkylsulfonylskupinu, alkylsulfonylskupinu, karbamoylskupinu a alkylamidoskupinu. Pokud kterákoliv z výše uvedených skupin představuje nebo obsahuje alkylový substituent, může se jednat o lineární nebo rozvětvenou alkylskupinu obsahující do 12, přednostně do 6 a zejména pak do 4 atomů uhlíku.

Obvykle jsou přítomny až 3 substituenty, nejčastěji pak žádný nebo jeden substituent.

R přednostně představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkinylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, cykloalkenylskupinu se 3 až 8 atomy uhlíku, fenylskupinu nebo tříčlennou až šestičlennou heterocyklickou skupinu, přičemž každá z výše uvedených skupin je popřípadě substituována jedním nebo více substituenty zvolenými ze souboru zahrnujícího halogeny, nitroskupinu, kyanoskupinu, hydroxyskupinu, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, aminoskupinu, alkylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, dialkylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v každém z alkylových zbytků, alkoxykarbonylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části a cykloalkylskupinu se 3 až 8 atomy uhlíku.

Jako významy skupiny R, kterým se dává ještě větší přednost, je možno uvést alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, cykloalkenylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, fenylskupinu a pětičlennou až šestičlennou heterocyklickou skupinu (zejména s kruhem obsahujícím kyslík), přičemž každá z výše uvedených skupin je popřípadě substituována jedním nebo více substituenty zvolenými ze souboru zahrnujícího halogeny (zejména fluor a chlor), alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykarbonylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části a cykloalkylskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku.

R^1 přednostně představuje atom halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo alkoxyskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, přičemž poslední dvě skupiny jsou popřípadě substituovány jedním nebo více

substituenty zvolenými ze souboru zahrnujícího atomy halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu, hydroxyskupinu a aminoskupinu.

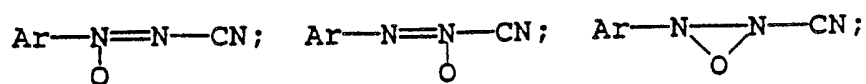
Jako významy skupiny R^1 , kterým se dává ještě větší přednost, je možno uvést atomy halogenu (zejména chloru), kyanoskupinu, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku (zejména methylskupinu) a alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku (zejména methoxykupinu), přičemž poslední dvě skupiny jsou popřípadě substituovány (ale přednostně substituovány nejsou) jedním nebo více atomy halogenu (zejména fluoru nebo chloru).

R^2 přednostně představuje atom vodíku nebo atom halogenu (zejména chloru).

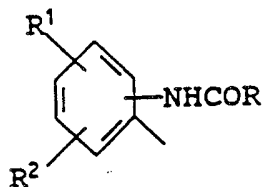
Skupina vzorce $-NHCOR$ je přednostně připojena k azoxykyanobenzenovému seskupení v poloze 3 nebo zejména v poloze 4 benzenového kruhu. Skupina R^1 je přednostně připojena v poloze 4 nebo zejména v poloze 3 a skupina R^2 je přednostně připojena v poloze 5.

Jako podskupinu sloučenin obecného vzorce I, které se dává obzvláštní přednost, je možno uvést sloučeniny obecného vzorce I, kde R představuje methylskupinu, ethylskupinu, propylskupinu, butylskupinu, pentylskupinu, chlormethylskupinu, chlorethylskupinu, bromethylskupinu, ethoxykarbonylmethylskupinu, cyklopentylethylskupinu, propenylskupinu, trimethylcyklohexenylskupinu, difluorfenylskupinu, trimethoxyfenylskupinu nebo furanylskupinu; R^1 představuje atom chloru, kyanoskupinu, methylskupinu nebo methoxykupinu; a R^2 představuje atom vodíku nebo atom chloru.

Sloučeniny obecného vzorce I se mohou vyskytovat v kterékoliv z následujících isoelektronových forem.

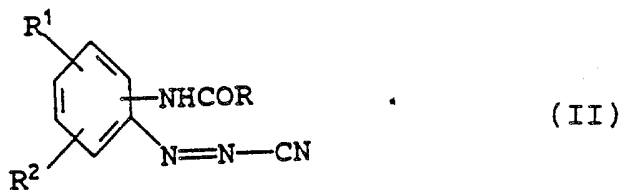


kde Ar představuje skupinu vzorce



Do rozsahu vynálezu spadají všechny tyto formy.

Předmětem vynálezu je také způsob výroby sloučenin obecného vzorce I, definovaného výše, jehož podstata spočívá v tom, že se sloučenina obecného vzorce II



kde R, R¹ a R² mají shora uvedený význam, nechá reagovat se směsí obsahující peroxid vodíku a kyselinu mravenčí a/nebo s kyselinou peroxomravenčí.

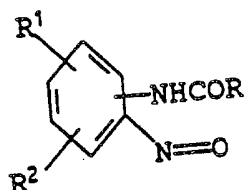
Pokud se používá směsí peroxidu vodíku s kyselinou mravenčí, koncentrace peroxidu vodíku je obvykle nižší než 75 % hmotnostních, přednostně nižší než asi 50 a zvláště pak nižší než asi 40 % hmotnostních. V přednostním provedení tohoto vynálezu je koncentrace peroxidu vodíku asi 30 % hmotnostních.

Způsob podle vynálezu se přednostně provádí při teplotě okolí nebo při teplotě vyšší, zvláště pak při teplotě vyšší. Tak je možno pracovat při teplotě v rozmezí od 25 do 75°C, zvláště pak při teplotě od 30 do 50°C.

Sloučenina obecného vzorce II se přednostně smíchá s kyselinou mravenčí a peroxidem vodíku při teplotě okolí a potom se vzniklá směs přednostně zahřívá, účelně na asi 60°C, po dobu několika hodin. Potom se může reakční směs ochladit, například ledovou lázní. Požadovaný produkt se může izolovat standardními technologiemi.

Obecný postup pro výrobu sloučenin obecného vzorce II je popsán v R. J. W. LeFevre a H. Vine, J. Chem. Soc. (1938), 431.

