



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

253747

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 43/40

(22) Přihlášeno 15 03 86
(21) PV 1793-86
(32) (31) (33) Právo přednosti od 04 04 85
(1468/85) a od 09 01 86 (38/86) Švýcarsko

(40) Zveřejněno 16 04 87

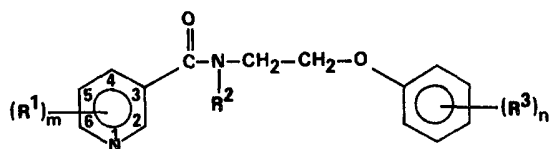
(45) Vydáno 15 07 88

(72) Autor vynálezu ISENRING HANS-PETER dr., SISSACH, ZIEGLER HUGO dr., BASILEJ (Švýcarsko)

(73) Majitel patentu F. HOFFMANN - LA ROCHE and CO., AKTIENGESELLSCHAFT, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

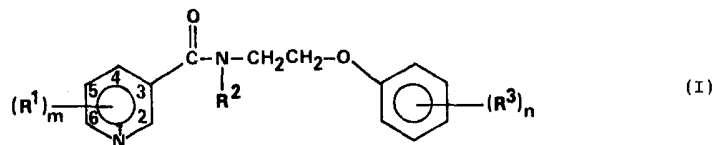
Fungicidní prostředek se vyznačuje tím, že obsahuje účinné množství alespoň jednoho nikotinamidu obecného vzorce I



(I),
ve kterém R^1 znamená atom halogenu v poloze 5 nebo/a v poloze 6 pyridylové skupiny,
 R^2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylové části a s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, kyanoalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, alkinylou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo popřípadě v benzenovém jádře mono-, di- nebo trisubstituovanou benzylovou skupinu, přičemž případně přítomné substituenty jsou představovány 1 až 3 atomy halogenu nebo/a 1 nebo 2 alkylovými skupinami s 1 až 3 atomy uhlíku nebo/a 1 nebo 2 alkoxy-skupinami s 1 až 3 atomy uhlíku nebo/a trifluormetylovou skupinou nebo/a nitro-skupinou, R^3 znamená atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku nebo nitroskupinu, m znamená číslo 1 nebo 2 a n znamená číslo 1, 2 nebo 3, nebo jeho adiční soli s kyselinou.

Předložený vynález se týká fungicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku heterocyklické sloučeniny, a sice nikotinamidy dále uvedeného a definovaného obecného vzorce I. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto fungicidně účinných nikotinamidů obecného vzorce I.

Bylo zjištěno, že heterocyklické sloučeniny, a sice nikotinamidy obecného vzorce I



v němž

R^1 znamená atom halogenu v poloze 5 nebo/a 6 pyridylové skupiny,

R^2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, kyanoalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, alkinylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo popřípadě v benzenovém jádře mono-, nebo di- nebo trisubstituovanou benzylovou skupinu, přičemž případně přítomné substituenty jsou představovány 1 až 3 atomy halogenu nebo/a 1 nebo 2 alkylovými skupinami s 1 až 3 atomy uhlíku nebo/a 1 nebo 2 alkoxy skupinami s 1 až 3 atomy uhlíku nebo/a trifluormetylovou skupinou nebo/a nitroskupinou,

R^3 znamená atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku nebo nitroskupinu,

m znamená číslo 1 nebo 2 a

n znamená číslo 1, 2 nebo 3, jakož i adiční soli těchto sloučenin s kyselinami mají fungicidní vlastnosti a hodí se tudíž jako fungicidně účinné látky, zejména pro použití v zemědělství a v zadradnictví.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž fungicidní prostředek, které se vyznačuje tím, že obsahuje účinné množství alespoň jedné sloučeniny shora uvedeného a definovaného obecného vzorce I nebo adiční soli takové sloučeniny s kyselinou, jakož i pomocné látky používané v takovýchto prostředcích.

Předložený vynález se dále týká způsobu výroby sloučeniny, obecného vzorce I a jejich adičních solí s kyselinami.

Ve shora uvedeném vzorci I zahrnuje výraz "halogen" fluor, chlor, brom a jod. Alkylové skupiny a alkinylové skupiny mohou mít řetězec přímý nebo rozvětvený, přičemž to platí také pro alkylovou část alkoxyalkylových skupin, alkoxy skupin a kyanoalkylových skupin. V disubstituované 3-pyridylové skupině nebo disubstituované nebo trisubstituované fenylové skupině mohou být substituenty R^1 popřípadě R^3 stejné nebo navzájem rozdílné. Také v případě, když R^2 znamená di- nebo trisubstituovanou benzylovou skupinu, mohou být substituenty stejné nebo navzájem rozdílné.

Přítomnost alespoň jednoho asymetrického atomu uhlíku ve sloučeninách obecného vzorce I má za následek, že se tyto sloučeniny mohou vyskytovat v opticky isomerních formách. Nezávisle na tom se v určitých případech vyskytuje také atropisometrie. Vzorec I má zahrnovat všechny tyto možné isomerní formy.

Jako adiční soli sloučenin obecného vzorce I s kyselinami přicházejí v úvahu fyziologicky snášenlivé soli. K těm náleží výhodně soli těchto sloučenin s anorganickými a organickými kyselinami, jako s chlorovodíkovou kyselinou, dusičnou kyselinou, fosforečnou kyselinou, s jednosytnými a dvosytnými karboxylovými kyselinami a hydroxykarboxylovými kyselinami, například s octovou kyselinou, maleinovou kyselinou, jantarovou kyselinou, fumarovou kyselinou, vinnou kyselinou, citronovou kyselinou, salicylovou kyselinou, sorbovou kyselinou a mléčnou kyselinou, a sulfonovými kyselinami, například s 1,5-naftalendisulfonovou kyselinou.

Pokud jde o výhodné významy symbolů R^1 , R^2 , R^3 , m a n , pak nutno uvést následující: jestliže symbol R^2 znamená alkoxyalkylovou skupinu nebo kyanalkylovou skupinu, pak je touto skupinou výhodně 2-methoxyetylová skupina popřípadě kyanmetylová skupina. $(R^1)_m$ znamená výhodně jednotlivý atom halogenu v poloze 5 pyridylové skupiny. Rovněž výhodně se nacházejí substituenty R^3 v ortho- nebo/a para-polohách fenylové skupiny. Nezávisle na sobě znamenají symboly R^1 výhodně fluor, chlor nebo brom, R^2 znamená výhodně alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylové části s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo popřípadě substituovanou benzylovou skupinu, jak je shora blíže definována, zejména etylovou skupinu, n-propylovou skupinu nebo n-butylovou skupinu, R^3 znamená výhodně atom halogenu nebo alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, zejména chlor nebo metylovou skupinu, m znamená výhodně číslo 1 a n znamená výhodně číslo 2 nebo 3. Zcela zvláště výhodnými fenylovými skupinami substituovanými skupinami $(R^3)_n$ jsou 2,4,6-trichlorfenylová skupina, 2,4-dichlor-6-metylfenylová skupina a 2,6-dichlorfenylová skupina.

