

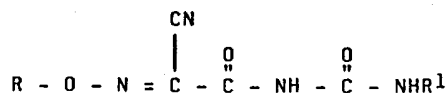
POPIS VYNÁLEZU	268 689
K PATENTU	(11)

(40) Zveřejněno 12 07 89
(45) Vydáno 18 12 90

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 47/40
A 01 N 47/34

Vynález popisuje kyanacetamidoderiváty vykazující vysokou fungicidní účinnost, zejména proti peronosporě vinné révy, způsob jejich výroby, fungicidní prostředky obsahující tyto sloučeniny jako účinné látky a jejich použití v zemědělství.

Z britského patentového spisu č. 1 452 256 jsou známy 2-kyan-N-alkylkarbamoyl-2-oximinoacetamidy vykazující fungicidní účinnost a odpovídající obecnému vzorci

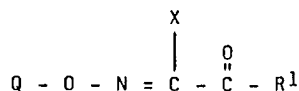


ve kterém

- R znamená alkylovou skupinu s 1 až 13 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku
a
R¹ představuje atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkylovou skupinu.

Ze zveřejněné německé patentové přihlášky č. 3327013 jsou rovněž známy určité sloučeniny odpovídající shora uvedenému vzorci, v němž však R znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku a R¹ představuje alkoxyalkylovou skupinu se 3 až 7 atomy uhlíku, které mají fungicidní účinnost.

Ze zveřejněné německé patentové přihlášky č. 2837863 je pak známá skupina oximů působících jako antidoty (protijedy), odpovídajících obecnému vzorci

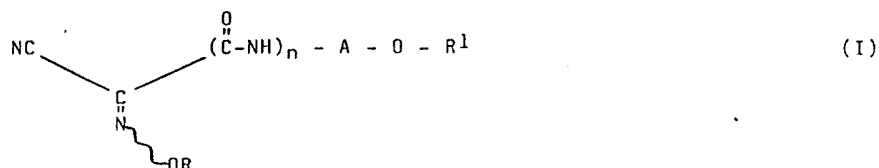


ve kterém Q, X a R¹ mají různé významy a mezi nimi i následující:

- Q znamená atom vodíku, alkylovou, alkenylovou nebo alkinyllovou skupinu,
X představuje kyanoskupinu,
R¹ znamená skupinu NH-CO-NHR⁴ nebo N(R³)(R⁴),
kde
R³ znamená atom vodíku nebo nižší alkylovou skupinu a
R⁴ představuje atom vodíku, alkylovou skupinu, arylalkylovou skupinu nebo aryllovou skupinu, popřípadě substituovanou atomem halogenu, kyanoskupinou, nitroskupinou, nižší alkylovou skupinou, halogenalkylovou skupinou nebo nižší alkoxykupinou.

Nyní byl nalezen způsob potírání houbových infekcí, zejména peronospory vinné révy, za použití skupiny sloučenin odvozených od kyanacetamidu, zahrnující jak sloučeniny známé z dosavadního stavu techniky, jejichž fungicidní aktivita však nebyla dosud známa, tak sloučeniny, které z chemického hlediska nespádají do rozsahu známých derivátů kyanacetamidu, a které v porovnání s těmito známými deriváty mají vyšší fungicidní účinnost.

V souladu s tím je předmětem vynálezu prostředek k potírání peronospory vinné révy obsahující vedle pevného nebo kapalného nosiče a popřípadě dalších přísad jako účinnou složku alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



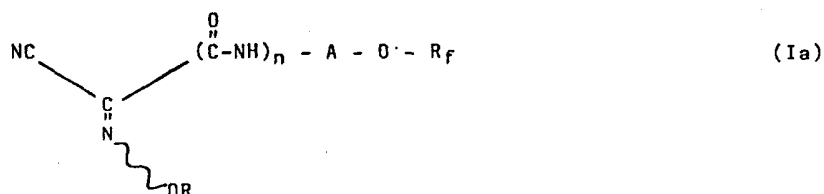
R znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

A představuje alkylenovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenylenovou skupinu a

R1 představuje alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo polyfluoralkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku a nejméně 2 atomy fluoru.

s výjimkou těch sloučenin shora uvedeného obecného vzorce I, v němž A znamená shora definovanou alkylenovou skupinu, n má hodnotu 2 a R^1 představuje alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.

Zvláštní skupinu účinných látek podle vynálezu tvoří ty sloučeniny obecného vzorce I, v němž R^1 představuje polyfluoralkylovou skupinu, které odpovídají obecnému vzorci Ia



R znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

n je číslo o hodnotě 1 nebo 2,

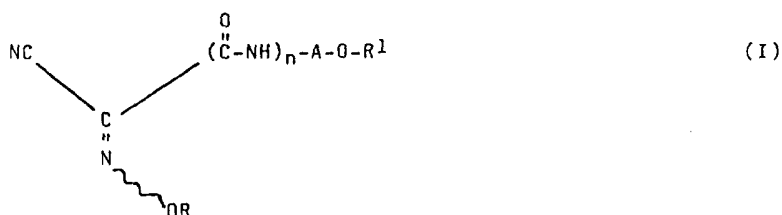
A představuje alkylenovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenylenovou skupinu a

R_F představuje polyfluoralkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku a nejméně 2 atomy fluoru.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou existovat ve dvou isomerních formách, a to v "syn"- a "anti"-formě, přičemž použití směsí těchto forem v libovolném poměru spadá do rozsahu vynálezu.