Předmětem vynálezu je také alternativní způsob výroby sloučenin obecného vzorce I, definovaného výše, jehož podstata spočívá v tom, že se sloučenina obecného vzorce III



kde R, R¹ a R² mají výše uvedený význam, nechá reagovat s kyanamidem nebo jeho solí kovu a oxidačním činidlem.

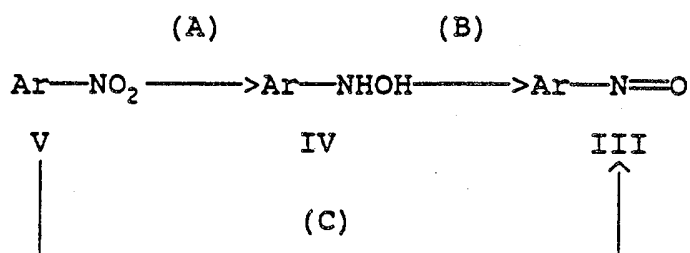
Jako oxidačního činidla se může použít jakékoliv sloučeniny, která ve spojení s kyanamidem nebo jeho solí kovu poskytuje kyanonitren. Jako přednostní příklady je možno uvést jodbenzendiacetát, dibromisokyanurovou kyselinu a cyklické nebo lineární N-halogen- nebo -pseudohalogen-amidy nebo imidy, zvláště pak N-bromsukcinimid.

Pokud se při této alternativě způsobu podle vynálezu používá soli kyanamidu s kovem, jedná se přednostně o sůl alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin. Tyto soli kovů je popřípadě možno připravovat in situ, reakcí kyanamidu s hydroxidem alkalického kovu nebo hydroxidem kovu alka-

lických zemin. Obzvláštní přednost se dává použití monosodné soli kyanamidu. Místo ní je možno použít koncentrovaného vodného roztoku kyanamidu a hydroxidu sodného. Z této směsi dobře vzniká monosodná sůl kyanamidu in situ.

Reakce se účelně provádí za přítomnosti organického rozpouštědla, přednostně dimethylformamidu nebo halogenovaného uhlovodíku, například dichlormethanu. Přednostně se přitom pracuje při teplotě v rozmezí od -20 do 50°C.

Sloučenin u obecného vzorce III je možno vyrobit způsobem znázorněným v následujícím reakčním schématu, kde Ar má shora uvedený význam.



Reakci A je například možno provádět tak, že se na nitrosloučeninu působí hydrazinhydrátem za přítomnosti katalyzátoru přenášejícího vodík, například rhodia na uhlíku, účelně za přítomnosti inertního polárního organického rozpouštědla, například tetrahydrofuranu a přednostně za chlazení. Tuto reakci je také možno provádět za použití vody, chloridu cínatého, jako redukčního činidla a inertního polárního organického rozpouštědla, například tetrahydrofuranu, pod inertní atmosférou, například pod atmosférou dusíku, za přítomnosti octanu sodného, účelně při teplotě okolí.

Reakci B je účelně možno provádět tak, že se na derivát hydroxylaminu působí oxidačním činidlem, například

sloučeninou trojmocného železa, účelně chloridem železitým. Tuto reakci je možno provádět ve směsném rozpouštědle obsahujícím vodu a polární organické rozpouštědlo, přednostně za chlazení.

Reakci C je možno provádět tak, že se nitrosloučenina, která je přednostně rozpuštěna v inertním organickém rozpouštědle, například benzenu, vystaví ozařování. Ozařování se může provádět za použití středotlaké rtuťové výbojky.

Podrobnosti vztahující se k výše uvedeným postupům je možno nalézt v dosud nevyřízených Evropských patentových přihláškách č. 92120580.3 a TS 8009 EPC. Další metody, které se hodí pro výrobu sloučenin obecného vzorce I a další popis metod, které jsou zde popsány, je možno nalézt v The Journal of Antibiotics, leden 1975, str. 87 až 90 a červen 1986, str. 864 až 868; Eur. J. Med. Chem. - Chim. Ther., 1982, 17, č. 5, str. 482 až 484 a 1980, 15, č. 5, str. 475 až 478 a 1977, 12, č. 1, strana 59 až 62; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, str. 323 až 324; Chem. Ind. (Milán), 1977, 59(5), str. 385; Gazzetta Chimica Italiana, 106, 1976, str. 1107 až 1110; Tetrahedron Letters, č. 38, 1974, str. 3431 až 3432; a US patentech č. 4 558 040 a 4 550 121.

Sloučeniny obecného vzorce I vykazují fungicidní účinnost. Předmětem vynálezu je tedy také fungicidní prostředek, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje nosič a jako účinnou přísadu sloučeninu obecného vzorce I, definovaného výše. Dále je předmětem vynálezu také způsob výroby tohoto fungicidního prostředku, jehož podstata spočívá v tom, že se sloučenina obecného vzorce I definovaného výše uvede do styku s alespoň jedním nosičem. Fungicidní prostředky podle vynálezu mohou obsahovat jednu sloučeninu nebo směs několika sloučenin podle vynálezu.

Fungicidní přípravek podle vynálezu přednostně obsahuje 0,5 až 95 % hmotnostních účinné přísady.

Jako nosiče se v prostředcích podle vynálezu může používat jakékoliv látky, s níž je možno účinnou přísadu mísit za účelem usnadnění aplikace na ošetřované místo (například rostlinu, semena nebo půdu) nebo usnadnění skladování, dopravy nebo manipulace. Nosič může být pevný nebo kapalný, a může se také použít látek, které jsou za normálních podmínek plynné, ale které ve stlačeném stavu tvoří kapalinu. Obecně se může používat všech nosičů, kterých se používá při sestavování obvyklých fungicidních prostředků.

Jako vhodné pevné nosiče je možno uvést přírodní a syntetické hlinky a silikáty, například oxid křemičitý přírodního původu, jako je například infusoriová hlinka; křemičitany hořečnaté, jako je například mastek; křemičitany hořečnatohlinité, jako je například attapulgit a vermikulit; křemičitany hlinité, jako je například kaolinit, montmorillonit a slída; uhličitán vápenatý; síran vápenatý; síran amonný; syntetické hydratované oxidy křemíku a syntetické křemičitany vápenaté nebo hlinité; prvky, jako je například uhlík a síra; přírodní a syntetické pryskyřice, například kumaronové pryskyřice, polyvinylchlorid a polymery a kopolymery styrenu; pevné polychlorfenoly; bitumen; vosky, například včelí vosk, parafinový vosk a chlorované minerální vosky; a pevná hnojiva, například superfosfát.

