



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 266 558

K PATENTU

(21) PV 6981-83
(22) Přihlášeno 26 09 83
(30) Právo přednosti od 27 09 82 GB (82 27 481)

(40) Zveřejněno 11 04 89
(45) Vydáno 15 10 90

(11)

(13) B2

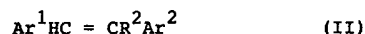
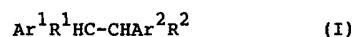
(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 43/40

(72) Autor vynálezu TEN HAKEN PIETER, WEBB SHIRLEY BEATRICE, FAVERSHAM (GB)

(73) Majitel patentu SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V., HAAG (NL)

(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby jeho účinné látky

(57) Fungicidní prostředek společně s alespoň jedním nosičem jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde jeden ze substituentů Ar^1 a Ar^2 znamená pyridyl a druhý ze substituentů Ar^1 a Ar^2 znamená pyridyl nebo fenyl, popřípadě substituované až 2 atomy halogenu a R^2 značí kyanoskupinu, alkoxykarbonyl s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylu nebo skupinu vzorce $-C(O)-NH-R^3$, ve kterém R^3 znamená vodík nebo popřípadě substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a R^1 znamená hydroxyskupinu nebo skupinu vzorce $-S(O)_n-R^4$, ve kterém n je 0 až 2 a R^4 znamená popřípadě substituovaný alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku nebo popřípadě substituovaný fenyl, nebo její adiční sůl nebo její komplex se solí mědi. Způsob výroby sloučeniny obecného vzorce I nebo její soli nebo jejího komplexu, jako účinné látky fungicidního prostředku spočívá v tom, že se sloučenina obecného vzorce II, kde Ar^1 , Ar^2 a R^2 mají význam uvedený výše, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce HR^1 , kde R^1 má význam uvedený výše.



Tento vynález se týká fungicidního prostředku a způsobu výroby jeho účinné látky.

Určité alkanové deriváty byly uvedeny jako fungicidy v US patentu č. 3 397 273. Autoři tohoto vynálezu nyní zjistili, že některé nové deriváty ethanu mají také užitečný fungicidní účinek.

Fungicidní prostředek podle tohoto vynálezu obsahuje jako účinnou látku sloučeninu obecného vzorce I



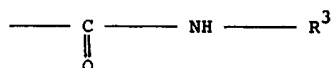
kde jeden ze substituentů

Ar^1 a Ar^2 znamená pyridylovou skupinu a

druhý ze substituentů

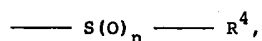
Ar^1 a Ar^2 znamená pyridylovou nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou až 2 atomy halogenu,

R^2 představuje kyanoskupinu, alkoxykarbonylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku v alkoxylové části, nebo skupinu obecného vzorce



ve kterém R^3 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkylkarboxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části a

R^1 znamená hydroxyskupinu nebo skupinu obecného vzorce



ve kterém

n znamená 0 až 2 a

R^4 představuje alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou hydroxyskupinou, atomem halogenu, formyloxyskupinou, alkylkarboxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části, alkylaminokarboxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo fenylovou skupinou, nebo R^4 představuje fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou atomem halogenu,

nebo její adiční sůl nebo její komplex se solí mědi.

Pokud není uvedeno jinak, libovolná přítomná alifatická skupina nebo alifatická část některé skupiny obsahuje až 6 atomů uhlíku, zvláště až 4 atomy uhlíku.

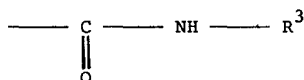
Fenylová skupina Ar^1 nebo Ar^2 je s výhodou nesubstituovaná, ale může být substituována až 2 atomy halogenu, které jsou stejné nebo různé. Nejvýhodnější je nesubstituovaná fenylová skupina nebo fenylová skupina substituována jedním atomem halogenu.

Jak je uvedeno výše, jeden nebo oba substituenty Ar^1 a Ar^2 představují pyridylovou skupinu, přičemž jedna z těchto skupin popřípadě může být dále substituována.

Výhodné sloučeniny obecného vzorce I a jejich soli a komplexy jsou takové sloučeniny, ve kterých jeden ze substituentů Ar^1 a Ar^2 je nesubstituovaná 3-pyridylová skupina a druhý z těchto substituentů znamená fenylovou skupinu substituovanou atomem nebo atomy halogenu, například fenylovou skupinu monosubstituovanou chloroformem fluorem, s výhodou fenylovou skupinu disubstituovanou atomy chloru.

Jestliže R^2 představuje alkoxykarbonylovou skupinu, alkoxylová část této skupiny s výhodou obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku.

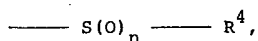
R^2 zvláště výhodně představuje kyanoskupinu, alkoxykarbonylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce



ve kterém

R^3 představuje atom vodíku nebo nesubstituovanou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.

Substituent R^1 může znamenat hydroxyskupinu nebo skupinu obecného vzorce



ve kterém

R^4 znamená popřípadě substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a

n znamená číslo 0 až 2.

R^1 zvláště výhodně představuje hydroxyskupinu nebo skupinu obecného vzorce $-\text{SR}^4$, kde R^4 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která není substituována nebo je substituována jedním nebo několika atomy halogenu.

Jak již bylo uvedeno výše, vynález se týká také způsobu výroby komplexů a solí sloučenin obecného vzorce I. Vhodné soli tak zahrnují soli se sulfonovými kyselinami, například s kyselinou benzensulfonovou nebo kyselinou toluensulfonovou, karboxylovými kyselinami, například kyselinou vinnou nebo kyselinou octovou nebo s anorganickými kyselinami, například kyselinami halogenovodíkovými nebo kyselinou sírovou. V závislosti na významech substituentů R^1 a R^2 sůl může být také solí kovu, například alkalickou solí nebo solí alkalické zeminy, amonnou solí nebo substituovanou amonnou solí, například amonnou solí substituovanou alkylem. Vhodné kovové soli, které tvoří komplexy se sloučeninami obecného vzorce I zahrnují soli mědi, kde anionty mohou být odvozeny od jedné z těchto kyselin, o kterých byla učiněna zmínka výše.