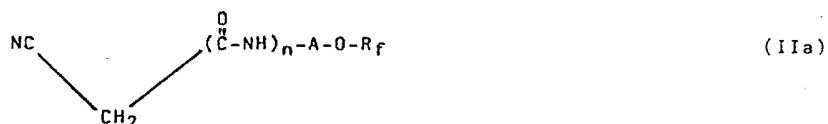
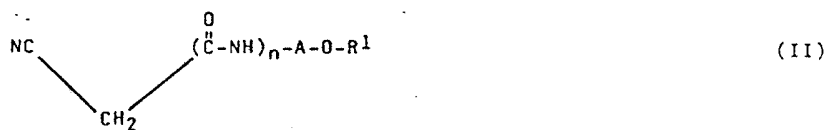
Příklady sloučenin obecného vzorce I, použitelných ve smyslu vynálezu, jsou shrnuty do následující tabulky 1:

T a b u l k a 1

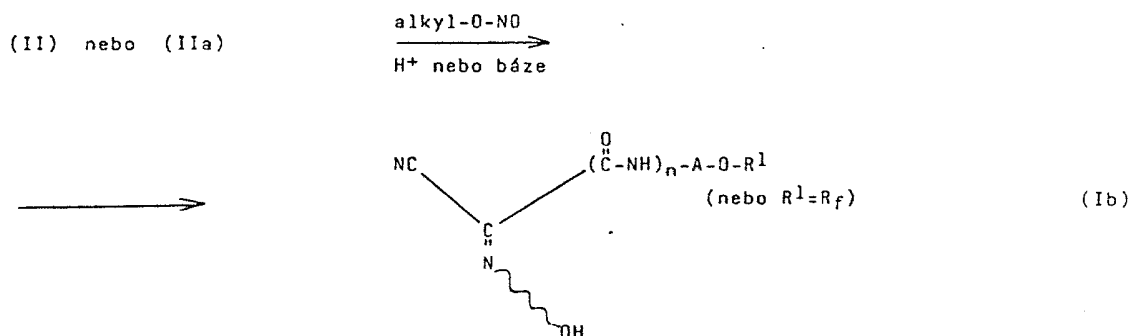


sloučenina č.	R	n	A-O-R ¹	teplota tání (°C)
1	CH ₃	1	4-C ₆ H ₄ -O-CH ₃	133-134
2	CH ₃	1	3-C ₆ H ₄ -O-CH ₃	117-118
3	CH ₃	1	4-C ₆ H ₄ -OCF ₂ -CF ₂ H	109-110
4	CH ₃	2	4-C ₆ H ₄ -O-CH ₃	210-212
5	CH ₃	2	4-C ₆ H ₄ -O-CF ₂ -CF ₂ H	162-163
6	CH ₃	2	CH ₂ -CH ₂ -O-CF ₂ -CF ₂ H	106-107

Sloučeniny obecného vzorce I nebo Ia, kde R znamená atom vodíku, se připravují přímou nitrosací kyanacetamidových derivátů obecného vzorce II resp. IIa



za použití dusitanů alkalických kovů nebo alkylnitritů, s výhodou amyl-, butyl- nebo propylnitritu, v přítomnosti kyselin nebo bází, vedoucí ke vzniku oximů obecného vzorce Ib. Tato reakce probíhá podle následujícího reakčního schématu:

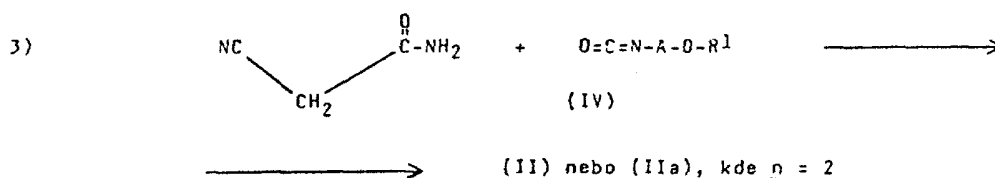
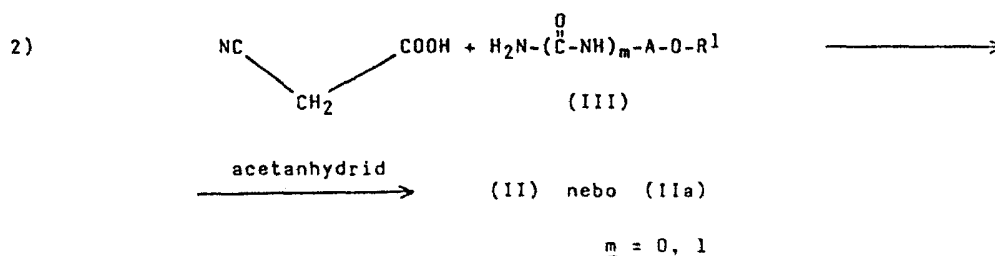
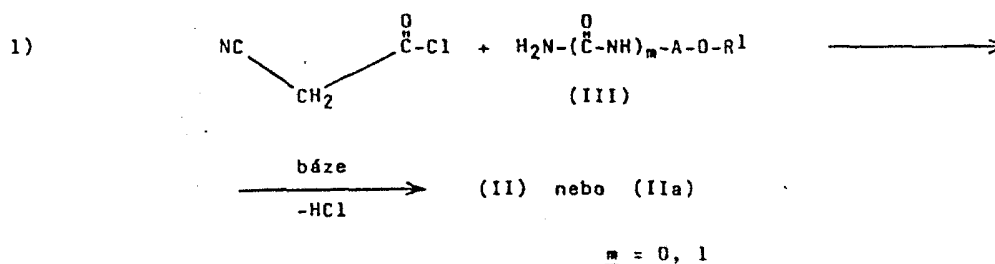