Jako vhodné kapalně nosiče je možno uvést vodu, alkoholy, například isopropylalkohol a glykoly; ketony, například aceton, methylethylketon, methylisobutylketon a cyklohexanon; ethery; aromatické nebo aralifatické uhlovodíky, například benzen, toluen a xylen; ropné frakce, například petrolej a lehké minerální oleje; chlorované uhlovodíky, například tetrachlormethan, perchlorethylen a

trichlorethan. Často jsou vhodné také směsi různých kapalných nosičů.

Fungicidní prostředky se často vyrábějí a dopravují v koncentrované formě, z níž se finální prostředek vyrábí ředěním, což provádí uživatel před aplikací. Proces ředění usnadňuje přítomnost malých množství povrchově aktivních látek, které se rovněž rozumějí pod pojmem nosič. Alespoň jedním nosičem v prostředku podle vynálezu je tedy přednostně povrchově aktivní činidlo. Prostředek podle vynálezu může například obsahovat alespoň dva nosiče, přičemž alespoň jedním z nich je povrchově aktivní činidlo.

Jako povrchově aktivní činidla přicházejí v úvahu emulgátory, dispergátory nebo smáčedla a může se jednat o neiontové nebo iontové látky. Jako příklady vhodných povrchově aktivních činidel je možno uvést sodné nebo vápenaté soli polyakrylové kyseliny a ligninsulfonové kyseliny; kondenzační produkty mastných kyselin nebo alifatických aminů nebo amidů obsahujících alespoň 12 atomů uhlíku v molekule s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem; estery mastných kyselin s glycerolem, sorbitolem, sacharosou nebo pentaerythritolem; kondenzáty těchto látek s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem; kondenzační produkty mastných alkoholů nebo alkylfenolů, například p-oktylfenolu nebo p-oktylkresolu, s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem; sulfáty nebo sulfonáty těchto kondenzačních produktů; soli alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, přednostně sodné soli esterů kyseliny sírové nebo sulfonových kyselin obsahujících přinejmenším 10 atomů uhlíku v molekule, jako je například laurylsulfát sodný, sekundární alkylsulfáty sodné, sodná sůl sulfonovaného ricinového oleje a sodné soli alkylarylsulfonových kyselin, jako je dodecylbenzensulfonát sodný; a polymery ethylenoxidu nebo kopolymery ethylenoxidu s propylenoxidem.

Prostředky podle vynálezu mohou být například vyráběny ve formě smáčitelných prášků, poprašů, granulí, roztoků, emulgovatelných koncentrátů, emulzí, suspenzních koncentrátů nebo aerosolů. Smáčitelné prášky obvykle obsahují 25, 50 nebo 75 % hmotnostních účinné přísady a kromě pevného inertního nosiče obvykle obsahují 3 až 10 % hmotnostních dispergátoru a pokud je to zapotřebí, 0 až 10 % hmotnostních alespoň jednoho stabilizátoru a/nebo další přísady, jako jsou látky usnadňující penetraci nebo látky zvyšující adhezi. Popraše se obvykle vyrábějí ve formě poprašových koncentrátů, které mají podobné složení jako smáčitelný prášek, ale které neobsahují dispergátor. Tyto poprašové koncentráty je možno na poli ředit dalším pevným nosičem za vzniku prostředků, které obvykle obsahují 0,5 až 10 % hmotnostních účinné přísady. Granuláty se obvykle vyrábějí s velikostí granulí v rozmezí od 0,152 do 1,676 mm. Při jejich výrobě se může použít buď aglomerační nebo impregnační technologie. Granule budou obvykle obsahovat 0,5 až 75 % hmotnostních účinné přísady a popřípadě až 10 % hmotnostních takových přísad, jako jsou stabilizátory, povrchově aktivní činidla, modifikátory zpomalující uvolňování účinné přísady a pojiva. Prostředky, které bývají označovány názvem "suché tekuté prášky" (dry flowable powders) se skládají z poměrně malých granulí s vysokou koncentrací účinné přísady. Emulgovatelné koncentráty obvykle obsahují kromě základního rozpouštědla, pokud je to zapotřebí, pomocné rozpouštědlo, 1 až 50 % účinné přísady, 2 až 20 % emulgátoru a popřípadě až 20 % jiných přísad, jako jsou stabilizátory, činidla usnadňující penetraci a inhibitory koroze. Výše uvedené procentické údaje se vztahují k počtu hmotnostních dílů na 100 objemových dílů, přičemž hmotnostní a objemové díly se k sobě mají tak, jako kg a litr. Suspenzní koncentráty se obvykle zpracovávají na stálý a nesedimentující tekutý produkt, který obvykle obsahuje 10 až 75 % hmotnostních účinné přísady, 0,5 až 15 %

hmotnostních dispergátorů, 0,1 až 10 % hmotnostních suspenz-
ních činidel, jako jsou ochranné koloidy a thioxotropní
činidla, 0 až 10 % hmotnostních jiných přísad, jako jsou
odpěňovače, inhibitory koroze, stabilizátory, látky zvyšující
penetraci a látky zvyšující adhezi, a vodu nebo orga-
nickou kapalinu, v níž je účinná přísada v podstatě ne-
rozpuštěná. Tyto prostředky mohou také obsahovat v
rozpuštěném stavu určité organické pevné látky nebo
anorganické soli, které zabraňují sedimentaci nebo které
slouží jako nemrznoucí přísady pro vodu.

Do rozsahu tohoto vynálezu také spadají vodné
disperze a emulze, například přípravky, které se získají
zředěním smáčitelného prášku nebo koncentrátu podle vynálezu
vodou. Tyto emulze mohou být typu "voda v oleji" nebo "olej
ve vodě" a mohou mít konsistenci připomínající hustou
majonézu. Prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat
jiné přísady, například jiné sloučeniny s herbicidními,
insekticidními nebo fungicidními vlastnostmi.

