



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

255899

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 33/04

(22) Přihlášeno 21 11 85
(21) PV 8417-85
(32) (31) (33) Právo přednosti od 22 11 84
(P 34 42 529.2) Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 13 08 87

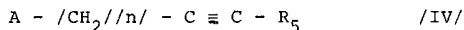
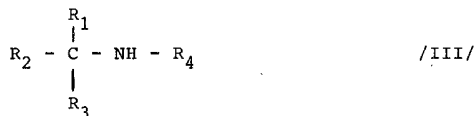
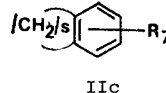
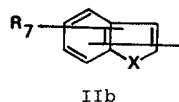
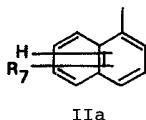
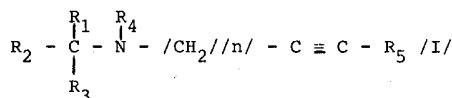
(45) Vydáno 16 01 89

(72) Autor vynálezu STUETZ ANTON dr., MARIA ENZERSDORF (Rakousko)

(73) Majitel patentu SANDOZ A.G. BASEL (Švýcarsko)

(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

Prostředek obsahuje jako účinnou látku sloučeninu obecného vzorce I, kde znamená n číslo 2 nebo 3, R_1 vzorec IIa, IIb, IIc, R_7 vodík, halogen, C_1 -5alkyl, s celé číslo od 3 do 5, X kyslík, síru, -O-CH₂-, R_2 vodík, C_1 -5alkyl, buď R_3 a R_4 stejné, nebo rozdílně znamenají vodík, C_1 -5alkyl, nebo R_3 a R_4 tvoří -/CH₂/ /u/, kde u znamená celé číslo od 3 do 5, R_5 vodík, C_1 -5alkyl, C_3 -6cykloalkyl, C_2 -5alkenyl, tri(C_1 -5alkyl)silyl, di(C_1 -5alkyl)fenylsilyl, fenyl nebo fenyl- C_1 -5alkyl, kde fenyl, cykloalkyl a alkyl mohou být substituovány hydroxylem, C_1 -5alkoxylem nebo halogenem, a její adiční soli s kyselinami. Sloučeniny vzorce I se vyrobí tak, že reaguje sloučenina vzorce III, kde R_1 až R_4 mají výše uvedený význam, se sloučeninou vzorce IV, kde R_5 a n mají výše uvedený význam a A znamená odštěpitelnou skupinu.



Vynález se týká fungicidního prostředku, který jako účinnou látku obsahuje homopargylaminový derivát obecného vzorce I a způsobu výroby této účinné látky.

Fungicidní účinek nebyl dosud znám u sloučenin, které patří k obecné skupině allylaminů, propargylaminů, homoallylaminů nebo homopargylaminů. Některé sloučeniny této obecné skupiny jsou známy jako farmaceutické prostředky. Tak například US patent č. 4 282 251 popisuje trans-N-cinnamyl-N-metyl-(1-naftylmetyl)aminy a jejich použití jako antimykotika.

Sloučeniny podle vynálezu jsou užitečné při potírání fytopatogenních hub a plísní.

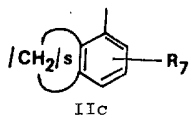
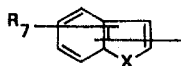
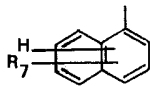
Vynález se týká nových homopargylaminových derivátů obecného vzorce I



kde

n má hodnotu 2 nebo 3,

R₁ znamená skupinu obecného vzorce



kde znamená

R₇ vodík, halogen nebo C₁₋₅alkylovou skupinu,

s celé číslo do 3 do 5, a

X kyslík, síru nebo -OCH₂- skupinu, a

R₂ vodík nebo C₁₋₅alkylovou skupinu, a buď

R₃ a R₄ jsou stejné nebo rozdílné a znamenají vodík nebo

C₁₋₅alkylovou skupinu, nebo R₃ a R₄ tvoří -/CH₂/_n- skupinu, kde n znamená celé číslo od 3 do 5 a

R₅ znamená vodík, C₁₋₅alkylovou, C₃₋₆cykloalkylovou, C₂₋₅alkenylovou, tri(C₁₋₅alkyl)-silylovou, di(C₁₋₅alkyl)fenylsilylovou, fenyllovou nebo fenyl-C₁₋₅alkylovou skupinu, kde fenyl-, cykloalkyl-, a alkylové skupiny mohou být substituovány hydroxylovou, C₁₋₅alkoxylovou skupinou nebo halogenem, a jejich adičních solí s kyselinami. Vynález se dále týká způsobu výroby těchto sloučenin a jejich použití.