Další sloučeniny obecného vzorce I, v nichž R znamená shora definovanou alkylovou skupinu, se pak snadno získají z oximů obecného vzorce Ib známou alkylací.

Nitrosací reakci je možno uskutečnit v přítomnosti anorganické báze, například hydroxidů nebo uhličitanů alkalických kovů, v homogenní nebo heterogenní fázi, popřípadě v přítomnosti katalyzátorů fázového přenosu, nebo v přítomnosti natriumhydridu nebo v přítomnosti organické báze, jako alkoxidu alkalického kovu, v interním alkoholovém nebo etherovém rozpouštědle, nebo v rozpouštědle typu chlorovaného uhlovodíku, při teplotě pohybující se v rozmezí mezi 0 °C a teplotou varu pod zpětným chladičem.

Bylo rovněž zjištěno, že je účelné provádět shora zmíněnou nitrosací reakci, zejména pokud $R^1 = R_f$, v přítomnosti minerální kyseliny, jako kyseliny chlorovodíkové, nebo v přítomnosti organické kyseliny, v inertním rozpouštědle, jako v tetrahydrofuranu, při teplotě mezi 0 a 50 °C.

Kyanacetamidoderiváty obecného vzorce II nebo IIa je možno připravovat známými metodami, a to amidačními reakcemi podle některého z následujících reakčních schémat:



Pokud R^1 znamená zbytek R_f , získávají se shora uvedenými reakcemi pochopitelně sloučeniny obecného vzorce IIa, konkrétně reakcemi 1) a 2) za použití výchozích látek obecného vzorce IIIa



kde $\underline{m}$ má hodnotu 0 nebo 1.

S výhodou se při práci podle schématu 2) používá kyanoctová kyselina v přítomnosti acetanhydridu podle analogie s metodou popsanou pro přípravu kyanacetylmočovín (Beilstein, sv. 3, str. 66 a sv. 4, str. 67).

Sloučeniny obecného vzorce III, v němž $\underline{m}$ má hodnotu 1 a sloučeniny obecného vzorce IV se připravují z aminů obecného vzorce III, kde $\underline{m}$ má hodnotu 0, za použití běžných metod známých pro přípravu močovín resp. isokyanátů.

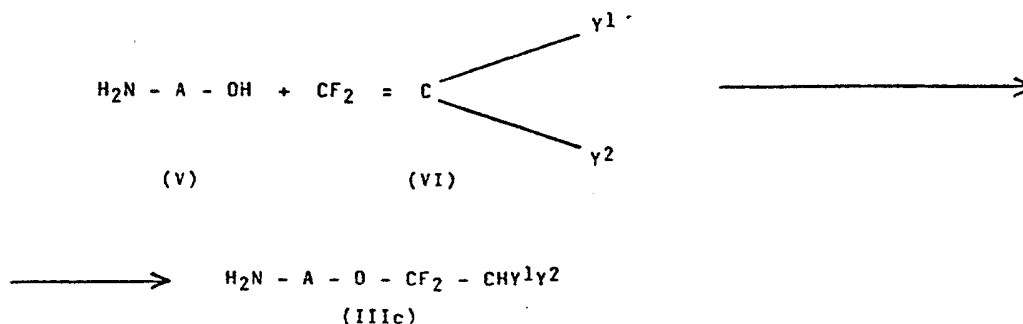
Tak například reakcí aminů obecného vzorce III, kde $\underline{m}$ má hodnotu 0, s kyanatanem draselným v přítomnosti kyselin (viz Beilstein sv. 4, str. 286) se snadno získají močoviny odpovídající obecnému vzorci III, v němž $\underline{m}$ má hodnotu 1.

Aminy obecného vzorce IIIa, v němž $\underline{m}$ má hodnotu 0, které tedy odpovídají obecnému vzorci IIb



se připravují podle některé z následujících metod:

a) Adice aminoalkoholů níže uvedeného obecného vzorce V (které jsou buď známé nebo které lze připravit známými metodami) na fluorolefiny níže uvedeného obecného vzorce VI podle následujícího schématu:



kde

- A má shora uvedený význam,
 γ^1 představuje atom fluoru, atom chloru nebo trifluormethylovou skupinu a
 γ^2 znamená atom fluoru nebo trifluormethylovou skupinu.

