

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

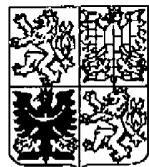
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2568-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **13. 08. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **20.08.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/914966**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 03. 99**
(Věstník č. 3/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 49/786
C 07 C 49/80
A 01 N 29/10
A 01 N 31/08

(71) Přihlášovatel:

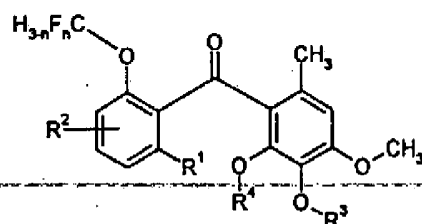
AMERICAN CYANAMID COMPANY, Madison,
NJ, US;

(72) Původce:

Curtze Jürgen, Geisenheim, DE;
Morschhaeuser Gerd, Gau-Algesheim, DE;
Stumm Karl-Otto, Aspisheim, DE;
Albert Guido, Hackenheim, DE;
Reichert Gunther, Bubenheim, DE;
Simon Werner, Hueffelsheim, DE;
Waldeck Andreas, Heidesheim, DE;
Cotter Henry van Tuyl, Ingelheim, DE;
Rehnig Annerose Edith Elise, Ingelheim, DE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
11000;



(54) Název přihlášky vynálezu:

**Fungicidní 2-methoxybenzofenony,
způsob přípravy těchto sloučenin a
kompozice obsahující tyto sloučeniny**

(57) Anotace:

Substituované benzofenolové sloučeniny
obecného vzorce I, kde symboly R₁, R₂, R₃, R₄
a n mají specifický význam. Tyto sloučeniny
jsou použitelné jako fungicidy s vysokou
systemičností.

CZ 2568-98 A3

Oblast techniky

Vynález se týká určitých benzofenonových sloučenin, způsobu jejich přípravy, kompozic obsahujících tyto sloučeniny, způsobu hubení plísní v místě výskytu, který zahrnuje ošetření tohoto místa uvedenými sloučeninami a použití těchto sloučenin jako fungicidů.

Dosavadní stav techniky

Výroba potravin se opírá o celou řadu různých zemědělských technologií, jejichž cílem je zajistit ochranu úrody pěstovaných potravin a s tím související dostupnost těchto potravin na trhu, a zachování jejich nutriční hodnoty. Aplikace fungicidů je jednou z těchto zemědělských technologií, které jsou dostupné společnosti na celém světě. Fungicidy jsou agrochemické sloučeniny, které chrání obilí a potraviny před plísní a plísňovými onemocněními. Obilí a potraviny jsou stále ohrožovány celou řadou různých plísňových organismů, které, pokud se nechají nekontrolovaně růst, mohou způsobit značné škody na obilí a devastovat sklizně.

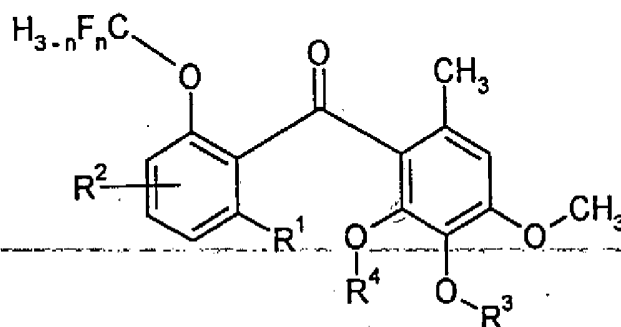
Zejména askomycety, způsobující onemocnění označované jako padlí travní, jsou všudypřítomnou hrozbou zejména pro cereálie a ovocné plodiny. Nicméně aplikace fungicidních činidel v dávkách kontrolujících onemocnění mohou způsobit fytotoxické poškození zmíněných cereálií a ovocných plodin.

Sloučeniny podle vynálezu jsou popsány pomocí obecného vzorce v evropské patentové přihlášce EP 0 727 141, publikované 21. srpna 1996. EP přihláška popisuje sloučeniny, které jsou účinné proti fytopatogenní plísni, ale nejsou příliš systemické.

Tato EP přihláška nepopisuje substituované benzofenony, ve kterých je první fenylová skupina substituována methoxyskupinou v 2-poloze a atomem halogenu nebo alkylovou skupinou v 6-poloze a druhá fenylová skupina je substituována třemi alkoxyskupinami a jednou methylovou skupinou.

Podstata vynálezu

Vynález poskytuje sloučeninu obecného vzorce I



(I)

ve které

R^1 znamená atom halogenu nebo alkylovou skupinu;

R^2 znamená atom vodíku nebo atom halogenu, nebo alkylovou skupinu, alkoxyskupinu nebo nitroskupinu; nebo R^1 a R^2 společně znamenají skupinu obecného vzorce $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$;

R^3 a R^4 nezávisle na sobě znamenají případně substituovanou alkylovou skupinu; a
 n znamená celé číslo od 0 do 3.

Sloučeniny v sobě slučují vynikající selektivní fungicidní aktivity u celé řady plodin se srovnatelně vysokou systemičností.

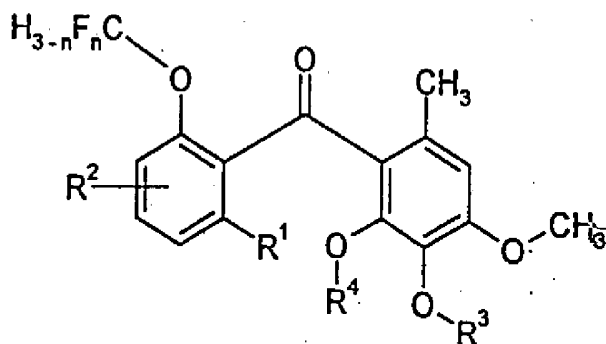
Cílem vynálezu je poskytnout vysoce systemické fungicidní sloučeniny.

Cílem vynálezu je rovněž poskytnout způsoby kontroly nežádoucích plísní uvedením výše uvedených rostlin do kontaktu s fungicidně účinným množstvím sloučenin podle vynálezu.

Dalším cílem vynálezu je poskytnout selektivní fungicidní kompozice, obsahující uvedené sloučeniny jako účinné složky.

Tyto a další cíle a znaky vynálezu budou zřejmější po prostudování následujícího podrobnějšího popisu a přiložených patentových nároků.

Překvapivě se zjistilo, že sloučeniny obecného vzorce I



(I)

ve kterém R^1 až R^4 a n mají výše popsané významy slučují relativně vysokou fungicidní účinnost proti fytopatogenním plísním, zejména těm, které způsobují onemocnění označované jako padlí travní, a srovnatelně vysokou systemičnost.

Výraz „atom halogenu“, jak je zde použit, označuje atom bromu, jodu, chloru nebo fluoru a zejména atom bromu nebo chloru.

Případně substituované části mohou být nesubstituované nebo mohou mít jeden až maximální možný počet substituentů. Zpravidla mají 0 až 2 substituenty. Každá případně substituovaná skupina je nezávisle substituována jedním nebo více atomy halogenu, nitroskupinou, kyanoskupinou, cykloalkylovou skupinou, výhodně cykloalkylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku, cykloalkenylovou skupinou, výhodně cykloalkenylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinou, výhodně halogenalkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, halogencykloalkylovou, výhodně halogencykloalkylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku, alkoxy skupinou, výhodně alkoxy skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, halogenalkoxy skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinou, halogenoskupinou nebo dihalogenofenylovou skupinou nebo pyridylovou skupinou.

Výrazy „alkylová skupina“ a „alkoxy skupina“, jak jsou zde použity, označují radikál nebo část s přímým nebo větveným řetězcem. Je pravidlem, že tyto radikály mají maximálně 10 atomů uhlíku, výhodně maximálně 6 atomů uhlíku. Alkylová skupina nebo alkoxy skupina má výhodně 1 až 6 atomů uhlíku, výhodně 1 až 5 atomů uhlíku. Výhodnou alkylovou skupinou je methylová skupina, ethylová skupina,

n-propylová skupina, isopropylová skupina nebo n-butylová skupina.

Vynález se týká zejména sloučenin obecného vzorce I, ve kterém libovolná alkylová část skupin R^1 až R^4 , která může mít přímý nebo větvený řetězec, obsahuje maximálně 10 atomů uhlíku, výhodně maximálně 9 atomů uhlíku, výhodněji maximálně 6 atomy uhlíku, a ve kterém je každá případně substituovaná skupina nezávisle substituována jedním nebo více atomy halogenu nebo nitroskupinou, kyanoskupinou nebo cykloalkylovou skupinou, výhodně cykloalkylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku, cykloalkenylovou skupinou, výhodně cykloalkenylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinou, výhodně halogenalkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, halogencykloalkylovou, výhodně halogencykloalkylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku, alkoxy skupinou, výhodně alkoxy skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, halogenalkoxy skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinou, halogenoskupinou nebo dihalogenofenylovou skupinou nebo pyridylovou skupinou, ve kterém je fenylová část případně substituována jedním nebo dvěma substituenty zvolenými z atomů halogenu, kyanoskupiny, alkylové skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku a alkoxy skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku.

Vynález se zejména týká sloučenin obecného vzorce I, ve kterém R^1 znamená atom halogenu, zejména chloru, alkylové skupiny s přímým nebo větveným řetězcem majícím 1 až 10 atomů uhlíku, zejména alkylové skupiny s přímým nebo větveným řetězcem majícím 1 až 3 atomy uhlíku, a nejvýhodněji znamená methylovou skupinu, která je nesubstituovaná nebo substituována alespoň jednou případně substituovanou fenylovou skupinou.

Vynález se zejména týká sloučenin obecného vzorce I, ve kterém R^2 znamená atom vodíku nebo halogenu, zejména chloru, bromu nebo jodu, nitroskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku nebo halogenoalkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku a nejvýhodněji znamená atom vodíku, chloru nebo bromu. Pokud R^2 neznámá atom vodíku, potom je nejvýhodnější navázání v ortho-poloze k radikálu R^1 .

Vynález se zvláště týká sloučenin obecného vzorce I, ve kterém R^3 a R^4 nezávisle na sobě znamenají případně substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku s přímým nebo větveným řetězcem, výhodně alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku s přímým nebo větveným řetězcem a nejvýhodněji nesubstituovanou nebo substituovanou methylovou skupinu. Tato methylová skupina je výhodně nesubstituovaná nebo substituovaná fenylovou skupinou, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jedním až pěti, výhodně jedním až dvěma atomy halogenu nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.