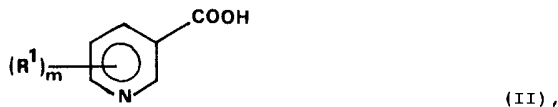
Zvláště výhodnými sloučeninami vzorce I jsou:

5-fluor-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-chlor-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-brom-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-brom-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-N-(n-propyl) nikotinamid a
5-brom-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]-N-(n-propyl) nikotinamid.

Dalšími zástupci sloučenin obecného vzorce I jsou následující sloučeniny:

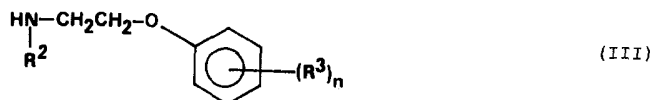
5-fluor-N-(4-chlorbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-chlor-N-(4-chlorbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-brom-N-(4-chlorbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-fluor-N-(2,4-dichlorbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-chlor-N-(2,4-dichlorbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-fluor-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-N-4-trifluormetylbenzyl nikotinamid,
5-chlor-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-N-(4-trifluormetylbenzyl) nikotinamid,
5-brom-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-N-(4-trifluormetylbenzyl) nikotinamid,
5-fluor-N-(4-methoxybenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-chlor-N-(4-methoxybenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-brom-N-(4-methoxybenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-fluor-N-(4-metylbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-chlor-N-(4-metylbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-brom-N-(4-metylbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-fluor-N-(3,4-dichlorbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-chlor-N-(3,4-dichlorbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-brom-N-(3,4-dichlorbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-fluor-N-(4-nitrobenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-chlor-N-(4-nitrobenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-brom-N-(4-nitrobenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-jod-N-(n-butyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-jod-N-(n-pentyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl] nikotinamid,
5-jod-N-etyl-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl] nikotinamid a
5-jod-N-etyl-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl] nikotinamid.

Způsob výroby sloučenin obecného vzorce I a jejich adičních solí s kyselinami podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se na reaktivní derivát nikotinové kyseliny obecného vzorce II



v němž

R^1 a m mají shora uvedený význam, působí 2-fenoxyetylaminem obecného vzorce III



v němž

R^2 , R^3 a n mají shora uvedené významy, a popřípadě se takto získaná sloučenina vzorce I převede reakcí s kyselinou na odpovídající adiční sůl s kyselinou.

Při postupu podle vynálezu slouží jako reaktivní derivát nikotinové kyseliny vzorce III výhodně halogenid kyseliny, zejména chlorid kyseliny nebo bromid kyseliny nebo imidazolid. V obou případech se reakce provádí účelně v přítomnosti v podstatě bezvodého, inertního ředidla, zejména organického rozpouštědla, jako alifatického cyklického etheru, například 1,2-dimethoxyethanu, ter.butylmethyletheru, tetrahydrofuranu nebo dioxanu; aromatického uhlovodíku, například benzenu nebo toluenu; alifatického halogenovaného uhlovodíku, například metylenchloridu nebo chloroformu; nebo dimethylformamidu, nebo směsi takových ředidel při teplotách mezi asi $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a asi $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. V případě použití halogenidu kyseliny se pracuje výhodně při teplotách mezi $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a teplotou varu reakční směsi, zvláště výhodně při teplotě místnosti, a v případě použití imidazolidu se pracuje výhodně při teplotách mezi teplotou místnosti a asi $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, zvláště výhodně při teplotě varu reakční směsi pod zpětným chladičem.

Navíc se reakce halogenidu kyseliny s 2-fenoxyetylaminem provádí účelně v přítomnosti organického nebo anorganického činidla vázajícího kyseliny. Jako vhodná činidla vázající kyseliny přicházejí v úvahu zejména terciární aminy, jako triethylamin a pyridin, jakož i uhličitany alkalických kovů a hydrogenuhličitany alkalických kovů, jako uhličitán sodný a uhličitán draselný a hydrogenuhličitán sodný a hydrogenuhličitán draselný.

Při použití imidazolidu se imidazolid vyrábí výhodně in situ tím, že se nechá reagovat nikotinová kyselina vzorce II s karbonyldiimidazolem v přítomnosti v podstatě bezvodého, inertního ředidla, zejména některého ze shora uvedených organických rozpouštědel, a při zvýšené teplotě, zejména při teplotě varu reakční směsi pod zpětným chladičem. Reakční složky se použijí k reakci výhodně v podstatě v ekvimolárním množství. Potom se popřípadě po ochlazení reakční směsi na teplotu místnosti přidá ke směsi 2-fenoxyetylamin vzorce III, a sice rovněž výhodně v ekvimolárním množství, a reakce imidazolidu, který byl vyroben in situ, s aminem se poté provádí shora popsáním způsobem v témže reakčním prostředí. Imidazolid lze však nejdříve izolovat obvyklým způsobem a potom uvést v reakci s aminem v novém ředidle.

Výroba adičních solí sloučenin obecného vzorce I s kyselinami se provádí reakcí sloučenin obecného vzorce I s požadovanými kyselinami obvyklým způsobem.

Izolace a čištění takto vyrobených sloučenin vzorce I popřípadě adičních solí těchto sloučenin s kyselinami se může provádět o sobě známými metodami. Navíc se mohou popřípadě vznikající směsi isomerů těchto sloučenin rozdělit o sobě známými metodami na jednotlivé isomery.

Výchozí látky, tj. nikotinové kyseliny vzorce II a jejich reaktivní deriváty, jakož i 2-fenoxyetylaminy vzorce III jsou buď známé nebo se mohou vyrábět o sobě známými metodami.

Sloučeniny obecného vzorce I a jejich adiční soli s kyselinami mají fungicidní účinek a mohou se odpovídajícím způsobem používat k potírání hub v zemědělství a v zahradnictví. Hodí se zejména k potlačování růstu nebo k ničení fytopathogenních hub na částech rostlin, například na listech, stoncích, kořenech, hlízách, plodech nebo květech a na osivu, jakož i v půdách a jsou zvláště účinné při potírání bráničnatky plevelové (*Septoria nodorum*), dále houby *Cercospora herpotrichoides* (způsobující lámavost stébel obilovin), černí řepkové (*Alternaria brassicae* a *Alternaria brassicicola*), jakož i padlí okurkového *Erysiphe cichoraceatum*) a škodlivých hub rodů *Podosphaera*, *Uncinula*, *Puccinia*, *Uromyces*, *Hemileia*, *Fussrium*, *Rhizoctonia*, *Cercospora*, *Helminthosporium*, *Verticillium*, *Botrytis*, *Penicillium*, *Venturia*, *Sclerotinia* a *Rhynchosporium*.

Jednotliví zástupci sloučenin vyráběných podle vynálezu mají navíc výrazný účinek proti dřevokazným houbám, jako jsou například *Coniophora puteana*, *Gloeophyllum trabeum*, *Aureobasidium pullulans* a *Sclerophoma pithyophila*.

Sloučeniny obecného vzorce I se vyznačují preventivním a kurativním účinkem, jakož i vysokou snášenlivostí rostlinami.

Sloučeniny obecného vzorce I působí za skleníkových podmínek již při koncentracích 1 mg až 500 mg účinné látky na litr postřikové suspenze. Při polních pokusech se aplikují výhodně koncentrace od 50 g do 1,5 kg účinné látky vzorce I na 1 ha. K potírání hub, které napadají semena nebo které jsou v půdě, se při moření používá výhodně dávek od 0,05 do 1,5 g účinné látky vzorce I na 1 kg semen, popřípadě půdy.

Sloučeniny obecného vzorce I a jejich adiční soli s kyselinami se mohou zpracovávat na různé prostředky, jako jsou například roztoky, suspenze, emulze, emulgovatelné koncentráty, a práškovité přípravky. Fungicidní prostředky podle vynálezu se vyznačují tím, že obsahují účinné množství alespoň jedné sloučeniny shora uvedeného a definovaného obecného vzorce I nebo adiční soli takové sloučeniny s kyselinou, jakož i pomocné látky, které se používají v takových přípravcích. Tyto prostředky obsahují účelně alespoň jednu z následujících pomocných látek:

Pevné nosné látky; rozpouštědla, popřípadě dispergátory; tensidy (smáčedla a emulgátory); dispergátory (bez účinku tensidu) a stabilizátory.

Jako pevné nosné látky přicházejí v podstatě v úvahu:

přírodní minerální látky, jako kaolin, jíly, křemelina, mastek, benzonit, křída například plavená křída, uhličitán hořečnatý, vápenec, křemen, dolomit, attapulgit, montmorillonit a diatomid; syntetické minerální látky, jako vysoce disperzní kyselina křemičitá, oxid hlinitý a křemičitany; organické látky, jako celulóza, škrob, močovina a syntetické pryskyřice a hnojiva; jako fosfáty a dusičnany, přičemž takovéto nosné látky mohou být přítomny například ve formě granulátů nebo prášků.

Jako rozpouštědla popřípadě dispergátory přicházejí v podstatě v úvahu:

aromatické uhlovodíky, jako toluen, xyleny, benzen a alkylnaftaleny; chlorované aromatické uhlovodíky a chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chloretyleny a metylenchlorid; alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan a parafiny, například ropné frakce; alkoholy, jako butanol a glykol, jakož i jejich ethery a estery; ketony, jako aceton, metyletylketon, metylisobutylketon a cyklohexanon; a silně polární rozpouštědla, popřípadě dispergátory, jako dimethylformamid, N-methylpyrrolidon a dimetylsulfoxid, přičemž takováto rozpouštědla popřípadě dispergátory mají výhodně teploty vzplanutí alespoň 30 °C a teploty varu alespoň 50 °C, a vodu. Jako rozpouštědla, popřípadě dispergátory přicházejí v úvahu také tzv. zkapalněné plynné nosné látky nebo plnidla, které jsou takovými produkty, které jsou při teplotě místnosti a za atmosférického tlaku plynnými látkami.

Jako příklady takových produktů lze uvést zejména aerosolové propelanty, jako halogenované uhlovodíky, například dichlordifluormetan. V případě použití vody, jako rozpouštědla, se mohou jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla.

Tensidy (smáčedla a emulgátory) mohou být neinogenními sloučeninami, jako jsou kondenzační produkty mastných kyselin, mastných alkoholů nebo kondenzační produkty mastné substituovaných fenolů s etylenoxidem. V úvahu dále přicházejí estery a ethery mastných kyselin s cukry nebo vícemocnými alkoholy, jakož i produkty, které se získají z cukrů nebo vícemocných alkoholů kondenzací s etylenoxidem. Dále lze jako tensidů použít blokových polymerů etylenoxidu a propylenoxidu nebo lze použít alkyldimethylaminoxidů.

Jako tensidy se mohou používat také anionické sloučeniny, jako mýdla; sulfatované estery mastných kyselin, například dodecylsulfát; alkylsulfonáty, arylsulfonáty a mastné-aromatické sulfonáty, jako alkylbenzensulfonáty, například vápenatá sůl dodecylbenzensulfonové kyseliny, a butyl-naftalensulfonáty; jakož i komplexní mastné sulfonáty; například amidické kondenzační produkty olejové kyseliny a N-metyltaurinu a natriumsulfonát dioktylsucinátu.

Tensidy mohou být představovány konečně také kationickými sloučeninami, jako jsou alkyldimethylbenzylamoniumchloridy, dialkyldimethylamoniumchloridy, alkyltrimethylamoniumchloridy a ethoxylované kvarterní amoniumchloridy.

Jako dispergátory (bez účinku tensidů) přicházejí v podstatě v úvahu: lignin, sodné a amonné soli ligninsulfonové kyseliny, sodné soli kopolymerů anhydridu maleinové kyseliny a diisobutylenu, sodné a amonné soli sulfonovaných polykondenzačních produktů naftalenu a formaldehydu, a sulfitové odpadní louhy.

Jako dispergátory, které jsou vhodné zejména jako zahušťovadla, popřípadě jako prostředky zabráňující usazování, se mohou používat například metylcelulosa, karboxymethylcelulosa, hydroxyethylcelulosa, polyvinylalkohol, algináty, kaseináty a krevní albumin.