Podle vynálezu se sloučeniny obecného vzorce I připraví

a/ tak, že nechá reagovat sloučenina obecného vzorce III



kde R₁ až R₄ mají výše uvedený význam, se sloučeninou obecného vzorce IV



kde R_5 a n mají výše uvedený význam a A znamená odštěpitelnou skupinu.

b/ Sloučeniny obecného vzorce Ia



kde R_1 až R_4 a n mají výše uvedený význam a R_5^I znamená dialkylfenylsilylovou, trialkylsilylovou nebo alfa-hydroxyalkylovou skupinu, se vyrobí tak, že se metaluje sloučenina obecného vzorce V



kde R_1 až R_4 a n mají výše uvedený význam, a nechá se reagovat s odpovídající karboxylovou, dialkylfenylsilylhalogenovou nebo trialkylsilylhalogenovou sloučeninou.

c/ Sloučeniny obecného vzorce Ib



kde R_1 až R_4 a n mají výše uvedený význam a R_5^{II} znamená alkenylovou skupinu, se vyrobí tak, že se ze sloučenin obecného vzorce Ia, kde R_5^I znamená alfa-hydroxyalkylovou skupinu, odštěpí voda, přičemž popřípadě mohou být funkční skupiny při reakci chráněny odpovídajícími chránicími skupinami, které se po ukončení reakce opět odštěpí, a získané sloučeniny obecného vzorce I se popřípadě převedou na své adiční sole s kyselinami.

Způsob a/ podle vynálezu se může popřípadě provádět v rozpouštědle inertním za reakčních podmínek, jako je nižší alkohol, například etanol, popřípadě ve směsi s vodou, aromatický uhlovodík jako je benzen nebo toluen, cyklický ether jako dioxan, nebo dialkylamid karboxylové kyseliny jako je dimethylformamid. Reakční teplota se pohybuje mezi teplotou místnosti a teplotou varu reakční směsi. Způsob se výhodně provádí v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu, například uhličitanu alkalického kovu jako je uhličitán sodný.

Způsob b/ podle vynálezu se může provádět například v inertním rozpouštědle /za reakčních podmínek/, například v cyklickém etheru jako je tetrahydrofuran za omezení přístupu vody, výhodně při nízké teplotě.

Odštěpení vody podle způsobu c/ se může provádět známými způsoby, například kyselinou p-toluensulfonovou nebo působením mesylchloridu v přítomnosti báze jako je triethylamin, a v rozpouštědle inertním za reakčních podmínek, jako je dichlormethan.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být převedeny na své adiční sole s kyselinami a naopak.

Při výrobě sloučenin obecného vzorce Ib se mohou získat směsi cis/trans isomerů, které mohou být rozděleny známými metodami.

Alkylové skupiny mohou být přímé nebo rozvětvené a obsahují 1 až 12, výhodně 1 až 8 a zejména 1 až 5 atomů uhlíku. Jako substituenty uváděné nižší alkylové skupiny obsahují výhodně 1 až 4 atomy uhlíku a zejména znamenají metylovou a etylovou skupinu. Alkenyl obsahuje výhodně 3 až 6, zvláště 3 nebo 4 atomy uhlíku a například znamená allyl nebo propenyl. Cykloalkyl obsahuje výhodně 3 až 6 atomů uhlíku.

Ve sloučenině obecného vzorce IV znamená A například halogen, zejména chlor nebo brom, nebo organický sulfonyloxysbytek s 1 až 10 atomy uhlíku, například alkylsulfonyloxyskupinu, výhodně s 1 až 4 uhlíkovými atomy jako je metylsulfonyloxyskupina nebo alkylfenylsulfoxy-skupina, například se 7 až 10 uhlíkovými atomy jako je tosyloxyskupina.

Sloučeniny podle vynálezu ve volné formě nebo ve formě adičních solí s kyselinami vhodných pro zemědělství jsou vhodné pro potírání fytopatogenních hub. Dobrá fungicidní účinnost vyplývá mimo jiné z testů in vivo proti *Uromyces appendiculatus* /rez fazolí/ na tyčkových fazolích jakož i proti jiným houbám ze skupiny rzí /*Puccinia*/ na pšenici a proti *Erysiphe cichoracearum* na okurkách a proti jiným padlím /*E. Graminis* f. sp. tritici, *Podosphaera leucotricha*, *Uncinula necator*/ na pšenici, jablkách a révě při koncentraci testované látky 0,5 až 500 ppm.

Jelikož při testech byla také dokázána dobrá snášenlivost těchto sloučenin rostlinami, jsou sloučeniny podle vynálezu vhodné k potlačování fytopatogenních hub, například k boji s *Basidiomycetes* řádu *Uredinales* /rzi/ jako *Puccinia* spp., *Hemileia* spp., *Uromyces* spp. a *Ascomyces* řádu *Erysiphales* /padlí/ jako *Erysiphe* spp., *Podosphaera* spp. a *Uncinula* spp.

Množství použitých sloučenin podle vynálezu závisí na různých faktorech, kterými jsou například druh sloučeniny podle vynálezu, ošetřovaný subjekt /rostliny, půda, semena/, způsob ošetření /postřik, popraš/, účel ošetření /profylaktické nebo terapeutické/, druh hubených hub a doba použití.

Obecně se dosahuje uspokojivých výsledků, jestliže se sloučenina podle vynálezu použije v případě ošetření rostlin nebo půdy v množství od asi 0,005 do 2, výhodně od asi 0,01 do 1 kg/hektar. Ošetření může být, je-li to žádoucí, opakováno, například v 8 až 30denním intervalu. Jestliže se sloučenina použije k ošetření semen, získají se obecně uspokojivé výsledky, jestliže se sloučenina použije v množství od asi 0,5 do 0,5, výhodně od asi 0,1 do 0,3 g/kg semen.

Výrazem "půda" je míněno každé růstové médium, tj. půdy buď přirozené nebo umělé.

Sloučeniny podle vynálezu mohou být použity pro celou řadu kulturních rostlin, například pro soju, kávovník, okrasné rostliny /mezi jinými pelargonie, růže/, zeleninu /mezi jiným hrách, okurky, celer, rajčata a fazole/, cukrovou čepu, cukrovou třtinu, podzemnici, kukuřici, vinnou révu, pro ovoce /jablka, hrušky, slívy, banány/ a pro obilí /např. pšenici, žito, ječmen/.

Vynález se proto také týká způsobu hubení fytopatogenních hub, vyznačující se tím, že se houby nebo jejich životní prostředí ošetří fungicidně účinným množstvím sloučeniny obecného vzorce I ve volné formě nebo ve formě adiční sole s kyselinou vhodnou pro použití v zemědělství.

Vynález se dále týká fungicidních přípravků obsahujících jako fungicid sloučeninu podle vynálezu ve volné formě nebo ve formě adiční sole s kyselinou, spolu s ředidly přijatelnými v zemědělství a popřípadě dalšími pomocnými látkami jako jsou povrchové aktivní látky. Obecně obsahují prostředky asi 0,000 5 až 90, například obsahují 0,001 až 70 hmotnostních procent aktivní složky.

Jako ředidla jsou označovány kapalné nebo pevné látky přijatelné v zemědělství, které jsou vhodné k tomu, aby převedly aktivní látku do lepší nebo lépe aplikovatelné formy, například řešením na požadovaný nebo potřebný stupeň. Příklady takových ředidel jsou talek, kaolin, diatomická hlínka, xylén a voda.

Přípravky, zejména ty, které se používají ve formě sprejů, jako například koncentráty dispergovatelné ve vodě nebo smáčitelné prášky, mohou obsahovat povrchové aktivní sloučeniny

/například až 20 hmotnostních procent/, jako smáčecí nebo dispergační činidla, např. kondenzační produkty formaldehydu a naftalensulfonátu, alkylarylsulfonát, ligninsulfonát, alkylsírán, ethoxylovaný alkylfenol nebo ethoxylovaný mastný alkohol.

Příklady fungicidních přípravků jsou popsány dále /díly jsou díly hmotnostní/.

a/ Smáčitelný prášek

60 dílů sloučeniny vzorce I se mele 2 díly laurylsírán, 3 díly ligninsulfonátu sodného a 35 díly jemného kaolinu tak dlouho, až je střední velikost částic menší než 5 μm .

b/ Granulovaný přípravek

Na 94,5 hmotnostních dílů křemenného písku se v bubnovém mlýnu nastříká 0,5 hmotnostních dílů pojiva /neionogenní tenzid/ a vše se důkladně promísí. Přidá se 5 hmotnostních dílů sloučeniny vzorce I a silně se promísí, až se získá granulovaný přípravek v rozsahu velikosti částic do 0,3 do 0,7 mm.

c/ Emulzní koncentrát

25 hmotnostních dílů sloučeniny vzorce I se smísí se 30 hmotnostními díly iso-oktyl-oktaglykoletheru a 45 hmotnostními díly ropné frakce s rozsahem teplot varu 210 až 280 °C / $D_{20} = 0,92$ /.

d/ Potah semen

45 dílů sloučeniny vzorce I se smísí s 1,5 dílem adičního produktu etylenoxidu a diamylfenoldekaglykoletheru, 2 díly vretenového oleje, 51 díly jemně mletého tlaku a 0,5 dílu Rhodaminu B. Směs se mele v mlýnu Contraplex při 10 000 otáčkách za minutu, dokud průměrná velikost částic není menší než 20 μm . Takto získaný suchý prášek má dobrou přilnavost a může být přidán k semenům nebo osivu, například mísením po dobu 2 až 5 minut v pomalu se otáčejícím bubnu.

Ve výhodných sloučeninách vzorce I mají substituenty jeden nebo více následujících významů:

R_1 = IIa nebo IIb
 X = O nebo S
 R_7 = H, halogen /zejména Cl nebo Br/ nebo C_{1-4} alkyl /zvláště CH_3 /
 R_2 = H nebo C_{1-4} alkyl
 R_3 = H nebo spolu s $R_4/CH_2/4$
 R_4 = C_{1-4} alkyl
 R_5 = H, C_{1-8} alkyl /zejména C_{1-5} alkyl/, C_{3-6} cykloalkyl, C_{3-5} alkenyl, C_{1-4} alkoxy- C_{1-5} alkyl, fenyl- C_{1-5} alkyl, halogenfenyl- C_{1-5} alkyl, hydroxy- C_{1-5} alkyl, tri/ C_{1-5} alkyl/silyl, di/ C_{1-5} alkyl/-fenylysilyl.

Ve výhodnějších sloučeninách vzorce I znamenají substituenty

R_1 1-naftylovou, benzofuranylovou nebo benzothiofenylovou skupinu, nesubstituovanou nebo monosubstituovanou halogenem nebo C_{1-4} alkylem,
 R_2, R_3 znamená každý H,
 R_4 je CH_3 nebo C_2H_5 , zvláště CH_3 ,
 R_5 znamená H, C_{3-6} cykloalkyl nebo terciárním atomem uhlíku na homopropargylovou skupinu vázanou skupinu ze souboru, který tvoří C_{1-4} alkoxy- C_{3-5} alkyl, halogenfenyl- C_{3-5} alkyl, fenyl- C_{3-5} alkyl, hydroxy- C_{3-5} alkyl a C_{3-5} alkyl.

Výchozí sloučeniny jsou buď známé nebo mohou být připraveny známými postupy nebo postupy popsány v příkladech.

Následující příklady vynález blíže osvětlují. Teploty jsou uváděny ve stupních Celsia.

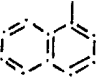
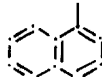
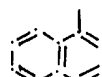
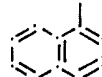
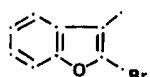
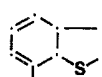
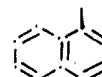
P ř í k l a d 1

N-Metyl-N-/1-naftylmetyl/-5,5-dimetyl-3-hexin-amin /způsob a/

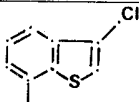
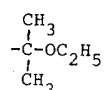
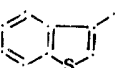
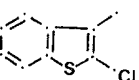
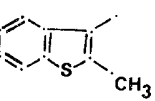
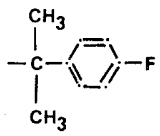
Roztok 540 mg 5,5-dimetyl-3-hexin-1-olu v dimetylformamidu se při 0 ° přidá k 1,2 ml triethylaminu. Pak se za míchání po kapkách přidá 0,335 ml methansulfonylchloridu. Po dvouhodinovém míchání při teplotě místnosti se přidá 740 mg N-metyl-1-naftylmethanaminu a přes noc se zahřívá na 80 °C. Pak se rozpouštědlo odpaří ve vakuu, zbytek se rozdělí mezi nasycený vodný roztok hydrogenuhličitanu sodného a etylester kyseliny octové, organická fáze se promyje, vysuší a odpaří. Surový produkt se chromatografuje na silikagelu /toluen:etylester kyseliny octové = 9:1/. Získá se titulní sloučenina ve formě oleje.

Analogicky podle příkladu 1 je možno také získat následující sloučeniny vzorce I, uvedené v tabulce 1.

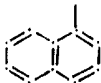
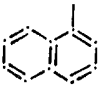
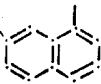
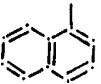
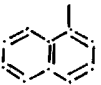
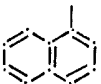
T a b u l k a 1

Příklad	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	n	fyz. chem. data
2		H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} -C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	2	olej
3		H	H	CH ₃	H	2	olej
4		H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -C-C_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$	2	olej
5		H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -C-C_6H_6 \\ \\ CH_3 \end{array}$	2	t.t. (HCl): 106 až 110 °
6		H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	olej
7		H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	t.t. 35 až 37 °
8		H	-(CH ₂) ₄ -		-C(CH ₃) ₃	2	t.t. 82 až 84 °
9		H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	t.t. 62 až 64 °

T a b u l k a 1 pokračování

Příklad	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	n	fyz. chem. data
10		H	H	CH ₃	H	2	olej
11		H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	2	olej
12		H	H	CH ₃		2	olej
13		H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	olej
14		H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	olej
15		H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	t.t. (HCl): 205 až 208°
16		H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	t.t. (HCl): 185 až 190°
17		H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	olej.
18		H	H	CH ₃		2	
19		H	H	C ₂ H ₅	-C(CH ₃) ₃	2	olej
20		CH ₃	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	olej
21		H	H	CH ₃		2	olej
22		H	H	H	-C(CH ₃) ₃	2	olej
23		H	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	2	olej

T a b u l k a 1 pokračování

Příklad	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	n	fyz. chem. data
24		H	H	CH ₃	(CH ₃	3	olej
25		H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	2	olej
26		H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	olej
27		H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	olej
28		H	H	CH ₃	-Si-(CH ₃) ₃	2	olej
29		H	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	2	olej

P ř í k l a d 30

N-Metyl-N-/1-naftylmetyl/-5-etyl-5-hydroxy-3-heptin-amin /způsob b/

Ke 2 g N-metyl-N-/1-naftylmetyl/3-butin-aminu v absolutním tetrahydrofuranu se přikape při -70 ° 5,6 ml 15% roztoku n-BuLi v hexanu a po půl hodině se při této teplotě přidá 0,95 ml diethylketonu. Míchá se tři hodiny při teplotě místnosti, pak se vylije na led a extrahuje etherem. Organická fáze se promyje, vysuší a odpaří ve vakuu. Po chromatografii na silikagelu /toluen:ethyl ester kyseliny octové = 3:1/. Získá se titulní sloučenina ve formě oleje.

Postupem podle příkladu 30 se mohou získat sloučeniny uvedené v příkladech 26, 27 a 28.

P ř í k l a d 31

N-Metyl-N/1-naftylmetyl/-5-etyl-5-hepten-3-in-amin /způsob c/

K roztoku 630 mg N-metyl-N/1-naftylmetyl/-5-etyl-5-hydroxy-3-heptin-aminu v dichlormetanu se přikape při -20 ° 0,5 ml triethylaminu a nakonec 0,21 ml mesylchloridu rozpuštěného v dichlormethanu. Pak se míchá tři hodiny při teplotě místnosti, vytřepe se vícekrát s vodou, organická fáze se vysuší a odpaří. Zbytek se chromatografuje na silikagelu /toluen:ethylacetát = 4:1/. Získá se titulní sloučenina ve formě oleje.

P ř í k l a d 32

V tabulce 2 jsou uvedeny testy fungicidní účinnosti vybraných sloučenin podle vynálezu.

Tabulka 2

Příklad č.		EC 90 * v mg/l								
		1	4	5	14	15	18	19	27	28
Houba	Rostlina									
Erysiphe	okurka	525	2	12	8	11	0,5	1	4	4
Podosphaera	jablko	8	6	12	8	11	33	3	8	9
Erysiphe	pšenice	11	11	11	103	11	3	3	10	9
Uncinula	vinná réva	11	9	11	6	9	8	3	11	10
Uromyces	fazol šarl.	35	<0,5	0,7	<0,5	0,8	36	<0,5	4	0,9
Puccinia trit.	pšenice	101	6	33	2	10	27	5	11	9

* EC 90 koncentrace v mg/l dovolující 90 % kontrolu

Spektra (CDCl₃, TMS):

- 1 8,2-8,4 (m, 1H); 7,65-7,95 (m, 2H); 7,25-7,6 (m, 4H); 3,93 (s, 2H); 2,25-2,8 (m, 4H); 2,24 (s, 4H); 1,18 (s, 9H).
- 2 8,25-8,45 (m, 1H); 7,7-7,95 (m, 2H); 7,3-7,65 (m, 4H); 5,1-5,3 (m, 2H); 3,98 (s, 2H); 2,45-2,95 (m, 4H); 2,3 (s, 3H); 1,9 (m, 3H).
- 3 8,2-8,4 (m, 1H); 7,6-7,9 (m, 2H); 7,2-7,6 (m, 4H); 3,9 (s, 2H); 2,2-2,9 (m, 4H); 2,26 (s, 3H); 2,0 (t, J = 2Hz, 1H).
- 4 8,2-8,4 (m, 1H); 7,7-7,95 (m, 2H); 7,25-7,6 (m, 4H); 3,96 (s, 2H); 2,3-2,8 (m, 4H); 2,25 (s, 3H); 1,4 (pseudog, 2H); 1,14 (s, 6H); 0,95 (t, J = 7Hz, 3H).
- 5 8,25-8,4 (m, 1H); 7,7-7,95 (m, 2H); 7,2-7,65 (m, 9H); 3,97 (s, 2H); 2,4-2,9 (m, 4H); 2,28 (s, 3H); 1,55 (s, 6H).
- 6 7,65-7,85 (m, 1H); 7,1-7,5 (m, 3H); 3,6 (s, 2H); 2,2-2,75 (m, 4H); 2,22 (s, 3H); 1,18 (s, 9H).
- 7 7,65-7,85 (m, 1H); 7,2-7,5 (m, 4H); 3,8 (s, 2H); 2,3-2,8 (m, 4H); 2,25 (s, 3H); 1,18 (s, 9H).
- 8 8,4-8,7 (široký, 1H); 7,25-7,95 (m, 6H); 3,7-4,0 (m, 1H); 3,2-3,4 (dbr, J = 11 Hz, 1H); 2,55-2,8 (m, 1H); 2,0-2,4 (m, 4H); 1,4-1,9 (m, 6H); 1,1 (s, 9H).
- 9 7,78 (dd, J = u. 2Hz, 1H); 7,46 (d, J = 7Hz, 1H); 7,3 (s, 1H); 7,3 (d, J = 7Hz, 1H); 3,82 (s, 2H); 2,3-2,8 (m, 4H); 2,24 (s, 3H); 1,18 (s, 9H).
- 10 7,78 (dd, J = 7 u. 2Hz, 1H); 7,46 (d, J = 7Hz, 1H); 7,3 (d, J = 7Hz, 1H); 7,3 (s, 1H); 3,8 (s, 2H); 2,3-2,8 (m, 4H); 2,24 (s, 3H); 1,96 (t, J = 1Hz, 1H).
- 11 8,25-8,45 (m, 1H); 7,7-7,95 (m, 2H); 7,2-7,6 (m, 9H); 3,98 (s, 2H); 2,5-3,0 (m, 4H); 2,3 (s, 3H).
- 12 8,2-8,4 (m, 1H); 7,7-7,95 (m, 2H); 7,3-7,6 (m, 4H); 3,95 (s, 2H); 3,58 (g, J = 7Hz, 2H); 2,35-2,85 (m, 4H); 2,28 (s, 3H); 1,42 (s, 6H); 1,18 (t, J = 7Hz, 3H).
- 13 7,8-8,1 (m, 2H); 7,2-7,5 (m, 3H); 3,78 (s, 2H); 2,3-2,6 (m, 4H); 2,28 (s, 3H); 1,2 (s, 9H).
- 14 7,8-8,1 (m, 1H); 7,6-7,8 (m, 1H); 7,2-7,5 (m, 2H); 3,76 (s, 2H); 2,3-2,8 (m, 4H); 2,22 (s, 3H); 1,2 (s, 9H).

- 15 7,82(m, 1H); 7,72(dd, J = 5.5 u. 1Hz, 1H); 7,45(d, J = 5.5Hz, 1H); 7,32(d, J = 5.5Hz, 1H); 7,3(m, 1H); 3,84(s, 2H); 2,3-2,8(m, 4H); 2,22(s, 3H); 1,2(m, 9H).
- 16 7,7-8,0 (m, 2H); 7,2-7,5 (m, 2H); 3,68(s, 2H); 2,3-2,8 (m, 4H); 2,56(s, 3H); 2,20-(s, 3H); 1,20(s, 9H).
- 17 6,95-7,2 (m, 3H); 3,55(s, 2H); 2,7-2,95 (m, 4H); 2,3-2,7 (m, 4H); 2,22(s, 3H); 1,8-2,0 (m, 4H); 1,20(s, 9H).
- 18 8,2-8,4 (m, 1H); 7,7-7,95 (m, 2H); 7,3-7,6 (m, 6H); 6,96(t, J = 9Hz, 2H); 3,96(s, 2H); 2,4-2,9 (m, 4H); 2,28(s, 3H); 1,52(s, 6H).
- 19 8,25-8,45 (m, 1H); 7,7-7,95 (m, 2H); 7,25-7,6 (m, 4H); 4,02(s, 2H); 2,2-2,8 (m, 4 + 2H); 1,16(s, 9H); 1,06(t, J = 7Hz, 3H).
- 20 8,3-8,5 (m, 1H); 7,3-7,95 (m, 6H); 4,35(g, J = 7Hz, 1H); 2,2-2,8 (m, 4H); 2,3(s, 3H); 1,48(d, J = 7Hz, 3H); 1,18(s, 9H).
- 21 8,2-8,4 (m, 1H); 7,7-7,95 (m, 2H); 7,25-7,6 (m, 4H); 3,94(s, 2H); 2,2-2,8 (m, 5H); 2,26(s, 3H); 1,1-2,0 (m, 10H).
- 22 8,1-8,3 (m, 1H); 7,7-8,0 (m, 2H); 7,2-7,65 (m, 4H); 4,25(s, 2H); 2,2-3,0 (m, 4H); 1,8(br, NH); 1,15(s, 9H).
- 23 6,7-7,4 (m, 4H); 5,7(m, 1H); 4,7(m, 2H); 3,20(m, 2H); 2,3-2,8 (m, 4H); 2,2(s, 3H); 1,2(s, 9H).
- 24 8,25-8,45 (m, 1H); 7,7-7,95 (m, 2H); 7,25-7,6 (m, 4H); 3,88(s, 2H); 2,58(t, J = 7Hz); 1,6-1,9 (m, 2H); 1,16(s, 9H).
- 25 8,2-8,4 (m, 1H); 7,7-7,95 (m, 2H); 7,25-7,65 (m, 4H); 3,94(s, 2H); 2,35-2,85 (m, 4H); 2,28(s, 3H); 1,8 (široký); 1,65(g, J = 7,5Hz, 4H); 1,0(t, J = 7,5Hz, 6H).
- 26 8,2-8,4 (m, 1H); 7,65-7,95 (m, 2H); 7,25-7,6 (m, 4H); 3,92(s, 2H); 2,3-2,8 (m, 4H); 2,24(s, 3G); 1,85 (široký); 1,44(s, 6H).
- 27 8,2-8,4 (m, 1H); 7,2-7,95 (m, 11H); 3,95(s, 2H); 2,4-2,9 (m, 4H); 2,26(s, 3H); 0,4(s, 6H).
- 28 8,2-8,4 (m, 1H); 7,7-8,0 (m, 2H); 7,3-7,65 (m, 4H); 3,90(s, 2H); 2,25-2,8 (m, 4H); 2,25(s, 3H); 0,2(s, 9H).
- 29 8,2-8,4 (m, 1H); 7,65-7,95 (m, 2H); 7,2-7,6 (m, 4H); 5,5-5,9 (m, 1H); 3,95(s, 2H); 2,45-2,9 (m, 4H); 2,27(s, 3H); 2,1(gm, J = 7Hz, 2H); 1,8(m, 3H); 1,04(t, J = 7Hz, 3H).

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

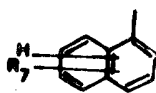
1. Fungicidní prostředek vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



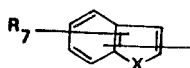
kde

n má hodnotu 2 nebo 3,

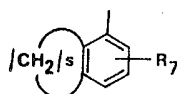
R₁ znamená skupinu obecného vzorce



IIa



IIb



IIc

kde znamená

R_7 vodík, halogenu nebo C_{1-5} alkylovou skupinu, s celé číslo od 3 do 5, a
 X kyslík, síranu nebo $-O-CH_2-$ skupinu, a
 R_2 a R_4 jsou stejné nebo rozdílné a znamenají vodík nebo C_{1-5} alkylovou skupinu, nebo
 R_3 a R_4 tvoří $-CH_2/s-$ skupinu, kde s znamená celé číslo od 3 do 5 a
 R_5 znamená vodík, C_{1-5} alkylovou, C_{3-6} cykloalkylovou, C_{2-5} alkenylovou, tri(C_{1-5} alkyl)-silylovou, di(C_{1-5} alkyl)fenylsilylovou, fenylovou nebo fenyl C_{1-5} alkylovou skupinu, kde fenyl-, cykloalkyl- a alkylové skupiny mohou být substituovány hydroxylovou, C_{1-5} alkoxylovou skupinou nebo halogenem, a její adiční sole s kyselinami.

2. Fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

n má hodnotu 2,

R_5 znamená vodík, C_{1-5} alkyl, C_{2-5} alkenyl, tri(C_{1-5} alkyl)silyl, di(C_{1-5} alkyl)fenylsilyl nebo fenyl a R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_7 , X , s a u mají význam uvedený v bodě 1.

3. Fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

n má hodnotu 3 a R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , X , s a u mají význam uvedený v bodě 1.

4. Fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

n má hodnotu 2,

R_5 znamená C_{3-6} cykloalkyl, fenyl- C_{1-5} alkyl nebo halogenfenyl- C_{1-5} alkyl a R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_7 , X , s a u mají význam uvedený v bodě 1.

5. Fungicidní prostředek podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R_1 znamená skupinu vzorce IIa nebo IIb,

X znamená O nebo S,

R_7 znamená H, halogen nebo C_{1-4} alkyl,

R_2 znamená H, nebo C_{1-4} alkyl, buď

R_3 znamená H a R_4 znamená C_{1-4} alkyl, nebo

R_3 spolu s R_4 znamená $-CH_2/s-$ a

R_5 znamená H, C_{1-5} alkyl, C_{3-5} alkenyl, C_{1-4} alkoxy- C_{1-5} alkyl, hydroxy- C_{1-5} alkyl, tri(C_{1-5} alkyl)fenylsilyl.

6. Fungicidní prostředek podle bodu 5, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R_1 znamená 1-naftyl, benzofuranyl nebo benzothiofenyl, nesubstituovaný nebo mono-substituovaný halogenem nebo C_{1-4} alkylem,

R_2 a R_3 znamenají H,

R_4 znamená C_{1-4} alkyl a

R_5 znamená H, nebo terciárním atomem uhlíku na homopropargyl vázanou skupinu vybranou ze souboru, který tvoří C_{1-4} alkoxy- C_{3-5} alkyl, hydroxy- C_{3-5} alkyl nebo C_{3-5} alkyl.

7. Způsob výroby sloučenin obecného vzorce I účinných podle bodu 1, vyznačující se tím, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce III



kde

R_1 až R_4 mají význam uvedený v bodě 1, se sloučeninou obecného vzorce IV



kde

R_5 a n mají význam uvedený v bodě 1 a A znamená odštěpitelnou skupinu.