Tato reakce se provádí ve vhodném rozpouštědle etherového typu, jako je tetrahydrofuran, nebo v aprotickém polárním rozpouštědle, jako je například dimethylformamid, v přítomnosti silné báze, jako natriumhydridu nebo ters.butoxidu sodného, při teplotě pohybující se mezi 0 a 100 °C, s výhodou při teplotě 0 až 50 °C.

Pokud symbol A ve sloučenině obecného vzorce V znamená fenylovou skupinu, je účelné chránit aminoskupinu například vytvořením ketiminové vazby, kterou lze snadno hydrolýzovat po proběhnutí vlastní reakce.

Takto získaný produkt odpovídající obecnému vzorci IIIc je možno používat jako takový.

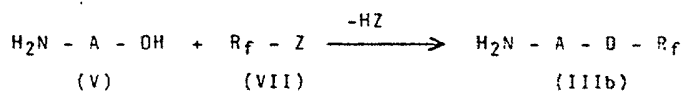
b) Reakce aminoalkoholů obecného vzorce V s polyfluoralkylderiváty obecného vzorce VII



ve kterém

- R_f představuje shora definovanou polyfluoralkylovou skupinu a
Z znamená odštěpitelnou skupinu, jako například atom bromu, mesylátovou nebo tosylátovou skupinu,

probíhající podle následujícího reakčního schématu:



ve kterém

- A a R_f mají shora uvedený význam a
Z znamená odštěpitelnou skupinu.

Polyfluoralkylderiváty obecného vzorce VII jsou známé nebo je lze snadno syntetizovat z dostupných látek, jako jsou například 2,2,2-trifluoethanol, 2,2,3,3-tetrafluorpropanol, 2,2,3,3,4,4-hexafluorbutanol apod.

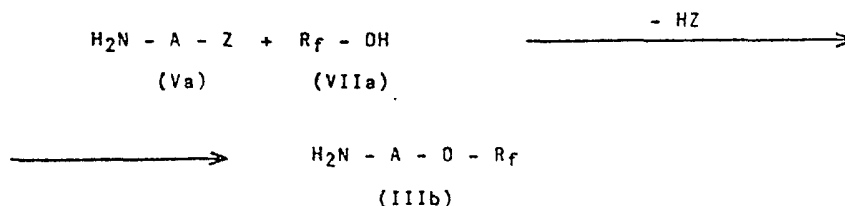
Alternativně je možno sloučeniny obecného vzorce IIIb připravit reakcí derivátu aminoalkoholu obecného vzorce Va



v němž je aminoskupina s výhodou chráněna, například vytvořením ketiminové vazby, s polyfluoralkoholem obecného vzorce VIIa



podle následujícího reakčního schématu:



v němž

A, R_f a Z mají shora uvedený význam a atomy fluoru ve zbytku R_f se nenacházejí na uhlíkovém atomu v poloze 2 vůči skupině -OH.

V obou případech se reakce provádí v přítomnosti silné báze, s výhodou hydridu, uhličitanu nebo alkoxidu alkalického kovu, s výhodou v inertním rozpouštědle etherového typu, jako je například tetrahydrofuran, nebo v aprotickém rozpouštědle, například v acetonitrilu či dimethylformamidu, při teplotě pohybující se mezi 0 °C a teplotou varu rozpouštědla.

Shora uvedené reakce popsané u metod a) a b) lze mimoto provádět za použití močoviny obecného vzorce VIII



namísto aminoalkoholu obecného vzorce V, a získat tak sloučeniny obecného vzorce IIIa, kde m má hodnotu 1.

Močoviny obecného vzorce VIII jsou buď známe nebo je lze snadno připravit známými metodami.

Posledně zmíněná varianta je zvlášť výhodná v případě, že aminová skupina ve sloučenině obecného vzorce V vadí při reakcích popsaných v odstavcích a) a b).

Karbamoylová skupina sloučenin obecného vzorce VIII de facto představuje chráněnou aminoskupinu.

Sloučeniny obecného vzorce I vykazují silnou fungicidní účinnost, zejména proti houbám třídy *Oomycetes*, a zvláště pak proti peronospově révy vinné, jak již bylo uvedeno výše.

Zmíněné sloučeniny jsou dobře snášeny ošetřovanými rostlinami a po aplikaci, která může mít preventivní, kurativní nebo eradikativní charakter, vykazují systematickou účinnost.

Ve srovnání se známými isonitrosokyanacetamidy mají sloučeniny podle vynálezu mnohem vyšší účinnost pokud jde o ochranu rostlin proti napadení pathogenními houbami.

V závislosti na druhu aplikace se tato účinnost projevuje buď možností aplikovat nižší dávky nebo dlouhodobějším účinkem.

Při praktickém použití v zemědělství se sloučeniny podle vynálezu nejčastěji používají ve formě fungicidních prostředků obsahujících jako účinnou složku jednu nebo několik sloučenin obecného vzorce I.