Jako příklady vhodných stabilizátorů lze uvést prostředky vázající kyselinu, například epichlorhydrin, fenylglycedether a epoxidované produkty sojového oleje; antioxidační prostředky, například estery kyseliny gallové a butylhydroxytoluen; absorbéry UV-záření, například substituované benzofenony, estery difenylakrylnitrilové kyseliny a estery skořicové kyseliny; a desaktivátory, například soli etylendiamintetraoctové kyseliny a polyglykoly.

Fungicidní prostředky podle vynálezu mohou vedle účinných látek vzorce I obsahovat také další účinné látky, například fungicidní prostředky jiného typu, insekticidní a akaricidní prostředky, baktericidy, regulátory růstu rostlin a hnojiva. Takovéto kombinace jsou vhodné k rozšíření účinnostního spektra nebo za účelem specifického ovlivnění růstu rostlin.

Obecně obsahují fungicidní prostředky podle vynálezu, vždy podle jejich typu, mezi 0,0 001 a 85 % hmotnostními sloučeninami podle vynálezu, popřípadě sloučenin podle vynálezu, jakožto účinnou látku či jako účinné látky. Tyto prostředky mohou být přítomny ve formě, která je vhodná skladování a dopravu. V takovýchto formách, například v emulgovatelných koncentrátech, je koncentrace účinné látky obvykle vyššího rozmezí ze shora uvedených rozmezí koncentrací. Tyto formy se potom mohou ředit stejnými nebo pomocnými látkami používanými v takovýchto prostředcích až na koncentrace účinné látky, které jsou vhodné pro praktickou potřebu a takovéto koncentrace se pohybují obvykle v nižší oblasti shora uvedeného koncentračního rozmezí. Emulgovatelné koncentráty obsahují obecně 5 až 85 % hmotnostních, výhodně 25 až 75 % hmotnostních sloučeniny, popřípadě sloučenin vzorce I. Jako aplikační formy přicházejí v úvahu kromě jiných přímo použitelné roztoky, emulze a suspenze, které jsou vhodné například jako postřikové suspenze. V takovýchto postřikových suspenzích se mohou koncentrace účinné látky pohybovat mezi 0,0 001 a 20 % hmotnostními. Při UVL (Ultra-Low-Volume) postupech mohou být postřikové suspenze formulovány tak, že koncentrace účinné látky v těchto suspenzích činí 0,5 až 20 % hmotnostních, zatímco postřikové suspenze formulované účely Low-Volume-postupů a High-Volume-postupů obsahují výhodně koncentraci účinné látky 0,02 až 1,0, popřípadě 0,002 až 1,0 % hmotnostního.

Fungicidní prostředky podle vynálezu se mohou vyrábět tím, že se smísí alespoň jedna sloučenina obecného vzorce I, popřípadě adiční sůl takové sloučeniny s kyselinou s pomocnými látkami používanými v těchto prostředcích.

Výroba prostředků se může provádět známým způsobem, například smísením účinné látky s pevnými nosnými látkami, rozpuštěním nebo suspendováním ve vhodných rozpouštědlech, popřípadě v dispergátorech, popřípadě za použití tensidů jako smáčedel nebo emulgátorů nebo za použití dispergátorů, zředěním již předem připravených emulgovatelných koncentrátů rozpouštědly, popřípadě dispergátory atd.

V případě práškových prostředků se může účinná látka mísit s pevnou nosnou látkou, například společným mletím. Kromě toho se může pevná nosná látka impregnovat roztokem nebo suspenzí účinné látky a potom se rozpouštědlo, popřípadě dispergátor odstraní odpařením, zahříváním nebo odsáváním za sníženého tlaku. Přídavkem tensidů, popřípadě dispergátorů, je možno učinit takovéto práškové prostředky snadno smáčitelnými vodou, takže se mohou převádět na vodné suspenze, které jsou vhodné například jako postřikové prostředky.

Účinné látky se mohou také mísit s tensidem a pevnou nosnou látkou za vzniku smáčitelného prášku, který je dispergovatelný ve vodě nebo se mohou mísit s pevným předběžně granulovaným nosičem za vzniku produktu v granulované formě.

Pokud je to žádoucí, může se účinná látka rozpustit v rozpouštědle, které není mísitelné s vodou, jako například v alicyklickém ketonu, které účelně obsahuje v rozpouštěném stavu emulgátor, takže roztok vzniklý přídavkem vody působí samoemulgačně. Na druhé straně se může účinná látka smístit s emulgátorem a vzniklou směs je pak ředit vodou na požadovanou koncentraci. Kromě toho je možno účinnou látku rozpustit v rozpouštědle a potom přimístit emulgátor. Taková směs se může rovněž ředit vodou na požadovanou koncentraci. Tímto způsobem se získají emulgovatelné koncentráty, popřípadě přímo upotřebitelné emulze.

Prostředky podle vynálezu se mohou používat podle aplikačních metod, které jsou obvyklé při ochraně rostlin, popřípadě v zemědělství. Způsob potírání hub spočívá v tom, že se produkty, které mají být chráněny, například rostliny, části rostlin, popřípadě semena, ošetří účinným množstvím sloučeniny vyrobené podle vynálezu, popřípadě prostředku podle vynálezu.

Následující příklady vynálezu blíže ilustrují, aniž by jeho rozsah jakýmkoli způsobem omezovaly.

I. Příklady ilustrující výrobu účinných látek vzorce I

P ř í k l a d 1

K 1,9 g (8,5 mmol) chloridu 5-bromnikotinové kyseliny ve 20 ml bezvodého metylenchloridu se za míchání přikape roztok 2,4 g (8,5 mmol) N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-n-propylaminu a 0,85 g (8,5 mmol) triethylaminu v 10 ml metylenchloridu a reakční směs se dále míchá 1 hodinu při teplotě místnosti. Potom se směs promyje vodou a vysuší se bezvodým síranem sodným. Po oddestilování rozpouštědla se zbylý tmavohnědý olej chromatograficky čistí na silikagelu za použití chloroformu jako elučního činidla. Tímto způsobem se získá 3,7 g (93 % teorie) 5-brom-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidu ve formě nažloutlého oleje.