Obzvláště zajímavé je použití látek prodlužujících
ochrannou účinnost sloučenin podle vynálezu. Těmito látkami
jsou nosiče zajišťující pomalé uvolňování fungicidních slou-
čenin do prostředí rostliny, které má být chráněno. Takové
prostředky s pomalým uvolňováním se například mohou umístit
do půdy v blízkosti kořenů vinné révy. V případě, že tyto
prostředky obsahují adhezivní přísadu, mohou se aplikovat
přímo na stonek vinné révy.

Předmětem vynálezu je také použití sloučenin
obecného vzorce I definovaného výše nebo prostředku na jeho
bázi jako fungicidu. Dále je předmětem vynálezu také způsob
potlačování hub, jehož podstata spočívá v tom, že se na
místo, na němž se má tohoto potlačení dosáhnout, kterým
mohou být například rostliny vystavené fungálnímu napadení

nebo u nichž přichází fungální napadení v úvahu, semena těchto rostlin nebo prostředí v němž tyto rostliny rostou nebo mají růst, aplikuje sloučenina nebo prostředek podle vynálezu. Na výše definované místo se účelně aplikuje sloučenina obecného vzorce I v dávce v rozmezí od 0,05 do 4 kg/ha, přednostně od 0,1 do 1 kg/ha.

Vynález je v širokém rozsahu aplikovatelný při ochraně plodin proti fungálnímu napadení. Jako typické plodiny, které lze chránit, je možno uvést vinnou révu, obilniny, zejména pšenici a ječmen, jabloně a rajčata. Délka ochrany, které se za použití vynálezu dosahuje, je obvykle závislá na konkrétně zvolené sloučenině a na řadě vnějších faktorů, jako je klima, jehož působení lze obvykle omezit tím, že se použije vhodně přizpůsobeného prostředku.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení. Tyto příklady mají výhradně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném ohledu neomezují.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Výroba 3-methoxy-3-propanamido-1-azoxykyanobenzenu (skupina -NHCOR je vázána v poloze 4, R představuje ethylskupinu, R¹ představuje 3-methoxyskupinu a R² představuje atom vodíku)

3-methoxy-4-propanamido-1-nitrorobenzen (2,7 g, 13,0 mmol) a kyanamid (0,51 g, 11,8 mmol) se rozpustí v dichlormethanu (60 ml). Ke vzniklému roztoku se přidá po kapkách roztok jodbenzendiacetátu (5,34 g, 14,6 mmol) v dichlormethanu pod dusíkovou atmosférou při teplotě v

rozmezí od 0 do 5°C. Vzniklá směs se míchá přes noc při teplotě okolí, přefiltruje se a odpaří do sucha. Zbytek se přečistí sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití směsi petroletheru a ethylacetátu v poměru 1 : 1, jako elučního činidla. Získá se 2,0 g (62 %) 3-methoxy-4-propan-amido-1-azocykyanobenzenu ve formě žlutého prášku o teplotě tání 142 až 144°C, m/e (M⁺): 248.

¹H-NMR(CDCl₃): δ (ppm) = 1,20 (t, CH₃); 2,42 (q, CH₂); 3,93 (s, OCH₃);
7,67, 7,78, 8,55 (m, Ar-H); 8,02 (s, NH)

P ř í k l a d 2

Výroba 3-methoxy-4-(2-chlorpropanamido)-1-azocykyanobenzenu (skupina -NHCOR je vázána v poloze 4, R představuje 2-chlorethylskupinu, R¹ představuje 3-methoxyskupinu a R² představuje atom vodíku)

3-methoxy-4-(2-chlorpropanamido)-1-nitrosobenzen (6,1 g, 25,1 mmol) se rozpustí v dichlormethanu (100 ml). K roztoku se přidá kyanamid (1,02 g, 24,3 mmol) a jodbenzen-diacetát (8,9 g, 27,6 mmol). Směs se 1 hodinu míchá při 0°C a 24 hodin při teplotě okolí. Výsledná žlutá suspenze se přefiltruje a odpaří do sucha. Zbytek se přečistí sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití toluenu, jako elučního činidla. Získá se 3,4 g (výtěžek 47 %) 3-methoxy-4-(2-chlorpropanamido)-1-azocykyanobenzenu ve formě žluté pevné látky o teplotě tání 151°C, m/e (M⁺): 282/285.

¹H-NMR(CDCl₃): δ (ppm) = 3,92 (s, OCH₃); 7,38, 7,60-7,90 (m, Ar-H);
8,12 (s, NH)

P ř í k l a d 3

Výroba 3-propanamido-4-methoxy-1-azoxykyanobenzenu
(skupina -NHCOR je vázána v poloze 3, R představuje
ethylskupinu, R¹ představuje 4-methoxyskupinu
a R² představuje atom vodíku)

(a) Výroba 3-propanamido-4-methoxy-1-azokyanobenzenu

3-propanamido-4-methoxy-1-aminobenzen (3,0 g, 15,4 mmol) se rozpustí ve směsi vody (3,8 ml) a kyseliny chlorovodíkové (4,4 ml, koncentrace 35 % hmotnostních). Potom se přidá rozdrcený led (17 g) a roztok se diazotuje přidavkem dusitanu sodného (1,09 g, 15,7 mmol). Ochlazený roztok se neutralizuje hydroxidem sodným (roztok o koncentraci 10 % hmotnostních), přidá se trichlormethan (40 ml) a reakční směs se ochladí přibližně na 0°C. Potom se ke směsi přidá kyanid draselný (1,0 g, 15,4 mmol) rozpuštěný ve vodě (7,5 ml). Organická vrstva se oddělí, vy suší síranem sodným, odpaří do sucha a přefiltruje. Získá se 3,35 g (výtěžek 93,6 %) 3-propanamido-4-methoxy-1-azokyanobenzenu ve formě oranžových krystalů.