Tyto prostředky je možno aplikovat na kteroukoli část rostliny, například na listy, stonky, větve a kořeny, nebo na semena rostlin před setím, nebo do půdy, v níž ošetřovaná rostlina roste.

Je možno používat prostředky ve formě suchých prášků, smáčitelných prášků, emulgovatelných koncentrátů, past, granulátů, roztoků, suspenzí apod., přičemž volba typu prostředků závisí na konkrétním použití. Zmíněné prostředky se připravují známým způsobem, například suspendováním nebo rozpouštěním účinné látky v rozpouštědle nebo/a jejím smísením s pevným ředidlem, popřípadě v přítomnosti povrchově-aktivních látek.

Jako použitelná ředidla je možno uvést křemelinu, kaolin, bentonit, mastek, oxid křemičitý, dolomit, uhličitán vápenatý, oxid hořečnatý, sádro, hlínky, syntetické silikáty, attapulgit a sepiolit. Jako kapalná ředidla je možno použít, pochopitelně kromě vody, různé druhy rozpouštědel, například aromatická rozpouštědla (benzen, xyleny nebo směsi alkylbenzenů), chlorovaná aromatická rozpouštědla (chlorbenzeny), parafiny (ropné frakce), alkoholy (methanol, propanol, butanol), aminy, amidy (dimethylformamid), ketony (cyklohexan, acetofenon, isoforon, ethylamylketon), estery (isobutylacetát) apod.

Jako povrchově aktivní činidla přicházejí v úvahu soli alkylsulfátů se sodíkem, vápníkem nebo triethanolaminem, alkylsulfonáty, alkylarylsulfonáty, polyethoxylované alkylfenoly, kondenzační produkty mastných alkoholů s ethylenoxidem, polyethoxylované mastné kyseliny, estery polyethoxylovaného sorbitolu, polyethoxylované tuky a lignin-sulfonáty.

Shora uvedené prostředky mohou rovněž obsahovat speciální přísady pro určité konkrétní účely, například adhesiva, jako arabskou gumu, polyvinylalkohol nebo polyvinylpyrrolidon.

Je-li to žádoucí, lze do prostředků podle vynálezu přidávat i jiné kompatibilní účinné látky, jako jsou fungicidy, regulátory růstu rostlin, herbicidy, insekticidy a minerální hnojiva.

Koncentrace účinné látky ve shora zmíněných prostředcích se může pohybovat v širokých mezích v závislosti na účinné látce, na ošetřované kultuře, na houbě, na okolních podmínkách a na druhu použitého prostředku. Koncentrace účinné látky v prostředcích podle vynálezu se obecně pohybuje mezi 0,1 a 95 % hmotnostními, s výhodou mezi 0,5 a 90 % hmotnostními.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

P ř í k l a d 1

Příprava 4-tetrafluorethoxyanilinu

K suspenzi 3,6 g 80 % olejové disperze natriumhydridu ve směsi 200 ml tetrahydrofuranu (prostého hydrochinonu) a 150 ml dimethylformamidu se za míchání při teplotě 0 °C pod dusíkem po částech přidá 56 g 4-hydroxy-N-cyklohexylidenanilinu připraveného známým způsobem.

Po odeznění exothermické reakce se směs nechá ohřát na teplotu místnosti, vzniklá suspenze se 30 minut míchá, načež se aparatura napojí na vývěvu a uvádí se do ní tetrafluorethylen. Během 2 hodin se pohltí 6,9 litru plynu, což je provázeno mírnou exothermickou reakcí, která se kontroluje chlazením ve vodní lázni o teplotě 10 °C. Reakční směs se odpaří ve vakuu, zbytek se vnese do vody a extrahuje se ethyletherem.

K etherickému extraktu se za varu rozpouštědla přidá zředěná vodná kyselina chlorovodíková, čímž se hydrolyzuje intermediární imin. Kyselá vodná fáze se oddělí, alkalizuje se louhem sodným na pH 10 a extrahuje se etherem. Etherický extrakt se vysuší síranem sodným a odpaří se za sníženého tlaku. Zbytek poskytne vakuovou destilací 14 g 4-tetrafluorethoxyanilinu vroucího při 118 až 120 °C/6,7 Pa.

P ř í k l a d 2

Příprava N-(4-tetrafluorethoxyfenyl)kyanacetamidu

K roztoku 6,5 g 4-tetrafluorethoxyanilinu, připraveného postupem podle příkladu 1, ve 250 ml ethylacetátu, se přikape 3,1 g čerstvě připraveného kyanacetylchloridu a směs se 30 minut zahřívá k varu pod zpětným chladičem.

Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti, rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku, pevný zbytek se rozmíchá s n-hexanem, odfiltruje se, promyje se vodou a vysuší se. Získá se 6,1 g N-(4-tetrafluorethoxyfenyl)kyanacetamidu o teplotě tání 150 až 151 °C.

P ř í k l a d 3

Příprava N-(4-tetrafluorethoxyfenyl)-2-hydroxyiminoacetamidu

Do roztoku 6 g N-(4-tetrafluorethoxyfenyl)kyanacetamidu z příkladu 2 a 14 ml n-propylnitritu v 10 ml tetrahydrofuranu se uvádí plynný chlorovodík až do jednoznačně kyselé reakce, přičemž se teplota nechá vystoupit na 50 °C. Směs se ochladí na teplotu místnosti, 2 hodiny se míchá a pak se nechá přes noc stát. Rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku a zbytek se promyje směsí n-hexanu a ethyletheru. Získá se 3,5 g N-(4-tetrafluorethoxyfenyl)-2-hydroxyiminokyanacetamidu o teplotě tání 238 až 239 °C.

P ř í k l a d 4

Příprava N-(4-tetrafluorethoxyfenyl)-2-methoxyiminokyanacetamidu (sloučenina č. 3 z tabulky 1)

Směs 3,5 g hydroxyiminoderivátu připraveného podle příkladu 3, 1,52 g uhličitanu draselného, 1,38 g dimethylsulfátu a katalytického množství 18-crown-6-etheru ve 20 ml acetonu se 2 hodiny míchá při teplotě místnosti, pak se zfiltruje a filtrát se odpaří za sníženého tlaku. Pevný zbytek se rozpustí v dichlormethanu, roztok se promyje vodou a po vysušení síranem sodným se odpaří za sníženého tlaku. Získá se 2,1 g N-(4-tetrafluorethoxyfenyl)-2-methoxyiminokyanacetamidu o teplotě tání 109 až 110 °C.

P ř í k l a d 5

Příprava 2-(tetrafluorethoxy)ethylmočoviny

Za použití analogického uspořádání jako v příkladu 1 se v reakční směsi tvořené 20,6 g 2-hydroxyethylmočoviny (připravené známými metodami z ethanolaminu) a 0,5 g natriumhydridu ve směsi stejných dílů bezvodého dimethylformamidu a tetrahydrofuranu (100 ml) absorbuje 4,8 litru tetrafluorethylenu.

Po ukončení reakce se směs opatrně okyslí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, rozpouštědla se odpaří za sníženého tlaku a zbytek se rozmíchá se 150 ml směsí stejných dílů ethyletheru a ethylacetátu.

Po filtraci se filtrát odpařuje za sníženého tlaku až do konstantní hmotnosti zbytku, čímž se získá 36 g 2-(tetrafluorethoxy)ethylmočoviny ve formě slabě žluté kapaliny.

P ř í k l a d 6

Příprava 1-kyanacetyl-3-(2-tetrafluorethoxyethyl)-močoviny

Směs 20,0 g 2-(tetrafluorethoxy)ethylmočoviny (z příkladu 5), 8,5 g kyanooctové kyseliny a 100 ml acethanhydridu se pozvolna zahřeje na 70 °C a na této teplotě se udržuje 2 hodiny. Reakční směs se ochladí, odpaří se za sníženého tlaku, polotuhý zbytek se odfiltruje a promyje se ethyletherem.

Surový produkt o hmotnosti 18,3 g poskytne po krystalizaci z ethylacetátu 10 g 1-kyanacetyl-3-(2-tetrafluorethoxyethyl)močoviny o teplotě tání 115 až 116 °C.

P ř í k l a d 7

Příprava 1-(2-hydroxyiminokyanacetyl)-3-(2-tetrafluorethoxyethyl)močoviny

Sloučenina uvedená v názvu, tající při 164 až 165 °C, se ve výtěžku 11 g získá postupem popsaným v příkladu 3 z 20 g 1-kyanacetyl-3-(2-tetrafluorethoxyethyl)močoviny připravené v příkladu 6.

P ř í k l a d 8

Příprava 1-(2-methoxyiminokyanacetyl)-3-(2-tetrafluorethoxyethyl)močoviny (sloučenina č. 6 z tabulky 1)

Sloučenina uvedená v názvu, tající při 106 až 107 °C, se získá ve výtěžku 1 g postupem popsaným v příkladu 4 ze 2 g 1-(2-hydroxyiminokyanacetyl)-3-(2-tetrafluorethoxyethyl)močoviny (připravené v příkladu 7).

P ř í k l a d 9

Příprava 4-tetrafluorethoxyfenylmočoviny

10 g 4-tetrafluorethoxyanilinu, připraveného v příkladu 1, ve 40 ml vody a 10 ml směsi stejných dílů kyseliny chlorovodíkové a vody, se nechá reagovat s 3,9 g kyanatanu draselného. Směs se 30 minut míchá, pak se vyloučený pevný materiál odfiltruje, promyje se studenou vodou a vysuší se. Získá se 10,5 g žádaného produktu o teplotě tání 167 až 168 °C.

IČ a NMR spektra produktu odpovídají struktuře uvedené v názvu.

P ř í k l a d 10

Příprava 1-kyanacetyl-3-(4-tetrafluorethoxyfenyl)močoviny

Analogickým postupem jako v příkladu 6 se 10,5 g 4-tetrafluorethoxyfenylmočoviny převede na 10,5 g sloučeniny uvedené v názvu, tající při 205 až 206 °C.

IČ spektrum produktu odpovídá uvedené struktuře.