Analogickým způsobem se získají následující sloučeniny:

z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]-n-propylaminu se získá

5-brom-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]-N-(n-propyl)nikotinamid ve formě hnědého oleje;

z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]etylaminu se získá

5-brom-N-etyl-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid, teplota tání 84 až 86 °C;

z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny s N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-n-butylaminu se získá

5-brom-N-(n-butyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid ve formě bezbarvého oleje;

z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-n-pentylaminu se získá

5-brom-N-(n-pentyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid ve formě bezbarvého oleje;

z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-n-hexylaminu se získá

5-brom-N-(n-hexyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid ve formě bezbarvého oleje;

z chloridu 5-chlornikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]etylaminu se získá

5-chlor-N-etyl-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-nikotinamid, teplota tání 85 až 88 °C;

z chloridu 5-chlornikotinové kyseliny a N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]-n-propylaminu se získá

5-chlor-N-(n-propyl)-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]nikotinamid ve formě hnědého oleje;

z chloridu 5-chlornikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-n-propylaminu se získá

5-chlor-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid ve formě hnědého oleje;

z chloridu 5-chlornikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-n-butylaminu se získá

5-chlor-N-(n-butyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid ve formě hnědého oleje;

z chloridu 5-chlornikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-n-pentylaminu se získá

5-chlor-N-(n-pentyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid ve formě hnědého oleje;

z chloridu 5-chlornikotinové kyseliny a N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-n-propylaminu se získá

5-chlor-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-N-(n-propyl)nikotinamid ve formě hnědého oleje;
z chloridu 5-jodnikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]etylaminu se
získá
5-jod-N-etyl-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid, teplota tání 92 až 94 °C;
z chloridu 5-jodnikotinové kyseliny a N-[2-(4,6-dichlor-otolyloxy)etyl]-n-propylaminu
se získá
5-jod-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]-N-(n-propyl)nikotinamid ve formě hnědého oleje;
z chloridu 5-jodnikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-n-propylaminu
se získá
5-jod-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid ve formě nažloutlého
oleje;
z chloridu 5-jodnikotinové kyseliny a N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-n-propylaminu se
získá
5-jod-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-N-(n-propyl)nikotinamid ve formě hnědého oleje;
z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-N-(2-methoxyetyl)-
aminu se získá
5-brom-N-(2-methoxyetyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid, teplota tání
85 až 86 °C;
z chloridu 5,6-dichlornikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-n-propyl-
aminu se získá
5,6-dichlor-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid, teplota tání
71 až 72 °C.

P ř í k l a d 2

K suspenzi 22,0 g (0,1 mol) chloridu 5-bromnikotinové kyseliny ve 200 ml metylench-
loridu se přidá 9,2 g (0,11 mol) hydrogenuhličitanu sodného. Potom se za míchání přikape
28,3 g N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-n-propylaminu tak, aby teplota reakční směsi nepře-
sáhla 35 °C. Reakční směs, tj. bezbarvá suspenze, se míchá další 3 hodiny při teplotě
místnosti. Potom se tato suspenze vylije na 200 ml vody a směs se protřepává, přičemž se
pevné podíly rozpustí. Přidáním malého množství nasyceného roztoku hydrogenuhličitanu sodného
se hodnota pH upraví na asi 7,5. Vodná fáze se extrahuje dvakrát vždy 50 ml metylenchloridu,
spojené organické fáze se vysuší bezvodým síranem sodným a odpaří se za sníženého tlaku.
Zbytek se vyjme 50 ml toluenu, roztok se odpaří a nový zbytek se smísí s přídatkem 100 ml
diisopropyletheru a nechá se za míchání krystalizovat.

Po 16 hodinách se tato bílá suspenze míchá ještě 1 hodinu při teplotě 0 °C. Poté se
suspenze zfiltruje, krystalický prášek se dvakrát promyje vždy 20 ml studeného diisopropyl-
etheru a přitom se získá 31,0 g bezbarvých krystalů, teplota tání 50 až 52 °C. Za účelem
získání dalšího produktu se zahustí matečný louh, zbytek se podrobí chromatografickému
čištění na sloupci 400 g silikagelu za použití směsi etylacetátu a n-hexanu v poměru 1:2
jako elučního činidla. (Čisté frakce se spojí a nechají se krystalovat z 10 ml diisopropyl-
etheru. Tímto způsobem se získá dalších 3,4 g bezbarvých krystalů o teplotě tání 50 až 52 °C.
Celkový výtěžek takto vyrobeného 5-brom-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotin-
amidu činí 34,4 g (73,7 % teoretického výtěžku).

P ř í k l a d 3

Směs 3,03 g (15 mmol) 5-brom-nikotinové kyseliny a 2,43 g (15 mmol) 1,1'-karbonyl-
diimidazolu se zahřívá v 50 ml tetrahydrofuranu 2,5 hodiny k varu pod zpětným chladičem.
Potom se přidá 3,39 g (15 mmol) N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-n-butylaminu ve 20 ml tetra-
hydrofuranu při teplotě místnosti a reakční směs ve formě vzniklého roztoku se zahřívá
další 3 hodiny k varu pod zpětným chladičem.

Potom se reakční směs odpaří, odparek se vyjme etylacetátem a roztok se dvakrát promyje nasyceným roztokem chloridu sodného. Organická fáze se vysuší síranem sodným, odpaří se a nechá se vykristalovat ze směsi diethyletheru a n-hexanu. Získá se 2,8 g (43 % teoretického výtěžku) 5-brom-N-(n-butyl)-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]nikotinamidu ve formě bezbarvých krystalů o teplotě tání 62 až 63 °C.

Analogickým způsobem se získají následující sloučeniny:

z 6-fluornikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-n-propylaminu se získá 5-fluor-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid o teplotě tání 68 až 69 °C;
z 5-fluornikotinové kyseliny a N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-n-propylaminu se získá 5-fluor-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-N-(n-propyl)nikotinamid ve formě bezbarvého oleje.