Benzofenonovými sloučeninami obecného vzorce I jsou oleje, gumy nebo převážně krystalické pevné materiály, které vykazují fungicidní vlastnosti. Mohou být použity, například v zemědělství nebo v oblasti týkající se zahradnictví a vinařství, pro kontrolu fytopatogenních plísňí, zejména askomycet, a zvláště padlí travního, způsobeného například druhy *Erysiphe graminis*, *Podosphaera leucotricha*, *Uncinula necator*, apod.. Uvedené benzofenonové sloučeniny vykazují vysokou fungicidní účinnost v širokém rozmezí koncentrací a lze je použít v zemědělství bez toho, že by vykazovaly škodlivé fyto toxické účinky.

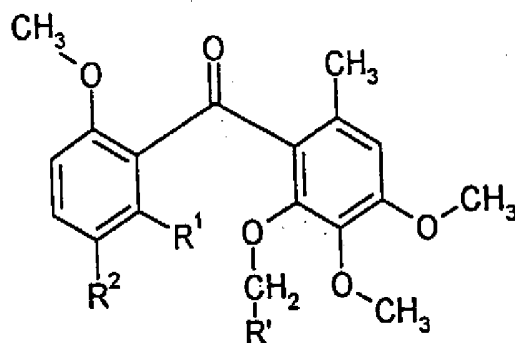
Navíc sloučeniny podle vynálezu vykazují lepší léčebnou a reziduální kontrolu plísni a plísnových onemocnění, například padlí cereálií, okurek a hroznů, a zvýšenou foliární systemičnost v porovnání s běžnými fungicidy.

Dobrých výsledků, ve smyslu kontroly fytopatogenních plísni, lze dosáhnout pomocí sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

- R^1 znamená atom chloru nebo methylovou skupinu;
- R^2 znamená atom vodíku, atom chloru nebo atom bromu;
- R^3 znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku;
- R^4 znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku nebo benzylovou skupinu, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenu nebo jednou nebo více alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou; a
- n znamená 0 nebo 2, výhodně 0.

Pokud R^2 znamená atom chloru nebo bromu, potom je výhodně navázané na benzenový kruh v ortho-poloze vzhledem k R^1 .

Výhodné jsou zejména sloučeniny obecného vzorce IA

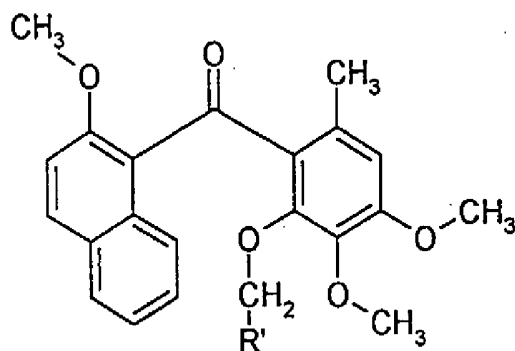


(IA)

ve kterém

- R¹ znamená atom chloru nebo methylovou skupinu;
 R² znamená atom vodíku, atom chloru, atom bromu nebo methylovou skupinu; a
 R' znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, která může být případně substituována jedním nebo více atomy fluoru nebo jednou nebo více alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku.

Zvláště výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce IB



(IB)

ve kterém

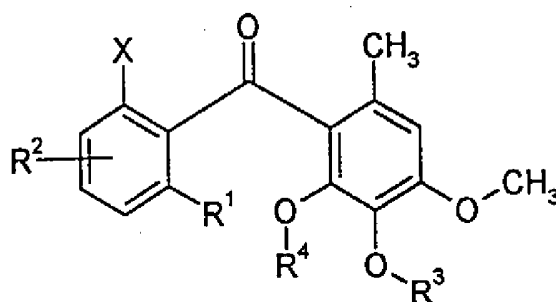
- R' znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, která může být případně substituována alespoň jedním atomem fluoru nebo alespoň jednou alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.

Zvláště dobrých výsledků, ve smyslu kontroly fytopatogenních plísň, se dosahuje například při použití následujících sloučenin obecného vzorce I:

- 6,6'-dimethyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenonu,
 6,6'-dimethyl-3-pentoxy-2,2',4'-trimethoxybenzofenonu,
 5-bromo-6,6'-dimethyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenonu,
 5-chloro-6,6'-dimethyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenonu,

5-jodo-6,6'-dimethyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenonu,
 6-chloro-6'-methyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenonu,
 5-bromo-6-chloro-6'-methyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzo-
 fenonu,
 6-chloro-5,6'-dimethyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenonu,
 2'-n-butoxy-6-chloro-6'-methyl-2,3',4'-trimethoxybenzo-
 fenonu,
 2'-n-butoxy-6-chloro-5,6'-dimethyl-2,2',3'-trimethoxybenzo-
 fenonu,
 6-chloro-2'-(2-fluorobenzoyloxy)-6'-methyl-2,3',4'-trimetho-
 xybenzofenonu,
 6-chloro-2'-(4-fluorobenzoyloxy)-6'-methyl-2,3',4'-trimetho-
 xybenzofenonu,
 5-bromo-6,6'-dimethyl-3'-n-pentyloxy-2,2',4'-trimethoxy-
 benzofenonu,
 6-chloro-6'-methyl-2'-n-pentyloxy-2,3',4'-trimethoxybenzo-
 fenonu,
 6-chloro-2'-(3-methylbutyloxy)-6'-methyl-2,3',4'-trimetho-
 xybenzofenonu,
 2'-benzyloxy-6-chloro-6'-methyl-2,3',4'-trimethoxybenzo-
 fenonu,
 6-chloro-2'-(3-methylbenzyloxy)-6'-methyl-2,3',4'-tri-
 methoxybenzofenonu,
 6-chloro-2'-(4-methylbenzyloxy)-6'-methyl-2,3',4'-tri-
 methoxybenzofenonu,
 6-chloro-2-difluoromethoxy-6'-methyl-2,3',4'-tri-
 methoxybenzofenonu,
 1-(6-methyl-2,3,4-trimethoxybenzoyl)-2-methoxynaftalenu,
 1-(6-methyl-2,3,4-trimethoxybenzoyl)-2-difluoromethoxy-
 naftalenu.

Vynález dále poskytuje způsob (A) přípravy sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém n znamená 0, který zahrnuje ošetření sloučeniny obecného vzorce II

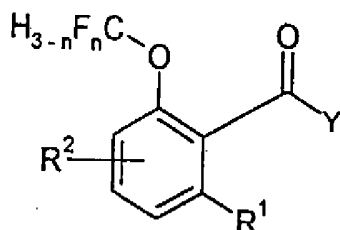


(II)

ve kterém R^1 , R^2 , R^3 a R^4 mají výše definovaný význam a X znamená atom fluoru nebo chloru, alkalickým methylátem, výhodně methylátem sodným.

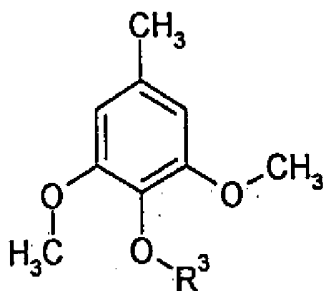
Další možnou přípravou sloučenin obecného vzorce I je způsob (B), který zahrnuje

(a) uvedení sloučeniny obecného vzorce III



(III)

ve kterém R^1 , R^2 a n mají výše definovaný význam a Y znamená odstupující skupinu, zejména atom chloru nebo hydroxyskupinu, do reakce se sloučeninou obecného vzorce IV



(IV)

ve kterém R^3 má význam definovaný v patentovém nároku 1; v přítomnosti Lewisovy kyseliny ($Y =$ odstupující skupina) nebo dehydratačního činidla ($Y = OH$), výhodně oxidu fosforečného nebo $POCl_3$; a

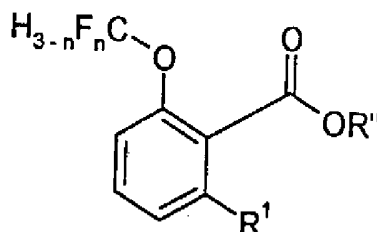
(b) případné ošetření výsledného benzofenonu obecného vzorce I, ve kterém R^4 znamená methylovou skupinu, sloučeninou obecného vzorce V



ve kterém R^4 znamená případně substituovanou alkylovou skupinu, kterou není methylová skupina a Met znamená atom alkalického kovu, výhodně sodík.

Sloučeniny obecného vzorce III, ve kterých R^2 znamená atom halogenu, se výhodně získaly způsobem (C), který zahrnuje

(a) uvedení sloučeniny obecného vzorce VI



(VI)

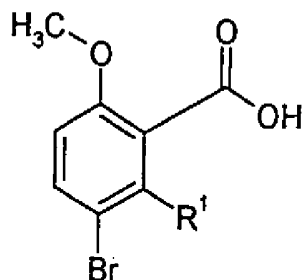
ve kterém R^1 a n mají významy definované v patentovém nároku 1 a R'' znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu, do reakce s halogenačním činidlem;

(b) případné hydrolyzování výsledného halogenovaného alkylbenzoátu ($R'' =$ alkylová skupina); a

(c) případné ošetření výsledné halogenované kyseliny benzoové thionylchloridem.

Výchozí materiály obecného vzorce II, IV, V a VI jsou známými produkty a výchozí materiály obecného vzorce III jsou částečně známými a částečně novými produkty.

Vynález rovněž poskytuje nový meziprodukt obecného vzorce IIIA



(IIIA)

ve kterém R^1 znamená alkylovou skupinu, zejména methylovou skupinu.

Výchozí materiály obecného vzorce II, IV, V a VI lze připravit stanovenými metodami nebo jejich běžnými úpravami. Substituenty, které nejsou slučitelné se zvolenými reakčními podmínkami, lze zavést až po vytvoření benzofenonu. K tomuto zavedení lze použít známé metody, například následnou derivatizaci nebo substituci vhodné skupiny nebo odštěpení vhodné ochranné skupiny.

Reakce mezi 2-halogenobenzofenonem obecného vzorce II

a methylátem alkalického kovu se výhodně provádí v přítomnosti rozpouštědla, například etheru, zejména tetrahydrofuranu, diethyletheru, terc.-butylmethyletheru nebo dimethoxymethanu nebo methanolu, nebo ve směsi těchto rozpouštědel. Molární poměr mezi sloučeninou obecného vzorce II a methylátem alkalického kovu se výhodně pohybuje v rozmezí od 0,3 do 1,9 při teplotě 25 až 120°C.