P ř í k l a d 11

Příprava 1-(2-hydroxyiminokyanacetyl)-3-(4-tetrafluorethoxyfenyl)močoviny

Sloučenina uvedená v názvu, tající při 222 až 223 °C, se získá analogickým postupem jako v příkladu 3, za použití sloučeniny připravené v příkladu 10 jako výchozí látky a isoamylnitritu jako nitrosačního činidla.

IČ spektrum produktu odpovídá uvedené struktuře.

P ř í k l a d 12

Příprava 1-(2-methoxyiminokyanacetyl)-3-(4-tetrafluorethoxyfenyl)močoviny (sloučenina č. 5 z tabulky 1)

Sloučenina uvedená v názvu, tající při 162 až 163 °C, se získá postupem analogickým postupu popsanému v příkladu 4, za použití sloučeniny připravené v příkladu 11 jako výchozí látky.

IČ a NMR spektra produktu odpovídají uvedené struktuře.

P ř í k l a d 13

Test preventivní fungicidní účinnosti proti *Plasmopara viticola* (B. a C.) Berl a de Toni (peronospora révy vinné)

Listy rostlin vinné révy (odrůda Dolcetto), pěstovaných v květináčích v klimatizovaných podmínkách při teplotě 25 °C a 60 % relativní vlhkosti vzduchu se na rubu i lici postříkají 20 % (objem/objem) acetonovým vodným roztokem obsahujícím testovanou sloučeninu.

Za 1 den nebo za 7 dnů po tomto ošetření se listy inokulují postřikem vodnou suspenzí konidí houby *Plasmopara viticola* o koncentraci 200000 konidí/ml. Rostliny se nechají nejprve stát 24 hodiny v komoře nasycené vlhkostí, při teplotě 21 °C a pak se po celou inkubační periodu udržují při teplotě 21 °C a 70 % relativní vlhkosti vzduchu.

Po této době se vyhodnotí rozsah zamorení, který se vyjadřuje za použití stupnice od 0 (úplné zamorení) do 100 (zdravá rostlina).

V následující tabulce 2 jsou uvedeny výsledky shora popsaného testu, prováděného za použití sloučenin z tabulky 1, které se aplikují v různých dávkách. V tomto případě se inokulace provádí za 1 den po ošetření.

V tabulce 3 jsou uvedeny účinnosti sloučeniny č. 5, aplikované v nižších dávkách, v porovnání se srovnávací látkou, již je 2-kyan-N-[[ethylamino]karbonyl]-2-(methoxyimino)-acetamid známý pod obecným názvem cymoxanil (Curzate). Tyto aktivity byly zjišťovány stejným postupem jako údaje v tabulce 2.

T a b u l k a 2

Preventivní účinnost proti *Plasmopara viticola* na vinné révě

sloučenina č.	dávka (g/litr)				
	0,5	0,25	0,125	0,06	0,03
1	100	100	100	100	100
2	100	100	100	100	60
3	100	100	100	100	100
4	100	100	100	100	90
5	100	100	100	100	100
6	100	100	100	100	100

T a b u l k a 3

Preventivní účinnost proti *Plasmopara viticola* na vinné révě

sloučenina č.	dávka (g/litr)			
	0,015	0,0075	0,0037	0,0018
5	100	100	100	100
cymoxanil (Curzate)	90	50	25	0

Za použití shora popsaného postupu byly provedeny další testy preventivní fungicidní účinnosti proti *Plasmopara viticola*, při nichž byla inokulace provedena za 7 dnů po ošetření, přičemž jako účinné látky byly použity jednak sloučenina č. 6 z tabulky 1 a jednak cymoxanil. Obě tyto látky byly aplikovány v koncentraci 0,03 g/litr. Průměrné výsledky svědčí o tom, že listy vinné révy ošetřené sloučeninou č. 6 byly zcela prosty choroby, zatímco listy vinné révy ošetřené srovnávací látkou nebyly zasaženy chorobou pouze na 33 % plochy.

V následující tabulce 4 jsou uvedeny hodnoty preventivní účinnosti proti *Plasmopara viticola*, a to jednak sloučeniny č. 5 z tabulky 1, aplikované v různých dávkách, a jednak referenční sloučeniny (ref. 1) odpovídající obecnému vzorci I, v němž R znamená methylovou skupinu, n má hodnotu 2 a seskupení -A-X-R¹ představuje methoxyethylovou skupinu, tj. 1-(2-methoxyiminokyanacetyl)-3-(2-methoxyethyl)močoviny známé z DOS č. 3 327 013. Inokulace byla prováděna za 1 den po ošetření.

V tabulce 5 jsou uvedeny hodnoty preventivní účinnosti sloučeniny č. 6 z tabulky 1, aplikované v různých dávkách, v porovnání s hodnotami účinnosti shora zmíněné referenční sloučeniny (ref. 1). V tomto případě byla inokulace prováděna za 7 dnů po ošetření.