P ř í k l a d 4

Analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 1, 2 nebo 3 se mohou rovněž připravit následující sloučeniny:

z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]etylaminu se získá 5-brom-N-etyl-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]nikotinamid, teplota tání 73 až 75 °C;
z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]methylaminu se získá 5-brom-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-N-metylnikotinamid, teplota tání 56 až 57 °C;
z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]methylaminu se získá 5-brom-N-metyl-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid ve formě viskosního oleje;
z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]methylaminu se získá 5-brom-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]-N-metylnikotinamid ve formě viskosního oleje;
z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]benzylaminu se získá 5-brom-N-benzyl-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid, teplota tání 82 až 83 °C;
z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]benzylaminu se získá 5-brom-N-benzyl-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]nikotinamid, teplota tání 71 až 72 °C;
z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]benzylaminu se získá 5-brom-N-benzyl-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]nikotinamid ve formě bezbarvého oleje;
z 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-n-propylaminu se získá 5-brom-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-N-(n-propyl)nikotinamid ve formě bezbarvého oleje;
z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]etylaminu se získá 5-brom-N-etyl-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]nikotinamid, teplota tání 78 až 80 °C;
z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]n-butylaminu se získá 5-brom-N-(n-butyl)-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]nikotinamid ve formě bezbarvého oleje;
z chloridu 5-chlornikotinové kyseliny popřípadě z 6-chlornikotinové kyseliny a N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]etylaminu se získá 5-chlor-N-etyl-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]nikotinamid, teplota tání 62 až 65 °C;

z chloridu 5-chlornikotinové kyseliny popřípadě z 5-chlornikotinové kyseliny a N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]etylaminu se získá

5-chlor-N-etyl-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]nikotinami, teplota tání 65 až 67 °C;

z 5-dchlornikotinové kyseliny popřípadě z chloridu 5-chlornikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]benzylaminu se získá

5-chlor-N-benzyl-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid, teplota tání 88 až 89 °C;

z chloridu 5-chlornikotinové kyseliny popřípadě z 5-chlornikotinové kyseliny a N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]benzylaminu se získá

5-chlor-N-benzyl-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]nikotinamid, teplota tání 66 až 68 °C;

z chloridu 5-chlornikotinové kyseliny popřípadě z 5-chlornikotinové kyseliny a N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]benzylaminu se získá

5-chlor-N-benzyl-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]nikotinamid, teplota tání 75 až 78 °C;

z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-2,4-dichlorbenzylaminu se získá

5-brom-N-(2,4-dichlorbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid, teplota tání 109 až 110;

z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-2,4-dichlorbenzylaminu se získá

5-brom-N-(2,4-dichlorbenzyl)-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]nikotinamid, teplota tání 160 až 161 °C;

z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-3-chlorbenzylaminu se získá

5-brom-N-(3-chlorbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid ve formě bezbarvého oleje;

z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z 5-bromnikotinové kyseliny a z N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-3-chlorbenzylaminu se získá

5-brom-N-(3-chlorbenzyl)-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]nikotinamid, teplota tání 105 až 106 °C;

z chloridu 5-bromnikotinové kyseliny popřípadě z 5-bromnikotinové kyseliny a N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]-2-chlorbenzylaminu se získá

5-brom-N-(2-chlorbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid, teplota tání 134 až 135 °C.

P ř í k l a d 5

K roztoku 2,0 g (4,3 mmol) 5-brom-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidu v 10 ml etanolu se přidá 10 ml 4N roztoku chlorovodíkové kyseliny a reakční směs se ponechá asi 16 hodin stát při teplotě místnosti. Potom se rozpouštědlo odpaří, zbylý žlutě zbarvený olej se rozpustí v 10 ml etanolu, k získanému roztoku se přidá roztok 60 ml dietylétheru a ponechá se v klidu po dobu 20 hodin. Výsledná sraženina se odfiltruje, promyje se dietylétherem a vysuší se v proudě vzduchu. Tímto způsobem se získá 2,0 g (93 % teoretického výtěžku) 5-brom-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid-hydrochloridu ve formě bílých krystalů, které se rozkládají při teplotě od 120 °C.

Analogickým způsobem se z 5-fluor-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidu a chlorovodíkové kyseliny získá 5-fluor-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid-hydrochlorid ve formě bílých krystalů, které se rozkládají v teplotním intervalu od 132 do 138 °C.

II. Příklady ilustrující složení a přípravu prostředků

P ř í k l a d 6

a) Pro kapalné účinné látky

1. Emulgovatelný koncentrát:	g/litr
účinná látka vzorce I	250
ethoxylovaný nonylfenol (10 mol etylenoxidu)	50-70
vápenatá sůl dodecylbenzensulfo- nové kyseliny	25
směs alkylbenzenů (s 10 atomy uhlíku)	do 1 litru

Jednotlivé složky se navzájem smísí až do vzniku čirého roztoku.

2. Smáčitelný prášek:

	hmotnostní díly
účinná látka vzorce I	25
hydratovaná kyselina křemičitá	25
sodná sůl ligninsulfonové kyseliny	10
natriumlaurylsulfát	2
uhličitan vápenatý	38
	100

Kapalná nebo roztavená účinná látka se aplikuje na kyselinu křemičitou, přimísí se ostatní složky a získaná směs se jemně rozemele ve vhodném mlýnu.

b) Pevné účinné látky

Smáčitelný prášek:

	hmotnostní díly
účinná látka vzorce I	50
hydratovaná kyselina křemičitá	5
natriumlaurylsulfát	1
natriumlignosulfát	2
kaolin nebo/a jíla	43
	100

Jednotlivé složky se navzájem smísí a směs se potom rozemele ve vhodném mlýnu.

III. Příklady ilustrující biologickou účinnost:

T e s t 1

Účinek proti *Helminthosporium oryzae*

15 až 20 rýžových semenáčků (rozdělených do 2 květináčů) se ve stádiu 1 listu důkladně postříká vodnou disperzí testované sloučeniny (která je - jako je obecně obvyklé - zpracována na smáčitelný prášek) a ošetřené rostliny se pak dále pěstují v klimatizovaném prostoru při teplotě 19 °C a za 16hodinového osvětlení denně. Dva dny po ošetření se pokusné rostliny infikují postřikáním vodnou suspenzí konidií (asi 80 000 konidií/ml). Potom se rostliny rýže inkubují při teplotě 24 až 26 °C, za podmínek rosného bodu a za 16hodinového osvětlení denně. Vyhodnocení pokusu se provádí 2 až 5 dnů po infekci tím, že se zjistí plocha listů v % rozrušená houbou *Helminthosporium oryzae*, ve srovnání s infikovanými, avšak neošetřenými kontrolními rostlinami.

T e s t 2

Účinek proti braničnatce plevelové (*Septoria nodorum*)

30 až 40 pšeničných semenáčků, rozdělených do 2 květináčů, se ve stádiu 1 listu důkladně z obou stran postříká vodnou dispersí testované sloučeniny (které byly - jak je obecně obvyklé - zpracovány na smáčitelný prášek) a takto ošetřené rostliny se potom dále pěstují v klimatizovaném prostoru při teplotě 15 až 17 °C a při 14hodinovém osvětlení denně. Dva dny po ošetření se rostliny infikují postřikáním vodnou suspenzí konidií (s obsahem asi 1×10^6 konidií/ml). Poté se rostliny pšenice inkubují po dobu 2 dnů v klimatizované komoře za podmínek rosného bodu a při teplotě 24 °C a potom po dobu 5 dnů ve skleníku.