Uznává se, že oba atomy uhlíku ze základní jednotky ethanu jsou asymetrické a mohou způsobovat vznik isomerních forem sloučeniny obecného vzorce I. Další možnosti pro isomerii mohou vzejít v závislosti na specifických skupinách přítomných v molekule. Vynález zahrnuje všechny individuální isomery, stejně jako jejich směsi.

Předmětem tohoto vynálezu je též způsob výroby sloučenin obecného vzorce I, který spočívá v tom, že se sloučenina obecného vzorce II



kde

Ar^1 , Ar^2 a R^2 mají svrchu uvedený význam,

nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III



kde

R^1 má výše uvedený význam.

Obecně způsob podle vynálezu vede ke směsi isomerů sloučeniny obecného vzorce I. Jak bylo uvedeno výše, oba atomy uhlíku základní ethanové jednotky jsou asymetrické. Tato samotná asymetrie způsobuje různé rozdílné stereoizomery, jejichž absolutní konfigurace se může definovat v pojmech Cahn-Ingold-Prelogova pravidla (viz Roberts a Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, str. 529 (1965)). Za použití tohoto pravidla isomery RR a SS jsou enantiomorfní s identickými fyzikálními vlastnostmi, které obvykle zabráňují dělení fyzikálními metodami, podobně je tomu u isomerů RS a SR.

Avšak isomery RR a RS jsou diastereoizomery s rozdílnými fyzikálními vlastnostmi, které umožňují jejich dělení běžnými způsoby. Tomu je také v případě isomerů SS a SR.

Kromě uvedeného výše, další možnosti osomerie mohou vzejít v závislosti na jednotlivých skupinách přítomných v molekule. Tyto isomery se mohou též lišit jejich fyzikálními vlastnostmi.

Proto se určité reakční produkty mohou dělit běžnými fyzikálními postupy, například za použití chromatografie. Při dělení směsi dvou isomerních párů se jeden pár isomerů bude obvykle eluovat rychleji než pár druhý.

Molární poměr reakčních složek použitých při způsobu tohoto vynálezu není rozhodující a může být například v rozmezí od 5:1 do 1:5, zvláště od 2:1 do 1:2.

Reakce se účelně provádí v přítomnosti rozpouštědla. Typická rozpouštědla jsou například alkoholy, jako je methanol nebo ethanol, ethery, jako je tetrahydrofuran nebo dimethoxyethan, chlorované uhlovodíky, jako je methylenchlorid, anhydridy, jako je acetanhydrid, estery, jako je ethylacetát, amidy, jako je dimethylformamid nebo dimethylacetamid, ketony, jako je aceton, dimethylketon nebo methylethylketon a nitroalkany, jako je nitromethan. Vhodné mohou být směsi rozpouštědel.

Reakce se s výhodou provádí v přítomnosti báze. Vhodné báze zahrnují primární, sekundární nebo terciární aminy, například triethylamin nebo sekundární cyklické aminy, jako je piperidin, hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, hydridy alkalických kovů, amidy nebo alkoxidy, jako je například ethoxid sodný.

Reakce se výhodně provádí v přítomnosti inertní atmosféry, například pod dusíkem.

Reakční teplota je účelně v rozmezí od 0 do 180 °C. V některých případech může být vhodné provádět reakci při teplotě refluxu reakční směsi.

Přímý produkt reakce sloučeniny obecného vzorce II se sloučeninou obecného vzorce III tvoří sloučenina obecného vzorce I, kde R^2 představuje alkoxykarbonylovou skupinu a R^1 má jeden z významů uvedených shora. Takto získaná sloučenina se může převést na libovolnou

jinou sloučeninu podle vynálezu, a to obvykle metodami, které jsou analogické známým metodám. Například hydroxyskupina R^1 se může převést na skupinu vzorce $-SR^4$ reakcí se sloučeninou obecného vzorce



kde

Hal znamená atom halogenu a

R^1 má svrchu uvedený význam,

nebo pokud je to vhodné, reakcí s olefinem.

Alkoxykarbonylová skupina R^2 se může převést na karboxyskupinu a ta se může převést na kyanoskupinu dehydratací, například za použití oxidu fosforečného. Skupina vzorce $-SR^4$ značící R^1 může oxidací poskytnout odpovídající skupiny $-SOR^4$ nebo $-SO_2R^4$ značící R^1 . Vhodné oxidační prostředky zahrnují například peroxid vodíku, benzoylperoxid a peroxykyseliny.

Výsledná sloučenina obecného vzorce I se může převést na svou sůl nebo komplexní kovovou sůl metodami, které jsou analogické známým metodám, například reakcí s oxidačním prostředkem nebo s příslušnou kyselinou, bází nebo solí. Výsledná sůl se může převést na volnou sloučeninu reakcí s prostředkem vázícím kyselinu nebo kyselinou, jak je vhodné.

Výchozí sloučenina obecného vzorce II se může vyrobit reakcí sloučeniny obecného vzorce XII



kde

Ar^1 má výše uvedený význam,

se sloučeninou obecného vzorce IV



kde

Ar^2 má význam uvedený výše a

R^{10} představuje karboxyskupinu nebo alkoxykarbonylovou skupinu.

Podmínky, za kterých se tato reakce může provádět jsou popsány v našem souvisejícím československém patentu č. 259 863.

U sloučenin podle vynálezu bylo zjištěno, že mají zajímavý účinek jako fungicidy. Vynález se proto týká fungicidního prostředku, který obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, jak je uvedeno výše, nebo její sůl nebo komplexní kovovou sůl společně s alespoň jedním nosičem. Způsob výroby takového prostředku spočívá v uvedení sloučeniny obecného vzorce I nebo její soli nebo komplexní kovové soli, do styku s alespoň jedním nosičem.