T a b u l k a 4

Preventivní účinnost proti *Plasmopara viticola* na vinné révě
(inokulace za 1 den po ošetření)

sloučenina č.	dávka (g/litr)		
	0,03	0,0075	0,0018
5	100	100	100
ref. 1	100	66	20

T a b u l k a 5

Preventivní účinnost proti *Plasmopara viticola* na vinné révě
(inokulace za 7 dnů po ošetření)

sloučenina č.	dávka (g/litr)		
	0,5	0,125	0,03
6	100	100	100
ref. 1	100	100	55

P ř í k l a d 14

Test kurativní fungicidní účinnosti proti *Plasmopara viticola* (B. a C.) Berl. et de Toni (peronospora révy vinné)

Spodní strany listů rostlin vinné révy (odrůda Dolcetto), pěstovaných v květináčích v klimatizovaných podmínkách při teplotě 25 °C a 60 % relativní vlhkosti vzduchu se postříkají vodnou suspenzí konidií *Plasmopara viticola* (200 000 konidií v 1 ml), pak se na 24 hodiny umístí při teplotě 21 °C do komory se 100 % relativní vlhkostí vzduchu, načež se listy zamořených rostlin na rubu i lici postříkají 20 % (objem/objem) vodným roztokem acetonu obsahujícím testovanou látku.

Po ukončení inkubační doby trvající 7 dnů se vizuálně vyhodnotí stupeň infekce, který se vyjadřuje za použití stupnice od 0 (úplně zamořené rostliny) do 100 (zdravé rostliny).

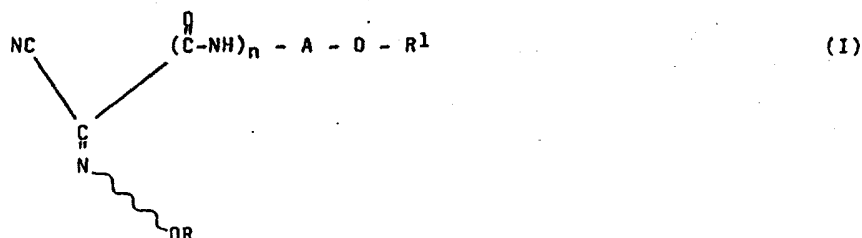
V následující tabulce 6 jsou uvedeny hodnoty kurativní účinnosti sloučeniny č. 6 z tabulky 1, používané v různých dávkách, v porovnání s referenční sloučeninou popsanou v příkladu 13 (ref. 1). Ošetření se provádí za 24 hodiny po infekci.

T a b u l k a 6

Kurativní účinnost na *Plasmopara viticola* na vinné révě
(ošetření za 24 hodiny po infekci)

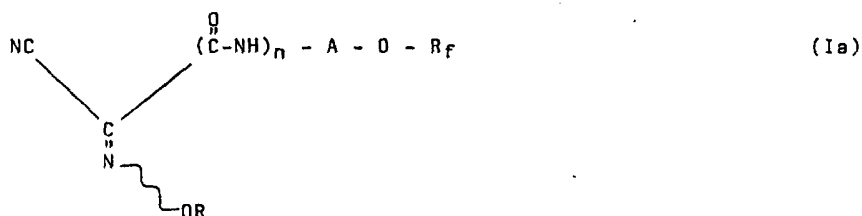
sloučenina č.	dávka (g/litr)		
	0,5	0,125	0,03
6	100	100	100
ref. 1	100	73	35

1. Prostředek k potírání peronospory vinné révy, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



R znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
 n je číslo o hodnotě 1 nebo 2
 A představuje alkylenovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenylenovou skupinu a
 R^1 představuje alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo polyfluoralkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku a nejméně 2 atomy fluoru,
s výjimkou látek obecného vzorce I, v němž A znamená shora definovanou alkylenovou skupinu,
 n má hodnotu 2, a R^1 představuje alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, spolu s pevným či kapalným nosičem a popřípadě dalšími přísadami.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce Ia



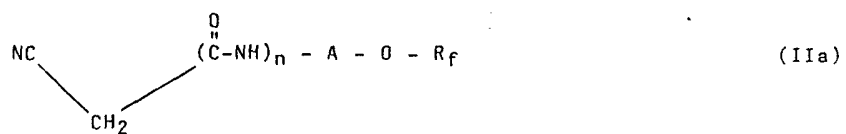
R znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
n je číslo o hodnotě 1 nebo 2,
A představuje alkylenovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenyleneovou skupinu a
R_F představuje polyfluoralkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku a nejméně 2 atomy fluoru.

3. Prostředek podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje N-(4-*trifluorethoxy*fenyl)-2-methoxyiminokyanacetamid.

4. Prostředek podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 1-(2-methoxyiminokyanacetyl)-3-(2-tetrafluorethoxyethyl)močovinu.

5. Prostředek podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 1-(2-methoxyiminokyanacetyl)-3-(4-tetrafluorethoxyfenyl)močovinu.

6. Způsob výroby účinných látek obecného vzorce Ia podle bodu 2, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce IIa



ve kterém

A, R_f a n mají shora uvedený význam,

nechá reagovat s dusitanem alkalického kovu nebo s alkylnitritem v přítomnosti minerální nebo organické kyseliny, v inertním rozpouštědle při teplotě mezi 0 a 50 °C, ze vzniku sloučeniny obecného vzorce Ia, kde R znamená atom vodíku, kterážto sloučenina se pak po případě podrobí alkylaci k zavedení alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku ve významu symbolu R.