Friedel-Craftsova reakce mezi sloučeninou obecného vzorce III a sloučeninou obecného vzorce IV se provádí v přítomnosti katalyzátoru tvořeného Lewisovou kyselinou

známými postupy ($Y = \text{chlor}$). Mezi vhodné katalyzátory lze zařadit chlorid železitý, chlorid hlinitý, chlorid cíničitý, chlorid zinečnatý, chlorid titaničitý, chlorid antimonitý, a fluorid boritý. Tyto katalyzátory lze použít v molárním ekvivalentním množství (vztaženo k benzoylchloridu obecného vzorce III). Nicméně je možné použít menší množství katalyzátoru za zvýšených teplot, výhodně za refluxních teplot. Výhodnými katalyzátory za těchto podmínek jsou chlorid železitý, jod, chlorid zinečnatý, železo, měď, silné sulfonové kyseliny, například F_3CSO_3H , a kyselinové iontoměničové pryskyřice, například Amberlyst 15 a Nafion. Výhodným katalyzátorem je chlorid železitý v molárním poměru 0,001 ku 0,2 při teplotě přibližně 50 až 180°C. Reakci lze provádět v rozpouštědle inertním za reakčních podmínek, například v ethylenchloridu nebo methylenchloridu, benzenu, oktanu, dekanu nebo ve směsi rozpouštědel, nebo v nepřítomnosti rozpouštědla. Běžně se používá jedno z reakčních činidel v přebytku, například v rozmezí 1:5 až 5:1. Pokud se použije chlorid hlinitý, potom se tento molární poměr výhodně pohybuje v rozmezí od 0,5 do 2,0 a vhodnými rozpouštědly jsou například methylenchlorid nebo ethylenchlorid při teplotě, která se zpravidla pohybuje v rozmezí od -10 do 70°C.

U dalšího výhodného provedení způsobu podle vynálezu se kyselina benzoová obecného vzorce III ($Y = \text{hydroxylová skupina}$) uvede do reakce se sloučeninou obecného vzorce IV v přítomnosti oxidu fosforečného při teplotách přibližně 0 až 50°C, výhodně při pokojové teplotě, nebo v přítomnosti $POCl_3$ při teplotách přibližně 50 až 150°C, výhodně při refluxní teplotě.

Halogenace benzoátu obecného vzorce VI se výhodně provádí v přítomnosti inertního rozpouštědla. Výhodnými halogenačními činidly jsou například sulfurylchlorid, brom, a N-jodosukcinimid. Pokud R^1 znamená atom halogenu, potom je výhodné použití vysoce polárních rozpouštědel, například alkoholů nebo karboxylových kyselin, zejména kyseliny octové. Pokud R^1 znamená alkylovou skupinu, zejména pokud znamená methylovou skupinu, potom je výhodné použití nepolárních rozpouštědel, například tetrachloromethanu. Pokud se v reakci použije brom při teplotě 0 až 40°C, výhodně při pokojové teplotě, potom bude halogenace probíhat převážně v ortho-poloze, vzhledem k radikálu R^1 .

U výhodného provedení se sloučeniny obecného vzorce III, ve kterém R^2 znamená atom bromu, připraví uvedením sloučeniny obecného vzorce VI, ve kterém R^1 znamená alkylovou skupinu, n znamená 0 a R'' znamená atom vodíku, do reakce s bromem. Tento bromací krok se výhodně provádí v přítomnosti polárního protického rozpouštědla, například alifatického alkoholu nebo alifatické karboxylové kyseliny, zejména kyseliny octové. Bromaci lze výhodně provádět v přítomnosti slabé báze nebo pufovacího systému, například octanu sodného nebo uhličitanu sodného.

Jedním provedením způsobu podle vynálezu je způsob, ve kterém se použije brom v množství pohybujícím se v rozmezí od 1,0 do 1,5, výhodněji v množství od 1,05 do 1,2 molárních ekvivalentů, vztaženo k výchozí sloučenině obecného vzorce VI.

Je pravidlem, že se reakce mezi sloučeninou obecného vzorce VI a bromem provádí při teplotě dostatečné pro optimální převedení sloučeniny obecného vzorce VI na

sloučeninu obecného vzorce III. To znamená, že reakce se provádí při teplotě dostatečně vysoké pro udržení konverze ale současně při teplotě, která je natolik nízká, že vyloučí rozklad výchozího materiálu a produktu. Reakce se výhodně provádí při teplotách 0°C až 40°C, výhodněji při pokojové teplotě.

Dále je pravidlem, že se reakce mezi sloučeninou obecného vzorce VI a bromem provádí dostatečně dlouhou dobu, která umožní optimální převedení sloučeniny obecného vzorce VI na sloučeninu obecného vzorce III. To znamená, že se provádí dostatečně dlouho tak, aby bylo převedeno maximální množství výchozího materiálu na sloučeninu obecného vzorce III. Reakce se výhodně provádí 1 až 40 hodin, výhodněji 5 až 24 hodin.

Níže popsané způsoby lze, pokud je to žádoucí, analogicky aplikovat na další výchozí sloučeniny.

Díky vynikající toleranci k rostlinám lze sloučeniny obecného vzorce I použít při kultivaci rostlin tam, kde není žádoucí infekce kontrolovanými plísněmi, například u cereálií, zeleniny, luštěnin, jablek a vína. Důležitým znakem vynálezu je nepřítomnost fytotoxicity vůči plodinám při dávkách kontrolujících plísně.

Jak již bylo uvedeno, vynález dále poskytuje fungicidní kompozici, která obsahuje nosič a jako účinnou látku alespoň jednu výše definovanou sloučeninu obecného vzorce I. Vynález rovněž poskytuje způsob přípravy této kompozice, který zahrnuje smísení výše popsané sloučeniny obecného vzorce I s alespoň jedním nosičem. Tato kompozice může například obsahovat jednu sloučeninu nebo směs několika sloučenin podle vynálezu. Rovněž se dá

předpokládat, že různé isomery nebo směsi isomerů mohou mít různé úrovně nebo spektra účinnosti a tyto kompozice mohou obsahovat jednotlivé isomery nebo směsi isomerů.

Kompozice podle vynálezu výhodně obsahuje 0,5 hm. % až 95 hm. % účinné složky.

Nosičem v kompozici podle vynálezu je libovolný materiál se kterým se účinná složka formuluje s cílem usnadnit aplikaci na místo, které má být ošetřeno a kterým může být například rostlina, semeno nebo půda nebo, s cílem usnadnit skladování, transport nebo manipulaci. Nosič může být pevný nebo kapalný a zahrnuje materiál, který je za normálních podmínek plynný ale který se stlačil a tím se převedl do zkapalněného stavu. Při formulování fungicidních kompozic podle vynálezu lze použít libovolný běžně používaný nosič.

Kompozice lze vyrobit dobře známými způsoby, například ve formě emulze, koncentrátů, roztoků (které lze rozstříkovat přímo nebo naředit), naředěných emulzí, smáčitelných prášků, rozpustných prášků, popraší, granulí,

~~vodou dispergovatelných granulátů a mikrokapslí. Podle~~

konkrétních okolností a cíle, na který má být kompozice podle vynálezu aplikována, lze zvolit vhodnou formu aplikace, například postřik, rozprašování, dispergaci, zalévání, a rovněž vhodnou formu kompozice podle vynálezu.

Formulace, tj. kompozice, které obsahují alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I a případně pevné a/nebo kapalně pomocné prostředky a adjuvansy, lze připravit dobře známými postupy, například intenzívním mícháním a/nebo mletím účinných složek s dalšími látkami, například plnivy,

rozpouštědly, pevnými nosiči a případně povrchově aktivními sloučeninami nebo adjuvansy.

Rozpouštědly mohou být aromatické uhlovodíky, výhodně frakce s 8 až 12 atomy uhlíku, například xyleny nebo směsi xylenů, substituované naftaleny, estery kyseliny ftalové, například dibutylftalát nebo dioktylftalát, alifatické uhlovodíky, například cyklohexan nebo parafíny, alkoholy a glykoly a rovněž jejich ethery a estery, například ethanol, ethylenglykol monomethylether a dimethylether, ketony, například cyklohexanon, silná polární rozpouštědla, například N-methyl-2-pyrrolidon, dimethylsulfoxid, alkylformamidy, epoxidované rostlinné oleje, například epoxidovaný kokosový nebo sójový olej, nebo voda. Často jsou vhodné směsi různých kapalin.

Pevnými nosiči, které lze použít pro popraše nebo dispergovatelné prášky, mohou být minerální plniva, například kalcit, mastek, kaolin, montmorillonit a attapulgit. Fyzikální vlastnosti lze kvalitativně zlepšit přidáním vysoce dispergovaného silikagelu nebo vysoce dispergovaných polymerů. Nosiči pro granuláty může být porézní materiál, například pemza, drcená cihla, sepiolit, bentonit a nesorpčními nosiči mohou být kalcit nebo písek. Dále lze použít celou řadu předgranulovaných anorganických nebo organických materiálů, například dolomit nebo rozdrcené rostlinné zbytky.

Fungicidní kompozice jsou často formulovány a transportovány v koncentrované formě, která se před aplikací uživatelem následně naředí. Přítomnost malých množství nosiče, který je povrchově aktivním činidlem toto ředění usnadní, takže výhodně je jedním nosičem v kompozici

podle vynálezu povrchově aktivní činidlo. Kompozice může například obsahovat alespoň dva nosiče, přičemž alespoň jeden z nich je povrchově aktivním činidlem.

Vhodnými povrchově aktivními látkami mohou být neionogenní aniontová nebo kationtová povrchově aktivní činidla s dobrými dispergačními, emulgačními a smáčecími vlastnostmi, které závisí na povaze sloučeniny obecného vzorce I použité do formulace. Výraz „povrchově aktivní činidla“, jak je zde použit, zahrnuje rovněž směsi povrchově aktivních činidel.

Vhodnými povrchově aktivními činidly mohou být tzv. vodou rozpustná mýdla a stejně tak vodou rozpustné syntetické povrchově aktivní sloučeniny.

Mýdly jsou zpravidla alkalické soli, soli alkalických zemin nebo případně substituované amonné soli vyšších mastných kyselin (s 10 až 20 atomy uhlíku), například sodná nebo draselná sůl kyseliny olejové nebo kyseliny stearové, nebo směsi přírodních mastných kyselin, které se připraví například z kokosového nebo lojového oleje. Dále lze použít ~~methyлтауринové soli mastných kyselin.~~

Nicméně výhodně se používají tzv. syntetická povrchově aktivní činidla, zejména mastné sulfonáty, mastné sulfáty, sulfonátované deriváty benzimidazolu nebo alkylaryl-sulfonáty.

