

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

259863
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 26 09 83

(21) [PV 6982-83]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 27 09 82
(82 27480) Velká Británie

(40) Zveřejněno 15 04 88

(45) Vydáno 15 05 89

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 43/40

(72)

Autor vynálezu

TEN HAKEN PIETER, WEBB SHIRLEY BEATRICE, FAVERSHAM
(Velká Británie)

(73)

Majitel patentu

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V., HAAG
(Nizozemsko)

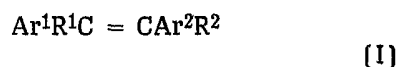
(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby jeho účinné látky

1

Tento vynález se týká fungicidního prostředku, který jako účinnou látku obsahuje deriváty ethylenu, jakož i způsobu výroby těchto nových ethenových derivátů. Je zde popsán také způsob výroby těchto prostředků a způsob potlačování hub za použití těchto sloučenin a prostředků.

J. Org. Chem. 20, 987 — 989 a J. Med. Chem. 5, 583 — 588, uvádějí určité ethylenové deriváty, které se mohou používat jako meziprodukty při výrobě sloučenin, které jsou fyziologicky účinné. J. Org. Chem. 27, 553 — 556 popisuje další podobné deriváty ethylenu. Nikde však není naznačeno, že by tyto sloučeniny měly nějaké použití v zemědělství. S překvapením bylo nyní objeveno, že určité deriváty ethylenu tohoto chemického typu mají hodnotný fungicidní účinek.

Tento vynález se proto týká fungicidního prostředku, který obsahuje nosič a 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 fe-

2

nylovou skupinu, popřípadě substituovanou jedním nebo dvěma substituenty nezávisle zvolenými ze souboru zahrnujícího atomy halogenu a alkoxy skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku,

R^1 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo hydroxy skupinu a

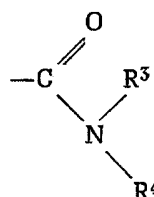
R^2 představuje atom vodíku, kyanoskupinu, karboxyskupinu nebo skupinu obecného vzorce



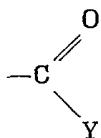
ve kterém

X znamená atom kyslíku nebo síry a

R^5 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou jedním nebo dvěma atomy halogenu, nebo znamená skupinu obecného vzorce



nebo obecného vzorce



ve kterých každý z R^3 a R^4 navzájem nezávisle znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou hydroxyskupinou, kyanoskupinou, alkylkarboxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo karboxyalkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo

R^3 a R^4 dohromady se sousedícím atomem dusíku představují piperidinový kruh a

Y znamená atom halogenu, nebo její sůl nebo komplex se solí manganu nebo mědi.

V tomto popisu, pokud není uvedeno jinak, libovolná přítomná alifatická část obsahuje až 6 atomů uhlíku a zvláště až 4 atomy uhlíku.

Fenylová skupina Ar^1 nebo Ar^2 je s výhodou nesubstituovaná nebo substituovaná 1 nebo 2 stejnými rozdílnými substituenty uvedenými výše. Nejvýhodnější je skupina nesubstituovaná, monosubstituovaná nebo disubstituovaná. Zvláště výhodnými substituenty jsou 1 nebo 2 atomy halogenu.

Jak je uvedeno výše, jeden nebo oba substituenty Ar^1 a Ar^2 představují popřípadě substituovanou pyridylovou skupinu.

Pyridylová skupina Ar^1 nebo Ar^2 může být substituována 1 nebo 2 substituenty uvedenými výše, výhodně je však nesubstituovaná nebo substituovaná alespoň jednou alkoxykupinou nebo atomem halogenu. Výhodnější taková skupina je nesubstituovaná.

Jak je uvedeno výše, vynález zahrnuje prostředky obsahující komplexy kovových solí a solí sloučenin obecného vzorce I. Výhodně soli zahrnují soli se sulfonovými kyselinami, například s benzensulfonovou nebo toluensulfonovou kyselinou, karboxylovými kyselinami, například kyselinou vinnou nebo octovou nebo s anorganickými kyselinami, například kyselinami halogenovodíkovými nebo kyselinou sírovou. Představuje-li R^2 karboxyskupinu, sůl může být 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 s mědí a manganem, ve kterých anionty mohou být odvozeny od jedné z těch kyselin, které jsou uvedeny výše.

Sloučeniny obecného vzorce I se vyskytují jako geometrické isomery. Optické isomery mohou být přítomny a počet možností isomerie závisí na jednotlivých přítomných skupinách. U obecného vzorce I je třeba rozumět, že zahrnuje všechny individuální isomery a jejich směsi.

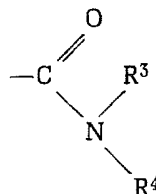
Výhodně jsou sloučeniny obecného vzorce I a jejich soli a komplexy jsou takové sloučeniny, ve kterých jeden ze substituentů Ar^1 a Ar^2 představuje nesubstituovanou pyridylovou skupinu a druhý ze substituentů Ar^1 a Ar^2 představuje nesubstituovanou pyridylovou skupinu nebo popřípadě substituovanou fenylovou skupinu, výhodněji jeden ze substituentů Ar^1 a Ar^2 je nesubstituovaná 3-pyridylová skupina a druhý ze substituentů Ar^1 a Ar^2 znamená nesubstituovanou 3-pyridylovou skupinu nebo fenylovou skupinu substituovanou halogenem, například fenylovou skupinu monosubstituovanou nebo disubstituovanou chlorem nebo fluorem, s výhodou fenylovou skupinu disubstituovanou chlorem.

Výhodně R^1 představuje methylovou skupinu nebo zvláště atom vodíku.

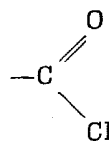
Jestliže R^2 představuje esterifikovanou karboxyskupinu, tento ester nebo thioester může být například odvozen od popřípadě substituovaného alkylalkoholu nebo fenylalkoholu nebo -thiolu. Výhodné substituenty jsou například uvedeny výše pro alkylové a fenylové skupiny. Zvláště výhodné jsou nesubstituované alkanoly a alkanthioly obsahující 1 až 6 atomů uhlíku.