(b) Výroba 3-propanamido-4-methoxy-1-azoxykyanobenzenu

Surový 3-propanamido-4-methoxy-1-azokyanobenzen (1,0 g, 3,4 mmol), získaný podle odstavce (a) se suspenduje ve směsi kyseliny mravenčí (10 ml) a peroxidu vodíku (5 ml roztoku o koncentraci 30 % hmotnostních). Směs se 24 hodin zahřívá na 60°C a potom se ochladí v ledové lázni. Výsledné krystaly se oddělí a promyjí vodou. Získá se 0,47 g (výtěžek 44 %) 3-propanamido-4-methoxy-1-azoxykyanobenzenu ve formě oranžových krystalů o teplotě tání 186 až 190°C, m/e (M⁺): 248.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ (ppm) - 1,25(t, $\text{CH}_3\text{-C}$); 2,45(q, COCH_2); 4,05 (s, OCH_3);
6,93, 7,98(m, Ar-H); 9,35(s, NH)

P ř í k l a d y 4 a ž 2 5

Podobnými způsoby, jaké jsou popsány v příkladech 1 až 3, se vyrobí další sloučeniny podle vynálezu, které jsou identifikovány v tabulce I pomocí obecného vzorce I. V dále uvedené tabulce Ia jsou uvedeny hodnoty teploty tání, hmotnostní spektroskopie m/e a $^1\text{H-NMR}$ sloučenin z příkladů 4 až 25.

T a b u l k a I

(Ve všech následujících příkladech je sloučenina vzorce -NHCOR umístěna v poloze 4 benzenového jádra vzhledem k azoxykyanoskupině.)

Příklad číslo	R	R ¹	R ²
4	-CH ₃	3-OCH ₃	H
5	furan-2-yl	3-OCH ₃	H
6	- ⁿ C ₃ H ₇	3-OCH ₃	H
7	- ⁱ C ₃ H ₇	3-OCH ₃	H
8	- ⁿ C ₅ H ₁₁	3-OCH ₃	H
9	- ^t C ₄ H ₉	3-OCH ₃	H
10	-CH ₂ Cl	3-OCH ₃	H
11	-CH-CHCH ₃	3-OCH ₃	H
12	- ⁿ C ₄ H ₉	3-OCH ₃	H
13	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	3-OCH ₃	H
14	-CH ₃	3-CH ₃	H
15	-CH ₃	3-Cl	5-Cl
16	-CH ₃	3-Cl	H
17	-CH ₂ CH ₂ Cl	3-OCH ₃	H
18	2,6-F ₂ fenyl	3-OCH ₃	H
19	-CH ₂ CH ₂ Br	3-OCH ₃	H
20	-CH ₂ CH ₂ -cyklopentyl	3-OCH ₃	H
21	3,4,6-(CH ₃) ₃ cyklohex-3-enyl	3-OCH ₃	H
22	3,4,5-(OCH ₃) ₃ fenyl	3-OCH ₃	H
23	-CH ₃	3-CN	H
24	-C ₂ H ₅	3-CN	H
25	- ⁿ C ₃ H ₇	3-CN	H

T a b u l k a I A

Příklad číslo	Teplota tání (°C)	m/e (M ⁺)	¹ H-NMR(CDCl ₃) : δ (ppm)
4		234	2,23(s, CH ₃ CO); 4,08(s, OCH ₃); 7,88, 8,02, 8,50 (m, Ar-H); 9,80(s, NH)
5	155-160	286	4,05(s, OCH ₃); 6,58, 7,30, 7,56, 7,78, 7,98, 8,66(m, Ar-H)
6	144	262	1,00, 1,74, 2,40(m, propyl); 3,98 (s, OCH ₃); 7,70, 7,92, 8,58 (m, Ar-H); 7,99(s, NH)
7	122-125	262	1,26(d, 2xCH ₃); 2,60(septet, CH); 3,98(s, OCH ₃); 7,70, 7,93, 8,59(m, Ar-H); 8,05(s, NH)
8	118-120	290	0,88, 1,35, 1,72, 2,42(m, pentyl); 3,98(s, OCH ₃); 7,69, 7,92, 8,57(m, Ar-H); 8,02(s, NH)
9	155-157	276	1,30(s, t-butyl); 4,02(s, OCH ₃); 7,72, 7,95, 8,60(m, Ar-H); 8,33(s, NH)
10	177-179	269/271	4,03(s, OCH ₃); 4,26(CH ₂ Cl); 7,77, 7,89, 8,55(m, Ar-H); 9,20(s, NH)
11	184-186	260	1,95(m, CH ₃); 4,00(s, OCH ₃); 6,00, 7,05(m, CH=CH); 7,72, 7,96, 8,68(m, Ar-H); 7,99(s, NH)

T a b u l k a I A (pokračování)

Příklad číslo	Teplota tání (°C)	m/e (M ⁺)	¹ H-NMR(CDCl ₃) : δ (ppm)
12	145-147	276	0,93,1,38,1,72,2,43(m),3,98(s,OCH ₃); 7,70,7,95,8,60(m,Ar-H); 8,00(s,NH)
13	133-136	306	1,31(t,CH ₃); 4,25(q,CH ₂); 4,02(s,OCH ₃); 7,72,7,93,8,55(m,Ar-H); 10,09(s,NH)
14	199-203	218	2,12(s,CH ₃); 2,32(s,COCH ₃); 8,10(m,Ar-H); 9,46(s,NH)
15	225-226		2,17(s,CH ₃ CO); (35/37Cl) 8,48(s,Ar-H); 10,28(s,NH)
16	168-170	238/240	2,23(s,CH ₃ CO); 8,20-8,40(m,Ar-H); 9,92(s,NH)
17	208-211		
18	202-204		
19	167-170		
20	123		

T a b u l k a I A pokračování

Příklad číslo	Teplota tání (°C)	m/e (M ⁺)	¹ H-NMR(CDC1 ₃) : δ (ppm)
21	175		
22	188-193		
23	195-200		
24	201		
25	173-176		

P ř í k l a d 2 6

Fungicidní účinnost sloučenin podle vynálezu se vyhodnocuje pomocí následujících zkoušek:

- (a) Přímá ochranná účinnost proti plísni šedé na bobu obecném (Botrytis cinerea; BCB)

Při této zkoušce se zjišťuje přímá ochranná účinnost při aplikaci sloučenin ve formě postřiku na list. Horní

povrch listů rostlin bobu obecného (odrůda The Sutton) se postříká roztokem zkoušené sloučeniny ve směsi vody a acetonu 1 : 1 s obsahem 0,04 % povrchově aktivní látky Tween 20 (ochranná známka polyoxyethylensorbitanesterového surfaktantu). Rostliny se ošetří za použití automatizované postřikovací linky s rozprašovací hubicí. Koncentrace sloučeniny je 1 000 ppm a objem postřiku je 700 litrů/ha. 24 hodin po postřiku se listy inokulují vodnou suspenzí obsahující 10^5 konidií/ml. Po inokulaci se rostliny 4 dny udržují v komoře s vysokou vlhkostí při teplotě 21°C. Napadení chorobou se hodnotí 4 dny po inokulaci a vyjádří se jako procentický podíl plochy listu pokryté lézemi ve srovnání s kontrolními rostlinami.