Mastné sulfáty nebo mastné sulfonáty se zpravidla používají ve formě alkalických solí, solí alkalických zemin nebo případně substituovaných amonných solí a mají alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku, přičemž alkylová skupina rovněž znamená alkylovou část acylových zbytků, například

sodné nebo vápenaté soli ligninsulfonové kyseliny, dodecylátu kyseliny sulfonové, nebo směsi mastných alkoholů, připravených z přírodních mastných kyselin. Dále zahrnuje soli esterů kyseliny sírové, sulfonové kyseliny, a adukty mastných alkoholů a ethylenoxid. Sulfonátované deriváty benzimidazolu výhodně obsahují 2 zbytky kyseliny sulfonové a zbytek mastné kyseliny s 8 až 22 atomy uhlíku. Alkylarylsulfonáty jsou například sodná sůl, vápenatá sůl nebo triethylamonná sůl dodecylbenzensulfonové kyseliny, dibutylnaftalen sulfonové kyseliny nebo kondenzátu naftalensulfonové kyseliny a formaldehydu.

Dále lze použít fosfáty, například soli esteru kyseliny fosforové a p-nonylfenol-(4-14)-ethylenoxidového aduktu nebo fosfolipidy.

Neiontovými povrchově aktivními činidly jsou výhodně polyglykoetherové deriváty alifatických nebo cykloalifatických alkoholů, nasycených nebo nenasycených mastných kyselin a alkylfenolů, které mají 3 až 10 glykoetherových skupin a 8 až 20 atomů uhlíku v (alifatickém) uhlovodíkovém zbytku, a 6 až 18 atomů uhlíku v alkylovém zbytku alkylfenolů.

Dalšími vhodnými neiontovými povrchově aktivními činidly jsou vodou rozpustné polyadukty ethylenoxidu a polypropylenglykolu, obsahující 20 až 250 ethylenglykoetherových skupin, a ethylendiaminopolypropylenglykolu a alkylpolypropylenglykolu s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, přičemž tyto látky normálně obsahují 1 až 5 ethylenglykolových jednotek na jednu propylenglykolovou jednotku.

Příkladem neiontových povrchově aktivních činidel jsou nonylfenolpolyethoxyethanoly, polyglykoether ricinového oleje, polyadukty etylenoxidu a polypropylenu, tributylfenoxypolyethoxyethanol, polyethylenglykol a oktylfenoxypolyethoxyethanol.

Rovněž lze použít estery mastných kyselin a polyoxyethylensorbitanu, například polyoxyethylensorbitan-trioleát.

Kationtovými povrchově aktivními činidly jsou výhodně kvarterní amoniové soli, které mají alespoň jeden alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku a dále nižší, případně halogenovaný alkylový, benzylový nebo hydroxyalkylový zbytek. Solemi jsou výhodně halogenidy, methylsulfáty nebo alkylsulfáty, například stearyltrimethylamoniumchlorid nebo benzylbis(2-chloroethyl)ethylamoniumbromid.

Kompozice podle vynálezu mohou být například formulovány ve formě smáčitelných prášků, popraší, granulí, roztoků, emulgovatelných koncentrátů emulzí, suspenzních koncentrátů a aerosolů. Smáčitelné prášky zpravidla obsahují 25 %, 50 % nebo 75 % (hm./hm.) účinné složky a

zpravidla kromě pevného inertního nosiče obsahují 3 % až 10 % (hm./hm.) dispergačního činidla a pokud je to nezbytné, 0 % až 10 % (hm./hm.) stabilizátoru (stabilizátorů) a/nebo dalších aditiv, například penetračních činidel nebo pojiv. Popraše jsou zpravidla formulovány jako poprašový koncentrát, který má podobné složení jako smáčitelný prášek s výjimkou dispergačního činidla, a mohou být naředěny dalším pevným nosičem za vzniku kompozice, která zpravidla obsahuje 0,5 % až 10 % (hm./hm.) účinné složky. Granule se zpravidla připraví tak,

že mají velikost přibližně 2,00 mm až 0,15 mm (10 až 100 mesh ASTM) a mohou být vyrobeny aglomerační nebo impregnační technikou. Granule zpravidla obsahují 0,5 % až 75 % účinné složky a 0 až 10 % hm./hm. aditiv, například stabilizačních činidel, povrchově aktivních činidel, modifikátorů zpomalujících uvolňování účinné látky a vazebných činidel. Takzvané „suché tekoucí prášky“ jsou tvořeny relativně malými granulemi, které mají relativně vysokou koncentraci účinné složky. Emulgovatelné koncentráty zpravidla obsahují kromě rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel 1 % až 50 % (hm./obj.) účinné složky, 2 % až 20 % (hm./obj.) emulgačních činidel a 0 % až 20 % (hm./obj.) dalších aditiv, například stabilizačních činidel, penetračních činidel a inhibitorů koroze. Suspenzní koncentráty se zpravidla připravují tak, že poskytují stabilní, nesedimentující, tekoucí produkt a zpravidla obsahují 10 % až 75 % (hm./hm.) účinné složky, 0,5 % až 15 % (hm./hm.) dispergačních činidel, 0,1 % až 10 % (hm./hm.) suspendačních činidel, například ochranných koloidů a tixotropních činidel, 0 % až 10 % dalších aditiv, například odpěňovadel, inhibitorů koroze, stabilizačních činidel, penetračních činidel a pojiv, a vodu nebo

organickou kapalinu, ve které je účinná složka v podstatě nerozpustná; přičemž určité organické pevné látky nebo anorganické soli mohou být ve formulaci přítomny v rozpuštěné formě, s cílem zabránit sedimentaci nebo mohou působit jako přísady proti zamrzání vody.

Vodné disperze a emulze, například kompozice, získané naředěním smáčitelného prášku nebo koncentrátu podle vynálezu vodou, rovněž spadají do rozsahu vynálezu. Uvedené

emulze mohou být typu „voda v oleji“ nebo „olej ve vodě“ a mohou mít hustou, „majonézovou“ konzistenci.

Kompozice podle vynálezu může rovněž obsahovat další přísady, například další sloučeniny vykazující herbicidní, insekticidní nebo fungicidní vlastnosti.

Zvláště důležité pro zvýšení trvanlivosti ochranné aktivity sloučenin podle vynálezu je použití nosiče, který umožní pozvolné uvolňování fungicidních sloučenin do prostředí rostliny, která má být chráněna. Tyto pomalu se uvolňující formulace mohou být například zavedeny do půdy v sousedství kořenů rostliny nebo mohou obsahovat adhezivní složku, která umožňuje jejich aplikaci přímo na stonek rostliny.

Kompozice, jako produkt, mohou mít výhodně koncentrovanou formu, zatímco konečný uživatel zpravidla používá naředěné kompozice. Kompozice lze ředit tak, aby konečná koncentrace účinné složky dosahovala 0,001 %. Dávky se zpravidla pohybují v rozmezí od 0,01 do 10 kg účinné složky/ha.

Kompozice podle vynálezu mohou rovněž obsahovat další sloučeniny vykazující biologickou aktivitu, například sloučeniny, které mají podobnou nebo komplementární fungicidní aktivitu nebo sloučeniny, které regulují růst rostlin, nebo sloučeniny, které jsou herbicidně nebo insekticidně aktivní.

Další fungicidní sloučeninou může být například sloučenina, která je schopna účinně bojovat s onemocněními cereálií (například pšenice), která jsou způsobena houbou *Erysipha* sp., *Puccinia* sp., *Septoria* sp., *Gibberella* sp. a

Helminthosporium sp., onemocněními semen, onemocněními přenosnými půdou, padlím na vinné révě, se strupatostí na jablkách, atd.. Tyto směsi fungicidů mohou mít širší spektrum aktivity, než samotná sloučenina obecného vzorce I.

Dalšími fungicidními sloučeninami jsou například karbendazim, benomyl, thiofanát-methyl, thiabendazol, fuberidazol, etridiazol, dichlofluanid, cymoxanil, oxadixyl, ofurace, metalaxyl, furalaxyl, benalaxyl, fosetyl-aluminium, fenarimol, iprodion, procymidion, vinklozolin, penkonazol, myklobutanil, R0151297, S3308, pyrazofos, ethirimol, ditalimfos, tridemorf, triforin, nuarimol, triazbutyl, guazatin, triacetátová sůl 1,1'-iminodi(oktamethylen)diguanidinu, propikonazol, prochloraz, flutriafol, hexakonazol, flusilazol, triadimefon, triadimenol, diklobutrazol, fenpropimorf, pyrifenox, kypkonazol, tebukonazol, epoxikonazol, 4-chloro-N-(kyano(ethoxy)methyl)benzamid, fenpropidin, chlorozolinát, dinikonazol, imazalil, fenfuram, karboxin, oxykarboxin, metgfuoxam, dodemorf, blasticidin S, kasugamycin, edifenfos, kitazin P, cykloheximid, fthalid, probenazol, isoprothiolan, tricyklazol, pyrochilon, chlorbenzthiazon, neoasozin, polyoxin D, validamycin A, mepronil, flutolanil, pencykuron, fenazinoxid, niklový dimethyldithiokarbamat, techloftalam, bitertanol, bupirimát, etakonazol, streptomycin, cypofuram, biloxazol, chinomethionát, dimethirimol, 1-(2-kyano-2-methoxyimino-acetyl)-3-ethyl močovina, fenapanil, tolklofosmethyl, pyroxyfur, polyram, maneb, mankozeb, kaptafol, chlorothalonil, anilazin, thiram, kaptan, folpet, zineb, propineb, síra, dinokap, binapakryl, nitrothalisopropyl, dodin, dithianon,

fentinhydroxid, fentinacetát, teknazen, chintozen, dichloran, sloučeniny obsahující měď jako například oxychlorid mědi, síran měďnatý a směs Bordeaux, a stejně tak organické sloučeniny rtuti, kresoxim-methyl, azoxystrobin, SSF-126, pyrimethanil, cyprodinil, spiroxamin, fludioxonil, chinoxifen, karpropamid, metkonazol, dimethomorf, famoxadon, propanokarb, flumetover, fenpiklonil, fluazinan, mepanipyrim, triazoxid, chlorothalonil.

Koformulace podle vynálezu mohou obsahovat alespoň jeden benzofenon obecného vzorce I a kterékoliv činidlo, zvolené z následujících tříd biologických kontrolních činidel, kterými jsou například viry, bakterie, hlísti, houby, a další mikroorganismy, které jsou vhodné pro kontrolu hmyzu, plevelů nebo onemocnění rostlin nebo pro indukci hostitelské rezistence u rostlin. Takovými biologickými kontrolními činidly jsou například: *Bacillus thuringiensis*, *Verticillium lecanii*, *Autographica californica* NPV, *Beauveria bassiana*, *Ampelomyces quisqualis*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas fluorescens*, ~~*Streptomyces griseoviridis* a *Trichoderma harzianum*.~~

Koformulace podle vynálezu mohou navíc obsahovat alespoň jeden benzofenon obecného vzorce I a chemické činidlo, které indukuje systemicky získanou rezistenci u rostlin, například kyselinu nikotinovou nebo její deriváty, nebo BION.