Jestliže R^3 a/nebo R^4 představují popřípadě substituovanou alkylovou skupinu, výhodně případné substituenty jsou například ty, které jsou uvedeny výše.

R^2 s výhodou představuje kyanoskupinu, karboxyskupinu, popřípadě esterifikovanou nebo skupinu obecného vzorce



nebo obecného vzorce

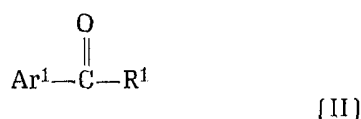


kde každý z R^3 a R^4 nezávisle představuje atom vodíku, nesubstituovanou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo R^3 a R^4 dohromady se sousedícím atomem dusíku představují piperidinový kruh.

Většina ze sloučenin je považována za nové sloučeniny. Vynález se proto týká sloučenin obecného vzorce I nebo jejich soli nebo komplexní kovové soli s podmínkou, že když Ar^1 znamená nesubstituovanou pyridylovou skupinu a R^1 znamená atom vodíku, R^2 neznamená kyanoskupinu, když Ar^2 značí nesubstituovanou fenylovou skupinu nebo 2-chlorem, 4-chlorem, 4-methoxyskupi-

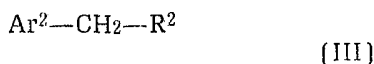
nou nebo 3,4-dimethoxyskupinou substituovanou fenylovou skupinu, R^2 neznamená amidoskupinu, když Ar^2 značí nesubstituovanou fenylovou skupinu nebo 4-chlor, R^2 neznamená karboxyskupinu, když Ar^2 značí nesubstituovanou fenylovou skupinu a R^2 neznamená skupinu $-COCl$, když Ar^2 značí nesubstituovanou fenylovou skupinu a dále s podmínkou, že když Ar^2 značí nesubstituovanou pyridylovou skupinu a R^1 značí atomy vodíku, R^2 neznamená kyanoskupinu, jestliže Ar^1 je nesubstituovaná fenylová skupina, tak R^2 neznamená skupinu vzorce $-COOH$, $-COCl$ nebo $-CONH_2$, jestliže Ar^1 značí nesubstituovanou fenylovou skupinu.

Vynález se dále týká způsobu výroby sloučenin obecného vzorce I, s podmínkami z předešlého odstavce, který spočívá v tom, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce II



kde

Ar^1 a R^1 mají význam uvedený výše, se sloučeninou obecného vzorce III



kde

Ar^2 a R^2 mají význam uvedený výše, a je-li žádoucí, výsledná sloučenina podle vynálezu se převede na některou jinou sloučeninu podle vynálezu.

Obecně způsob podle vynálezu může vést ke směsi geometrických isomerů sloučeniny obecného vzorce I. Když R^2 představuje kyanoskupinu, obvykle se jako převažující isomer tvoří takový isomer, ve kterém Ar^1 a Ar^2 jsou v trans-konfiguraci, zatímco když R^2 má jiný význam než kyanoskupinu, odpovídající cis-isomer obvykle převládá. Přesný poměr produkováných produktů závisí pochopitelně na přesných reakčních podmínkách.

Molární poměr reakčních složek není rozhodující a může být například v rozmezí od 5:1 do 1:5, zvláště od 2:1 do 1:2. Často je běžné použít přibližně stechiometrického poměru.

Reakce se účelně provádí v přítomnosti rozpouštědla. Typická rozpouštědla zahrnují například alkoholy jako je methanol nebo ethanol, ethery, jako je dimethoxyethan nebo tetrahydrofuran, 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.

Reakce se s výhodou provádí v přítomnosti báze. Vhodné báze zahrnují primární,

sekundární nebo terciární aminy, například triethylamin nebo piperidin, hydridy, amidy nebo alkoxidy alkalických kovů, například ethoxid sodný nebo hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, například hydroxid draselný. Reakční teplota je účelně v rozmezí od 0 do 180 °C. V některých případech může být vhodné provádět reakci při teplotě refluxu reakční směsi.

Sloučeniny obecného vzorce II a III se mohou vyrábět metodami obdobnými metodám známým v oboru.

Jak je uvedeno výše, výsledná sloučenina podle vynálezu se může, je-li zapotřebí, převést na libovolnou jinou sloučeninu podle vynálezu. Takové reakce se mohou provádět metodami analogickými metodám známým v oboru. Například sloučenina, ve které R^2 představuje kyanoskupinu, se může hydrolyzovat nebo alkoholyzovat, aby se dostala příslušná kyselina, ester nebo amid. Sloučenina, ve které R^2 znamená karboxyskupinu, se může převést na ester nebo thioester reakcí s vhodným alkoholem nebo thiolem, nebo na halogenid kyseliny reakcí s halogenačním činidlem. Halogenid kyseliny se může také převést na ester nebo thioester reakcí s příslušným alkoholem nebo thiolem, nebo se může příslušným aminem převést na amid.

Z praktických důvodů, například pro upotřebitelnost výchozích materiálů se může často s výhodou jako reakční složka použít sloučenina obecného vzorce III, kde R^2 představuje kyanoskupinu nebo karboxyskupinu a výsledná sloučenina se následně převede na požadovaný derivát. Tato metoda se také používá pro výrobu rozdílného isomeru, kdy počáteční reakce sloučeniny obecného vzorce II a III poskytuje široce převažující jeden isomer. Například jestliže, jako vysvětleno výše, se provede reakce za použití sloučeniny obecného vzorce III, kde R^2 znamená karboxyskupinu, která vede převážně k produktu, ve kterém Ar^1 a Ar^2 jsou ve vzájemné poloze cis, zatímco odpovídající reakce, při které R^2 značí kyanoskupinu, poskytuje převážně trans-isomer, trans-isomer produktu, ve kterém R^2 znamená karboxyskupinu, se běžně vyrábí hydrolýzou trans-kyanosloučeniny.