(b) Účinnost proti chorobě rajčat *Alternaria solani*;

AS

Při této zkoušce se zjišťuje kontaktní profylaktická účinnost zkoušených sloučenin aplikovaných v podobě postřiku na list. Semenáčky rajčete (odrůda Outdoor Girl) se pěstují až do doby rozvinutí druhého pravého listu. Rostliny se ošetří v automatické postřikovací lince, použité v odstavci (a). Zkoušené sloučeniny se aplikují ve formě roztoků nebo suspenzí ve směsi acetonu a vody (objemový poměr 50 : 50) s obsahem 0,04 % povrchově aktivní látky ("Tween 20" - ochranná známka). Jeden den po ošetření se horní povrch listů semenáčků inokuluje postřikem suspenzí konidií *A. solani* s obsahem 10^4 spor/ml. Po inokulaci se rostliny udržují vlhké 4 dny ve vlhké komoře při teplotě 21°C. Napadení chorobou se zjišťuje 4 dny po inokulaci a vyjadřuje se jako procentický podíl povrchu listu pokrytého lézemi ve srovnání s kontrolními rostlinami.

(c) Účinnost in vitro proti chorobě pšenice *Pseudocercospora herpotrichoides*; PHI

Při této zkoušce se zjišťuje in vitro účinnost sloučenin podle vynálezu proti houbě uvedené v nadpisu. Zkoušená sloučenina se rozpustí nebo suspenduje v acetonu a potom se přidá ke 4ml alikvotním vzorkům půdy Potato Dextrose Broth o poloviční koncentraci, které jsou umístěny v Petriho misce s 25 komůrkami, tak, aby výsledná koncentrace zkoušené sloučeniny byla 50 ppm a koncentrace acetonu 2,5 %. Každá komůrka se inokuluje kolíkem (o průměru 6 mm) agaru s myceliem odebraného ze 14 dní staré kultury *P. herpotrichoides*. Petriho misky se inkubují 12 dnů při 20°C a potom se hodnotí růst mycelia.

Stupeň potlačení choroby se při všech výše uvedených zkouškách hodnotí ve srovnání s kontrolními rostlinami, které buď nebyly ošetřeny nebo které byly ošetřeny postříkem ředidla, přičemž se používá následující klasifikace:

- 0 = méně než 50% potlačení choroby
- 1 = asi 50 až 80% potlačení choroby
- 2 = více než 80% potlačení choroby.

Výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce II.

T a b u l k a I I

Příklad číslo	Fungicidní účinnost		
	BCB	AS	PHI
4	2	2	2

P ř í k l a d 2 7

Fungicidní účinnost sloučenin podle vynálezu se dále vyhodnocuje pomocí následujících zkoušek:

- (a) Přímá ochranná účinnost proti plísni bramborové na rajčatech (Phytophthora infestans; PIP)

Tato zkouška se provádí pro zjištění přímé ochranné účinnosti při aplikaci sloučenin ve formě postřiku na list. Rostliny rajčete se dvěma rozvinutými listy (odrůda First in the Field) se postříkají roztokem zkoušené sloučeniny ve směsi vody a acetonu 1 : 1 s obsahem 0,04 % povrchově aktivní látky Tween 20 (ochranná známka polyoxyethylensorbitan-esterového surfaktantu). Rostliny se ošetří za použití postřikovací linky vybavené dvěma rozprašovacími hubicemi. Rozprašování se provádí vzduchem. Koncentrace sloučeniny je 600 ppm a objem postřiku je 750 litrů/ha. Po zachnutí nánosu se rostliny 24 hodin uchovávají ve skleníku, v němž se udržuje teplota 20°C a relativní vlhkost 40 %. Potom se horní povrch listů inokuluje vodnou suspenzí obsahující 2×10^5 zoosporangií/ml. Inokulované rostliny se 24 hodin udržují v komoře s teplotou 18°C a vysokou vlhkostí a potom 5 dnů v růstové komoře s teplotou 15°C a relativní vlhkostí 80 % s délkou dne (osvětlení) 14 hodin. Hodnocení stupně napadení chorobou se vyjadřuje jako procentický podíl napadené plochy listu ve srovnání s kontrolními listy.

- (b) Účinnost proti chorobě rajčat Alternaria solani;
AS

Při této zkoušce se zjišťuje přímá profylaktická účinnost zkoušených sloučenin aplikovaných v podobě postřiku na list. Semenáčky rajčete (odrůda Outdoor Girl) se pěstují až do doby rozvinutí druhého listu. Rostliny

se ošetří postříkem zkoušené sloučeniny o koncentraci 600 ppm způsobem popsaným v odstavci (a). Po zaschnutí povlaku se rostliny uchovávají 24 hodin ve skleníku při teplotě 20°C a relativní vlhkosti 40 %. Potom se horní povrch listu inokuluje vodnou suspenzí konidií *A. solani* s obsahem 1×10^4 konidií/ml. Po inokulaci se rostliny udržují 4 dny ve vlhké komoře při teplotě 21°C. Potom se zjišťuje napadení chorobou a vyjadřuje se jako procentický podíl povrchu listu pokrytého lézemi ve srovnání s kontrolními rostlinami.

(c) Přímá ochranná účinnost proti plísni šedé na bobu obecném (*Botrytis cinerea*; BCB)

Při této zkoušce se zjišťuje přímá ochranná účinnost při aplikaci sloučenin ve formě postříku na list. Rostliny bobu obecného (odrůda The Sutton) se dvěma páry listů se postříkají zkoušenou sloučeninou v dávce 600 ppm způsobem popsaným v odstavci (a). Po zaschnutí nánosu se sloučeniny 24 hodin udržují ve skleníku při teplotě 20°C a relativní vlhkosti 40 %. Horní povrch listů se inokuluje vodnou suspenzí obsahující 1×10^6 konidií/ml. Potom se rostliny 4 dny udržují v komoře s vysokou vlhkostí při teplotě 22°C. Napadení chorobou se vyjádří jako procentický podíl plochy listu napadené chorobou ve srovnání s kontrolními rostlinami.