Sloučeniny obecného vzorce I lze smísit s půdou, rašelinou, atd. za účelem ochrany rostlin před onemocněními přenosnými semeny, onemocněními přenosnými půdou nebo před plísňovými onemocněními listů.

Předmětem vynálezu je dále použití výše definované sloučeniny obecného vzorce I nebo výše definované kompozice jako fungicidu a způsob ničení plísně, který zahrnuje ošetření místa výskytu této plísně, kterým mohou být například rostliny vystavené působení plísně, semena těchto rostlin nebo prostředí, ve kterém tyto rostliny rostou nebo jsou pěstovány, uvedenou sloučeninou nebo kompozicí.

Vynález nachází široké použití při ochraně úrody a okrasných rostlin před útokem plísně. Typickými plodinami, které takto lze chránit jsou například vinná réva, obilniny, jako například pšenice a ječmen, rýže, cukrová třtina, ovoce, ořechy, brambory, zelenina a rajská jablíčka. Doba trvání ochrany zpravidla závisí na volbě konkrétní sloučeniny a rovněž na celé řadě vnějších faktorů, například klimatu, jejichž dopad je zpravidla zmírněn použitím vhodné formulace.

Následující příklady mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava 6,6'-dimethyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenonu

1A Kyselina 2-methoxy-6-methylbenzoová

Směs ethyl 2-methoxy-6-methylbenzoátu (5,0 g, 25 mmolů), vody (10 ml), methanolu (40 ml) a hydroxidu sodného (2,1 g, 50 mmolů) se ohřála za stálého míchání na refluxní teplotu. Tato reakční směs se naředila vodou (150 ml) a okyselila koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Pevný materiál se izoloval filtrací, promyl vodou a po vysušení poskytl tmavě žluté krystaly, 2,1 g, teplota tání 136°C.

1B 2-methoxy-6-methylbenzoylchlorid

Směs 1A (1,7 g, 10,2 mmolu) a thionylchloridu (2 ml) se ohřívala 1 hodinu pod zpětným chladičem. Po uplynutí této doby se směs zahustila a výsledný benzoylchlorid se použil bez dalšího čištění.

1C 6,6'-dimethyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenon

Směs 3,4,5-trimethoxytoluenu (1,86 g, 10,2 mmolu), 1B (10,2 mmolu), chloridu hlinitého (1,33 g, 10 mmolů) a dichloromethanu (20 ml) se míchala při 0°C. Teplota reakční směsi se nastavila na 0°C za současné tvorby chlorovodíku.

Potom se reakční směs míchala další 4 hodiny při pokojové teplotě. Při teplotě 0°C se pozvolna přidala směs naředěné kyseliny chlorovodíkové a ethylacetátu (1:1 obj./obj., 100 ml). Organická fáze se zahustila a zbytek se rekrystalizoval z methanolu. Pevný materiál se izoloval vakuovou filtrací, třikrát promyl směsí methanolu a vody (3:1 obj./obj., 100 ml, každý proplach) a po vysušení poskytl bílé krystaly, 1,0 g (30,3 %), teplota tání 84°C.

Příklad 2

Příprava 6,6'-dimethyl-2'-n-butoxy-2,3',4'-trimethoxybenzofenonu

Směs n-butanolu (5 ml) a hydridu sodného (60 % v oleji, 10 mmolů) se míchala až do ukončení vývinu plynného vodíku. Směs 1C (0,7 g, 2,2 mmol) a dimethoxymethanu (15 ml) se přidala do výsledné reakční směsi. Potom se reakční směs ohřívala za stálého míchání pod zpětným chladičem po dobu 24 hodin. Následně se při pokojové teplotě pozvolna přidala směs vody a ethylacetátu (1:1 obj./obj., 100 ml). Organická fáze se separovala, zahustila a zbytek se vyčistil sloupcovou chromatografií (petrolether : ethylacetátu, 95:5 obj./obj.) za vzniku čistého produktu ve formě žlutého oleje, 0,2 g (24,4 %).

Příklad 3Příprava 6-chloro-2'-pentyloxy-6'-methyl-2,3',4'-trimethoxybenzofenonu

Směs methylátu sodného v methanolu (5,4 molu/l, 19,6 mmolu), 2,6-dichloro-3'4'-dimethoxy-6'-methyl-2'-pentyloxybenzofenonu (získaného způsobem popsáním v EP 0 727 141, 2,69 g, 6,5 mmolu) a dimethoxyethanu (20 ml) se ohřála za stálého míchání na 80°C a při této teplotě se udržovala 24 hodin. Potom se při pokojové teplotě přidala směs vody a ethylacetátu (1:1 obj./obj., 100 ml). Organická fáze se separovala a zahustila, a zbytek se čistil pomocí sloupcové chromatografie (dichloromethan), čímž se získal čistý produkt ve formě žlutého oleje, 0,52 g (19,7 %).

Příklad 4Příprava 5-bromo-6-chloro-6'-methyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenonu

~~4A- Ethyl-5-bromo-6-chloro-2-methoxybenzoát~~

Směs ethyl 6-chloro-2-methoxybenzoátu (1,8 g, 8,4 mmolu), bromu (1,41 g, 8,8 mmolu) a kyseliny octové (5 ml) se míchala při pokojové teplotě 24 hodin. Reakční směs se nalila do vody a extrahovala etylacetátem. Organická fáze se separovala a zahustila a zbytek se čistil sloupcovou chromatografií (petrolether : ethylacetátu, 95:5 obj./obj.) , čímž se získal čistý produkt ve formě žlutého oleje, 1,7 g (69 %).

4B Kyselina 5-bromo-6-chloro-2-methoxybenzoová

Směs 4A (1,7 g, 5,8 mmolu), vody (10 ml), ethanolu (20 ml) a hydroxidu sodného (0,5 g, 12,5 mmolu) se ohřívala za stálého míchání pod zpětným chladičem. Reakční směs se naředila vodou (80 ml) a okyselila koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Pevný materiál se izoloval filtrací, promyl vodou a po vysušení poskytl bílé krystaly, 1,3 g (85 %), teplota tání 186 až 188°C.

4C 5-bromo-6-chloro-2-methoxybenzoylchlorid

Směs 4B (1,2 g, 4,6 mmolu), dichloromethanu (15 ml) a oxalylchloridu (1 ml) se míchala při pokojové teplotě 2 hodiny. Směs se zahustila a výsledný benzoylchlorid se použil bez dalšího čištění.

4D 5-bromo-6-chloro-6'-methyl-2,2',3',4'-
tetramethoxybenzofenon

~~Směs 3,4,5-trimethoxytoluenu (0,83 g, 4,6 mmolu),~~ 4C
(4,6 mmolu), chloridu hlinitého (0,62 g, 4,6 mmolu) a dichloromethanu (20 ml) se míchala při pokojové teplotě 3 hodiny. Potom se přidala směs vody a ethylacetátu (1:1 obj./obj., 50 ml). Organická fáze se zahustila a zbytek se krystalizoval z diisopropyletheru a rekrystalizoval z methanolu. Pevný materiál se izoloval vakuovou filtrací, promyl vodou a po vysušení poskytl žluté krystaly, 0,7 g (35,4% výtěžek), teplota tání 87 až 88°C.

Příklad 5Příprava 1-(6'-methyl-2',3',4'-trimethoxybenzoyl)-2-methoxynaftalenu5A Methyl (2-methoxy-1-naftyl)-karboxylát

Směs kyseliny 2-hydroxy-1-naftylkarboxylové (18,82 g, 100 mmolů), hydroxidu sodného (8,8 g, 220 mmolů), dimethylsulfátu (31,5 g, 250 mmolů) a vody (200 ml) se ohřála za stálého míchání na 70°C a míchala dalších 20 hodin. Potom se reakční směs ochladila na pokojovou teplotu a dvakrát extrahovala ethylacetátem. Sloučené organické fáze se zahustily a zbytek se použil bez dalšího čištění.

5B Kyselina methyl(2-methoxy-1-naftyl)-karboxylová

Směs surové 5A (10,5 g, 48 mmolů), vody (100 ml), methanolu (150 ml) a hydroxidu sodného (12 g, 300 mmolů) se ohřívala za stálého míchání pod zpětným chladičem. Získaná ~~reakční směs se dvakrát extrahovala diethyletherem.~~ Vodná reakční směs se přefiltrovala a okyselila koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Pevný materiál se izoloval filtrací, promyl vodou a po vysušení poskytl žluté krystaly, 9,45 g (97,4 %), teplota tání 175 až 176°C.

5C 1-(6'-methyl-2',3',4'-trimethoxybenzoyl)-2-methoxynaftalen

Směs 5B (2,02 g, 10 mmolů), 3,4,5-trimethoxytoluenu (1,82 g, 10 mmolů), P_2O_5 (10,0 g) a dichloromethanu se míchala při pokojové teplotě 16 hodin. Potom se oddestiloval dichloromethan a zbytek se naředil ethylacetátem. Organická fáze se promyla vodou a zahustila. Zbytek se čistil pomocí sloupkové chromatografie (petrolether : ethylacetát, 8:2 obj./obj.) a rekrystalizoval ze směsi petroletheru a diisopropyletheru (1:1 obj./obj.). Pevný materiál se izoloval vakuovou filtrací, promyl studenou směsí petroletheru a diisopropyletheru (1:1 obj./obj.) a vysušil. Po vysušení poskytl bílé krystaly, 0,9 g (24,6 %), teplota tání 72°C.

Příklad 6

Příprava 5-bromo-6,6'-dimethyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenonu

6A Ethyl 5-bromo-6-methyl-2-methoxybenzoát

Směs ethyl 6-methyl-2-methoxybenzoátu (8,4 g, 43,2 mmolů), bromu (6,9 g, 43,2 mmolů) a tetrachloromethanu (170 ml) se míchala při pokojové teplotě 60 hodin. Reakční směs se nalila do vody a extrahovala ethylacetátem. Organická fáze se separovala a zahustila. Surový produkt se získal ve formě žlutého oleje, 10,3 g (87% výtěžek) a použil se bez dalšího čištění.

6B Kyselina 5-bromo-6-methyl-2-methoxybenzoová

Směs 6A (9,8 g, 34,1 mmolu), vody (40 ml), ethanolu (80 ml) a hydroxidu sodného (2,7 g, 68,3 mmolu) se ohřívala za stálého míchání pod zpětným chladičem a dále se míchala 42 hodin. Reakční směs se naředila vodou (80 ml), okyselila pomocí koncentrované kyseliny chlorovodíkové a extrahovala dichloromethanem. Organická fáze se separovala a zahustila. Pevný materiál se izoloval filtrací, promyl vodou a po vysušení poskytl ne zcela bílé krystaly, 5,4 g, (61 %), teplota tání 81 až 83°C.