Vyhodnocení pokusu se provádí zjištěním plochy listů v % rozrušené účinkem braničnatky plevelové (*Septoria nodorum* ve srovnání s infikovanými, avšak neošetřenými kontrolními rostlinami.

T e s t 3

Účinek proti černi zelené (*Alternaria brassicae*) na brukvi

4 semenáčky brukve, rozdělené do dvou květináčů, se ve stádiu 6 listů důkladně postříkají vodnou disperzí testované sloučeniny (zpracované, jak je obvyklé, jako smáčitelný prášek) a potom se dále pěstují v klimatizovaném prostoru při teplotě 19 °C a při 16hodinovém osvětlení denně. Dva dny po ošetření se rostliny infikují postřikáním vodnou suspenzí (asi 30 000 konidií/ml). Potom se rostliny brukve inkubují při teplotě 24 až 26 °C, za podmínek rosného bodu a při 16hodinovém osvětlení denně.

Pokus se vyhodnotí 2 až 5 dnů infekci zjištěním plochy listů v procentech napadené černí zelnou (*Alternaria brassicae*) ve srovnání s infikovanými, avšak neošetřenými kontrolními rostlinami.

V testech uváděný smáčitelný prášek obsahoval vždy 25 % hmotnostních testované sloučeniny (sloučeniny vzorce I popřípadě účinné látky, která je známa ze stavu techniky) a 75 % hmotnostních směsí nosných látek, přičemž tato směs měla následující složení:

Směs nosných látek A (pro testované sloučeniny v pevném stavu)

Složky:	% hmotnostních
nonylfenolethoxylát	3
vysocedispersní kyselina křemičitá	6
metylhidroxyetylcelulosa	1
natriumoleát	2
sodná sůl polynaftalenkarboxylové kyseliny	10
hydratovaný křemičitan hlinitý	78
	100

Směs nosných látek B (pro testované sloučeniny v kapalném stavu)

Složky:	% hmotnostní
nonylphenoethoxylát	6
metylhydroxyetylcelulosa	2
natriumoleát	4
sodná sůl polynaftalenkarboxylové kyseliny	20
sražená kyselina křemičitá	68
	100

Ke smáčitelnému prášku se přidá vždy odpovídající množství vody tak, aby se připravila postřiková suspenze o koncentraci 16, 50, 160 popřípadě 500 mg testované sloučeniny/litr.

Výsledky shora prováděných testů jsou shrnuty v následující tabulce:

T a b u l k a :

Testovaná sloučenina: účinná látka vzorce I	dávka (mg testované sloučeniny/litr postřikové sus- pense)	Účinek v procentech		
		Helmintosporium oryza	Septoria nodorum	Alternaria brassicae
5-brom-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxi)etyl]-nikotinamid (příklad 1, 1. sloučenina I)	500 160 50 16	40		60
5-brom-N-etyl-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxi)etyl] nikotinamid (příklad 1, 3. sloučenina I)	500 160 50 16	70		70
5-brom-N-(n-butyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxi)ethyl] nikotinamid (příklad 1, 4. sloučenina I)	500 160 50 16	70		40
5-chlor-N-(n-propyl)-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]-nikotinamid (příklad 1, 8. sloučenina I)	500 160 50 16	90 40 0 0	65	95 90 75 0
5-chlor-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxi)etyl] nikotinamid (příklad 1, 9. sloučenina I)	500 160 50 16	90 20 0 0	100 95 95	95 90 85 80
5-fluor-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxi)etyl] nikotinamid (příklad 3, 2. sloučenina I)	500 160 50 16			100 95 95 80
5-brom-N-etyl-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]-nikotinamid (příklad 4, 1. sloučenina I)	500 160 50 16	20		100 80 60 50
5-brom-N-[2-(2,6-dichlorfenoxi)etyl]-N-(n-propyl)-nikotinamid (příklad 4, 8. sloučenina I)	500 160 50 16			100 100 95 85

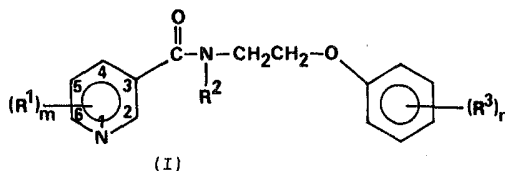
Pokračování tabulky:

Testovaná sloučenina: účinná látka vzorce I	dávka (mg testované sloučeniny (litr postřikové sus- pense))	Helmintosporium oryzae	Spektoria nodorum	Alternaria brassicae
5-brom-N-etyl-N-[2-(2,6-di- chlorfenoxy)etyl nikotinamid (příklad 4, 9. sloučenina I)	500 160 50 16	90 90 60 0		90 90 80 0
2,4-dichlor-6-(2-chlor- anilino)-1,3,5-triazin ("Anilazine") [sloučenina známá z amerického patentového spisu č. 2 720 480]	500 160 50 16	60		90 20 0 0
bis-(4-fluorfenyl)metyl-(1H-1,2,4- -triazol-1-ylmetyl)silan ("Flusilazol") [sloučenina známá z evropské patentové přihlášky č. 68 813]	500 160 50 16	30	40	60

Ze shora uvedených výsledků testů jednoznačně vyplývá přeprava nových sloučenin vzorce I nad známou sloučeninou "Anilazine" (srov. americký patentový spis č. 2 720 480 a nad známou sloučeninou "Flusilazol" (srov. evropskou patentovou přihlášku č. 68 813) v tom, že nové sloučeniny mají při stejné koncentraci ve většině případů mnohem vyšší účinek.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje účinné množství alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I



v němž

R^1 znamená atom halogenu v poloze 5 nebo/a 6 pyridylové skupiny,

R^2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylové části a s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, kyanoalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, alkinylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo popřípadě v benzeovém jádře mono-, di- nebo trisubstituovanou benzylovou skupinu, přičemž případně přítomné substituenty jsou představovány 1 až 3 atomy halogenu nebo/a 1 nebo 2 alkylovými skupinami s 1 až 3 atomy uhlíku nebo/a 1 nebo 2 alkoxy skupinami s 1 až 3 atomy uhlíku nebo/a trifluormetylovou skupinou nebo/a nitroskupinou,

R^3 znamená atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku nebo nitroskupinu,

m znamená číslo 1 nebo 2 a

n znamená číslo 1, 2 nebo 3,

nebo adiční soli takové sloučeniny s kyselinou spolu s pomocnými látkami používanými v takovýchto prostředcích.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž R^1 znamená fluor, chlor nebo brom a ostatní symboly mají význam uvedený v bodě 1, nebo adiční sůl takové sloučeniny s kyselinou.