(d) Účinnost proti chorobě pšenice *Leptosphaeria nodorum*; LN

Při této zkoušce se zjišťuje přímá léčebná účinnost při aplikaci sloučenin ve formě postříku na list. Listy pšenice (odrůda Norman) ve stádiu jednoho listu se inokulují postříkem vodnou suspenzí obsahující $1,5 \times 10^6$ konidií/ml. Inokulované rostliny se před zkoušením 24 hodin udržují v komoře s vysokou vlhkostí při teplotě 20°C. Potom se rostliny postříkají roztokem zkoušené sloučeniny v dávce 600

ppm za použití způsobem popsaným v odstavci (a). Po zaschnutí povlaku se rostliny po dobu 6 až 8 dnů udržují ve skleníku se stupněm vlhkosti (70 %) při teplotě 22°C. Hodnocení stupně napadení chorobou je založeno na zjištění hustoty lézí na listu ve srovnání s listy kontrolních rostlin.

(e) Účinnost proti chorobě rýže *Pyricularia oryzae*; PO

Tato zkouška se provádí pro zjištění přímé terapeutické účinnosti sloučenin podle vynálezu aplikovaných ve formě postřiku na list. Listy semenáčků rýže (odrůda Aichiaishi, asi 30 semenáčků na kořenáč) se 20 až 24 hodin před ošetřením zkoušenou sloučeninou postříkají vodnou suspenzí obsahující 10^5 spor/ml. Inokulované rostliny se udržují přes noc v komoře s vysokou vlhkostí, potom se nechají oschnout a postříkají se zkoušenou sloučeninou v dávce 1000 ppm za použití automatizované postřikovací linky popsané v odstavci (a). Po ošetření se rostliny udržují v komoře pro pěstování rýže, kde se udržuje teplota 25 až 35°C a vysoká vlhkost. Hodnocení se provádí 4 až 5 dnů po ošetření a je založeno na zjištění hustoty nekrotických lézí na listu ve srovnání s kontrolními rostlinami.

(f) Účinnost in vitro proti chorobě pšenice *Pseudocercospora herpotrichoides*; PHI

Při této zkoušce se zjišťuje in vitro účinnost sloučenin podle vynálezu proti houbě uvedené v nadpisu. Zkoušená sloučenina se rozpustí nebo suspenduje v acetonu a potom se přidá ke 4ml alikvotním vzorkům půdy Potato Dextrose Broth o poloviční koncentraci, které jsou umístěny v Petriho misce s 25 komůrkami, tak, aby výsledná koncentrace zkoušené sloučeniny byla 10 ppm a acetonu 0,825 %. Fungální inokulum se skládá z fragmentů mycelia P.

herpotrichoides, pěstované v Potato Dextrose Broth o poloviční koncentraci v třepaných baňkách, přičemž tyto fragmenty se k půdě přidají v počtu 5×10^4 /ml. Petriho misky se inkubují 10 dnů při 20°C a potom se hodnotí růst mycelia.

(g) Účinnost proti kořenomorce bramborové in vitro
(*Rhizoctonia solani*; RSI)

Při této zkoušce se měří účinnost in vitro sloučenin podle vynálezu proti *R. solani*, která způsobuje hnilobu stonku a kořenu. Zkoušená sloučenina rozpuštěná nebo suspendovaná v acetonu se přidá ke 4ml alikvotním vzorkům půdy Potato Dextrose Broth o poloviční koncentraci, které jsou umístěny v Petriho misce s 25 komůrkami, tak, aby výsledná koncentrace zkoušené sloučeniny byla 10 ppm a acetonu 0,825 %. Fungální inokulum se skládá z fragmentů mycelia *R. solani*, pěstované v Potato Dextrose Broth o poloviční koncentraci v třepaných baňkách, přičemž tyto fragmenty se k půdě přidají v počtu 5×10^4 /ml. Petriho misky se inkubují 10 dnů při 20°C a potom se hodnotí růst mycelia.

(h) Účinnost proti strupovitosti jablek in vitro
(*Venturia inaequalis*; VII)

Při této zkoušce se měří účinnost in vitro sloučenin podle vynálezu proti *V. inaequalis*, která způsobuje strupovitost jablek. Zkoušená sloučenina rozpuštěná nebo suspendovaná v acetonu se přidá ke 4ml alikvotním vzorkům půdy Potato Dextrose Broth o poloviční koncentraci, které jsou umístěny v Petriho misce s 25 komůrkami, tak, aby výsledná koncentrace zkoušené sloučeniny byla 10 ppm a acetonu 0,825 %. Fungální inokulum se skládá z fragmentů mycelia a spor *V. inaequalis*, pěstovaného ve sladovém agaru, přičemž tyto fragmenty a spory se k půdě přidají

v počtu 5×10^4 propagul/ml. Petriho misky se inkubují 10 dnů při 20°C a potom se hodnotí růst mycelia.

Stupeň potlačení choroby se při všech výše uvedených zkouškách hodnotí ve srovnání s kontrolními rostlinami, které buď nebyly ošetřeny nebo které byly ošetřeny postříkem ředidla, přičemž se používá následující klasifikace:

- 0 = méně než 50% potlačení choroby
- 1 = asi 50 až 80% potlačení choroby
- 2 = více než 80% potlačení choroby.

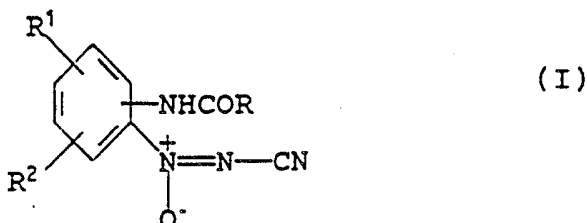
Výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce III.