Způsob potlačování hub v místě spočívá v použití sloučeniny nebo prostředku podle vynálezu v místě aplikace. Vhodné dávky jsou například v rozmezí od 0,05 do 4 kg účinné

látky na hektar. Metoda podle vynálezu je zvláště vhodná pro ošetřování nebo prevenci napadení houbou u semen, půdy nebo rostlin. Ošetřovat se mohou například užitkové rostliny citlivé na padlí, jako je obilí nebo jabloně.

Nosičem v prostředku podle vynálezu je libovolný materiál, se kterým se formuluje účinná složka, aby byla snadno aplikovatelná v ošetřovaném místě, kterým může být například rostlina, semeno nebo půda, nebo aby se usnadnilo skladování, doprava nebo manipulace. Nosič může být pevný nebo tekutý, včetně materiálu, který je normálně plynný, avšak, který se může stlačit na kapalnou formu. Může se použít libovolného z nosičů, které se obvykle používají při přípravě fungicidních prostředků. Výhodné prostředky podle vynálezu obsahují 0,5 až 95 % hmotnostních účinné látky.

Vhodné pevné nosiče zahrnují přírodní a syntetické hlinky a silikáty, například přírodní silikáty, jako rozsivkovou zeminu, křemičitany hořečnaté, například mastky, hlinito-křemičitany hořečnaté, například attapulgitu a vermikulity, křemičitany hlinité, například kaolinitu, montmorillonitu a slídy, uhličitany vápenatý, síran vápenatý, síran amonný, syntetické hydratované oxidy křemíku a syntetické křemičitany vápníku nebo hliníku, prvky, například uhlík nebo síru, přírodní a syntetické pryskyřice, například kumaronové pryskyřice, polyvinylchlorid a polymery a kopolymery styrenu, pevné polychlorfenoly, živice, vosky, například včelí vosk, parafinový vosk a chlorované minerální vosky a pevná hnojiva, například superfosfáty.

Vhodné kapalné nosiče zahrnují vodu, alkoholy například isopropanol a glykoly, ketony, například aceton, methylethylketon, methylisobutylketon a cyklohexanon, ethery, aromatické nebo aralifatické uhlovodíky, například benzen, toluen a xylen, frakce z destilace ropy, například petrolej a lehké minerální oleje, chlorované uhlovodíky, například chlorid uhličitý, perchlorethylen a trichlorethan. Směsi rozdílných kapalin jsou často vhodné.

Zemědělské prostředky jsou často formulovány a transportovány v koncentrované formě, která se potom zředí uživatelem před použitím. Přítomnost malých množství nosiče, kterým je povrchově aktivní látka, usnadňuje postup ředění. S výhodou alespoň jeden nosič v prostředku podle vynálezu je povrchově aktivní látka. Například prostředek může obsahovat alespoň dva nosiče, z nichž nejméně jeden je povrchově aktivní látka.

Povrchově aktivní látka může být emulgačním prostředkem, dispergačním prostředkem nebo smáčecím prostředkem a může být neionogenního nebo iontového charakteru. Příklady vhodných povrchově aktivních látek zahrnují sodné nebo vápenaté soli kyselin polyakrylových a kyselin ligninsulfonových, kondenzační produkty alifatických kyselin nebo alifatických aminů nebo amidů obsahujících alespoň 12 atomů uhlíku v molekule s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, estery glycerolu, sorbitanu, sacharózy nebo pentaerytritolu s alifatickými kyselinami, kondenzáty těchto látek s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, kondenzační produkty alifatického alkoholu nebo alkylfenolů, například p-oktylfenolů nebo p-oktylkresolu s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, sulfáty nebo sulfonáty těchto kondenzačních produktů, soli alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin s výhodou soli sodné, s estery kyseliny sírové nebo sulfonové, které obsahují alespoň 10 atomů uhlíku v molekule, například jako je laurylsulfonát sodný, sekundární natriumalkylsulfáty, sodné soli sulfonovaného ricinového oleje a natriumalkylarylsulfonáty, jako je natriumdodecylbenzensulfonát a polymery ethylenoxidu a kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu.

Prostředky podle vynálezu se mohou formulovat jako smáčitelné prášky, popraše, granule, roztoky, emulgovatelné koncentráty, emulze, suspenzní koncentráty a aerosoly. Smáčitelné prášky obvykle obsahují 25, 50 nebo 75 % hmotnostních účinné látky a běžně obsahují přídavek inertního nosiče, 3 až 10 % hmotnostních dispergačního prostředku a je-li zapotřebí, až 10 % hmotnostních stabilizátoru a/nebo stabilizátorů a/nebo jiných přísad, jako přísad usnadňujících pronikání nebo ulpívání. Popraše se obvykle formulují jako poprašové koncentráty, které mají podobné složení, jako smáčitelné prášky, avšak neobsahují dispergační prostředek

a ředí se na místě použitím dalším pevným nosičem, aby se získal prostředek, který obvykle obsahuje 0,5 až 10 % hmotnostních účinné látky. Granule se běžně vyrábějí takové, že mají velikost mezi 1,676 a 0,152 mm. Mohou se vyrábět aglomerační nebo impregnační technikou. Granule obvykle obsahují 0,5 až 75 % účinné látky a až 10 % hmotnostních přísad, jako stabilizátorů, smáčedel, látek umožňujících pomalé uvolňování a ulpívání. Tak zvané "suché prášky schopné tečení" sestávají z relativně malých granulí, které mají relativně vysokou koncentraci účinné látky. Emulgovatelné koncentráty obvykle obsahují kromě rozpouštědla, a je-li zapotřebí spolurozpouštědla, 10 až 50 % (hmotnost/objem) účinné látky, 2 až 20 % (hmotnost/objem) emulgátorů a až 20 % (hmotnost/objem) dalších přísad jako stabilizátorů, látek usnadňujících pronikání a inhibitorů koroze. Suspenzní koncentráty se obvykle sestavují tak, že se získá stabilní, nesedimentující tekutý produkt a obvykle obsahují 10 až 75 % hmotnostních účinné látky, 0,5 až 15 % hmotnostních dispergačního prostředku, 0,1 až 10 % hmotnostních suspenzačních prostředků, jako ochranných koloidů a tixotropních prostředků, až 10 % hmotnostních dalších přísad, jako odpěnovačů, inhibitorů koroze, stabilizátorů, penetračních látek a látek umožňujících ulpívání, a vodu nebo organickou kapalinu, ve které je účinná látka v podstatě nerozpustná. Určité organické pevné látky nebo anorganické soli mohou být přítomny rozpouštěné v prostředku, aby se přispělo k zabránění sedimentace nebo jako prostředek proti zamrznání vody.