Sloučenina obecného vzorce I se může převést na její sůl nebo komplexní kovové soli 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.

Vynález se dále týká způsobu potlačování hub v místě, které 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. Výhodně prostředky podle vynálezu obsahují 0,5 až 95 % hmotnostních účinné složky.

Vhodné pevné nosiče zahrnují přírodní a syntetické hlinky a silikáty, například přírodní silikáty, jako rozsvrkovou zeminu, křemičitany hořečnaté, například mastky, hlinítokřemičitany hořečnaté, například attapulgit a vermikulity, křemičitany hlinité, např. kaolinity, montomorillonity a slídy, uhlíčan vápenatý, síran vápenatý, síran amonný, syntetické hydratované oxidy křemíku a syntetické křemičitany vápníku nebo hliníku, prvky, například uhlíku nebo síry, 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, např. isopropanol a glykoly, ketony, např. methylethylketon, methylisobutylketon a cyklohexanon, ethery, aromatické nebo aralifatické uhlovodíky, například benzen, toluen a xylén; frakce z destilace ropy, například petrolej a lehké minerální oleje, chlorované uhlovodíky, například chlorid uhlíčitý, perchlorethylen a trichlorethan. Směsi rozdílných kapalin jsou často vhodné.

Zemědělské prostředky jsou často formulovány a transportovány v koncentrované formě, které 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 lignin-sulfonových, 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-oktylfenolu 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 natriumalkylsulfonáty, jako 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 obsahují dispergační prostředek a ředí se na místě použití 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. Takzvané „suché prášky schopné tečení“ sestávají z relativně malých granulí, které mají relativně vysokou koncentraci účinné látky. Emulgované koncentráty obvykle obsahují kromě rozpouštědla, a je-li zapotřebí spolurozpouštědla, 10 až 50 procent (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 odpěňovačů, inhibitorů koroze, stabi-

zátorů, penetračních 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 rozpuštěné v prostředí, aby se přispělo k zabránění sedimentace nebo jako prostředek proti zamrznutí vody.

Vodné disperze a emulze, například prostředky získané zředěním smáčitelného prášku nebo koncentrace 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 konzistenci 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 „cis“ a „trans“ se používají k vyznačení vztahu Ar¹ a Ar² kolem dvojné vazby.

Příklad 1

Způsob výroby kyseliny 2-(2,4-dichlorfenyl)-3-(3-pyridyl)propenové (cis-isomeru)

Směs 21,4 g pyridin-3-aldehydu, 40,1 g kyseliny 2,4-dichlorfenyloctové, 20 ml triethylaminu a 160 mg anhydridu kyseliny octové se míchá a zahřívá 5 hodin pod refluxem za udržování teploty 150 °C. Po ochlazení se reakční směs zředí 150 ml vody a nechá stát přes noc. Oddělená krystalická pevná látka se odfiltruje, důkladně promyje vodou a suší. Po rekrystalizaci ze 600 ml ethanolu se jako světle žluté krystaly dostane kyselina cis-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-(3-pyridyl)propenová, která má teplotu tání 208 až 211 °C. Výtěžek činí 71 %. Dostanou se tyto výsledky elementární analýzy:

vypočteno:

57,14 % C, 3,06 % H, 4,76 % N,

nalezeno:

57,1 % C, 3,2 % H, 4,7 % N.

Příklad 2

Způsob výroby 2-(2,4-dichlorfenyl)-3-(3-pyridyl)propenylchlorid-hydrochloridu (cis-isomeru)

Směs 32,1 g kyseliny cis-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-(3-pyridyl)propanové a 150 ml thionylchloridu se míchá a zahřívá pod refluxem 3 hodiny. Přebytek thionylchloridu se oddestiluje za sníženého tlaku a odparek se trituruje suchým diethyletherem. Pevný hydrochlorid chloridu kyseliny se odfiltruje, promyje diethyletherem a suší se ve vakuové sušárně. Výtěžek produktu činí 82 %.

Dosáhnout se tyto výsledky elementární analýzy:

vypočteno:

48,14 % C, 2,58 % H, 4,01 % N,

nalezeno:

47,8 % C, 2,6 % H, 4,0 % N.

Příklad 3

Způsob výroby n-butylesteru kyseliny 2-(2,4-dichlorfenyl)-3-(3-pyridyl)propenové (cis-isomeru)

0,9 g sodíku se rozpustí v 70 ml suchého n-butanolu pod dusíkem a výsledný roztok se přidá k míchané suspenzi 6,8 g 2-(2,4-dichlorfenyl)-3-(3-pyridyl)propenylchlorid-hydrochloridu v suchém dimethoxyethanu. Směs se míchá a zahřívá pod refluxem 16 hodin. Po ochlazení se směs filtruje a rozpouštědlo odpaří z filtrátu za sníženého tlaku. Odparek se vyjme methylenchloridem, třikrát promyje vodou a suší síranem hořečnatým.

Po filtraci a odpaření rozpouštědla za sníženého tlaku se výsledný olej podrobí chromatografii na sloupci silikagelu za eluování směsí diethyletheru a hexanu v poměru 2 : 1. Ve výtěžku 75 % se jako světle žlutý olej získá n-butylester kyseliny 2-(2,4-dichlorfenyl)-3-(3-pyridyl)propenové.

Dosáhnou se tyto výsledky elementární analýzy:

vypočteno:

61,71 % C, 4,86 % H, 4,00 % N,

nalezeno:

62,2 % C, 5,1 % H, 3,9 % N.