T a b u l k a I I I

Příklad číslo	Fungicidní účinnost							
	PIP	AS	BCB	LN	PO	PHI	RSI	VII
1		2				2	1	2
2	2	2	1			2	1	2
3	2	2	1		1	2	1	2
5								1
6		2	2			2	1	2
7		2	2			2		2
8		1				2		2
9		2	2			2		2
10		2	2			2	2	2
11		2	2			2	2	2
12		2	2			2	1	2
13		2		2		1		2
14	2	2	2		1	2	2	2
15	2	2	1			2	2	2
16	2	2	2			2		2
17	2	2	2			1	2	2
18	2		1					1
19	2	2	1			1	1	2
20	1							1
21	2		2					
22								2
23	1		1			2	2	2
24	1		1			2	2	2
25	2	2			1	2	2	2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Deriváty azoxykyanobenzenu obecného vzorce I,



kde

R představuje popřípadě substituovanou skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího alkylskupinu, alkenylskupinu, alkinylskupinu, cykloalkylskupinu, cykloalkenylskupinu, arylskupinu a heterocyklylskupinu;

R¹ představuje atom halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu nebo popřípadě substituovanou skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího alkylskupinu, alkoxykupinu, arylskupinu a aryloxyskupinu; a

R² představuje atom vodíku, atom halogenu, nitroskupinu, kyanoskupinu nebo popřípadě substituovanou skupinu zvolenou ze souboru zahrnujícího alkylskupinu a alkoxykupinu.

2. Deriváty azoxykyanobenzenu podle nároku 1, kde R představuje alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkinylskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, cykloalkenylskupinu se 3 až 8 atomy uhlíku, fenylskupinu nebo tříčlennou až šestičlennou heterocyklickou skupinu, přičemž každá z výše uvedených skupin je popřípadě substituována jedním nebo více substituenty zvolenými ze souboru zahrnujícího halogeny, nitroskupinu, kyanoskupinu, hydroxyskupinu, alkylskupinu s 1 až 4 atomy

76 1 23

0840

6 1 2 3 9

80

uhlíku, halogenalkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy- skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, aminoskupinu, alkylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, dialkylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v každém z alkylových zbytků, alkoxykarbonylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části a cykloalkylskupinu se 3 až 8 atomy uhlíku.

3. Deriváty azoxykyanobenzenu podle nároku 1 nebo 2, kde R^1 představuje atom halogenu, nitroskupinu, kyano- skupinu, alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo alkoxy- skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, přičemž poslední dvě skupiny jsou popřípadě substituovány jedním nebo více substituenty zvolenými ze souboru zahrnujícího atomy halogenu, nitro- skupinu, kyanoskupinu, hydroxyskupinu a aminoskupinu.

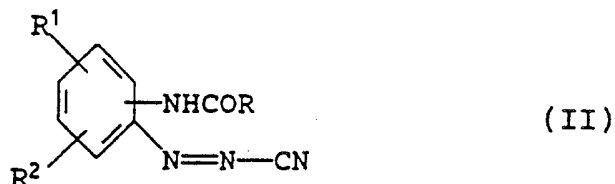
4. Deriváty azoxykyanobenzenu podle některého z nároků 1 až 3, kde R^2 představuje atom vodíku nebo atom halogenu.

5. Deriváty azoxykyanobenzenu podle některého z nároků 1 až 4, kde R představuje methylskupinu, ethylskupi- nu, propylskupinu, butylskupinu, pentylskupinu, chlormethyl- skupinu, chlorethylskupinu, bromethylskupinu, ethoxykarbo- nylmethylskupinu, cyklopentylethylskupinu, propenylskupinu, trimethylcyklohexenylskupinu, difluorfenylskupinu, trimeth- oxyfenylskupinu nebo furanylskupinu; R^1 představuje atom chloru, kyanoskupinu, methylskupinu nebo methoxyskupinu; a R^2 představuje atom vodíku nebo atom chloru.

6. Deriváty azoxykyanobenzenu podle nároku 1, jmenované v příkladech 1 až 25.

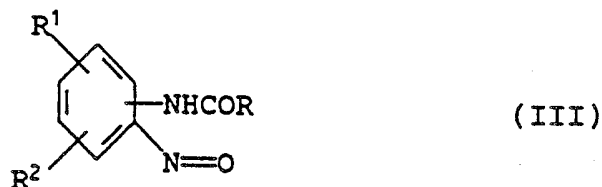
7. Způsob výroby derivátů azoxykyanobenzenu obecného vzorce I podle některého z nároků 1 až 6,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se sloučenina obecného vzorce II



kde R, R¹ a R² mají význam uvedený v některém z nároků 1 až 6, nechá reagovat se směsí obsahující peroxid vodíku a kyselinu mravenčí a/nebo s kyselinou peroxomravenčí.

8. Způsob výroby derivátů azoxykyanobenzenu obecného vzorce I podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se sloučenina obecného vzorce III



kde R, R¹ a R² mají význam uvedený v některém z nároků 1 až 6, nechá reagovat s kyanamidem nebo jeho solí kovu a oxidačním činidlem.

9. Deriváty azoxykyanobenzenu obecného vzorce I připravitelné způsobem popsáním podle některého z nároků 7 a 8.

10. Fungicidní prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako účinnou přísadu obsahuje derivát azoxykyanobenzenu obecného vzorce I podle některého z nároků 1 až 6 a 9 ve směsi s nosičem.

11. Fungicidní prostředek podle nároku 10, v y -
z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje alespoň dva
nosiče, z nichž alespoň jeden je tvořen povrchově aktivní
látkou.

12. Způsob potlačování hub, v y z n a č u j í -
c í s e t í m , že se na ošetřované místo aplikuje
derivát azoxykyanobenzenu obecného vzorce I podle některého
z nároků 1 až 6 a 9 nebo fungicidní prostředek podle nároku
10 nebo 11.

13. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í -
c í s e t í m , že ošetřované místo zahrnuje rostliny,
které jsou napadeny, nebo které mohou být napadeny houbou,
semena těchto rostlin nebo medium, v němž rostliny rostou,
nebo mají růst.

14. Použití derivátů azoxykyanobenzenu obecného
vzorce I podle některého z nároků 1 až 6 a 9 nebo prostředku
podle nároku 10 nebo 11 jako fungicidu.

MP-1435-94-Če