3. Prostředek podle bodu 1, nebo 2, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž m znamená číslo a ostatní symboly mají význam uvedený v bodě 1 nebo 2, nebo adiční sůl takové sloučeniny s kyselinou.

4. Prostředek podle bodu 3, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž atom halogenu ve významu symbolu R^1 je v poloze 5 a ostatní symboly mají význam uvedený v bodu 3, nebo adiční sůl takové sloučeniny s kyselinou.

5. Prostředek podle jednoho z bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž R^2 znamená etylovou skupinu, n-propylovou skupinu nebo n-butylovou skupinu a ostatní symboly mají význam uvedený v některém z bodů 1 až 4, nebo adiční sůl takové sloučeniny s kyselinou.

6. Prostředek podle jednoho z bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň sloučeninu obecného vzorce I, v němž R^3 znamená chlor nebo metylovou skupinu a ostatní symboly mají význam uvedený v některém z bodů 1 až 5, nebo adiční sůl takové sloučeniny s kyselinou.

7. Prostředek podle jednoho z bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž n znamená číslo 2 nebo 3 a ostatní symboly mají význam uvedený v některém z bodů 1 až 6, nebo adiční sůl takové sloučeniny s kyselinou.

8. Prostředek podle bodů 6 a 7, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž fenylová skupina substituovaná zbytkem (R^3)_n je představována 2,4,6-trichlorfenylovou skupinou, 2,4-dichlor-6-metylfenylovou skupinou nebo 2,6-dichlorfenylovou skupinou a ostatní symboly mají význam uvedený v bodě 6 a 7, nebo adiční sůl této sloučeniny s kyselinou.

9. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje účinné množství alespoň jedné sloučeniny zvolené ze skupiny, která je tvořena

5-fluor-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
5-chlor-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
5-brom-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
5-brom-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
5-brom-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-N-(n-propyl)nikotinamidem a
5-brom-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]-N-(n-propyl)nikotinamidem,

jakož i pomocné látky používané v takovýchto prostředcích.

10. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje účinné množství alespoň jedné sloučeniny zvolené ze skupiny, která je tvořena

5-brom-N-etyl-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
5-brom-N-(n-butyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
5-brom-N-(n-pentyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
5-brom-N-(n-hexyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
5-chlor-N-etyl-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
5-chlor-N-(n-propyl)-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]nikotinamidem,

5-chlor-N-(n-butyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-chlor-N-(n-pentyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-chlor-N-2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl-N-(n-propyl)nikotinamidem,
 5-jod-N-etyl-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-jod-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]-N-(n-propyl)nikotinamidem,
 5-jod-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-jod-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-N-(n-propyl)nikotinamidem,
 5-brom-N-(n-butyl)-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-fluor-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-N-(n-propyl)nikotinamidem,
 5-brom-N-etyl-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]nikotinamidem,
 5-brom-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]-N-metylnikotinamidem,
 5-brom-N-metyl-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-brom-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]-N-metylnikotinamidem,
 5-brom-N-benzyl-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-brom-N-benzyl-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]nikotinamidem,
 5-brom-N-benzyl-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-brom-N-etyl-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-brom-N-(n-butyl)-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]nikotinamidem,
 5-chlor-N-etyl-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]nikotinamidem,
 5-chlor-N-etyl-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-chlor-N-benzyl-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-chlor-N-benzyl-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-chlor-N-benzyl-N-[2-(4,6-dichlor-o-tolyloxy)etyl]nikotinamidem,
 5-brom-N-(2,4-dichlorbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,

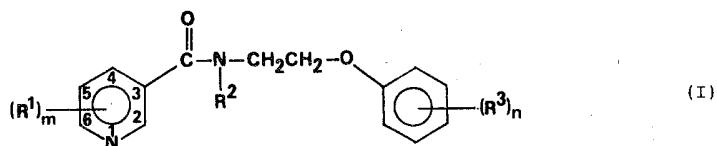
jakož i pomocné látky používané v takovýchto prostředcích.

11. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje účinné množství alespoň jedné sloučeniny zvolené ze skupiny tvořené

5-brom-N-(2-methoxyetyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinovou kyselinou,
 5,6-dichlor-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-brom-N-(2,4-dichlorbenzyl)-N-2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl nikotinamidem,
 5-brom-N-(3-chlorbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-brom-N-(3-chlorbenzyl)-N-[2-(2,6-dichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-brom-N-(2-chlorbenzyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamidem,
 5-brom-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid-hydrochloridem a
 5-fluor-N-(n-propyl)-N-[2-(2,4,6-trichlorfenoxy)etyl]nikotinamid-hydrochloridem,

jakož i pomocné látky používané v takovýchto prostředcích.

12. Způsob výroby sloučenin obecného vzorce I



v němž

R^1 znamená atom halogenu v poloze 5 nebo/a 6 pyridylové skupiny,

R^2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylové části a s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, kyanoalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, alkinylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo

popřípadě v benzenovém jádře mono-, di- nebo trisubstituovanou benzylovou skupinu, přičemž případně přítomné substituenty jsou představovány 1 až 3 atomy halogenu nebo/a 1 nebo 2 alkylovými skupinami s 1 až 3 atomy uhlíku nebo/a 1 nebo 2 alkoxy skupinami s 1 až 3 atomy uhlíku nebo/a trifluormetylovou skupinou nebo/a nitroskupinou,

R^3 znamená atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku nebo nitroskupinu,

m znamená číslo 1 nebo 2 a

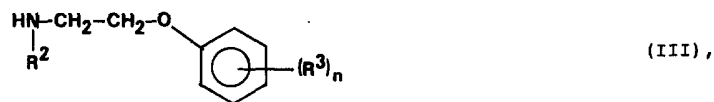
n znamená číslo 1, 2 nebo 3,

jakož i adičních solí těchto sloučenin s kyselinami, účinných podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na reaktivní derivát nikotinové kyseliny obecného vzorce II



v kterém

R^1 a m mají shora uvedené významy, působí 2-fenoxyetylaminem obecného vzorce III



v kterém

R^2 , R^3 a n mají shora uvedené významy, a popřípadě se takto získaná sloučenina vzorce I převede reakcí s kyselinou na odpovídající adiční sůl s kyselinou.