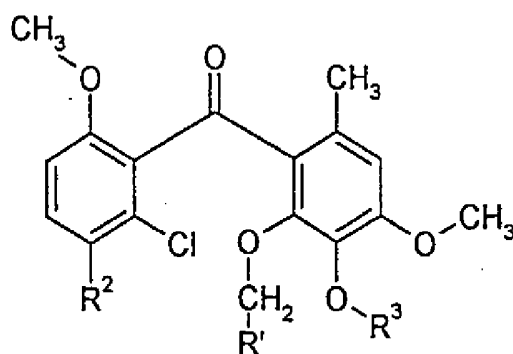
6C 5-bromo-6,6'-dimethyl-2,2',3',4'-
tetramethoxybenzofenon

Směs 6B (24 g, 10 mmolů), 3,4,5-trimethoxytoluenu (1,82 g, 10 mmolu), P_2O_5 (10,0 g) a dichloromethanu (150 ml) se míchala při pokojové teplotě 16 hodin. Potom se oddestiloval dichloromethan a zbytek se naředil ethylacetátem. Organická fáze se promyla vodou a zahustila. Zbytek se čistil pomocí sloupcové chromatografie (petrolether : ethylacetátu, 8:2 obj./obj.) a rekrytalizoval z diisopropyletheru. Pevný materiál se izoloval vakuovou filtrací, promyl studenou směsí petroletherů a diisopropyletheru (1:1 obj./obj.) a po vysušení poskytl bílé krystaly, 2,2 g (54 %), teplota tání 89 až 91°C.

Příklady 7 až 49

Použitím v podstatě stejných postupů jako v příkladech 1 až 6 a použitím standardních derivatizačních technik v případech, kde je to vhodné, se připravily sloučeniny, které jsou shrnuty v níže uvedených tabulkách I a II:

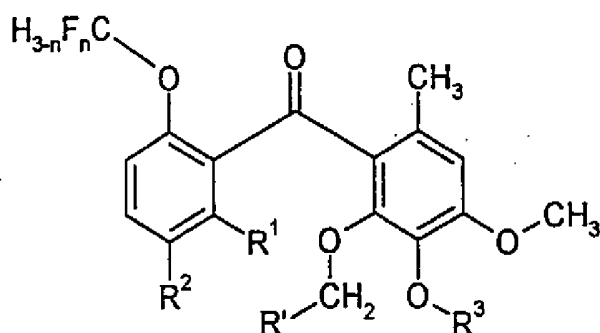
Tabulka I



Příklad	R'	R ²	R ³	Teplota tání (°C)
7	H	methyl	methyl	95
8	n-propyl	methyl	methyl	olej
9	n-butyl	methyl	methyl	olej
10	H	H	methyl	51
11	n-propyl	H	methyl	olej
12	2-methylpropyl	H	methyl	55 až 56
13	fenyl	H	methyl	120 až 122
14	4-fluorofenyl	H	methyl	96 až 98
15	4-methylfenyl	H	methyl	80
16	3-methylfenyl	H	methyl	olej
17	2-fluorofenyl	H	methyl	90 až 93
18	2-methylpropyl	methyl	methyl	
19	fenyl	methyl	methyl	

20	4-fluorofenyl	methyl	methyl	
21	4-methylfenyl	methyl	methyl	
22	3-methylfenyl	methyl	methyl	
23	2-fluorofenyl	methyl	methyl	
24	n-propyl	Br	methyl	
25	n-butyl	Br	methyl	
26	2-methylpropyl	Br	methyl	
27	fenyl	Br	methyl	
28	4-fluorofenyl	Br	methyl	
29	4-methylfenyl	Br	methyl	
30	3-methylfenyl	Br	methyl	
31	2-fluorofenyl	Br	methyl	
32	n-propyl	H	n-butyl	olej
33	H	methyl	CO-ethyl	
34	H	methyl	H	
35	H	methyl	n-propyl	olej
36	H	methyl	n-butyl	olej
37	H	methyl	n-pentyl	olej
38	H	methyl	3-methyl-butyl	olej
39	H	NO ₂	methyl	olej

Tabulka II



Příklad	n	R ¹	R ²	R'	R ³	Teplota tání (°C)
40	0	methyl	Br	H	n-pentyl	olej
41	0	methyl	isopropyl	H	methyl	
42	2	Cl	H	H	methyl	olej
43	2	-CH=CH-CH=CH-		H	methyl	olej
44	0	methyl	Br	n-propyl	methyl	
45	0	methyl	Cl	H	methyl	
46	0	methyl	I	H	methyl	102
47	0	methyl	Br	methyl	methyl	
48	0	methyl	NO ₂	H	methyl	77
49	0	methyl	methoxy	H	methyl	135 až 137

Příklad 50

Příprava 5-bromo-6,6'-dimethyl-2,2',3',4'-
tetramethoxybenzofenonu

50A Kyselina 6-methyl-2-methoxybenzoová

Směs ethyl 6-methyl-2-methoxybenzoátu (642,0 g,
3,3 molu), vody (2,5 l), ethanolu (4,0 l) a hydroxidu

sodného (270 g, 6,6 molu) se ohřívala 20 hodin za stálého míchání pod zpětným chladičem. Potom se oddestiloval ethanol a reakční směs se naředila vodou a okyselila pomocí koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Pevný materiál se izoloval vakuovou filtrací, promyl vodou a po vysušení poskytl ne zcela bílé krystaly, 460,0 g (83,9 %).

50B Kyselina 5-bromo-6-methyl-2-methoxybenzoová

Směs bromu (102 ml, 2,0 moly) a kyseliny octové (225 ml) se přidala do směsi 50A (304,0 g, 1,8 molu), octanu sodného (164,0 g, 2,0 moly) a kyseliny octové (3,0 l) při teplotě 10 až 15°C. Reakční směs se míchala 16 hodin při pokojové teplotě. Pevný materiál se izoloval vakuovou filtrací, promyl vodou a po vysušení poskytl ne zcela bílé krystaly 321,0 g (72,6 %), teplota tání 81 až 83°C.

50C 5-bromo-6,6'-dimethyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenon

50B (240 g, 1,0 mol) se uvedla do reakce s 3,4,5-trimethoxytoluenem (182 g, 1,0 mol) v přítomnosti P_2O_5 (1,0 kg) a dichloromethanu způsobem popsaným v příkladu 6 a poskytla bílé krystaly, 220 g (54 %), teplota tání 89 až 91°C.

Sled zmýdelnění (pomocí hydroxidu sodného) a bromačních kroků, popsaný ve výše uvedených příkladech 50A a 50B, je opačný než v příkladech 6B, resp. 6A.

Bromace, popsaná v příkladech 50B a 6A, se prováděla za použití volné kyseliny, resp. esteru. Reakční podmínky v uvedených příkladech byly rovněž rozdílné. Příklad 50B například používal polární protické rozpouštědlo (kyselina octová) a pufovací sůl (octan sodný), zatímco příklad 6A používal nepolární aprotické rozpouštědlo (tetrachloromethan).

Příklad 51

Příprava 6,6'-dimethyl-5-fluoro-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenonu

51A 2-terc.-butyl-4-fluoro-5-methylfenol

Směs 4-fluoro-3-methylfenolu (12,60 g, 0,1 molu), terc.-butylchloridu (25 ml) a FeCl_3 se ohřívala 16 hodin pod zpětným chladičem. Přebytek terc.-butylchloridu se oddestiloval a zbytek se vyčistil pomocí sloupcové chromatografie (petrolether : ethylacetátu, 95:5 obj./obj.), a poskytl čistý produkt ve formě žlutého oleje, 15,3 g (84 %).

51B 6-bromo-2-terc.-butyl-4-fluoro-5-methylfenol

Směs 51A (0,91 g), tetrachloromethanu (20 ml), N-bromosukcinimidu (0,89 g) a AlCl_3 se míchala 3 dny při pokojové teplotě. Reakční směs se přefiltrovala a zahustila. Získaný žlutý olej (1,25 g) se použil bez dalšího čištění.

51C 2-bromo-4-fluoro-3-methylfenol

Směs 51B (18,5 g), benzenu (120 ml) a AlCl_3 (6,5 g) se ohřívala 5 hodin pod zpětným chladičem. Potom se reakční směs ochladila na pokojovou teplotu a naředila ethylacetátem a vodou. Organická fáze se separovala a zahustila. Zbytek se čistil pomocí sloupcové chromatografie (petrolether : ethylacetátu, 95:5 obj./obj.) a poskytl čistý produkt ve formě bílých krystalů, 9,0 g (62 %).

51D 2-bromo-6-fluoro-5-methoxytoluen

Směs 51C (9,0 g), uhličitanu draselného (6 g), dimethylsulfátu (6 g) a acetonitrilu (150 ml) se ohřívala 1 hodinu pod zpětným chladičem. Reakční směs se ochladila na pokojovou teplotu, naředila vodou a dvakrát extrahovala diethyletherem. Organická fáze se separovala a zahustila, zbytek (9,0 g) se použil bez dalšího čištění.

51E Kyselina 3-fluoro-6-methoxy-2-methylbenzoová

Roztok n-butyllithia v hexanu (18,1 ml, 2,5 molu/l) se pomalu přidal do směsi 51D (9,0 g) a tetrahydrofuranu (90 ml) při -78°C . Výsledná reakční směs se nasýtila oxidem uhličitým při -78°C a nechala ohřát na pokojovou teplotu. Reakční směs se nalila do vody, okyselila a dvakrát extrahovala diethyletherem. Organická fáze se extrahovala vodným roztokem hydroxidu sodného (5%). Vodný extrakt se okyselil a dvakrát extrahoval diethyletherem. Organická fáze se vysušila a zahustila. Získaný zbytek (3,9 g) se použil bez dalšího čištění.

51F 6,6'-dimethyl-5-fluoro-2,2',3',4'-
tetramethoxybenzofenon

51E (3,9 g, 0,021 molu) se uvedla do reakce s 3,4,5-trimethoxytoluenem (3,85 g, 0,021 molu) v přítomnosti P_2O_5 (12,0 g) a dichloromethanu (150 ml) způsobem popsáným v příkladu 6 a poskytla bílé krystaly, 0,34 g, teplota tání $58^\circ C$.

Biologická stanovení

A Foliární systemičnost

Padlí pšenice (WPM):

Hostitel: pšenice (*Triticum aestivum* L.), varieta Kanzler

Patogen: *Erysiphe graminis* DC f. sp. *tritici* E. Marchal

Testovací postup:

1. Semena pšenice (8/květináč) se zasadí do umělohmotných květináčů s průměrem 8 cm, které jsou umístěny ve skleníku.
2. Po úplném rozvinutí prvních listů se rostliny opět seříznou na čtyři v každém květináči, z nichž dva listy se označí trvalým značkovačem na horním povrchu listu 5 cm pod špičkou listu. V každém květináči zůstanou tedy dvě pásově ošetřené a dvě neošetřené rostliny.