Příklad 4

Způsob výroby (1-methylpropyl)esteru kyseliny 2-(2,4-dichlorfenyl)-3-(3-pyridyl)thiolopropenové (cis-isomeru)

Na míchanou suspenzi 6,35 g 2-(2,4-dichlorfenyl)-3-(3-pyridyl)propenylchlorid-hydrochloridu v 50 ml suchého dimethoxyethanu pod dusíkem se působí 1,85 g suchého triethylaminu. Potom se přidá suspenze 0,0182 molu sodné soli 1-methylpropan-1-thiolu ve 25 ml suchého dimethoxyethanu a směs se míchá a zahřívá za refluxu 16 hodin. Po ochlazení se směs filtruje a rozpouštědlo odstraní z filtrátu za sníženého tlaku. Výsledný olej se vyjme diethyletherem, třikrát promyje vodou a suší síranem hořečnatým. Po filtraci a odpaření rozpouštědla se výsledný olej podrobí chromatografii na sloupci silikagelu za eluování směsí diethyletheru a hexanu v poměru 2 : 1. Ve výtěžku 52 % se jako světle žlutý olej získá (1-methylpropyl)ester kyseliny 2-(2,4-dichlorfenyl)-3-(3-pyridyl)thiolopropenové.

Dosáhnou se tyto výsledky elementární analýzy:

vypočteno:

59,02 % C, 4,64 % H, 3,83 % N,

nalezeno:

58,5 % C, 4,7 % H, 3,8 % N.

Příklad 5

Způsob výroby 1-(N-piperidinyln-karbonyl)-1-(2,4-dichlorfenyl)-2-(3-pyridyl)-ethylen

K míchané suspenzi 6,23 g 3-(3-pyridyl)-2-(2,4-dichlorfenyl)propenoylchlorid-hydrochloridu v 50 ml suchého dimethoxyethanu, ochlazené na ledové lázni na teplotu 5 °C, se přikape roztok 4,55 g piperidinu ve 25 ml suchého dimethoxyethanu. Směs se míchá za teploty místnosti 20 hodin. Po filtraci se rozpouštědlo odstraní z filtrátu za sníženého tlaku. Odparek se vyjme methylenchloridem, třikrát promyje vodou a suší síranem hořečnatým. Po filtraci a odpaření rozpouštědla ve vakuu se odparek podrobí chromatografii na sloupci silikagelu za eluování diethyletherem. Ve výtěžku 47 % se jako velmi světle žluté krystaly získá požadovaná sloučenina o teplotě tání 102 až 104 °C.

Dosáhnout se tyto výsledky elementární analýzy:

vypočteno:

63,16 % C, 4,99 % H, 7,76 % N,

nalezeno:

62,9 % C, 5,1 % H, 7,7 % N.

Příklad 6

Způsob výroby 1-kyano-1-(4-chlorfenyl)-2-(3-pyridyl)ethylen (trans-isomeru)

Roztok 7,58 g 4-chlorbenzylcyanidu a 5,35 g pyridin-3-aldehydu v 50 ml absolutního ethanolu se zahřívá na teplotu 50 °C, přidá 3,5 ml roztoku připraveného z 2,74 g sodíku a 32 ml absolutního ethanolu a směs

se ponechá, aniž by se dále zahřívala. Po 1 hodině se pevný produkt odfiltruje, promyje ethanolem a potom diethyletherem a suší. Rekrystalizací tohoto materiálu se 150 ml ethanolu za působení aktivního uhlí se ve výtěžku 48 % dostane 1-kyano-1-(4-chlorfenyl)-2-(3-pyridyl)ethylen, jako světle žluté jehličky o teplotě tání 141 až 143 °C.

Dosáhnout se tyto výsledky elementární analýzy:

vypočteno:

69,85 % C, 3,74 % H, 11,64 % N,

nalezeno:

69,9 % C, 3,7 % H, 11,6 % N.

Příklad 7

Způsob výroby komplexu chloridu měďnatého se sloučeninou z příkladu 6

K míchanému roztoku 2,4 g 1-kyano-1-(4-chlorfenyl)-2-(3-pyridyl)ethylen v 50 ml teplého ethanolu se přidá roztok 0,6725 g chloridu měďnatého v 15 ml ethanolu. Za 0,5 hodiny se odfiltruje světle modrý komplex chloridu měďnatého (2 moly ethylenového derivátu na mol chloridu měďnatého), promyje se ethanolem a potom diethyletherem a suší. Výtěžek činí 89 %. Látka má teplotu tání 290 až 292 °C (za rozkladu).

Elementární analýza:

vypočteno:

54,59 % C, 2,92 % H, 9,1 % N,

nalezeno:

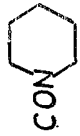
53,8 % C, 2,7 % H, 9,0 % N.

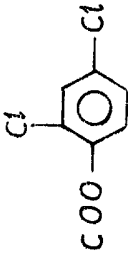
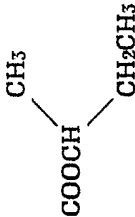
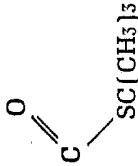
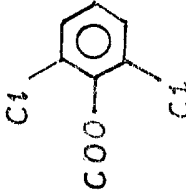
Příklady 8 až 38

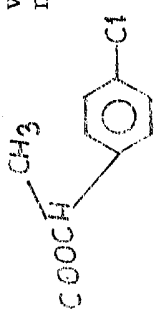
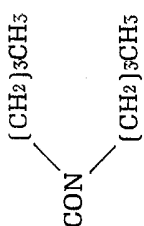
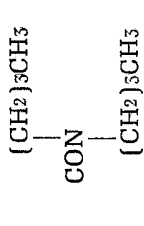
Metodami obdobnými metodám popsaným v příkladech 1 až 7 se vyrobí sloučeniny uvedené dále.

Analytické a fyzikální údaje jsou uvedeny v tabulce I.

TABULKA I

Příklad číslo {cis/trans isomer}	Ar ¹	Ar ²	R ¹	R ²	Elementární analýza (%)			Fyzikální vlastnosti:
					C	H	N	
8 {cis}	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	H	COOH	vypočteno: 57,40 nalezeno: 56,6	3,06 3,1	4,76 4,5	t. t.: 262 — 264 °C
9 {cis}	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	H	(CH ₂) ₃ CH ₃ —CON— (CH ₂) ₃ CH ₃	vypočteno: 65,19 nalezeno: 65,2	6,42 6,9	6,91 6,8	olej
10 {trans}	4-F-fenyl	3-pyridyl	H	CN	vypočteno: 75,00 nalezeno: 75,6	4,00 4,1	12,50 12,5	t. t.: 145 — 147 °C
11 {trans}	4-Cl-fenyl	3-pyridyl	H	CN	vypočteno: 69,85 nalezeno: 70,3	3,74 3,7	11,64 11,6	t. t.: 112 — 114 °C
12 {trans}	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	H	CN	vypočteno: 61,1 nalezeno: 60,9	2,91 2,8	10,18 9,9	t. t.: 114 — 116 °C
13 {cis}	3-pyridyl	4-Cl-fenyl	H	COOH	vypočteno: 64,74 nalezeno: 64,7	3,85 3,9	5,39 5,4	t. t.: 221 — 224 °C
14 {cis} HCl sůl	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	H	COCl	vypočteno: 48,14 nalezeno: 46,4	2,58 2,9	4,01 4,0	
15 {cis}	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	H	CH ₃ COOCH— CH ₂ CH ₃	vypočteno: 61,71 nalezeno: 61,5	4,00 4,8	4,00 3,9	olej
16 {cis}	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	H		vypočteno: 63,16 nalezeno: 63,4	4,99 5,2	7,76 7,7	t. t.: 157 — 158 °C
17 {cis}	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	H	CONHC(CH ₃) ₃	vypočteno: 61,89 nalezeno: 61,9	5,16 5,3	8,02 8,1	t. t.: 116 — 118 °C
18 {cis}	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	H	COSC(CH ₃) ₃	vypočteno: 59,02 nalezeno: 59,2	4,64 4,8	3,83 3,8	t. t.: 87 — 89 °C
19 {cis}	2,4-dichlor-fenyl	3-pyridyl	H	COOCH ₃	vypočteno: 58,44 nalezeno: 58,3	3,57 3,7	4,55 4,5	olej

Příklad číslo {cis/trans isomer}	Ar ¹	Ar ²	R ¹	R ²	Elementární analýza (%)			N	Fyzikální vlastnosti:
					C	H			
20 {cis}	2,4-dichlor- feryl	3-pyridyl	H	COO(CH ₂) ₃ CH ₃	vypočteno: 61,71 nalezeno: 61,9	4,86 5,3		4,00 4,0	olej
21 {trans}	3-pyridyl	2,4-dichlor- feryl	H	COOCH ₃	vypočteno: 58,44 nalezeno: 58,44	3,57		4,55	olej
22 {cis}	2,4-dichlor- feryl	3-pyridyl	H	COOCH ₂ CH ₃	vypočteno: 59,63 nalezeno: 59,6	4,04 4,2		4,35 4,5	t. t.: 64 — 68 °C
23 {trans} sůl kyseliny vinné {2 moly kyseliny vinné na mol pyridi- nové sloučeniny}	3-pyridyl	2,4-dichlor- feryl	H		vypočteno: 49,02 nalezeno: 49,2	4,54 4,6		4,24 4,3	t. t.: 124 — 125 °C
24 {cis}	3-pyridyl	2,4-dichlor- feryl	H	COOCH ₃	vypočteno: 58,44 nalezeno: 58,80	3,57 3,90		4,55 4,50	t. t.: 41 — 47 °C
25 {cis}	3-pyridyl	2,4-dichlor- feryl	H		vypočteno: 54,67 nalezeno: 54,7	2,51 2,5		3,19 3,1	plyn
26 {cis}	3-pyridyl	2,4-dichlor- feryl	H		vypočteno: 61,71 nalezeno: 61,7	4,86 4,9		4,00 4,0	olej
27 {cis}	3-pyridyl	2,4-dichlor- feryl	H		vypočteno: 59,02 nalezeno: 59,0	4,64 5,1		3,83 3,8	olej
28 {cis}	3-pyridyl	2,4-dichlor- feryl	H		vypočteno: 66,33 nalezeno: 66,3	4,27 4,1		3,32 3,2	olej

Příklad číslo (cis/trans isomer)	Ar ¹	Ar ²	R ¹	R ²	Elementární analýza (%)			Fyzikální vlastnosti:	
					C	H	N		
29 (cis)	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	H		vypočteno: 61,04 nalezeno: 61,3	3,70 3,9	3,24 3,2	olej	
30 (cis)	3-pyridyl	fenyl	H	COOCH ₂ CH ₃	vypočteno: 75,89 nalezeno: 75,9	5,93 6,1	5,53 5,5	t. t.: 67 — 68 °C	
31 (cis) komplex chloridu měďnatého (2 moly pyridinové sloučeniny na mol CuCl ₂)	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	H		vypočteno: 55,90 nalezeno: 55,6	5,51 5,5	5,93 6,0	t. t.: 169 — 170 °C {rozklad}	
32 (cis) komplex chloridu měďnatého (2 moly pyridinové sloučeniny na mol CuCl ₂)	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	H	CONHC(CH ₃) ₃	vypočteno: 51,89 nalezeno: 51,7	4,32 4,6	6,73 6,5	t. t.: 127 — 130 °C {rozklad}	
33 (cis) komplex chloridu měďnatého (2 moly pyridinové sloučeniny na mol CuCl ₂)	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	H	COOCH ₃	vypočteno: 47,97 nalezeno: 46,5	2,93 3,1	3,73 3,5	t. t.: 176 — 178 °C {rozklad}	
34 (trans)	3-pyridyl	2,4-dichlor-fenyl	H		vypočteno: 65,19 nalezeno: 65,4	6,42 6,7	6,91 7,0	t. t.: 61 — 62 °C	
35 (cis)	3-pyridyl	3-pyridyl	H	COOH	vypočteno: 69,03 nalezeno: 68,1	4,42 4,8	12,39 11,6	t. t.: 200 — 201 °C	
36 (cis) HCl sůl (2 moly HCl na mol ethylenového derivátu)	3-pyridyl	3-pyridyl	H	COCl	vypočteno: 49,13 nalezeno: 50,3	3,46 5,6	8,82 8,7		

Příklad číslo (cis/trans isomer)	Ar ¹	Ar ²	R ¹	R ²	Elementární analýza (%)			Fyzikální vlastnosti:	
					C	H	N		
37 (cis)	3-pyridyl	3-pyridyl	H	CH ₃ COOCH—CH ₂ CH ₃	vypočteno: 72,34 nalezeno: 72,5	6,38 6,4	9,93 10,0	t. t.: 53 — 55 °C	
38 (cis)	3-pyridyl	3-pyridyl	H	COOCH ₃	vypočteno: 70,0 nalezeno: 69,8	5,0 5,0	11,67 11,6	t. t.: 100 — 103 °C	
39 (trans)	3-pyridyl	2,4-Cl ₂ -fenyl	CN	H	vypočteno: 61,1 nalezeno: 61,1	2,91 2,7	10,18 10,2	t. t.: 148 — 151 °C	
40 (cis)	3-pyridyl	2,4-Cl ₂ -fenyl	CN	CH ₃	vypočteno: 62,28 nalezeno: 62,6	3,46 3,6	9,69 9,5		
41 (trans)	3-pyridyl	2,4-Cl ₂ -fenyl	CN	CH ₃	vypočteno: 62,28 nalezeno: 62,2	3,46 3,4	9,96 9,7	t. t.: 131 — 133 °C	
42 (trans)	3-pyridyl	2,4-Cl ₂ -fenyl	COOH	H	vypočteno: 57,4 nalezeno: 57,4	3,06 3,0	4,76 4,9	t. t.: 185 — 190 °C	
43 (trans)	3-pyridyl	2,4-Cl ₂ -fenyl	H	CONH ₂	vypočteno: 57,34 nalezeno: 57,1	3,41 3,2	9,56 9,2	t. t.: 171 — 173 °C	
44 (trans)	3-pyridyl	2,4-Cl ₂ -fenyl	CONH ₂	H	vypočteno: 57,34 nalezeno: 57,3	3,41 3,2	9,56 9,4	t. t.: 222 — 223 °C	
45 (cis) CuCl ₂ komplex	3-pyridyl	2,4-Cl ₂ -fenyl	COOCH ₃	H	vypočteno: 47,97 nalezeno: 47,5	2,93 2,8	3,73 3,4	t. t.: 162 — 164 °C	
46 (trans)	3-pyridyl	2,4-Cl ₂ -fenyl	H	H	vypočteno: 62,4 nalezeno: 62,0	3,6 3,5	5,6 5,5	t. t.: 86 — 89 °C	
47 (cis)	3-pyridyl	2,4-Cl ₂ -fenyl	H	CN	vypočteno: 61,1 nalezeno: 61,1	2,91 2,9	10,18 9,9	t. t.: 66 — 67,5 °C	
48 (cis)	2,4-Cl ₂ -fenyl	3-pyridyl	H	CONHC(CH ₃) ₃	vypočteno: 61,89 nalezeno: 61,5	5,16 5,2	8,02 7,9	t. t.: 114 — 116 °C	
49 (trans) CuCl ₂ komplex	3-pyridyl	2,4-Cl ₂ -fenyl	CN	H	vypočteno: 49,09 nalezeno: 48,5	2,34 2,5	8,18 8,0	t. t.: 305 — 307 °C	
50 (cis)	2,4-Cl ₂ -fenyl	3-pyridyl	H	CONHCH ₂ CH ₂ OH	vypočteno: 56,97 nalezeno: 56,3	4,15 4,1	8,31 7,7	t. t.: 120 — 124 °C	
51 (cis)	2,4-Cl ₂ -fenyl	3-pyridyl	H	O CONHCH ₂ COEt	vypočteno: 56,99 nalezeno: 57,2	4,22 4,1	7,39 7,1	t. t.: 101 — 103 °C	

Příklad číslo (cis/trans isomer)	Ar ¹	Ar ²	R ¹	R ²	Elementární analýza (%)			N	Fyzikální vlastnosti:	
					C	H				
52 (trans)	2,4-Cl ₂ -fenyl	3-pyridyl	H	CONHC(CH ₃) ₃	vypočteno: 61,89 nalezeno: 60,2	5,16 5,2		8,02 7,5	t. t.: 181 — 186 °C	
53 (cis)	2,4-Cl ₂ -fenyl	3-pyridyl	H	O CONH(CH ₂) ₂ OCCH ₃	vypočteno: 56,99 nalezeno: 56,8	4,22 4,4		7,39 7,4	t. t.: 105 — 106 °C	
54 (nestano- veno)	3-pyridyl	2,4-Cl ₂ -fenyl	OH	CN	vypočteno: 57,73 nalezeno: 57,8	2,75 2,7		9,62 9,6	t. t.: 189 — 191 °C	
55 (cis)	2,4-Cl ₂ -fenyl	3-pyridyl	H	CH ₃ CON — [CH ₂] ₂ CN	vypočteno: 60,00 nalezeno: 59,7	4,17 4,1		11,50 11,4	t. t.: 90 — 92 °C	
56 (trans)	2,4-Cl ₂ -fenyl	3-pyridyl	H	O CONH(CH ₂) ₂ OCCH ₃	vypočteno: 56,99 nalezeno: 56,9	4,22 4,2		7,39 7,2	t. t.: 102 — 104 °C	
57 (trans)	2,4-Cl ₂ -fenyl	3-pyridyl	H	CH ₃ CON — [CH ₂] ₂ CN	vypočteno: 60,0 nalezeno: 59,3	4,17 3,9		11,67 11,5	t. t.: 85 — 87 °C	
58 (nestano- veno)	3-pyridyl	2-OEt-4-Cl- -fenyl	CN	OH	vypočteno: 63,89 nalezeno: 63,6	4,33 4,2		9,32 9,0	t. t.: 235 °C	
59 (trans)	3-pyridyl	2,4-Cl ₂ -fenyl	CN	CH ₃	vypočteno: 51,14 nalezeno: 51,2	2,84 2,7		7,96 7,8	t. t.: 242 — 244 °C	
60 (cis) MnCl ₂ komplex	3-pyridyl	2,4-Cl ₂ -fenyl	CN	CH ₃	vypočteno: 51,14 nalezeno: 51,6	2,84 2,9		7,96 7,9	t. t.: 245 — 248 °C	

Poznámka k tabulce I:

V příkladech 39 až 42, 44, 45, 49 a 58 až 60, významy označené symboly Ar¹ a R¹ mohou být označeny jako Ar² a R², pokud současně významy symbolů Ar² a R² budou označeny jako Ar¹ a R¹, a to v souvislosti s tím, že sloučenina obecného vzorce I je symetrická.

Příklad 39

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

Test je přímým antisporulačním testem za použití postřiku na list. Spodní plocha listů celých rostlin révy vinné se zamoří postříkem vodnou suspenzí, která obsahuje 10^5 zoosporangíí na mililitr 2 dny před ošetřením testovanou sloučeninou. Naočkované rostliny se udržují 24 hodiny v oddělení o vysoké vlhkosti a potom 24 hodiny ve skleníku o teplotě a vlhkosti okolí. Rostliny se potom osuší, infikované listy oddělí a postříkají na spodní straně roztokem účinné látky ve směsi vody s acetonem v poměru 1:1, která obsahuje 0,04 % Tritonu X-155 (ochranná známka). Postřík se provádí s přenosným směrovým postřikovačem dodávajícím 620 litrů na hektar, při koncentraci účinné látky vypočtené tak, aby se dosáhlo aplikované dávky 1 kg/ha. Po usušení se řapíky postříkaných listů ponoří do vody a listy vrátí do prostoru o vysoké vlhkosti na dalších 96 hodin inkubace a potom se provede hodnocení. Hodnocení je založeno na základě stanovení procenta plochy listu a pokrytých sporulací ve srovnání se stavem na kontrolních listech.

- b) 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 směrového postřikovače v dávce 1 kg účinné látky na hektar. 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 hodiny do vysoké vlhkosti. Hodnocení je založeno na procentu plochy listu pokryté sporulací ve srovnání s kontrolními listy.

- c) 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 postřík uschne, listy se zakryjí Petriho miskami a nákaza se nechá vyvíjet za těchto podmínek vlh-

kosti. Rozsah nekrotického poškození u původních kapek společně se stupněm sporulace se porovná se stavem kontrolních listů.

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

Testem se stanoví přímý ochranný účinek sloučenin aplikovaných jako postřík 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, postříkem vodnou suspenzí s obsahem $5 \cdot 10^5$ zoosporangíí na mililitr. Naočkované rostliny se udržují za vysoké vlhkosti po 3 dny. Hodnocení je založeno na porovnání mezi úrovní choroby na ošetřených a kontrolních rostlinách.

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

Testem se stanovuje přímý antisporulační účinek sloučenin použitých jako postřík listu. Pro každou sloučeninu se nechá vyrůst asi 40 semenáčků ječmene do stadia prvního listu v kořenáči z plastické hmoty ve sterilním kořenáčovém kompostu. Naočkování se provádí poprášením listů konidiami *Erysiphe graminis*, spp. *hordei*. Dvacet čtyři 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. První hodnocení choroby se provádí 5 dní po ošetření, kdy se celková úroveň sporulace na ošetřených rostlinách porovná s úrovní na rostlinách kontrolních.

- f) Účinek proti padlí jabloňovému (*Podsophaera leucotrica*; P. l.)

Test je přímým antisporulačním testem za použití postřiku na list. Horní povrch listů celých semenáčků jableň se naočkuje postříkem 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 velikosti 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.

- g) 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. Naočkováne 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 po 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 a 80 % je uvedeno hodnotou 1.

TABULKA II

Sloučenina z příkladu č.	Větší než 50% potlačení choroby dosahované při testech uvedených dále			
1	P. v. t. (2)	P. l. (2)		
3	P. v. a. (1)	E. g. (2)	P. l. (2)	
4	E. g. (2)	P. l. (2)		
5	B. c. (2)	E. g. (2)	C. a. (2)	
6	P. v. a. (1)	E. g. (2)	P. l. (2)	
7	P. i. p. (2)	E. g. (2)		
8	E. g. (1)			
9	P. v. a. (1)	P. i. p. (1)	E. g. (1)	P. l. (1)
10	P. i. p. (1)			
11	P. v. t. (2)	B. c. (2)	P. i. p. (1)	E. g. (1)
12	E. g. (2)	P. l. (2)		
13	E. g. (2)			
15	P. v. t. (1)	E. g. (2)		
16	C. a. (1)			
17	B. c. (1)	E. g. (2)	C. a. (2)	
18	E. g. (2)	P. r. (1)	C. a. (1)	
19	E. g. (2)			
20	P. i. p. (1)	E. g. (2)		
21	B. c. (2)	P. i. p. (1)	E. g. (2)	
22	E. g. (2)			
23	E. g. (1)			
24	P. l. (2)	C. a. (2)		
25	P. v. a. (1)	E. g. (1)	P. l. (2)	
26	P. v. a. (1)	E. g. (2)	P. l. (2)	
27	E. g. (2)	P. l. (2)		
28	P. l. (1)			
29	P. l. (2)			
30	P. v. a. (2)	P. l. (2)		
31	P. i. p. (2)	E. g. (2)		
32	P. i. p. (1)	E. g. (1)	P. l. (2)	
33	P. i. p. (1)	E. g. (2)	P. l. (2)	
34	E. g. (2)			
35	P. l. (2)			
39	P. i. p. (1)	E. g. (1)	P. l. (1)	
40	E. g. (2)	P. l. (2)		
41	E. g. (2)	P. l. (2)		
42	P. l. (2)			
43	P. l. (1)			
45	P. i. p. (1)	E. g. (1)	P. l. (2)	
46	E. g. (2)	P. l. (2)		
47	E. g. (2)	P. l. (2)		
48	E. g. (2)	P. l. (1)		
49	B. c. (1)	P. i. p. (1)	E. g. (1)	
50	P. i. p. (1)	E. g. (2)	P. l. (2)	
51	E. g. (1)			
52	E. g. (2)	P. l. (1)		

Sloučenina z příkladu č.	Větší než 50% potlačení choroby dosahované při testech uvedených dále	
54	E. g. (1)	P. l. (2)
55	E. g. (1)	P. l. (2)
56	E. g. (1)	P. l. (1)
57	E. g. (1)	P. l. (2)

Příklad 61

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 konidiemi *Erysiphe graminis* spp. hordei. Za 24 hodin 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.

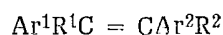
Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce. „Stupnice choroby“ označuje měřítko potlačení onemocnění, kde 0 představuje výsledek bez potlačení a 9 znamená 90 až 100% potlačení choroby, vztaženo na rozsah choroby zjištěný u kontrolních rostlin postříkaných samotnou směsí ocetonu, vody a povrchově aktivní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

TABULKA III

Sloučenina z příkladu	Dávka (kg/ha)	Stupnice choroby
15	0,5	9,0
	0,25	9,0
	0,1	8,3
18	0,5	9,0
	0,25	8,3
	0,1	7,6
20	0,25	9,0
33	0,25	9,0
40	0,1	8,6
	0,5	9,0
	0,25	8,6
41	0,1	7,6
	0,5	9,0
	0,25	8,6
tridemorph	0,1	7,3
	0,5	9,0
	0,25	8,0
	0,1	7,0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

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



(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 fenyllovou skupinu, popřípadě substituovanou jedním nebo dvěma substituenty nezávisle

zvolenými ze souboru zahrnujícího atomy halogenu a alkokyskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku,

R^1 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo hydroxyskupinu a

R^2 představuje atom vodíku, kyanoskupinu, karboxyskupinu nebo skupinu obecného vzorce

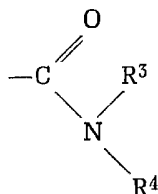


ve kterém

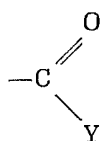
X znamená atom kyslíku nebo síry a

R⁵ znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou jedním nebo dvěma atomy halogenu,

nebo znamená skupinu obecného vzorce



nebo obecného vzorce



ve kterých každý z R³ a R⁴ navzájem nezávisle znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou hydroxyskupinou, kyanoskupinou, alkylkarboxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo karboxyalkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo

R³ a R⁴ dohromady se sousedícím atomem dusíku představují piperidinový kruh a

Y znamená atom halogenu, nebo její sůl nebo komplex se solí manganu nebo mědi.

2. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde jeden ze substituentů Ar¹ a Ar² představuje 3-pyridylovou skupinu a druhý ze substituentů Ar¹ a Ar² znamená 3-pyridylovou nebo fenylovou skupinu substituovanou jedním nebo dvěma atomy halogenu, a zbývající substituenty mají význam uvedený výše.

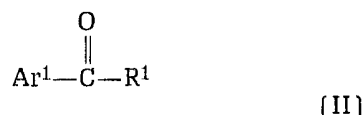
3. Prostředek podle bodu 2 vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde jeden ze substituentů Ar¹ a Ar² představuje 3-pyridylovou skupinu a druhý ze substituentů Ar¹ a Ar² znamená 2,4-dichlorfenylovou skupinu, a zbývající substituenty mají význam uvedený výše.

4. Prostředek podle některého z předcházejících bodů 1 až 3 vyznačující se tím, že

jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R¹ představuje atom vodíku nebo methylovou skupinu, a zbývající substituenty mají význam uvedený výše.

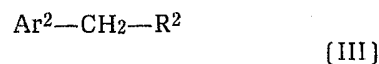
5. Prostředek podle některého z předcházejících bodů 1 až 4 vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R² představuje kyanoskupinu nebo ester- nebo thioesterskupinu obecného vzorce —COXR⁵, ve kterém X znamená atom kyslíku nebo síry a R⁵ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

6. Způsob výroby účinné látky pro fungicidní prostředek podle některého z bodů 1 až 5, tvořené sloučeninou obecného vzorce I vymezenou v bodě 1, nebo její soli nebo jejím komplexem, kde Ar¹, Ar², R¹ a R² mají význam vymezený v některém z bodů 1 až 5 s podmínkou, že když Ar¹ je nesubstituovaný pyridyl a R¹ znamená atom vodíku, R² neznámá kyanoskupinu, když Ar² znamená nesubstituovanou fenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu substituovanou chlorem v poloze 2 nebo 4, methoxyskupinou v poloze 4 nebo 2 methoxyskupinami v polohách 3 a 4, R² není skupina —CONH₂, když Ar² znamená nesubstituovanou fenylovou skupinu nebo 4-chlorfenylovou skupinu, tak R² není karboxyskupina nebo skupina —COCl, když Ar² znamená nesubstituovanou fenylovou skupinu a dále s podmínkou, že když Ar¹ znamená nesubstituovanou fenylovou skupinu, R² není karboxyskupina nebo skupina —COCl nebo —CONH₂, vyznačující se tím, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce II



kde

Ar¹ a R¹ mají význam uvedený v bodě 1 až 5, se sloučeninou obecného vzorce III



kde

Ar² a R² mají význam uvedený v bodě 1 až 5.