Vodné suspenze a emulze, například prostředky získané zředěním smáčitelného prášku nebo koncentrátu podle tohoto vynálezu s vodou, také spadají do rozsahu tohoto vynálezu. Uvedené emulze mohou být typu voda v oleji nebo olej ve vodě a mohou mít konsistenci podobnou husté majonéze.

Prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat další složky například jiné sloučeniny, které mají herbicidní, insekticidní nebo fungicidní vlastnosti.

Následující příklady ilustrují vynález. Výrazy "A", "B" a "C" se vztahují na pořadí, ve kterém se produkty isomerní reakce eluují z chromatografického sloupce, přičemž "A" se vztahuje k produktu eluovanému nejprve atd.

P ř í k l a d 1

Způsob výroby methylesteru kyseliny 2-(2',4'-dichlorfenyl)-3-(1'-methylpropylthio)-3-(3-pyridyl)propanové

K míchanému roztoku 5,7 g methylesteru kyseliny 2-(2',4'-dichlorfenyl)-3-(3-pyridyl)propanové v 50 ml suchého dimethoxyethanu a 10 ml suchého methanolu se pod atmosférou dusíku přidá 16,6 g 1-methylpropan-1-thiolu a 1,57 g piperidinu. Směs se míchá a zahřívá pod refluxem 16 hodin. Po ochlazení se rozpouštědla odstraní za sníženého tlaku a odparek se vyjme etherem, třikrát promyje vodou a suší síranem hořečnatým. Po filtraci a odpaření rozpouštědla se výsledný olej podrobí chromatografií na sloupci silikagelu při eluování směsí etheru a hexanu v poměru 2:1.

Eluují se dvě frakce. Rychleji eluovaný materiál (A) se získá ve výtěžku 46 % jako bílá pevná látka, která má teplotu tání 81 až 82,5 °C. Pomaleji eluovaný materiál (B) se získá ve výtěžku 28 % jako bílá pevná látka, která má teplotu tání 86 až 91 °C.

Získají se tyto výsledky elementární analýzy:

Produkt A

vypočteno: 57,29 % C, 5,28 % H, 3,52 % N,
nalezeno: 57,3 % C, 5,3 % H, 3,4 % N.

Produkt B

vypočteno: 57,29 % C, 5,28 % H, 3,52 % N,
nalezeno: 57,5 % C, 5,6 % H, 3,6 % N.

P ř í k l a d 2

Způsob výroby hydrochloridu produktu A z příkladu 1

Míchaným roztokem 1,0 g produktu A z příkladu 1 v 25 ml suchého etheru se po dobu asi 5 minut probublává plynný chlorovodík. Reakční směs se potom probublává dusík, aby se odstranil přebytek chlorovodíku. Odfiltruje se bílá pevná látka, která se promyje etherem a potom lakovým benzinem o teplotě varu 40 až 60 °C a suší.

Výtěžek produktu činí 1,1 g (100 %), teplota tání: 177 až 181 °C.

Dosáhnou se tyto výsledky elementární analýzy:

vypočteno: 52,47 % C, 5,06 % H, 3,22 % N,
nalezeno: 52,6 % C, 5,5 % H, 3,2 % N.

P ř í k l a d 3

Způsob výroby ethylesteru kyseliny 2-fenyl-3-(4'-chlorfenylthio)-3-(3-pyridyl)propanové

K míchanému roztoku 1,75 g ethylesteru kyseliny 2-fenyl-3-(3-pyridyl)propanové v 25 ml dimethoxyethanu se pod dusíkem přidají 2 g 4-chlorthiofenolu a potom roztok 0,7 ml suchého piperidinu v 10 ml suchého dimethoxyethanu. Reakční směs se míchá a zahřívá pod refluxem 16 hodin. Po ochlazení se rozpouštědlo odstraní za sníženého tlaku a odparek se vyjme teherem, třikrát promyje vodou a suší síranem hořečnatým. Po filtraci a odstranění rozpouštědla za sníženého tlaku se surový reakční produkt podrobí chromatografii na sloupci silikagelu, za eluování směsí etheru a hexanu v poměru 2:1.

Eluují se dvě frakce. Rychleji eluovaný materiál (A) tvořený bezbarvým pevným materiálem se získá ve výtěžku 33 % a má teplotu tání 92 až 93 °C. Pomaleji eluovaný materiál (B) se získá jako bezbarvá pevná látka ve výtěžku 29 %, a má teplotu tání 124 až 126 °C.

Dosáhnou se tyto výsledky elementární analýzy:

Produkt A

vypočteno: 66,42 % C, 5,03 % H, 3,52 % N,
nalezeno: 66,4 % C, 4,7 % H, 3,7 % N.

Produkt B

vypočteno: 66,42 % C, 5,03 % H, 3,52 % N,
nalezeno: 66,4 % C, 4,9 % H, 3,7 % N.

P ř í k l a d 4

Způsob výroby methylesteru kyseliny 2-(2',4'-dichlorfenyl)-3-(1'-fenylethylsulfonyl)-3-(3-pyridyl)propanové

2 g methylesteru kyseliny 2-(2',4'-dichlorfenyl)-3-(1'-fenylethylthio)-3-(3-pyridyl)propanové produkt A z příkladu 3 - směs dvou diastereoisomerů v poměru přibližně 1:1 se rozpustí v 16,3 ml chladné kyseliny mravenčí, poté přidá 2,06 ml vody a 1,5 ml 30% peroxidu vodíku a směs se nechá za teploty 5 °C 66 hodin. Reakční směs se potom vylije

přibližně na 300 ml směsi ledu a vody. Po několika hodinách se odfiltruje oddělená bezbarvá pevná látka, která se promyje vodou a suší. Surový reakční produkt se podrobí chromatografií na sloupci silikagelu za použití diethyletheru jako elučního činidla.

Eluují se dvě frakce. Rychleji eluovaný materiál (A) tvořený bezbarvým pevným materiálem se získá ve výtěžku 40 % a má teplotu tání 139 až 141 °C. Pomaleji eluovaný materiál (B) se získá jako bezbarvá pevná látka ve výtěžku 19 % a má teplotu tání 164 až 167 °C.

Dosáhnou se tyto výsledky elementární analýzy:

Produkt A

vypočteno: 57,74 % C, 4,39 % H, 2,93 % N,
nalezeno: 57,8 % C, 4,5 % H, 3,0 % N.

Produkt B

vypočteno: 57,74 % C, 4,39 % H, 2,93 % N,
nalezeno: 57,3 % C, 4,5 % H, 3,0 % N.

P ř í k l a d 5

Způsob výroby ethylesteru kyseliny 3-(2',4'-dichlorfenyl)-3-hydroxy-2-(3-pyridyl)-propanové

Ke směsi 14,42 g 2,4-dichlorbenzaldehydu a 13,6 g ethylesteru kyseliny (3-pyridyl)octové v 80 ml absolutního ethanolu se za míchání při teplotě 50 °C přidá 12,86 ml roztoku získaného z 2,7 g sodíku v 70 ml absolutního ethanolu. Směs se ponechá 16 hodin bez dalšího zahřívání. Rozpouštědlo se odstraní za sníženého tlaku a odparek vyjme diethyletherem, třikrát promyje vodou a suší síranem hořečnatým.

Po filtraci se rozpouštědlo odstraní za sníženého tlaku a odparek podrobí chromatografii na sloupci silikagelu za použití diethyletheru jako elučního činidla.

Jako první produkt se eluuje ethylester kyseliny 2-(3-pyridyl)-3-(2',4'-dichlorfenyl)-propanové tvořený bezbarvou pevnou látkou o teplotě tání 64 až 68 °C (A).

Jako druhá a třetí frakce (B a C) se eluují diastereoismery ethylesteru kyseliny 3-(2',4'-dichlorfenyl)-3-hydroxy-2-(3-pyridyl)propanové. Produkt B se získá jako bezbarvá pevná látka o teplotě tání 126 až 129 °C ve výtěžku 6 %. Produkt C, pomaleji eluovaný materiál, se získá jako bezbarvá pevná látka ve výtěžku 8 %. Tyto produkty se vyrobily reakcí ethylesteru kyseliny 2-(3-pyridyl)-3-(2',4'-dichlorfenyl)propanové s vodou in situ.

Získají se tyto výsledky elementární analýzy:

Produkt B

vypočteno: 56,47 % C, 4,41 % H, 4,12 % N,
nalezeno: 56,3 % C, 4,4 % H, 4,2 % N.

Produkt C

vypočteno: 56,47 % C, 4,41 % H, 4,12 % N,
nalezeno: 56,5 % C, 4,5 % H, 4,2 % N.

Příklady 6 až 26

Metodami obdobnými metodám popsáným v příkladech 1 až 5 se vyrobí sloučeniny uvedené dále.

Analytické a fyzikální údaje jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Příklad čís.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ¹
6A	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{CH}_2\text{S}-$
6B	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{CH}_2\text{S}-$
7	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{CH}_2\text{S}-$
komplex s chloridem měďnatým (2 moly ethanového derivátu na mol CuCl ₂)				
8A	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	(CH ₃) ₃ CS-
9A	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COO(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₃) ₃ CS-
8B	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	(CH ₃) ₃ CS-
9B	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COO(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₃) ₃ CS-
10A	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	-COO(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₃) ₃ C-S-
10B	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	-COO(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₃) ₃ C-S-
11A	3-pyridyl	fenyl	-COOC ₂ H ₅	-OH
11B	3-pyridyl	fenyl	-COOC ₂ H ₅	-OH
12A	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	HO-CH ₂ CH ₂ S-
12B	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	HO-CH ₂ CH ₂ S-
13A	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	$\text{CH}_3-\underset{\text{Ph}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{S}-$
13B	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	$\text{CH}_3-\underset{\text{Ph}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{S}-$
13C	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	$\text{CH}_3-\underset{\text{Ph}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{S}-$

T a b u l k a I pokračování

Příklad čís.	Ar ¹	Ar ²	R ²	R ¹
14	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	CH ₃ -CH ₂ -CH(SO ₂ -) CH ₃
15A	3-pyridyl	3-pyridyl	-COOCH ₃	(CH ₃) ₃ CS-
15B	3-pyridyl	3-pyridyl	-COOCH ₃	(CH ₃) ₃ CS-
16A	3-pyridyl	3-pyridyl	-COOCH ₃	(CH ₃) ₃ CS-
16B	3-pyridyl	3-pyridyl	-COOCH ₃	(CH ₃) ₃ CS-
17	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	-COOCH ₃	(CH ₃) ₃ CS-
18	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	-CN	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -S-
19	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	-CONHC(CH ₃) ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -S-
20A	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	-CONHCH ₂ C(=O)C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -S-
20B	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	-CONHCH ₂ C(=O)C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -S-
21A	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	-CONH(CH ₂) ₂ C(=O)CH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -S-
21B	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	-CONH(CH ₂) ₂ C(=O)CH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -S-
22A	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-OCNHCH ₃	-COOC ₂ H ₅
22B	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-OCNHCH ₃	-COOC ₂ H ₅
23A	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	CH ₃ C(=O)CH ₂ CH ₂ S-
23B	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	CH ₃ C(=O)CH ₂ CH ₂ S-
24A	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	CH ₃ NHC(=O)CH ₂ CH ₂ S-
24B	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	CH ₃ NHC(=O)CH ₂ CH ₂ S-
25	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	ClCH ₂ CH ₂ S-
26	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	-COOCH ₃	HCOCH ₂ CH ₂ S-

T a b u l k a I - (2. část) pokračování

Příklad č.	Elementární údaje (%)			Fyzikální vlastnosti:
	C	H	N	
6A	vypočteno: 53,27	4,44	3,27	t.t. 67 až 69 °C
	nalezeno: 53,2	4,4	3,3	
6B	vypočteno: 53,27	4,44	3,27	t.t. 77 až 78 °C
	nalezeno: 53,1	4,6	3,3	
7 ^K	vypočteno: 46,04	3,84	2,83	t.t. 153 až 154 °C (za rozkladu)
	nalezeno: 45,7	3,9	2,8	
8A	vypočteno: 57,29	5,28	3,52	t.t. 127 až 129 °C
	nalezeno: 57,3	5,3	3,6	
8B	vypočteno: 57,29	5,28	3,52	t.t. 106 až 112 °C
	nalezeno: 56,8	5,1	3,6	
9A	vypočteno: 60,00	6,14	3,18	t.t. 79 až 81 °C
	nalezeno: 60,1	6,2	3,3	
9B	vypočteno: 60,00	6,14	3,18	t.t. 104 až 106 °C
	nalezeno: 60,1	6,4	3,2	
10A	vypočteno: 60,00	6,14	3,18	t.t. 73 až 75 °C
	nalezeno: 59,6	6,2	3,0	
10B	vypočteno: 60,00	6,14	3,18	t.t. 92,5 až 93,5 °C
	nalezeno: 59,8	6,2	3,3	
11A	vypočteno: 70,85	6,27	5,17	t.t. 128 až 133 °C
	nalezeno: 70,9	6,4	5,3	
11B	vypočteno: 70,85	6,27	5,17	t.t. 163 až 165 °C
	nalezeno: 70,9	6,3	5,3	
12A	vypočteno: 52,85	4,40	3,63	t.t. 143 až 149 °C
	nalezeno: 52,5	4,1	3,1	
12B	vypočteno: 52,85	4,40	3,63	
	nalezeno: 52,4	4,5	3,6	
13A	vypočteno: 61,88	4,71	3,14	t.t. 94 až 100 °C
	nalezeno: 61,5	4,7	3,1	
13B	vypočteno: 61,88	4,71	3,14	t.t. 64 až 76 °C
	nalezeno: 62,8	5,3	3,0	
13C	vypočteno: 61,88	4,71	3,14	t.t. 107 až 109 °C
	nalezeno: 62,0	4,7	3,1	
14 ^{XX}	vypočteno: 53,02	4,88	3,26	t.t. 118 až 121 °C
	nalezeno: 53,0	5,0	3,3	
15A	vypočteno: 65,45	6,67	8,48	t.t. 111 až 116 °C
	nalezeno: 65,6	6,7	8,7	
15B	vypočteno: 65,45	6,67	8,48	t.t. 122 až 123 °C
	nalezeno: 65,6	7,0	8,5	

T a b u l k a I - (2. část) pokračování)

Příklad č.	Elementární údaje (%)			Fyzikální vlastnosti:
	C	H	N	
16A	vypočteno: 65,45 nalezeno: 65,6	6,67 6,7	8,48 8,7	t.t. 111 až 116 °C
16B	vypočteno: 65,45 nalezeno: 65,6	6,67 7,0	8,48 8,5	t.t. 122 až 123 °C
17	vypočteno: 57,29 nalezeno: 56,7	5,28 5,3	3,52 3,4	olej
18	vypočteno: 59,18 nalezeno: 58,7	4,93 4,6	7,67 7,5	t.t. 103 až 105 °C
19	vypočteno: 60,14 nalezeno: 59,8	6,38 6,1	6,38 6,2	t.t. 118 až 121 °C
20A	vypočteno: 56,29 nalezeno: 56,2	5,54 5,2	5,97 6,2	t.t. 117 až 119 °C
20B	vypočteno: 56,29 nalezeno: 56,0	5,54 5,4	5,97 5,5	čistota 70%
21A	vypočteno: 56,28 nalezeno: 56,3	5,54 5,5	5,97 5,8	t.t. 101 až 103 °C
21B	vypočteno: 56,28 nalezeno: 56,3	5,54 5,5	5,97 5,8	t.t. 130 až 131 °C
22A	vypočteno: 54,41 nalezeno: 55,1	4,53 4,7	7,05 7,1	t.t. 112 až 114 °C
22B	vypočteno: 54,41 nalezeno: 54,4	4,53 5,3	7,05 6,7	plyn
23A	vypočteno: 53,27 nalezeno: 53,1	4,44 4,6	3,27 3,6	t.t. 83 až 85 °C
23B	vypočteno: 53,27 nalezeno: 53,1	4,44 4,7	3,27 3,2	olej
24A	vypočteno: 51,47 nalezeno: 51,3	4,51 4,6	6,32 6,2	t.t. 107 až 109 °C
24B	vypočteno: 51,47 nalezeno: 51,5	4,51 4,6	6,32 6,1	olej
25	vypočteno: 50,43 nalezeno: 50,3	3,96 4,0	3,4 3,4	t.t. 84 až 86 °C
26	vypočteno: 52,17 nalezeno: 52,2	4,11 4,2	3,38 3,3	t.t. 79 až 83 °C

Vysvětlivky:

* vyrobeno ze sloučeniny z příkladu 6, produktu A.

** vyrobeno ze sloučeniny z příkladu 1, produktu A.

P ř í k l a d 27

a) Účinek proti vřetenatce révové (*Plasmopara viticola*; P.v.t.)

Test je translaminárním ochranným testem za použití postřiku listu. Horní povrch listů celé rostliny révy vinné se postříká za použití přenosného směrového postřikovače. Tento postřikovač dodává 620 litrů na hektar, přičemž koncentrace účinné látky je vypočtena tak, aby umožnila aplikaci množství 1 kg/ha. Spodní povrch listů se potom naočkuje a po 6 hodinách po ošetření testovanou sloučeninou se postříká vodnou suspenzí obsahující 10^5 zoosporangíí na mililitr. Naočkované rostliny se udržují 24 hodiny v oddělení o vysoké vlhkosti, 4 dny ve skleníku za teploty a vlhkosti místnosti a potom se vrátí na další 24 hodin do vysoké vlhkosti. Hodnocení je založeno na procentu plochy listu pokryté sporulací ve srovnání s kontrolními listy.

b) Účinek proti čokoládovým skvrnám (*Botrytis cinerea*; B.c.)

Test je přímým testem potlačení za použití postřiku listu. Spodní povrch oddělených listů révy vinné se naočkuje pomocí pipety 10 velkými kapkami vodné suspenze, která obsahuje $5 \cdot 10^5$ konidií/ml. Naočkované listy se nechají nezakryté přes noc, během které houba pronikne na list a kde byly kapky, může být zřejmé viditelné nekrotické poškození. Infikované oblasti se přímo postříkají v dávce 1 kg účinné látky na hektar za použití směrového postřikovače, jak je popsáno pod a). Když postřik uschne, listy se zakryjí Petriho miskami a nákaza se nechá vyvíjet za těchto podmínek vlhkosti. Rozsah nekrotického poškození u původních kapek společně se stupněm spolurace se porovná se stavem kontrolních listů.

c) Účinek proti hnilobě rajčat (*Phytophthora infestans*; P.i.p.)

Testem se stanoví přímý ochranný účinek sloučenin aplikovaných jako postřik na list. Rostliny rajčete, kultivaru Ailsa Craig o výšce 1 až 15 cm se použijí v kořenáčích pro jednu rostlinu. Celé rostliny se postříkají v dávce 1 kg účinné látky na hektar za použití směrového postřikovače. Rostliny se potom naočkují až po šesti hodinách po ošetření testovanou sloučeninou, postřikem vodnou suspenzí s obsahem $5 \cdot 10^3$ zoosporangíí na mililitr. Naočkované rostliny se udržují za vysoké vlhkosti po 3 dny. Hodnocení založeno na porovnání mezi úrovní choroby na ošetřených a kontrolních rostlinách.

d) Účinek proti padlí travnímu (*Erysiphe graminis*; E.g.)

Testem se stanovuje přímý antisporulační účinek sloučenin použitých jako postřik listu. Pro každou sloučeninu se nechá vyrůst asi 40 semenáčků ječmene do stádia prvního listu v kořenáči z plastické hmoty ve sterilním kořenáčovém kompostu. Naočkování se provádí poprášením listů konidiemi *Erysiphe graminis*, spp. *hordei*. Dvacetčtyři hodiny po naočkování se semenáčky postříkají roztokem sloučeniny ve směsi 50 % acetonu, 0,04 % povrchově aktivní látky a vody, za použití postřikovače, jak je popsáno pod a). Použitá dávka je rovna 1 kg účinné látky na hektar. Hodnocení choroby se provádí 5 dní po ošetření, kdy se celková úroveň sporulace na ošetřených rostlinách porovná s úrovní na rostlinách kontrolních.

e) Účinek proti padlí jabloňovému (*Podosphaera leucotricha*; P.l.)

Test je přímým antisporulačním testem za použití postřiku na list. Horní povrch listů celých semenáčků jabloní se naočkuje postřikem vodnou suspenzí, která obsahuje 10^5 konidií na mililitr 2 dny před ošetřením testovanou sloučeninou. Naočkované rostliny se hned osuší a udržují ve skleníku za teploty místnosti a vlhkosti jako před ošetřením. Rostliny se postříkají v dávce 1 kg účinné látky na hektar za použití směrového postřikovače. Po oschnutí se rostliny vrátí do oddělení za teploty místnosti a vlhkosti

na dobu 9 dnů a potom se hodnotí. Hodnocení je založeno na procentu plochy listu pokryté sporulací ve srovnání se stavem u kontrolních rostlin.

f) Účinek proti cercosporě (*Cercospora arachidicola*; C.a.)

Test je přímým testem potlačení za použití postřiku na list. Horní povrch listů rostlin podzemnice olejné (o výšce 12 až 20 cm) v kořenáčích o jedné rostlině se naočkuje postřikem vodnou suspenzí, která obsahuje 10^5 konidií na mililitr 4 hodiny před ošetřením testovanou sloučeninou. Naočkování rostliny se udržují při vysoké vlhkosti a potom nechají schnout během doby mezi naočkováním a ošetřením postřikem v dávce 1 kg účinné látky na hektar za použití směrového postřikovače. Po postřikání se rostliny přenesou do vlhkého oddělení a udržují za teploty 25 až 28 °C pro delší dobu, až 10 dní. Hodnocení je založeno na porovnání mezi úrovní choroby ošetřených a kontrolních rostlin.

Rozsah potlačení choroby dosažený při těchto testech je vyjádřen jako kontrolní hodnocení v tabulce II dále. Větší potlačení choroby než 80 % je uvedeno jako 2 a potlačení mezi 50 až 80 % je uvedeno hodnotou 1.

T a b u l k a II

Sloučenina z příkladu č.	Větší než 50% potlačení choroby dosahované při testech uvedených dále
1A	P.i.p. (1) E.g. (2) P.l. (2)
1B	B.c. (1) E.g. (2) P.l. (1)
2	P.i.p. (1) P.l. (2) C.a. (1)
3A	P.i.p. (1)
4A	P.i.p. (1)
5B	B.c. (2) E.g. (2)
5C	E.g. (2)
6A	B.c. (1) P.i.p. (1) E.g. (2)
6B	P.i.p. (1) E.g. (2)
7	P.v.t. (1) P.i.p. (1) P.l. (2)
8A	E.g. (2) P.l. (1)
8B	E.g. (2)
9A	P.l. (2)
9B	P.l. (2)
10A	E.g. (1)
10B	E.g. (1)
11A	E.g. (2)
11B	E.g. (1)
12A	E.g. (2)
12B	E.g. (2) P.l. (1)
13A	E.g. (2) P.l. (2)
13B	E.g. (2)
13C	E.g. (2)
14	P.v.t. (1) P.i.p. (1) E.g. (2)
16A	P.v.t. (1) B.c. (1) P.l. (2) E.g. (2)
18	E.g. (2) P.l. (2)
19	E.g. (1) P.l. (2)
20A	P.l. (1)
20B	P.l. (2)
21A	P.l. (2)
21B	P.l. (1)
22A	E.g. (1)
22B	P.l. (1)

T a b u l k a II pokračování

Sloučenina z příkladu č.	Větší než 50% potlačení choroby dosahované při testech uvedených dále
23A	E.g. (1) P.1. (2)
23B	P.1. (2)
24A	E.g. (1) P.1. (2)
24B	E.g. (1) P.1. (2)
25	P.v.t. (1) B.c. (1) E.g. (1) P.1. (2)
26	E.g. (1) P.1. (2)

P ř í k l a d 28

Srovnávací testy fungicidního účinku

Přímý antisporentní účinek reprezentativních sloučenin podle vynálezu se hodnotí přímým porovnáním s komerčně dostupným totálním fungicidem tridemorphem (2,6-dimethyl-4-tridecylmorfolinem), dodávaným firmou BASF AG, NSR pod ochrannou známkou Calixin.

Semenáči ječmene kultivaru Golden Promise ve stadiu jediného listu, rostoucí ve sterilním kořenáčovém kompostu, se naočkují poprášením konidii Erysiphe graminis spp. hordei. Za 24 hodiny po naočkování se semenáči postříkají roztokem sloučeniny ve směsi acetonu a vody v objemovém poměru 50:50, s obsahem povrchově aktivní látky Tween 20 (ochranná známka pro povrchově aktivní látku tvořenou polyoxyethylensorbitan esterem) v hmotnostně objemovém množství 0,04 %, za použití přenosného rozstřikovače poskytujícího 620 litrů postřiku na hektar. Dávka sloučeniny se aplikuje při trojnásobném opakování na ošetření. Rostliny se potom inkubují při střední vlhkosti za teploty 20 až 22 °C po dobu 7 dní a potom se provede vizuální ohodnocení.

Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce. "Stupnice choroby" označuje měřítko potlačení onemocnění, kde 0 představuje výsledek bez potlačení a 9 znamená 90 až 100% potlačení choroby, vztaženo na rozsah choroby zjištěný u kontrolních rostlin postříkaných samotnou směsí acetonu, vody a povrchově aktivní látky.

T a b u l k a III

Sloučenina z příkladu	Dávka (kg/ha)	Stupnice choroby
1A	0,1	9,0
2	0,5	9,0
	0,25	9,0
	0,1	9,0
5B	0,5	9,0
	0,25	9,0
	0,1	8,6
7	0,25	9,0
	0,1	7,6
8A	0,5	9,0
	0,25	9,0
	0,1	8,6
13C	0,5	9,0
	0,25	9,0
	0,1	7,3
14	0,25	8,6
	0,1	7,6
tridemorph	0,5	9,0
	0,25	8,0
	0,1	7,0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek vyznačující se tím, že společně s alespoň jedním nosičem jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



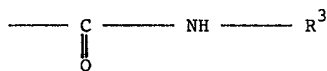
kde jeden ze substituentů

Ar^1 a Ar^2 znamená pyridylovou skupinu a

druhý ze substituentů

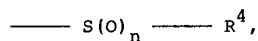
Ar^1 a Ar^2 znamená pyridylovou nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou až 2 atomy halogenu a

R^2 představuje kyanoskupinu, alkoxykarbonylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku v alkylové části nebo skupinu obecného vzorce



ve kterém R^3 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkylkarboxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části a

R^1 znamená hydroxyskupinu nebo skupinu obecného vzorce



ve kterém

n znamená 0 až 2 a

R^4 představuje alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou hydroxyskupinou, atomem halogenu, formyloxyskupinou, alkylkarboxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části, alkylaminokarboxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo fenylovou skupinou, nebo R^4 představuje fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou atomem halogenu,

nebo její adiční sůl nebo její komplex se solí mědi.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde jeden ze substituentů Ar^1 a Ar^2 představuje 3-pyridylovou skupinu a druhý ze substituentů Ar^1 a Ar^2 znamená dichlorfenylovou skupinu a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 1.

3. Prostředek podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R^2 představuje alkoxykarbonylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 1 nebo 2.

4. Prostředek podle některého z bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R^1 znamená hydroxyskupinu nebo skupinu obecného vzorce



kde

R^4 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou fenylovou nebo ethoxykarbonylovou skupinou a

ostatní substituenty mají význam uvedený v některém z předcházejících bodů.

5. Způsob výroby sloučeniny obecného vzorce I nebo její soli nebo jejího komplexu vymezeného v bodě 1, jako účinné látky podle bodu 1, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce II



kde

Ar^1 , Ar^2 a R^2 mají význam uvedený v bodě 1,

nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III



kde

R^1 má význam uvedený v bodě 1.