3. Pomocí pipety se na spodním povrchu listu protilehle k označení aplikuje v pásu 5 μ l formulované sloučeniny.
4. Po usušení ošetřených rostlin se květináče přemístí do skleníku a zde se ponechají dva dny, během kterých se mohou sloučeniny pohybovat po listu. Dostatečná vláhá v květináčích se udržuje pomocí spodního zavlažování.
5. Dva dny po aplikaci se rostliny ve skleníku naočkují poprášením kanidiemi padlí. Hodnocení se zpravidla provádí 7 až 8 dní po inkubaci.

Výsledky

Hodnocením onemocnění, prováděným ve třech oblastech každého pásové ošetřeného listu, se určí pohyb tří typů sloučenin.

Translaminární pohyb: Na základě stanovení translaminární pásmové plochy (označená plocha horního povrchu listu nacházející se přímo naproti místu, na které se na spodním povrchu listu aplikuje pás; šířka pásu je přibližně 5 mm) se určí procentická plocha onemocnění. Procentická kontrola translaminárního onemocnění se následně vypočte pomocí níže uvedeného vzorce:

$$\% \text{ kontrola onemocnění} = 100 - \frac{\% \text{ onemocnění u ošetřených rostlin}}{\% \text{ onemocnění u neošetřených rostlin}} \times 100$$

Distální pohyb a proximální pohyb: Distální a proximální zóna prostá onemocnění na horním povrchu listu

se měří v milimetrech. Distální směr je od pásu směrem ke špičce listu a proximální směr je od pásu směrem k základně listu. Proveďte se výpočet procenta zóny prosté onemocnění, které bude vztaženo k celkové vzdálenosti mezi pásem a špičkou nebo mezi pásem a základnou listu. Pokud bude onemocnění v distální nebo proximální oblasti podstatně mírnější, je třeba tuto informaci zaznamenat.

Formulace a kontroly

1. Sloučeniny jsou formulovány v systému rozpouštědlo/povrchově aktivní činidlo, který je tvořen 5 % acetonu a 0,05 % povrchově aktivního činidla v deionizované vodě. Formulované sloučeniny se připraví za použití deionizované vody. Sloučeniny se zpravidla testují při koncentraci 400 ppm.
2. Při hodnocení se použijí dva druhy kontroly:
Rostliny pásmově ošetřené roztokem rozpouštědla a povrchově aktivního činidla a inkubované (rozpouštědlová kontrola).

Neošetřené rostliny, u kterých proběhla pouze inkubace (očkováná kontrola).

Výsledky tohoto hodnocení jsou shrnuty v níže uvedené tabulce III:

Tabulka III

Příklad č.	Proximální pohyb (mm od pásu)	Distální pohyb (mm od pásu)	Translaminární aktivita (%)
1	10	50	100
10	6	46	100
Standard ¹	4	5	100
Standard ²	8	28	100

Jako standardy se použijí následující sloučeniny, které jsou známy z EP 0 727 141:

Standard¹ 2,6-dichloro-6'-methyl-2',3',4'-trimethoxybenzofenon

Standard² 2',3',4'-trimethoxy-2,6,6'-trimethylbenzofenon

B-1 Porovnání fungicidní účinnosti 2-methoxybenzofenonů s fungicidní účinností 2,6-dichloro- a 2,6-dimethylbenzofenonů

Testovaná onemocnění:

(a) Pšeničné padlí (WPM):

Hostitel: pšenice (*Triticum aestivum* L.), varieta Kanzler

Patogen: *Erysiphe graminis* DC. f. sp. *tritici* E. Marchal

(b) Padlí ječmene (BPM):

Hostitel: ječmen (*Hordeum vulgare* L.), varieta Golden Promise

Patogen: *Erysiphe graminis* DC. f. sp. *hordei* E. Marchal

Testovací postup:

Tento test je testem nulové denní ochrany, hodnotící kontrolu padlí u pšenice a ječmenu.

1. Semena pšenice nebo ječmene (přibližně 8 až 10/květináč) se zasadí do umělohmotných květináčů s průměrem 6 cm a udržují ve skleníku.
2. Po úplném rozvinutí prvního listu, se provede postřik rostlin formulovanými testovanými sloučeninami pomocí jednotryskového horního kolejevého rozprašovače rychlostí 200 l/ha.

Rostliny se potom nechají oschnout na vzduchu.

3. Přibližně tři hodiny po aplikaci sloučeniny se provede naočkování. Rostliny se umístí na skleníkové lavice se spodním zavlažováním a naočkují poprášením kanidiemi padlí z infikovaných rostlin (10 až 14denní zásobní kultury).

4. Přibližně 7 dní po naočkování se hodnotí onemocnění primárního listu jako procentická plocha listu zasažená příznaky a známkami onemocnění. Špičky a báze listů se z hodnocení vyloučí. Procentická kontrola onemocnění se následně vypočte pomocí níže uvedeného vzorce:

$$\% \text{ kontrola onemocnění} = 100 - \frac{\% \text{ infekce u ošetřených rostlin}}{\% \text{ infekce u neošetřených rostlin}} \times 100$$

Formulace, referenční sloučeniny a kontroly

1. Sloučeniny jsou formulovány v systému rozpouštědlo/povrchově aktivní činidlo, který je tvořen 5 % acetonu a 0,05 % povrchově aktivního činidla v deionizované vodě. Sloučeniny se před přidáním vody rozpustí v acetonu a povrchově aktivní činidlo Tween 20 se může přidat buď s acetonem nebo s vodou. Naředění se provedou za použití systému rozpouštědlo/povrchově aktivní činidlo. Testované sloučeniny se zpravidla testují v rozsahu koncentrací, pokrývajícím několik řádů hodnot a pro srovnání sloučenin se následně vypočtou ED hodnoty.

Formulované sloučeniny se připraví za použití deionizované vody.

2. Při hodnocení se použijí dva druhy kontroly:

Rostliny pásmově ošetřené roztokem rozpouštědla a povrchově aktivního činidla a inkubované (rozpouštědlová kontrola).

Neošetřené rostliny, které se pouze inkubovaly (očkovaná kontrola).

Výsledky tohoto hodnocení jsou shrnuty v níže uvedené tabulce IV:

Tabulka IV Fungicidní aktivita 2-methoxybenzofenonů
(ED90 hodnoty)

Porovnání fungicidní aktivity 2-methoxybenzofenonů s aktivitou 2,6-dichlorobenzofenonu a 2,6-dimethylbenzofenonu

Výsledky se získaly z testů 0 denní ochrany, u kterých se všechny analogy testovaly vedle sebe.

Onemocnění	ED90 (ppm)								Reference
	Standard ¹	Standard ¹	2-methoxybenzofenon				Příklad		
			1	4	6	7	10	45	
WPM	28	20	4	5	0,1	7	7	0,1	12
BPM	24	8	6	7	0,9	6	8	<0,1	26

Sloučeniny se aplikovaly jako technický materiál formulovaný v 0,5 % acetonu, 0,05 % činidla Tween 20 a vody.

B-2 Porovnání léčebné a reziduální fungicidní aktivity

2-methoxybenzofenonů s těmito aktivitami

2,6-dichloro- a 2,6-dimethylbenzofenonu

Testovaná onemocnění

(a) Pšeničné padlí (WPM):

Hostitel: pšenice (*Triticum aestivum* L.), varieta Kanzler

Patogen: *Erysiphe graminis* DC. f. sp. *tritici* E. Marchal

(b) Padlí okurkové (QPM):

Hostitel: okurka (*Cucumis sativus* L.), varieta Busch pickle

Patogen: *Erysiphe cichoracearum* DC.

Testovací postup:

Pro určování léčebné a reziduální kontroly padlí se používá následující testovací postup.

1. Semena pšenice nebo ječmene (přibližně 8 až 10/květináč) nebo semeno okurky (1 semeno/květináč) se zasadí do umělohmotných květináčů s průměrem 6 cm a udržuje ve skleníku.
2. Po úplném rozvinutí prvního listu (pšenice) nebo děložních lístků (u okurky), se provede postřik rostlin formulovanými testovanými sloučeninami pomocí jednotryskového horního kolejevého rozprašovače rychlostí 200 l/Ha. Rostliny se potom nechají oschnout na vzduchu.
3. Očkování v případě hodnocení léčebné aktivity předchází dvoudenní léčení a v případě hodnocení reziduální aktivity následuje třídenní léčení. Pro účely očkování se rostliny umístí na skleníkové lavice se spodním zavlažováním a naočkují poprášením konidii padlí z infikovaných rostlin (10 až 14denní zásobní kultury). Mezi očkováním a ošetřením pro účely hodnocení léčebné aktivity a mezi ošetřením a očkováním pro účely hodnocení reziduální aktivity se

rostliny ponechají ve skleníku se spodním zavlažováním.

4. Přibližně 7 dní po naočkování se hodnotí onemocnění primárního listu (u pšenice) nebo děložních lístků (u okurky) jako procentická plocha listu zasažená příznaky a známkami onemocnění. Špičky a báze listů jsou vyloučeny z hodnocení. Procentická kontrola onemocnění se následně vypočte pomocí níže uvedeného vzorce:

$$\% \text{ kontrola onemocnění} = 100 - \frac{\% \text{ infekce u ošetřených rostlin}}{\% \text{ infekce u neošetřených rostlin}} \times 100$$

Formulace, referenční sloučeniny a kontroly

1. Sloučeniny jsou formulovány v systému rozpouštědlo/povrchově aktivní činidlo, který je tvořen 5 % acetonu a 0,05 % povrchově aktivního činidla v deionizované vodě. Sloučeniny se před přidáním vody rozpustí v acetonu a povrchově aktivní činidlo Tween 20 se může přidat buď s acetonem nebo s vodou. Naředění se provedou za použití systému rozpouštědlo/povrchově aktivní činidlo.

Formulované sloučeniny se připraví za použití deionizované vody.

2. Při hodnocení se použijí dva druhy kontroly:

Rostliny pásmově ošetřené roztokem rozpouštědla a povrchově aktivního činidla a inkubované (rozpouštědlová kontrola).

Neošetřené rostliny, které se pouze inkubovaly (očkovaná kontrola).

Výsledky tohoto hodnocení jsou shrnuty v níže uvedené tabulce V:

Tabulka V Léčebná a reziduální fungicidní aktivita
2-methoxybenzofenonů

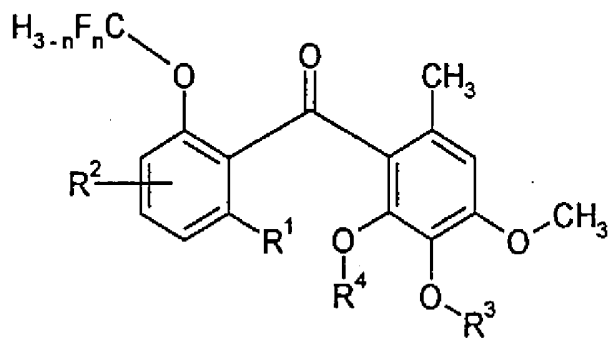
Testované onemocnění	Dávka (ppm)	Kontrola onemocnění (% účinnost)					
				2-methoxybenzofenon Příklad			
		Standard ¹	Standard ¹	1	6	4	7
	Test	A	B	A/B	A/B	B	C
WEM 2 da C	1 250	79	92	88/85	98/87	61	97
	125	60	74	79/65	95/89	71	93
	12,5	31	55	69/52	90/61	55	73
WEM 3 da R	1 250	100	100	100/100	100/100	100	100
	125	83	81	100/100	100/100	100	100
	12,5	75	70	90/100	100/100	99	99
QEM 3 da R	1 250	100	89	100/100	100/100	100	100
	125	0	6	5/61	92/92	97	89
	12,5	0	14	2/3	2/35	8	2

2 da C = 2 denní léčebná aktivita - očkování dva dny před aplikací

3 da R = 3 denní reziduální aktivita - očkování tři dny po aplikaci

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Sloučenina obecného vzorce I:



(I)

ve kterém

R^1 znamená atom halogenu nebo alkylovou skupinu;

R^2 znamená atom vodíku nebo atom halogenu nebo alkylovou skupinu, alkoxy skupinu nebo nitroskupinu; nebo R^1 a R^2 společně znamenají skupinu obecného vzorce $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$;

R^3 a R^4 nezávisle na sobě znamenají případně substituovanou alkylovou skupinu; a

~~n znamená celé číslo od 0 do 3.~~

2. Sloučenina podle nároku 1, v y z n a č e n á
t í m , že

R^1 znamená atom chloru nebo methylovou skupinu;

R^2 znamená atom vodíku, atom chloru nebo atom bromu;

R^3 znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku;

R^4 znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku nebo benzylovou skupinu, která je případně substituována jedním

nebo více atomy halogenu nebo jednou nebo více alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou; a
n znamená 0 nebo 2, výhodně 0.

3. Sloučenina podle nároku 2, v y z n a č e n á
t í m , že se zvolí ze skupiny zahrnující

6,6'-dimethyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenon,
6,6'-dimethyl-3-pentoxy-2,2',4'-trimethoxybenzofenon,
5-bromo-6,6'-dimethyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenon,
5-chloro-6,6'-dimethyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenon,
5-jodo-6,6'-dimethyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenon,
6-chloro-6'-methyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenon,
5-bromo-6-chloro-6'-methyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzo-
fenon,
6-chloro-5,6'-dimethyl-2,2',3',4'-tetramethoxybenzofenon,
2'-butoxy-6-chloro-6'-methyl-2,3',4'-trimethoxybenzofenon,
2'-butoxy-6-chloro-5,6'-dimethyl-2,2',3'-trimethoxybenzo-
fenon,
6-chloro-2'-(2-fluorobenzoyloxy)-6'-methyl-2,3',4'-tri-
methoxybenzofenon,
~~6-chloro-2'-(4-fluorobenzoyloxy)-6'-methyl-2,3',4'-trimetho-~~
xybenzofenon,
5-bromo-6,6'-dimethyl-3'-penyloxy-2,2',4'-trimethoxy-
benzofenon,
6-chloro-6'-methyl-2'-penyloxy-2,3',4'-trimethoxybenzo-
fenon,
6-chloro-2'-(3-methylbutyloxy)-6'-methyl-2,3',4'-trimetho-
xybenzofenon,
2'-benzyloxy-6-chloro-6'-methyl-2,3',4'-trimethoxybenzo-
fenon,

6-chloro-2'-(3-methylbenzyloxy)-6'-methyl-2,3',4'-tri-methoxybenzofenon,

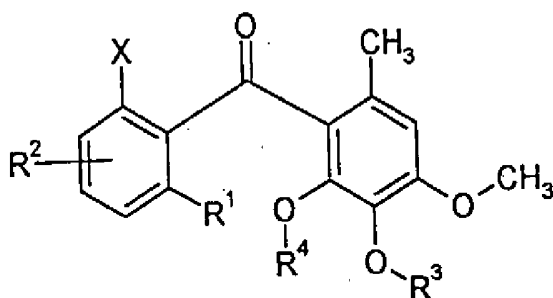
6-chloro-2'-(4-methylbenzyloxy)-6'-methyl-2,3',4'-tri-methoxybenzofenon,

6-chloro-2-difluoromethoxy-6'-methyl-2,3',4'-tri-methoxybenzofenon,

1-(6'-methyl-2',3',4'-trimethoxybenzoyl)-2-methoxynaftalen,

1-(6'-methyl-2',3',4'-trimethoxybenzoyl)-2-difluoromethoxy-naftalen.

4. Způsob přípravy sloučeniny podle nároku 1, v y - z n a ě n ý t í m , že zahrnuje uvedení sloučeniny obecného vzorce II

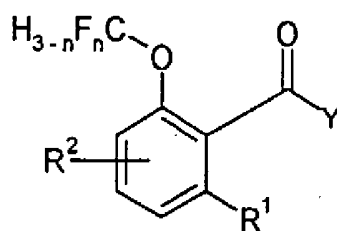


(II)

ve kterém R^1 , R^2 , R^3 a R^4 mají význam definovaný v patentovém nároku 1 a X znamená atom fluoru nebo chloru, alkalickým methanolátem.

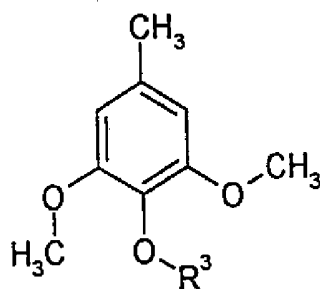
5. Způsob přípravy sloučenin podle nároku 1, v y - z n a ě n ý t í m , že zahrnuje

(a) uvedení sloučeniny obecného vzorce III



(III)

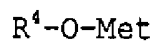
ve kterém R^1 , R^2 a n mají význam definovaný v patentovém nároku 1 a Y znamená odstupující skupinu nebo hydroxyskupinu, do reakce se sloučeninou obecného vzorce IV



(IV)

ve kterém R^3 má význam definovaný v patentovém nároku 1; v přítomnosti Lewisovy kyseliny nebo dehydratačního činidla;
a

(b) případné ošetření získaného produktu sloučeninou obecného vzorce V

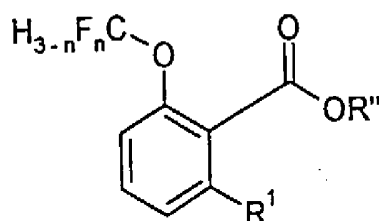


(V)

ve kterém R^4 znamená případně substituovanou alkylovou nebo arylovou skupinu pod podmínkou, že alkylovou skupinou není methylová skupina, a Met znamená atom alkalického kovu, výhodně sodík.

6. Způsob přípravy sloučeniny obecného vzorce III podle nároku 5, ve kterém R^2 znamená atom halogenu, v y - z n a č e n ý t í m , že zahrnuje

(a) uvedení sloučeniny obecného vzorce VI

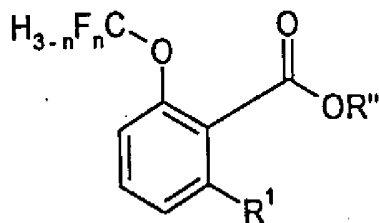


(VI)

ve kterém R^1 a n mají významy definované v nároku 1 a R'' znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu, do reakce s halogenačním činidlem.

7. Způsob přípravy sloučeniny obecného vzorce III podle nároku 5, ve kterém R^2 znamená atom halogenu, v y - z n a č e n ý t í m , že zahrnuje

(a) uvedení sloučeniny obecného vzorce VI



(VI)

ve kterém R^1 a n mají významy definované v nároku 1 a R'' znamená alkylovou skupinu, do reakce s halogenačním činidlem;

(b) případnou hydrolyzaci výsledného halogenovaného alkylbenzoátu; a

(c) případné ošetření výsledné halogenované kyseliny benzoové thionylchloridem.

8. Kompozice, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje fungicidně účinné množství alespoň jedné sloučeniny podle nároku 1 a nosič.

9. Způsob hubení houby nebo houbového onemocnění rostlin v místě jejich výskytu, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje ošetření místa výskytu sloučeninou podle nároku 1.

10. Způsob hubení houby nebo houbového onemocnění rostlin v místě jejich výskytu, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje ošetření místa výskytu kompozicí podle nároku 8.

11. Způsob podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m , že houbové onemocnění rostlin způsobují askomycety.

12. Způsob podle nároku 10, v y z n a č e n ý t í m , že houbové onemocnění rostlin způsobují askomycety.

13. Způsob podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m , že houba je členem podskupiny *Erysiphales*.

14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m , že se houba zvolí ze skupiny zahrnující *Erysiphe graminis*, *Podosphaera leuzcotricha*, *Uncinula necator*.

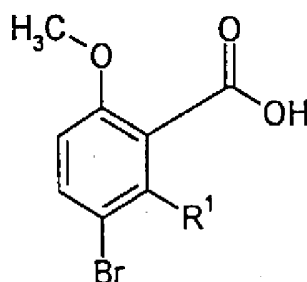
15. Způsob podle nároku 10, v y z n a č e n ý t í m , že houba je členem podskupiny *Erysiphales*.

16. Způsob podle nároku 15, v y z n a č e n ý t í m , že se houba zvolí ze skupiny zahrnující *Erysiphe graminis*, *Podosphaera leuzcotricha*, *Uncinula necator*.

17. Způsob přípravy sloučeniny obecného vzorce III, ve kterém R^2 znamená atom bromu, podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje uvedení sloučeniny obecného vzorce VI, ve kterém R^1 znamená alkylovou skupinu; n znamená 0; a R'' znamená atom vodíku, do reakce s bromem.

18. Způsob podle nároku 17, v y z n a č e n ý
t í m , že se reakce mezi sloučeninou obecného vzorce VI a
bromem provádí v přítomnosti polárního aprotického
rozpouštědla.

19. Sloučenina obecného vzorce



ve kterém R^1 znamená alkylovou skupinu.

Zastupuje: