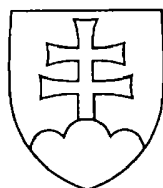


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **2. 11. 2000**
 (31) Číslo prioritnej prihlášky: **314544/1999**
96516/2000
 (32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **5. 11. 1999**
31. 3. 2000
 (33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **JP, JP**
 (40) Dátum zverejnenia prihlášky: **4. 2. 2003**
 Vestník ÚPV SR č.: **2/2003**
 (62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
 (86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/JP00/07744**
 (87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO01/34568**

(11), (21) Číslo dokumentu:

599-2002(13) Druh dokumentu: **A3**(51) Int. Cl.⁷:

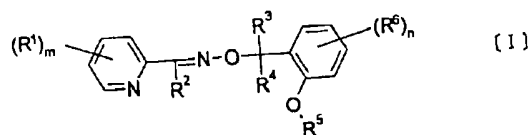
C07D213/44,
C07D213/61,
C07D213/64,
A01N 43/40

(71) Prihlasovateľ: **Nippon Soda Co., Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, JP;**

(72) Pôvodca: **Sano Hiroshi, Odawara-shi, Kanagawa, JP;**
Sugiura Tadashi, Odawara-shi, Kanagawa, JP;
Nakagawa Yuuki, Odawara-shi, Kanagawa, JP;
Hamamura Hiroshi, Odawara-shi, Kanagawa, JP;
Mitani Akira, Odawara-shi, Kanagawa, JP;
Ando Takahiro, Odawara-shi, Kanagawa, JP;

(74) Zástupca: **Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;**(54) Názov: **Oxim-O-éterové zlúčeniny a fungicidy na použitie v poľnohospodárstve a záhradníctve**

(57) Anotácia:
 Opísané sú oxim-O-éterové zlúčeniny všeobecného vzorca (I), kde R¹ predstavuje C₁₋₆alkyl, C₃₋₆cykloalkyl, C₁₋₆alkoxy atď., m predstavuje celé číslo 1 až 4, R² predstavuje atóm vodíka, C₁₋₆alkyl atď., R³ a R⁴ každý nezávisle predstavuje atóm vodíka alebo C₁₋₆alkyl atď., R⁵ predstavuje atóm vodíka, C₁₋₆alkyl atď., R⁶ predstavuje C₁₋₆alkyl, C₂₋₆alkenyl, C₂₋₆alkinyl, C₁₋₆alkoxy, atóm halogénu atď. A n predstavuje celé číslo 1 až 4. Uvedené zlúčeniny sú vhodné ako aktívna zložka fungicídov na použitie v poľnohospodárstve a záhradníctve.



Oxím-O-éterové zlúčeniny a fungicídy na použitie
v poľnohospodárstve a záhradníctve

Oblasť techniky

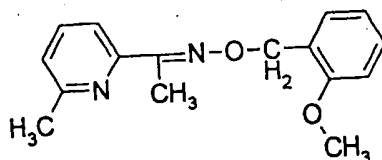
Predložený vynález sa týka nových oxím-O-éterových zlúčenín a fungicídov obsahujúcich tieto zlúčeniny ako aktívny základ na použitie v poľnohospodárstve a záhradníctve.

Doterajší stav techniky

Pri pestovaní poľnohospodárskych a záhradníckych plodín sa na kontrolu chorôb rastlín používali rôzne chemikálie na ochranu poľnohospodárskych rastlín. Avšak v dôsledku zhoršenia aktivity chemikálií na ochranu rastlín a výskytu kmeňov mikroorganizmov patogénnych pre rastliny a rezistentných voči týmto chemikáliám sa použitie fungicídov na ochranu rastlín obmedzilo. Okrem toho mnoho fungicídov spôsobuje fytotoxicitu voči rastlinám a väčšina fungicídov je toxická pre ľudí a zvieratá. V dôsledku toho, i keď sa vyvíja a používa mnoho fungicídov na ochranu rastlín, väčšina z nich nie je uspokojivá vzhľadom na uvedené nevýhody. Preto sú doteraz potrebné fungicídy na použitie na ochranu rastlín, ktoré nemajú vyššie uvedené nevýhody a môžu sa bezpečne používať.

Oxím-O-éterové zlúčeniny podobné zlúčeninám definovaným v predloženom vynáleze sa napríklad zverejňujú v EP4754, EP24888 a WO93/21157 ako zlúčeniny s insekticídnou a akaricídnou aktivitou.

Ďalej sa v japonskej patentovej zverejnenej prihláške (KOKAI) č. 9-3047 uvádza, že oxím-O-éterové zlúčeniny nasledujúceho chemického vzorca sú užitočné ako fungicídy.

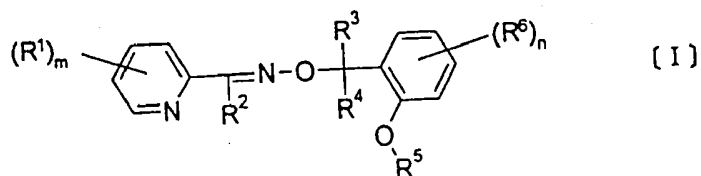


Podstata vynálezu

Predmetom predloženého vynálezu je poskytnutie nových oxím-O-éterových zlúčenín, ktoré môžu byť vynikajúcimi fungicídmi na použitie v poľnohospodárstve a záhradníctve, výhodné na výrobu v priemyselnom meradle so stabilnou biologickou účinnosťou a menšou fytotoxicitou.

Autori predloženého vynálezu zistili, že fungicídna aktivita týchto oxím-O-éterových zlúčenín nasledujúceho všeobecného vzorca I sa môže zvýšiť zavedením funkčných skupín obsahujúcich kyslík do polohy 2 benzénového kruhu tejto oxím-O-éterovej zlúčeniny a zavedením substituenta do ľubovoľnej polohy, najmä do polohy 6 benzénového kruhu, a tým sa spôsobená fytotoxicita môže znížiť.

Predložený vynález je teda zameraný na oxím-O-éterové zlúčeniny všeobecného vzorca I:



kde

R¹ predstavuje C₁₋₆alkyl, C₃₋₆cykloalkyl, C₁₋₆alkoxy, C₁₋₆alkyltio, amino, mono- alebo di-(C₁₋₆alkyl)amino,

C₁₋₆acyloxy, C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkyl, C₁₋₆halogénalkyl, hydroxy alebo atóm halogénu;

m predstavuje celé číslo 1 až 4 a keď m je 2 alebo viac,

R¹ môžu byť rovnaké alebo navzájom odlišné;

R² predstavuje atóm vodíka, C₁₋₆alkyl alebo C₃₋₆cykloalkyl;

R³ a R⁴ sú rovnaké alebo navzájom odlišné a každý nezávisle predstavuje atóm vodíka alebo C₁₋₆alkyl;

R⁵ predstavuje atóm vodíka, C₁₋₆alkyl, C₃₋₆cykloalkyl, C₁₋₆halogénalkyl, C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkyl, C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkoxy-C₁₋₆alkyl, C₇₋₁₀aralkyl, C₇₋₁₀aralkyloxyC₁₋₆alkyl, C₁₋₆alkyl-karbonyl, C₁₋₆alkylsulfonyl alebo C₁₋₆halogénalkylsulfonyl;

R⁶ predstavuje C₁₋₆alkyl, C₃₋₆cykloalkyl, C₂₋₆alkenyl, C₂₋₆alkinyl, C₁₋₆alkoxy, C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkoxy, C₁₋₆alkyl-karbonyloxy, C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkyl, C₁₋₆halogénalkyl, kyano, nitro, amino, mono- alebo di-(C₁₋₆alkyl)amino, C₁₋₆alkyl-karbonylamino, C₁₋₆alkyltio, hydroxy alebo atóm halogénu; a n predstavuje celé číslo 1 až 4 a keď n je 2 alebo viac, R⁶ môžu byť rovnaké alebo navzájom odlišné;

a fungicídy na použitie v poľnohospodárstve a záhradníctve obsahujúce oxím-O-éterové zlúčeniny alebo ich soli ako aktívnu zložku.

Konkrétnejšie vo všeobecnom vzorci I

R¹ predstavuje C₁₋₆alkyl, ako je napríklad metyl, etyl, propyl, izopropyl, butyl, izobutyl, sek-butyl, terc-butyl, pentyl a jeho izoméry a hexyl a jeho izoméry,

poprípade substituovaný C₃₋₆cykloalkyl, ako je napríklad cyklópropyl, cyklopentyl, 1-metylcyklopentyl, cyklohexyl a 1-metylcyklohexyl,

C₁₋₆alkoxy, ako je napríklad metoxy, etoxy, propoxy, izopropoxy, butoxy, sek-butoxy, izobutoxy a terc-butoxy,

C₁₋₆alkyltio, ako je napríklad metyltio, etyltio, izopropyltio a butyltio,

amino,

mono- alebo di-(C₁₋₆alkyl)amino, etylamino, propylamino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, dibutylamino a etylizopropylamino,

C₁₋₆acyloxy, ako je napríklad acetoxy, propionyloxy a pivaloyloxy,

C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkyl, ako je napríklad metoxymetyl, metoxyetyl, etoxymetyl, propoxymetyl a butoxymetyl;

C₁₋₆halogénalkyl, ako je napríklad chlórmetyl, fluórmetyl, brómmetyl, dichlórmetyl, difluórmetyl, dibrómmetyl, trichlórmetyl, trifluórmetyl, tribrómmetyl, trichlóretyl, trifluóretyl a pentafluóretyl;

hydroxy alebo

atóm halogénu, ako je napríklad fluór, chlór, bróm a jód;

m predstavuje celé číslo 1 až 4 a keď m je 2 alebo viac, R¹ môžu byť rovnaké alebo navzájom odlišné;

R² predstavuje atóm vodíka,

C₁₋₆alkyl, ako je napríklad metyl, etyl, propyl, izopropyl, butyl, izobutyl, sek-butyl, terc-butyl, pentyl a jeho izoméry a hexyl a jeho izoméry alebo

poprípade substituovaný C₃₋₆cykloalkyl, ako je napríklad cyklopropyl, cyklopentyl, 1-metylcyklopentyl, cyklohexyl a 1-metylcyklohexyl;

R³ a R⁴ môžu byť rovnaké alebo navzájom odlišné a každý z nich nezávisle predstavuje atóm vodíka alebo

C₁₋₆alkyl, ako je napríklad metyl, etyl, propyl, izopropyl, butyl, izobutyl, sek-butyl, terc-butyl, pentyl a jeho izoméry a hexyl a jeho izoméry;

R⁵ predstavuje atóm vodíka,

C₁₋₆alkyl, ako je napríklad metyl, etyl, propyl, izopropyl, butyl, izobutyl, sek-butyl, terc-butyl, pentyl a jeho izoméry a hexyl a jeho izoméry,

popřípade substituovaný C₃₋₆cykloalkyl, ako je napríklad cyklopropyl, cyklopentyl, 1-metylcyklopentyl, cyklohexyl a 1-metylcyklohexyl,

C₁₋₆halogénalkyl, ako je napríklad chlórmetyl, fluórmetyl, brómmetyl, dichlórmetyl, difluórmetyl, dibrómmetyl, trichlórmetyl, trifluórmetyl, tribrómmetyl, trichlóretyl, trifluóretyl a pentafluóretyl;

C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkyl, ako je napríklad metoxymetyl, metoxyetyl, etoxymetyl, propoxymetyl a butoxymetyl;

C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkyl, ako je napríklad metoxyetoxymetyl a etoxyetoxymetyl,

C₇₋₁₀aralkyl, ako je napríklad benzyl alebo fenetyl,

C₇₋₁₀aralkyloxyC₁₋₆alkyl, ako je napríklad benzyloxymetyl a benzyloxyetyl,

C₁₋₆alkylkarbonyl, ako je napríklad acetyl, propionyl a pivaloyl,

C₁₋₆alkylsulfonyl, ako je napríklad metánsulfonyl a etánsulfonyl alebo

C₁₋₆halogénalkylsulfonyl, ako je napríklad chlórmetylsulfonyl a trifluórmetylsulfonyl;

R⁶ predstavuje C₁₋₆alkyl, ako je napríklad metyl, etyl, propyl, izopropyl, butyl, izobutyl, sek-butyl, terc-butyl, pentyl a jeho izoméry a hexyl a jeho izoméry,

popřípade substituovaný C₃₋₆cykloalkyl, ako je napríklad cyklopropyl, cyklopentyl, 1-metylcyklopentyl, cyklohexyl a 1-metylcyklohexyl,

C₂₋₆alkenyl, ako je napríklad vinyl, propenyl a izopropenyl,

C₂₋₆alkinyl, ako je napríklad etinyl a propargyl,

C₁₋₆alkoxy, ako je napríklad metoxy, etoxy, propoxy, izopropoxy, butoxy, sek-butoxy, izobutoxy a terc-butoxy,

C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkoxy, ako je napríklad metoxymetoxymetyl, metoxyetoxymetyl, etoxymetoxymetyl, propoxymetoxymetyl a butoxymetoxymetyl,

C₁₋₆alkylkarbonyl, ako je napríklad acetoxy, propionyloxy a pivaloyloxy,

C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkyl, ako je napríklad metoxymetyl, metoxyetyl, etoxymetyl, propoxymetyl a butoxymetyl;

C₁₋₆halogénalkyl, ako je napríklad chlórmetyl, fluórmetyl, brómmetyl, dichlórmetyl, difluórmetyl, dibrómmetyl, trichlórmetyl, trifluórmetyl, tribrómmetyl, trichloetyl, trifluóretyl a pentafluóretyl;

kyano, nitro, amino,

mono- alebo di-(C₁₋₆alkyl)amino, ako je napríklad metylamino, etylamino, propylamino, dimethylamino, dietylamino, dipropylamino, dibutylamino a etylizopropylamino,

C₁₋₆alkylkarbonylamino, ako je napríklad acetylamino a pivaloylamino,

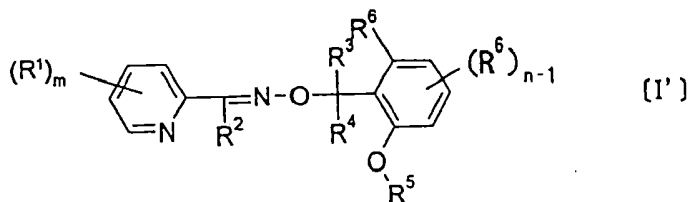
C₁₋₆alkyltio, ako je napríklad metyltio, etyltio a izopropyltio,

hydroxy alebo

atóm halogénu, ako je napríklad fluór, chlór, bróm a jód; a

n predstavuje celé číslo 1 až 4 a keď n je 2 alebo viac, R⁶ môžu byť rovnaké alebo navzájom odlišné.

Zo zlúčenín podľa predloženého vynálezu majú vynikajúcu aktivitu ako fungicídy na použitie v poľnohospodárstve a záhradníctve zlúčeniny všeobecného vzorca 'I':



kde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , m a n majú význam uvedený vyššie, pričom benzénový kruh je substituovaný jednou alebo viacerými skupinami uvedenými ako príklad vyššie pre R^6 v polohe 6. (Fungicídy na použitie v poľnohospodárstve a záhradníctve)

Každá zo zlúčenín definovaných v predložennom vynáleze má vynikajúcu fungicídnu aktivitu proti širokému okruhu plesní patriacich napríklad k *Oomycetes*, *Ascomycetes*, *Deuteromycetes* a *Basidiomycetes*. Zlúčeniny podľa predloženého vynálezu majú najmä mimoriadnu fungicídnu aktivitu proti plesňovej chorobe botrytíde (pleseň sivá) (*Botrytis cinerae*) v porovnaní so známymi zlúčeninami opísanými vyššie.

Kompozícia obsahujúca zlúčeninu podľa predloženého vynálezu ako aktívnu zložku sa môže použiť na kontrolu rôznych chorôb rastlín zamorujúcich poľnohospodárske a záhradné plodiny, vrátane okrasných kvetín, trávnikov a krmovín, pomocou morenia osiva, aplikácie na listy, aplikácie na pôdu, aplikácie na vodnú plochu atď.

Príklady chorôb rastlín, ktoré sa môžu kontrolovať aplikáciou kompozície obsahujúcej zlúčeninu podľa predloženého vynálezu, sú nasledujúce:

cukrová repa: cercosporiôza (*Cercospora beticola*),

podzemnica olejná: škvrnitosť listov (*Mycosphaerella arachidis*),

neskorá škvrnitosť listov (*Mycosphaerella berkeleyi*),

uhorky: múčnatka (*Sphaerotheca fuliginea*),

lepkavá sneť stoniek (*Mycosphaerella melonis*),

sklerotíniové vädnutie a hniloba (*Sclerotinia sclerotiorum*),

botrytída (*Botrytis cinerea*),

chrastavitosť (*Cladosporium cucumerinum*),

rajčiaky: botrytída (*Botrytis cinerea*),

žltkastá čerň (*Cladosporium fulvum*),

baklažány: botrytída (*Botrytis cinerea*),

- čierna hniloba (Corynespora melongenea),
 múčnatka (Erysiphe cichoracearum),
 jahody: botrytída (Botrytis cinerea),
 múčnatka (Sphaerotheca aphanis),
 cibuľa: botrytída cibule (Botrytis allii),
 botrytída (Botrytis cinerea),
 vlašská fazuľa: sklerotíniové vädnutie a hniloba (Sclerotinia sclerotiorum),
 botrytída (Botrytis cinerea),
 jablká: múčnatka (Podosphaera leucotricha),
 chrastavitosť (Venturia inaequalis),
 sneť kvetov (Monilinia mali),
 orientálny tomel: múčnatka (Phyllactinia kakicola),
 antraknóza (Gloeosporium kaki),
 gumóza (Cercospora kaki),
 broskyne a čerešne: hnedá hniloba (Monilinia fructicola),
 hrozno: botrytída (Botrytis cinerea),
 múčnatka (Uncinula necator),
 hniloba (Glomerella cingulata),
 hrušky: chrastavitosť (Venturia nashicola),
 hrdza (Gymnosporangium asiaticum),
 škvrnitosť (Alternaria kikuchiana),
 čajovník: sneť sivá (Pestalotia theae),
 antraknóza (Colletotrichum theae-sinensis),
 citrus: chrastavitosť (Elsinoe fawcetti),
 modrá hniloba (Penicillium italicum),
 pleseň zelená (Penicillium digitatum),
 botrytída (Botrytis cinerea),
 jačmeň: múčnatka (Erysiphe graminis f. sp. hordei),
 prašná sneť (Ustilago nuda),
 chrastavitosť (Gibberella zeae),
 hrdza listov (Puccinia recondita),
 škvrnitosť (Cochliobolus sativus),

škvritnosť pupeňov (Pseudocercosporella herpotrichoides),
 škvritnosť pliev (Leptosphaeria nodorum),
 múčnatka (Erysiphe graminis f. sp. tritici),
 plesň snežná (Micronectriella nivalis),
 ryža: blast (Pyricularia oryzae),
 sneť (Rhizoctonia solani),
 choroba „bakanae“ (Gibberella fujikuroi),
 helmintosporiová škvritnosť listov (Cochliobolus miyabeanus),
 tabak: sklerotíniové vädnutie a hniloba (Sclerotinia sclerotiorum),
 múčnatka (Erysiphe cichoracearum),
 tulipán: botrytída (Botrytis cinerea),
 psinček: sklerotíniová snežná sneť (Sclerotinia borealis),
 sadová tráva: múčnatka (Erysiphe graminis),
 sója: vložkovitosť nachová (Cercospora kikuchii),
 zemiaky a rajčiaky: plesň (Phytophthora infestans),
 uhorky: plesň (Pseudoperonospora cubensis),
 vinič: plesň (Plasmopara viticola).

Okrem toho sa nedávno zaznamenalo, že u rôznych patogénnych plesní sa vyvinula rezistencia voči chemikáliám na ochranu rastlín, ako sú benzimidazolové fungicídy a karbodiimidové fungicídy. Z toho vyplýva, že existuje problém v kontrole takých problematických chorôb rastlín, pretože žiadne fungicídy nemôžu dostatočne kontrolovať tieto choroby rastlín. Z toho dôvodu je veľmi potrebný účinný fungicíd, ktorý môže kontrolovať také plesne, ktoré sú rezistentné voči takým problematickým chorobám rastlín. Zlúčeniny podľa predloženého vynálezu sú účinné proti týmto kmeňom plesní rezistentným voči vyššie uvedeným fungicídmi a taktiež voči citlivým kmeňom.

Zlúčeniny podľa predloženého vynálezu sú účinné nielen voči citlivým plesniam, ale taktiež voči kmeňom plesní vrátane plesne botrytídy (*Botrytis cinerea*), plesne cerokosporiózy (*Cercospora beticola*), plesne chrastavitosti jabĺk (*Venturia inaequalis*) a plesne škvrnitosti hrušiek (*Venturia nashicola*), rezistentným napríklad voči tiofanátmetylu, benomylu a karbendazimu.

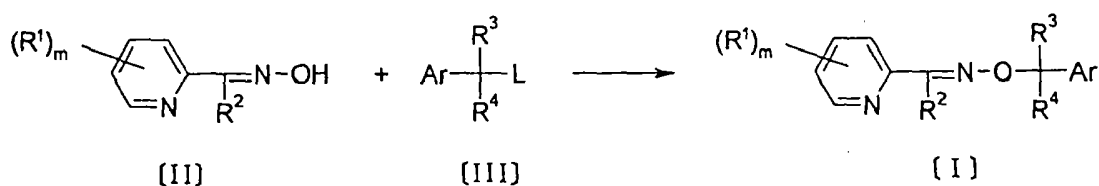
Okrem toho zlúčeniny podľa predloženého vynálezu sú taktiež účinné proti botrytíde spôsobenej *Botrytis cinerea*, ktoré sú rezistentné voči dikarboxyimidovým fungicídom, ako je napríklad vinklozolín, procymidón a iprodión. Fungicídna aktivita zlúčenín podľa predloženého vynálezu voči rezistentným kmeňom plesní botrytídy je rovnaká ako voči citlivým kmeňom.

Konkrétnymi príkladmi chorôb rastlín, proti ktorým sa môže prednostne použiť fungicídna kompozícia (fungicíd na použitie v poľnohospodárstve a záhradníctve) obsahujúci zlúčeninu podľa predloženého vynálezu, sú cerkosporióza repy, múčnatka pšenice, blast ryže, chrastavitosť jabĺk, botrytída fazule, škvrnitosť podzemnice olejnej atď.

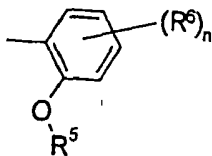
Ďalej sa môžu zlúčeniny podľa predloženého vynálezu použiť taktiež ako antivegetatívny prostriedok na prevenciu proti organizmom vo vode, ako sú napríklad dna lodí a rybárske siete, protizarastaní vôd.

Zlúčeniny podľa predloženého vynálezu sa vyrábajú spôsobom podľa nasledujúcej reakčnej rovnice 1:

1)



kde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 a m majú význam uvedený vyššie, Ar predstavuje substituovanú fenylovú skupinu vzorca:



kde R^5 , R^6 a n majú význam uvedený vyššie a L predstavuje atóm halogénu, ako je napríklad chlór, bróm a jód, alebo eliminačnú skupinu, ako je napríklad metánsulfonyloxy a *p*-toluénsulfonyloxy.

Konkrétne sa zlúčeniny všeobecného vzorca I vo vyššie uvedenej reakčnej rovnici 1 môžu pripravovať reakciou zlúčeniny vzorca II so zlúčeninou vzorca III bez rozpúšťadla alebo prednostne v rozpúšťadle za miešania počas 10 minút až 24 hodín pri reakčnej teplote 0 až 150 °C v prítomnosti deacidifikačného činidla.

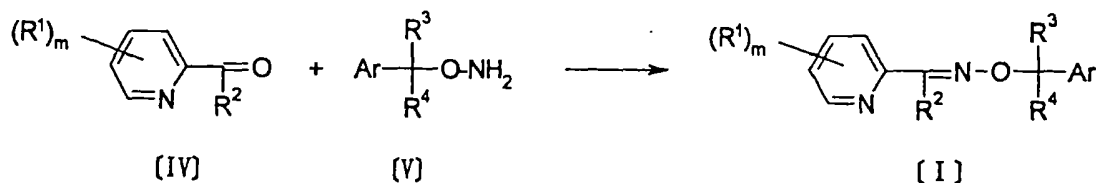
Príklady použitého rozpúšťadla vo vyššie uvedenej reakcii 1 zahŕňajú ketóny, ako je napríklad acetón a 2-butanón, étery, ako je napríklad dietyléter a tetrahydrofurán, aromatické uhľovodíky, ako je napríklad benzén a toluén, alkoholy, ako je napríklad metanol a etanol, acetonitril, *N,N*-dimetylformamid, dimetylsulfoxid a vodu. Na reakciu sa môže použiť jedno z vyššie uvedených rozpúšťadiel alebo ich zmes.

Príklady zásad použitých vo vyššie uvedenej reakcii 1 zahŕňajú anorganické zásady, ako je napríklad hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitan sodný a hydrid sodný, alkoholát alkalického kovu, ako je napríklad metanolát sodný a etanolát sodný, a organické zásady, ako je napríklad pyridín, trietylamín a DBU.

Východisková látka vzorca II na výrobu zlúčenín podľa predloženého vynálezu sa môže pripravovať spôsobom opísaným

v japonskej patentovej prihláške KOKAI, zverejnenie č. 9-3047.

2)



kde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Ar a m majú vyššie uvedený význam.

Konkrétne sa zlúčenina všeobecného vzorca I v reakčnej rovnici 2 uvedenej vyššie vyrába reakciou zlúčeniny vzorca IV so zlúčeninou vzorca V alebo jej soľou za miešania bez rozpúšťadla alebo prednostne v rozpúšťadle v priebehu 10 minút až 24 hodín pri reakčnej teplote od 0 do 150 °C.

Príklady použitých rozpúšťadiel vo vyššie uvedenej reakcii 2 zahŕňajú alkoholy, ako je napríklad metanol a etanol, étery, ako je napríklad dietyléter, tetrahydrofurán a dioxán, celosolv, ako je napríklad metylcelosolv a etylcelosolv, aromatické uhľovodíky, ako je napríklad benzén a toluén, kyselinu octovú, N,N-dimetylformamid, dimetylsulfoxid a vodu. Na reakciu 2 sa môže použiť jedno z vyššie uvedených rozpúšťadiel alebo ich zmes. Reakcia 2 nevyžaduje prítomnosť katalyzátora, ale niekedy sa môže urýchliť pridaním kyseliny alebo zásady. Príklady katalytických kyselín zahŕňajú anorganické kyseliny, ako je napríklad kyselina sírová a kyselina chlorovodíková, a organické kyseliny, ako je napríklad kyselina p-toluénsulfónová. Príklady katalytických zásad zahŕňajú kyselinu octovú a pod.

Uskutočňovaním reakcií 1 a 2 sa môžu získať cieľové zlúčeniny podrobením reakčných produktov bežnému spracovaniu po reakcii. Je potrebné si povšimnúť, že získané cieľové

zlúčeniny sa môžu ďalej chemicky modifikovať kvôli tvorbe ich rôznych derivátov. Konkrétnejšie sa opisuje uvedená chemická modifikácia, premena funkčnej skupiny reprezentovaná premenou nitroskupiny na aminoskupinu redukčnou reakciou, deblokácia funkčných skupín, ako je napríklad metoxymetylová skupina, známa v oblasti organickej chémie ako chrániaca skupina, zavedenie funkčných skupín, ako je napríklad hydroxyskupina a aminoskupina, vytvorených deblokáciou pomocou alkylácie a acylácie, a zavedenie funkčných skupín uvádzaných v Sonogashirovej reakcii známych ako deblokačné skupiny v oblasti organickej chémie, ako sú napríklad atómy halogénu, použitím nukleofilného činidla.

Uvedené soli zlúčenín vzorca I sa môžu pripravovať uskutočňovaním reakcie zlúčeniny vzorca I a anorganickej kyseliny alebo organickej kyseliny vo vhodnom rozpúšťadle.

Chemická štruktúra zlúčenín podľa predloženého vynálezu sa stanovuje použitím NMR, hmotnostného spektra atď.

[Fungicíd]

Fungicíd podľa predloženého vynálezu obsahuje jednu alebo viac zlúčenín definovaných v predloženom vynáleze ako aktívnu zložku. Zlúčeniny podľa predloženého vynálezu sa môžu v praktickej aplikácii použiť vo forme čistých zlúčenín bez prímies ďalších zložiek. Okrem toho sa zlúčenina podľa predloženého vynálezu môže pripravovať v bežnej formulácii, ktorá sa má použiť na účely chemickej ochrany rastlín, ako sú napríklad zmáčateľné prášky, granuly, prášky, emulgačné koncentráty, formulácie rozpustné vo vode, suspenzné koncentráty, tekuté formulácie atď.

Príklady prísad a nosičov použitých vo formuláciách zlúčenín podľa predloženého vynálezu na ochranu rastlín sú nasledujúce. Pre tuhé formulácie sú to fyto génn e práškové látky, ako sú napríklad sójové prášky a múčky, minerálne

jemné prášky, ako je napríklad infuzóriová hlinka, apatit, sadrovec, mastenec, bentonit, pyrofylit, íl, a organické a anorganické zlúčeniny, ako je napríklad benzoát sodný, močovina a Glauberova soľ.

V prípade, že sa zlúčeniny podľa predloženého vynálezu pripravujú pre kvapalnú formuláciu, môžu sa ako rozpúšťadlá použiť ropné frakcie vrátane kerozinu, xylénu a rozpúšťadlový ťažký benzín, cyklohexán, cyklohexanón, dimetylformamid, dimetylsulfoxid, alkoholy, acetón, trichlóretylén, metylizobutylketón, minerálne oleje, rastlinné oleje, voda atď.

Okrem toho kvôli získaniu rovnorodosti a stability vzorových formulácií možno v prípade potreby pridať ku každej z formulácií povrchovo aktívne činidlá. Príklady povrchovo aktívnych činidiel, ktoré sa môžu pridávať k uvedeným formuláciám, zahŕňajú neiónové povrchovo aktívne činidlá, ako sú napríklad polyoxyetylénované alkylfenylétery, polyoxyetylénované estery vyšších mastných kyselín, polyoxyetylénované estery vyšších mastných kyselín so sorbitolom a polyoxyetylénované tristyrilfenylétery, sulfátové estery polyoxyetylénovaných alkylfenyléterov, alkylbenzénsulfonáty, sulfátové estery vyšších alkoholov, alkylnaftalénsulfonáty, polykarbonáty, lignínsulfonáty, formaldehydové kondenzáty alkylnaftalénsulfonátov a kopolyméry izobutylénu a maleínanhydridu.

Všeobecne je obsah aktívnej zložky v každej z formulácií uvedených vyššie prednostne v rozsahu 0,01 do 90 % hmotn., viac prednostne 0,05 až 85 % hmotn. vzhľadom na celkovú hmotnosť kompozície (formulácie).

Každá pripravená formulácia, ako je napríklad zmáčateľný prášok, emulgačný koncentrát a tekutý koncentrát, sa zriedi vodou na prípravu zriedeného roztoku alebo suspenzie s požadovanou koncentráciou a aplikuje sa na kultúrne rastliny

napríklad rozprašovaním. V prípade formulácií, ako sú napríklad granulované a práškové formulácie, sa formulácia samotná priamo aplikuje na cieľové kultúrne rastliny. preto sa fungicídna kompozícia podľa predloženého vynálezu pripravená vo forme príslušných typov formulácií opísaných vyššie aplikuje na kultúrne rastliny, semená, vodnú plochu a pôdu priamo alebo vo forme zriedeného roztoku vo vode.

Teraz sa bude vysvetlení týkať aplikačnej dávky príslušných formulácií. Aplikačná dávka sa môže líšiť v závislosti od rôznych podmienok, ako sú napríklad klimatické podmienky, typ formulácie, čas aplikácie, použitá aplikačná metóda, cieľové ochorenie, ktoré sa má kontrolovať, cieľová kultúrna rastlina atď. Avšak aplikačná dávka na základe aktívnej zložky na hektár je obvykle v rozsahu 1 až 1 000 g a prednostne 10 až 100 g na hektár.

Konkrétnejšie, ak sa aplikuje zmáčateľný prášok, emulgačný koncentrát, suspenzný koncentrát alebo tekutá formulácia za zriedenia vodou, koncentrácia aktívnej zložky v roztoku bude v rozsahu 1 až 1 000 ppm a prednostne 10 až 250 ppm. Granulované a práškové formulácie sa aplikujú priamo bez zriedovania.

Samotná zlúčenina podľa predloženého vynálezu má samozrejme dostatočnú fungicídnu aktivitu, ale môže sa na použitie zmiešať s jedným alebo viacerými rôznymi typmi chemikálií na ochranu rastlín, napríklad fungicídmi, insekticídmi, akaricídmi a synergistami.

Za týchto podmienok sa budú uvádzať reprezentatívne príklady fungicídov, insekticídov, akaricídov, nematocídov a regulátorov rastu rastlín, ktoré sa môžu na použitie zmiešavať s fungicídnou kompozíciou podľa predloženého vynálezu.

Fungicídy:

- fungicídy na báze medi: zásaditý chlorid meďnatý, zásaditý síran meďnatý atď.,
- fungicídy na báze síry: tiuram, zineb, maneb, mankozeb, ziram, propineb, polykarbamát atď.,
- fungicídy polyhalogénalkyltiolového typu: kaptán, folpet, dichlórfluanid atď.,
- organochlorové fungicídy: chlórtalonil, ftalid atď.,
- organofosforové fungicídy: IBP, EDDP, triklofosmetyl, pyrazofos, fosetyl atď.,
- benzimidazolové fungicídy: tiofanátmetyl, benomyl, karbandazim, tiabendazol atď.,
- dikarboxyimidové fungicídy: iprodión, procymidón, vinklózolín, fluórimid atď.,
- karboxamidové fungicídy: oxykarboxín, mepronil, flutolanil, tekloftalam, trichlamid, pencykurón atď.,
- acylalaninové fungicídy: metalaxyl, oxadixyl, fralaxyl atď.,
- metoxyakrylátové fungicídy: kletoxímetyl, azoxystrobín, metominostrobín atď.,
- anilinopyrimidínové fungicídy: andopurín, mepaniprim, pyrimetanil, diprodinyl atď.,
- SBI fungicídy: triadimefón, triadimenol, bitertanol, mikrobutanil, hexakonazol, propikonazol, triflumizol, prochlóraz, beflazoát, fenarimol, pyrifenox, triforín, flusilazol, etanokonazol, dikloputrazol, fluotrimazol, flutriafén, penkonazol, dinikonazol, imazalyl, tridemorf, fenpropimorf, butiobát, epoxykonazol, metokonazol atď.,
- antibiotiká: polyoxíny, blastocidín-S, kasugamycín, balidamycín, dihydrostreptomycínsulfát atď.,
- iné: propamokarb hydrochlorid, quintozen, hydroxyizoxazol, metasulfokarb, anilazín, izoprotiolan, probenazol, quinometionát, ditianón, dinokap, diklomezín, ferimzón, fluazinam, pyroquilon, tricyklazol, kyselina

oxilínová, ditianón, iminoktadínacetát, cymoxanil, pyrolenitrín, metasulfokarb, dietofenkarb, binapakryl, lecitín, hydrogenuhličitan sodný, fenamínosulf, dodín, dimetomorf, fenazínoxid, karpropamid, flusulfamid, fludioxonil, famoxidón atď.

Insekticídy a akaricídy:

- organofosforové a karbamátové insekticídy:

fentión, fenitrotión, diazinón, chlórpyrifos, ESP, bamidotión, fentoát, dimetoát, formotión, malatón, trochlórfon, tiometón, fosmet, dichlórvos, acefát, EPBP, metylparatión, oxadimetónmetyl, etión, salitión, kyanofos, izoxatión, pyridafentión, fosalón, metidatión, sulfprofos, chlórfevinfos, tetrachlórvinfos, dimetylvinfos, propafos, izofenfos, etyltimetón, profenofos, pyraklofos, monokrotofos, azínfosmetyl, aldikarb, metomyl, ditikarb, karbofurán, karbosulfán, benflakarb, flatiokarb, propoxur, BPMC, MTMC, MIPC, karbaryl, pyrimikarb, rtifenkarb, fenoxycarb atď.,

- pyreteroidné insekticídy: permetrín, cypermetrín, deltametrín, fenvalerát, fenpropatrín, pyretrín, alletrín, tetrametrín, resmetrín, dimetrín, propatrín, fenotrín, protrín, fluvarinatrín, cyflutrín, flucytrinát, etofenprox, cykloprotrín, tralimetrín, silafluofén, profenfox, akrinatrín atď.,

benzoylmočovina a iné insekticídy: diflubenzurón, chlórfluazurón, hexaflumurón, triflumurón, tetrabenzurón, fulfenoxurón, flucykloxurón, buprofezín, pyriproxifén, metoprén, benzoepín, diafentiurón, acetamiprid, imidaklopid, nitepyram, fipronyl, kartap, tiocyklam, bensultap, nikotínsulfát, rotenón, metaldehyd, strojový olej, mikrobiálne insekticídy, ako je napríklad BT a vírusy patogénne pre hmyz atď.

Nematocídy: fenamifos, fostiazát atď.

Akaricídy: chlórbenzilát, fenizobromolát, dikofol, amitraz, BPPS, benzomát, hexytiazox, fenbutatinoxid, polynaktín, quinometionát, CPCBS, tetradifón, avermektín, milbemektín, klofentezín, cyhexatín, pyridaben, fehproxymat, tebufenpyrad, pyrimidifen, fenotiokarb, dienochlór atď.

Regulátory rastu rastlín: giberelín s (napríklad giberelín A3, giberelín A5, giberelín A7), IAA, NAA atď.

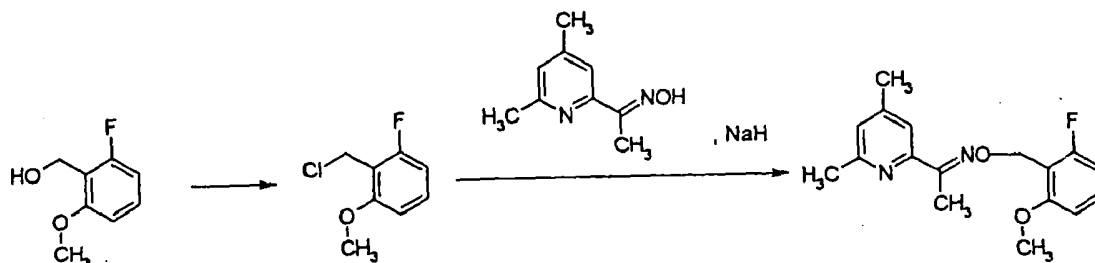
Najvýhodnejšie spôsoby uskutočnenia vynálezu:

Teraz bude predložený vynález opísaný konkrétne s odkazom na príklady opísané nižšie.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Príprava 1-(4,6-dimetyl-2-pyridinyl)etanón-O-[(2-fluór-6-metoxyfenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 1)



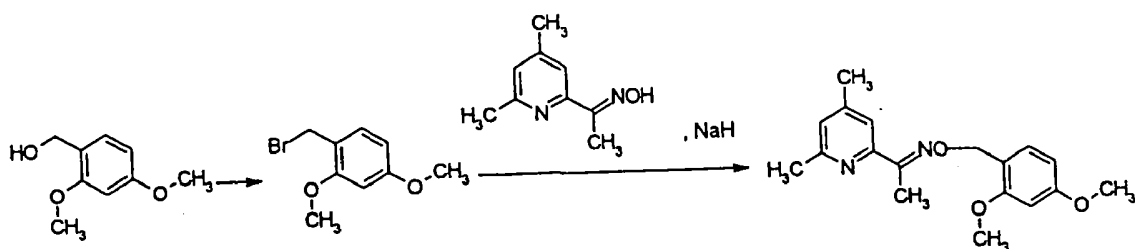
0,57 g (3,64 mmol) 2-fluór-6-metoxybenzylalkoholu sa rozpúšťilo v 10 ml benzénu a k výslednému roztoku sa pri teplote miestnosti pridalo 0,56 g (4,73 mmol) tionylchloridu. Získaný roztok sa miešal 1 hodinu pri teplote miestnosti do ukončenia reakcie. Reakčný roztok sa potom skoncentroval za zníženého tlaku za vzniku surového produktu 2-fluór-6-metoxybenzylchloridu.

0,46 g (2,80 mmol) 1-(4,6-dimetyl-2-pyridinyl)etanón-oxímu sa rozpúšťilo v 10 ml N,N-dimetylformamidu a k výslednému roztoku sa pridalo 0,13 g (3,36 mmol) hydridu

sodného (60%, v oleji) za chladenia roztoku ľadom. Potom sa získaný roztok miešal 30 minút pri rovnakej teplote a potom sa za chladenia ľadom doplnil celým množstvom surového produktu 2-fluór-6-metoxybenzylchloridu, získaného podľa vyššie uvedeného opisu. Výsledná zmes sa ďalej miešala 40 minút pri teplote miestnosti a reakčná zmes sa vliala do ľadovej vody a potom podrobila extrakcii dietyléterom. Výsledná bezvodá vrstva sa premyla vodou a vysušila bezvodým síranom horečnatým. Vysušená bezvodá vrstva sa potom skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového produktu. Potom sa tento surový produkt čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát: hexán-etylacetát, 7:3 (v/v)) za vzniku cieľovej zlúčeniny v množstve 0,55 g. Teplota topenia: 87 až 89 °C

Príklad 2

Príprava 1-(4,6-dimetyl-2-pyridinyl)etanón-O-[(2,4-dimetoxyfenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 13)



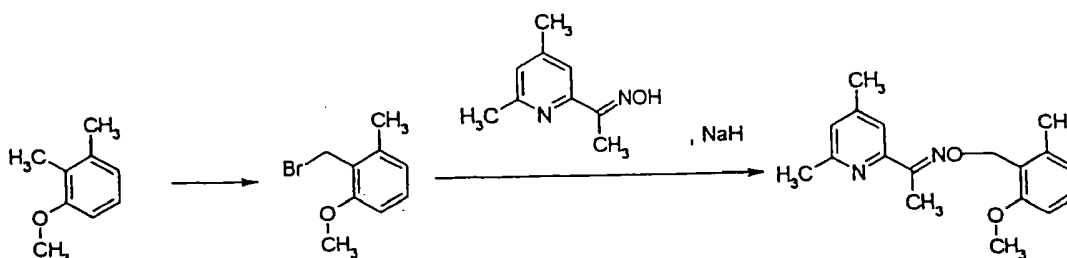
0,61 g (3,63 mmol) 2,4-dimetoxybenzylalkoholu sa rozpustilo v 9,2 ml toluénu a k výslednému roztoku sa pridalo 0,3 ml pyridínu. Získaný čirý roztok sa ochladil na teplotu pod 0 °C a potom sa k nemu po kvapkách pridávalo v priebehu 20 minút 1,8 ml toluénového roztoku obsahujúceho 0,98 g (3,62 mmol) bromidu fosforitého. Výsledný roztok sa miešal 35 minút, aby zlúčeniny zreagovali. Reakčná zmes sa potom vliala do ľadovej vody a ľadová voda sa extrahovala dietyléterom.

Výsledná bezvodá vrstva sa premyla vodou, nasýteným vodným roztokom hydrogenuhlčitanu sodného a roztokom chloridu sodného, všetky sa vopred postupne ochladili a potom vysušili bezvodým síranom horečnatým. Vysušený roztok sa potom podrobil destilácii za zníženého tlaku pri približne 30 °C použitím rotační odparky, aby sa oddestiloval dietyléter nachádzajúci sa v roztoku, a tak sa získal toluénový roztok 2,4-dimetoxybenzylchloridu.

0,50 g (3,05 mmol) 1-(4,6-dimetyl-2-pyridinyl)etanón-oxímu sa rozpustilo v 5 ml N,N-dimetylformamidu a k výslednému roztoku sa pridalo 0,12 g (3,00 mmol) hydridu sodného (60%, v oleji) za chladenia roztoku ľadom. Potom sa získaný roztok miešal 30 minút pri teplote nižšej ako 0 °C a potom sa za chladenia ľadom doplnil celým množstvom predtým pripraveného toluénového roztoku 2,4-dimetoxybenzylchloridu. Výsledný roztok sa miešal 1,5 hodiny za chladenia ľadom a reakčný roztok sa potom vliat do ľadovej vody a ľadová voda obsahujúca reakčný roztok sa extrahovala dietyléterom. Výsledná bezvodá vrstva sa oddelila a premyla vodou a potom vysušila bezvodým síranom horečnatým. Vysušená vrstva sa potom skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového produktu. Potom sa tento surový produkt čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát: hexán-etylacetát, 7:3 (v/v)) za vzniku cieľovej zlúčeniny v množstve 0,62 g. $n_D^{20,7}$; 1,5722

Príklad 3

Príprava 1-(4,6-dimetyl-2-pyridinyl)etanón-O-[(2-metoxy-6-metylphenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 7)



0,50 g (3,68 mmol) 2,3-dimetylanizolu sa rozpustilo v 10 ml chloridu uhličitého. K výslednému roztoku sa potom pridalo 0,72 g (4,04 mmol) N-brómsukcínimidu a získaný roztok sa podrobil ožarovaniu svetlom (infračervená lampa 375WR vyrobená firmou Toshiba) počas 45 minút pri teplote refluxu. Roztok sa potom ochladil a jeho teplota sa udržiavala pri teplote miestnosti za účelom vyzrážania. Vyzrážaný sukcinimid sa oddelil filtráciou a získaný filtrát sa skoncentroval za zníženého tlaku za vzniku surového produktu 2-metoxy-6-metylbenzylbromidu.

0,50 g (3,05 mmol) 1-(4,6-dimetyl-2-pyridinyl)etanón-oxímu sa rozpustil v 10 ml N,N-dimetylformamidu a k výslednému roztoku sa pridalo 0,12 g (3,00 mmol) hydridu sodného (60%, v oleji) za chladenia ľadom. Potom sa roztok miešal 30 minút pri teplote nižšej ako 0 °C a potom sa za chladenia ľadom doplnil celým množstvom predtým pripraveného surového produktu 2-metoxy-6-metylbenzylbromidu. Výsledný roztok sa miešal 1 hodinu pri teplote miestnosti kvôli ukončeniu reakcie a reakčný roztok sa vliat do ľadovej vody a potom podrobil extrakcii dietyléterom. Výsledná bezvodá vrstva sa oddelila a oddelená vrstva sa premyla vodou a vysušila bezvodým síranom horečnatým. Vysušená bezvodá vrstva sa potom skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového produktu. Potom sa tento surový produkt čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát: hexán-etylacetát, 7:3 (v/v)) a rekryštalizoval v hexáne za vzniku cieľovej zlúčeniny v množstve 0,30 g.

Teplota topenia: 71 až 72 °C

Príklad 4

Príprava 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehyd-O-[(2,6-dimetoxyfenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 196)

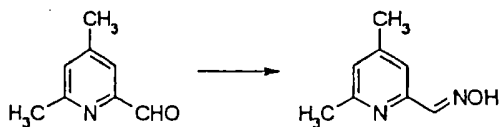
i) Príprava 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehydu



10,0 g (75 mmol) 2-kyano-4,6-dimetylpyridínu sa rozpustilo v 100 ml metylénchloridu a výsledný roztok sa ochladil a jeho teplota sa udržiavala na -78°C . K roztoku sa potom po kvapkách v priebehu 20 minút pridával 0,95M toluénový roztok hydrogenovaného diizobutylalumínia v toluéne pri rovnakej teplote. Výsledný roztok sa miešal 1,8 hodiny pri rovnakej teplote a ďalej sa miešal 1,3 hodiny po zvýšení teploty na teplotu miestnosti za účelom ukončenia reakcie. K reakčnému roztoku sa potom po kvapkách pridala 3N kyselina chlorovodíková, aby sa reakcia zastavila a potom sa reakčný roztok neutralizoval pridaním 10% vodného roztoku hydroxidu sodného pre nasledujúci stupeň extrakcie použitím chloroformu. Získaná chloroformová vrstva sa vysušila bezvodým síranom horečnatým a potom skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového reakčného produktu. Potom sa tento surový produkt čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát: hexán-etylacetát, 9:1 (v/v)) za vzniku cieľovej zlúčeniny v množstve 0,34 g.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ ppm) dáta: 2,40(s, 3H), 2,61(s, 3H), 7,20(d, 1H), 7,60(d, 1H), 10,02(s, 1H)

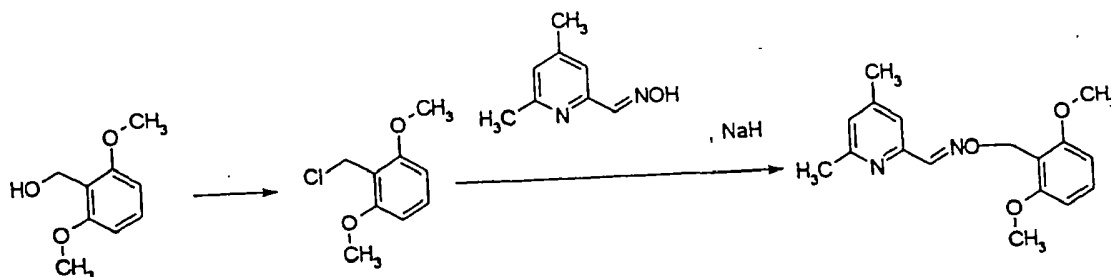
ii) Príprava 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldoxímu



0,33 g (2,4 mmol) 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehydu sa rozpustilo v 5 ml etanolu a k výslednému roztoku sa pridalo 0,20 g (2,9 mmol) hydrochloridu hydroxylamínu. Zmes sa potom zahrievala na teplotu refluxu a miešala 35 minút. Po miešaní sa zmes ochladila na teplotu miestnosti. Získaný kyslý reakčný roztok sa neutralizoval 10% vodným roztokom hydroxidu sodného. Roztok sa potom extrahoval etylacetátom a výsledná bezvodá vrstva sa oddelila a potom vysušila bezvodým síranom horečnatým a skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 0,32 g.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ ppm) dáta: 2,33(s, 3H), 2,57(s, 3H), 6,99(d, 1H), 7,38(d, 1H), 7,56(br, 1H), 8,20(s, 1H)

iv) Príprava 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehyd-O-[(2,6-dimetoxyfenyl)metyl]oxímu



0,43 g (2,56 mmol) 2,6-dimetoxybenzylalkoholu sa rozpustilo v 5 ml benzénu a k výslednému roztoku sa pridalo 0,40 g (3,36 mmol) tionylchloridu pri teplote miestnosti. Zmes sa potom miešala jednu hodinu pri teplote miestnosti kvôli zreagovaniu zlúčenín. Reakčný roztok sa potom skoncentroval za zníženého tlaku za vzniku surového produktu 2,6-dimetoxybenzylchloridu.

0,32 g (2,13 mmol) 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldoxímu sa pridalo do 5 ml N,N-dimetylformamidu za účelom prípravy suspenzie. K suspenzii sa pridalo 0,11 g (2,75 mmol) hydridu sodného (60%, v oleji) za chladenia suspenzie ľadom. Potom sa

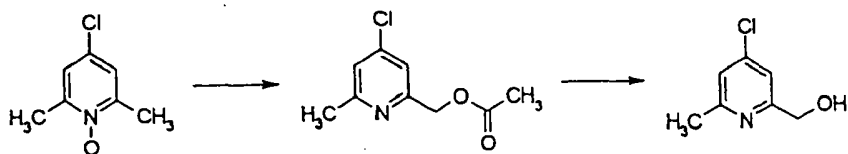
zmes miešala 25 minút pri teplote nižšej ako 0 °C a potom sa za chladenia ľadom doplnila celým množstvom predtým pripraveného surového produktu 2,6-dimetoxibenzylchloridu. Zmes sa miešala 2 hodiny pri teplote miestnosti kvôli zreagovaniu zlúčenín v zmesi. Reakčná zmes sa potom vliala do ľadovej vody a reakčná zmes v ľadovej vode sa extrahovala dietyléterom. Výsledná bezvodá vrstva sa oddelila, premyla vodou a potom vysušila bezvodým síranom horečnatým. Vysušená bezvodá vrstva sa potom skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového produktu. Získaný surový produkt sa čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát: hexán-etylacetát, 7:3 (v/v)) za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 0,66 g.

Teplota topenia: 103 až 105 °C

Príklad 5

Príprava 4-chlór-6-metyl-2-pyridínkarboxyaldehyd-O-[(2,6-dimetoxifenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 219)

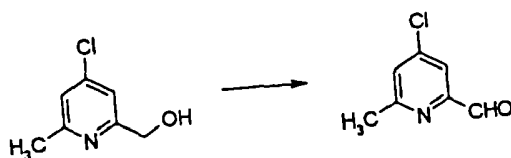
i) Príprava 4-chlór-6-metyl-2-pyridinylmetanolu



4,0 g (25,4 mmol) 4-chlór-2,6-dimetylpyridín-1-oxidu sa rozpustilo v 12 ml acetanhydridu. Výsledný roztok sa postupne zohrieval na teplotu refluxu a roztok sa potom miešal cez noc pri rovnakej teplote. Reakčný roztok sa potom skoncentroval za zníženého tlaku za vzniku surového produktu 4-chlór-6-metyl-2-pyridinylmetylesteru kyseliny octovej.

Získaný surový produkt sa rozpustil v 14 ml metanolu a k výslednému roztoku sa pridalo 7 ml vody a 0,9 g hydroxidu draselného. Získaná zmes sa potom miešala 4 hodiny pri teplote miestnosti za zreagovania. Reakčný roztok sa potom skoncentroval za zníženého tlaku za vzniku reakčného produktu. Reakčný produkt sa potom zriedil vodou a výsledný roztok sa extrahoval etylacetátom. Výsledná bezvodá vrstva sa potom oddelila a premyla nasýteným roztokom chloridu sodného a potom vysušila bezvodým síranom horečnatým. Vysušená bezvodá vrstva sa potom skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového produktu. Získaný surový produkt sa potom čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát; benzén-etylacetát, 2:1 (v/v)) za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 1,38 g.

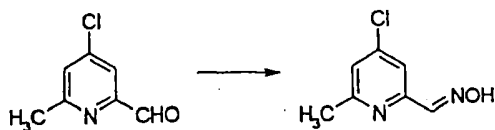
ii) Príprava 4-chlór-6-metyl-2-pyridínkarboxylaldehydu



1,38 g (8,8 mmol) 4-chlór-6-metyl-2-pyridinylmetanolu sa rozpustilo v 20 ml benzénu. K výslednému roztoku sa pridalo 3,3 g aktivovaného oxidu manganičitého (vyrobeného firmou Aldrich) a zmes sa zohrievala do zvýšenia teploty zmesi na teplotu refluxu. Po dosiahnutí teploty refluxu sa zmes nepretržite miešala celú noc až do ukončenia reakcie. Reakčná zmes sa potom ochladila a zmes sa udržiavala pri teplote miestnosti. Potom sa nerozpustné podiely v zmesi odstránili filtráciou. Získaný filtrát sa zahustil za zníženého tlaku za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 1,08 g.

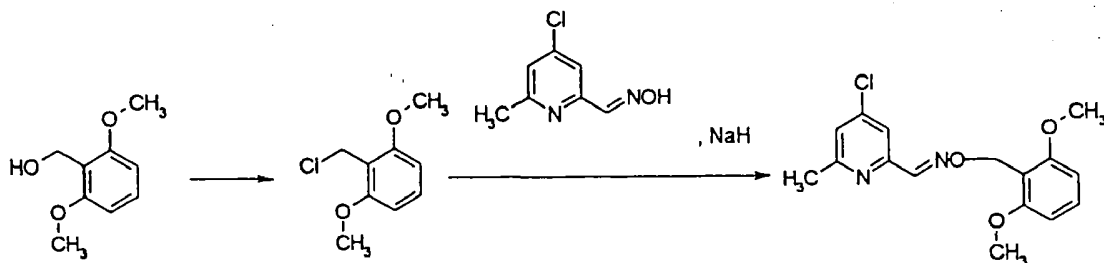
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ ppm) dáta; 2.63(s, 3H), 7.40(d, 1H), 7.78(d, 1H), 10.00(s, 1H)

iii) Príprava 4-chlór-6-metyl-2-pyridínkarboxyaldoxímu



1,08 g (6,9 mmol) 4-chlór-6-metyl-2-pyridínkarboxaldehydu sa rozpustilo v 15 ml metanolu. K výslednému roztoku sa pridalo 0,53 g (7,6 mmol) hydrochloridu hydroxylamínu a získaná zmes sa zohrievala za udržiavania teploty refluxu. Zmes sa potom miešala jednu hodinu pri rovnakej teplote, aby zlúčenina v zmesi zreagovala a potom sa reakčná zmes ochladila na teplotu miestnosti. Získaný kyslý reakčný roztok sa potom neutralizoval vodným roztokom hydrogenuhličitanu sodného. K neutralizovanému roztoku sa potom pridal etylacetát na jeho extrahovanie a výsledná bezvodá vrstva sa vysušila bezvodým síranom horečnatým a skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku požadovanej zlúčeniny. Celkový výťažok požadovanej zlúčeniny z filtrátu a extraktu bol 1,13 g. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ ppm) dáta; 2.57(s, 3H), 7.16(d, 1H), 7.61(d, 1H), 8.15-8.28(M, 2H)

iv) Príprava 4-chlór-6-metyl-2-pyridínkarboxyaldehyd-O-[(2,6-dimetoxyfenyl)metyl]oxímu



0,49 g (2,93 mmol) 2,6-dimetoxybenzylalkoholu sa rozpustilo v 6 ml benzénu a k výslednému roztoku sa pridalo

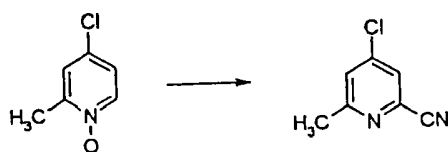
0,41 g (3,32 mmol) tionylchloridu pri teplote miestnosti. Takto získaný roztok sa potom miešal 1,5 hodiny pri teplote miestnosti do ukončenia reakcie. Reakčný roztok sa potom zahustil za zníženého tlaku za vzniku surového produktu 2,6-dimetoxybenzylchloridu.

0,50 g (2,93 mmol) 4-chlór-6-metyl-2-pyridínkarboxyaldoxímu sa pridalo k 5 ml N,N-dimetylformamidu za vzniku suspenzie a potom sa k tejto suspenzii za chladenia ľadom pridalo 0,18 g (4,39 mmol) hydridu sodného (60%, v oleji). Potom sa zmes miešala 30 minút pri teplote pod 0 °C a pridalo sa celé množstvo surového 2,6-dimetoxybenzylchloridu, pripraveného vyššie, za chladenia zmesi ľadom. Výsledná zmes sa potom miešala 2 hodiny pri teplote miestnosti za účelom ukončenia reakcie a reakčná zmes sa potom vliala do ľadovej vody. Zmes obsahujúca ľadovú vodu sa extrahovala dietyléterom a výsledná bezvodá vrstva sa premyla vodou, vysušila bezvodým síranom horečnatým za vzniku surového produktu. Získaný surový produkt sa potom čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát; hexán-etylacetát 7:3 (v/v)) za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 0,66 g.
Teplota topenia: 106 až 108 °C

Príklad 6

Príprava 1-(4-chlór-6-metyl-2-pyridinyl)etanón-O-[(2,6-dimetoxyfenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 18)

i) Príprava 4-chlór-2-kyano-6-metylpyridínu

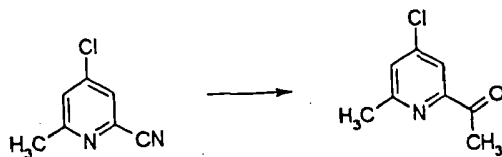


32 g (223 mmol) 4-chlór-2-metylpyridín-1-oxidu sa rozpustilo v 250 ml metylénchloridu. K výslednému roztoku sa

pridalo 24,6 g (248 mmol) trimetylsilylanilidu pri teplote miestnosti v priebehu 5 minút. Zmes sa miešala 10 minút a potom sa pridalo 23,5 g (219 mmol) dimetylkarbamoylchloridu pri rovnakej teplote v priebehu 5 minút. Vnútorná teplota zmesi sa zvýšila na teplotu refluxu v dôsledku vzniknutého reakčného tepla. Za miešania sa zmes prirodzene ochladzovala, kým vnútorná teplota zmesi neklesla na teplotu miestnosti. Po miešaní zmesi počas 4 dní sa reakčný roztok ochladil na teplotu 5 °C a potom sa pridal vodný roztok hydrogenuhličitanu sodného. Organická vrstva zmesi sa oddelila a vodná vrstva sa extrahovala chloroformom. Získaná chloroformová vrstva sa spojila s oddelenou organickou vrstvou a spojená zmes sa vysušila bezvodým síranom horečnatým a potom skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového produktu. Získaný surový produkt sa potom čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát; hexán:etylacetát = 4:1, (v/v)) za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 10 g.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ ppm) dáta; 2.60(s, 3H), 7.40(d, 1H), 7.53(d, 1H)

ii) Príprava 1-(4-chlór-6-metyl-2-pyridinyl)etanónu

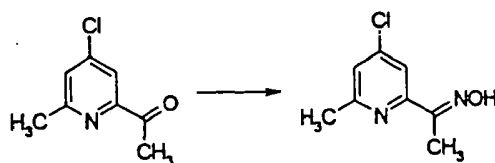


10 g (66 mmol) 4-chlór-2-kyano-6-metylpyridínu sa rozpustilo v 100 ml bezvodého dietyléteru. Výsledný roztok sa ochladil na teplotu 5 °C a potom sa k nemu po kvapkách pridalo 262 ml (87 mmol) dietyléterového roztoku 3M metylmagnéziumbromidu (vyrobeného firmou Aldrich) pri rovnakej teplote v priebehu 5 minút. Vnútorná teplota zmesi sa zvýšila na 20 °C v dôsledku vzniknutého reakčného tepla.

Zmes sa miešala 2,5 hodiny, potom ochladila na 5 °C a potom sa k nej pridal vodný roztok chloridu amónneho na zastavenie reakcie. Reakčná zmes sa extrahovala dietyléterom a výsledná bezvodá vrstva sa premyla vodou, potom vysušila bezvodým síranom horečnatým a skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového produktu. Získaný surový produkt sa potom čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát: hexán:etylacetát = 4:1 (v/v)) za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 3,8 g.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ ppm) dáta; 2.61(s, 3H), 2.70(s, 3H), 7.32(d, 1H), 7.83(d, 1H)

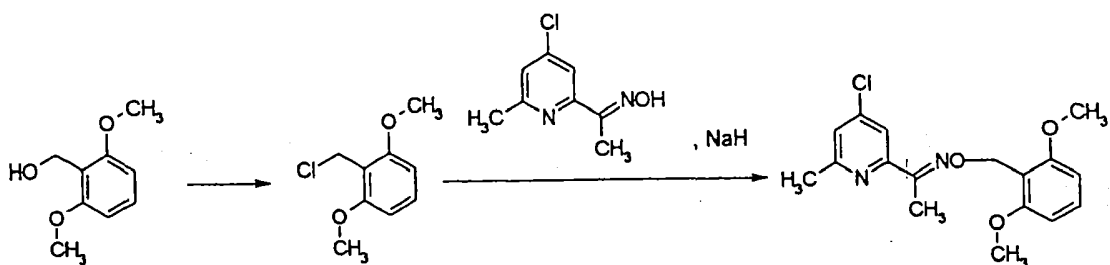
iii) Príprava 1-(4-chlór-6-metyl-2-pyridinyl)etanónoxímu



3,8 g (22 mmol) 1-(4-chlór-6-metyl-2-pyridinyl)etanónu sa rozpustilo v 40 ml metanolu. Výsledný roztok sa ochladil na 5 °C a pridalo sa 2,34 g (33,7 mmol) hydrochloridu hydroxylamínu a 6,49 g (33,7 mmol) 28% metanolátu sodného. Získaná zmes sa potom udržiavala pri teplote miestnosti a potom nepretržite miešala po celou noc. Požadovaná zlúčenina sa vyzrážala zo zmesi. Zrazenina sa potom oddelila filtráciou, premyla hexánom a vysušila za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 3,3 g.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ ppm) dáta; 2.35(s, 3H), 2.57(s, 3H), 7.13(d, 1H), 7.63(d, 1H), 8.1(br, 1H)

iv) Príprava 1-(4-chlór-6-metyl-2-pyridinyl)etanón-O-[(2,6-dimetoxyfenyl)metyl]oxímu

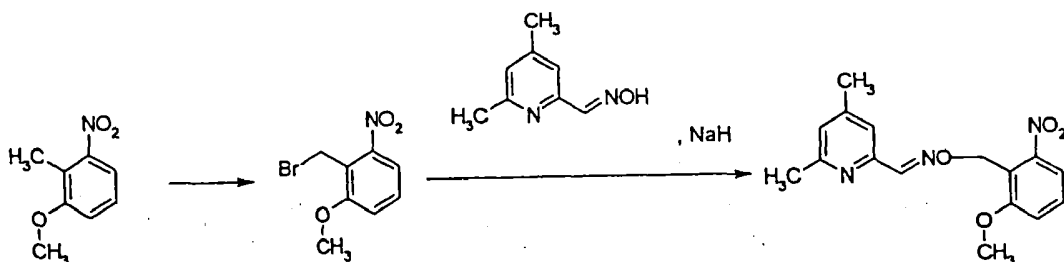


1,86 g (11,1 mmol) 2,6-dimetoxibenzylalkoholu sa rozpustilo v 15 ml benzénu a výsledný roztok sa ochladil na 5 °C. K roztoku sa potom pridalo 1,55 g (13,0 mmol) tionylchloridu pri rovnakej teplote. Teplota zmesi sa potom zvýšila na teplotu miestnosti, potom sa zmes miešala 70 minút do ukončenia reakcie. Reakčný roztok sa potom skoncentroval za zníženého tlaku za vzniku surového produktu 2,6-dimetoxibenzylchloridu.

1,66 g (9,0 mmol) 1-(4-chlór-6-metyl-2-pyridinyl)-etanónoxímu sa rozpustilo v 15 ml N,N-dimetylformamidu a k výslednému roztoku sa pridalo 0,18 g (4,39 mmol) hydridu sodného (60%, v oleji) za chladenia roztoku ľadom. Zmes sa miešala 15 minút pri teplote pod 0 °C a potom sa pridalo celé množstvo surového produktu 2,6-dimetoxibenzylchloridu, pripraveného vyššie za chladenia zmesi ľadom. Výsledná zmes sa miešala 2,3 hodiny pri teplote miestnosti za účelom ukončenia reakcie. Reakčná zmes sa potom vliala do ľadovej vody a v ľadovej vode sa vyzrážala požadovaná zlúčenina. Zrazenina sa oddelila filtráciou, premyla hexánom a vysušila za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 2,3 g. Teplota topenia: 105 až 106 °C

Príklad 7

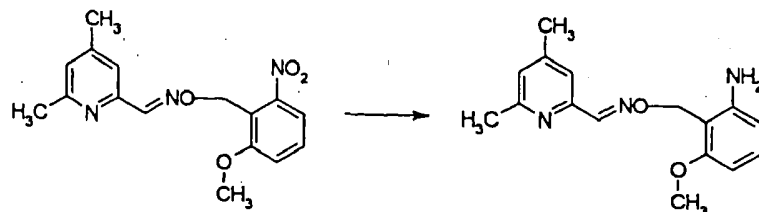
Príprava 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxylaldehyd-O-[(2-metoxi-6-nitrofenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 217)



3,0 g (18 mmol) 2-metyl-3-nitroanizolu sa rozpustilo v 500 ml chloridu uhličitého. K výslednému roztoku sa potom pridalo 6,4 g (36 mmol) N-brómsukcínimidu a zmes sa podrobila ožarovaniu svetlom emitovaným infračervenou lampou 375W (vyrobenou firmou Toshiba) počas 3 hodín pri teplote refluxu. Zmes sa potom ochladila na teplotu miestnosti. Vyzrážaný sukcinimid v zmesi sa oddelil filtráciou a získaný filtrát sa skoncentroval za zníženého tlaku za vzniku surového produktu 2-metoxi-6-nitrobenzylbromidu.

2,7 g (18 mmol) 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldoxímu sa pridalo k 50 ml N,N-dimetylformamidu na prípravu suspenzie a k tejto suspenzii sa pri teplote miestnosti pridalo 0,86 g (21,6 mmol) hydridu sodného (60%, v oleji). Výsledná zmes sa miešala 30 minút pri teplote miestnosti a potom sa k nej za chladenia ľadom pridalo celé množstvo surového produktu 2-metoxi-6-nitrobenzylbromidu pripraveného predtým. Zmes sa potom miešala 3 hodiny pri teplote miestnosti do ukončenia reakcie. Reakčná zmes sa potom vliala do ľadovej vody a pridaná ľadová voda sa extrahovala dietyléterom. Výsledná bezvodá vrstva sa premyla vodou, potom vysušila bezvodým síranom horečnatým a skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového produktu. Získaný surový produkt sa čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát: benzén-etylacetát, 20:1 (v/v)) za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 3,1 g. Teplota topenia: 122 až 123 °C

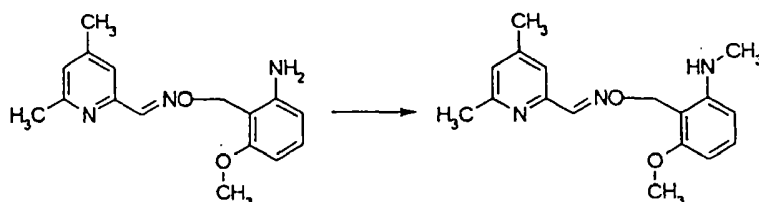
Príprava 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehyd-O-[(2-metoxý-6-aminofenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 222)



1,86 g (33,3 mmol) elektrolyzovaného práškoveho železa (vyrobeného firmou Wako Pure Chemical), 20 ml vody a 1,2 g (20 mmol) kyseliny octovej sa zmiešalo za vytvorenia suspenzie. Suspenzia sa zohrieva na 60 °C a potom sa k nej v priebehu 10 minút po kvapkách pridal acetónový roztok (10 ml) obsahujúci 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehyd-O-[(2-metoxý-6-nitrofenyl)metyl]oxím v množstve 2,1 g (6,7 mmol). Výsledná zmes sa potom miešala 2 hodiny pri teplote refluxu do ukončenia reakcie. Reakčná suspenzia sa ochladila na teplotu miestnosti a potom zriedila etylacetátom. Reakčná zmes sa prefiltrovala cez celit za účelom odstránenia nerozpustných látok. Výsledný filtrát sa extrahoval etylacetátom a získaná organická vrstva s rozpúšťadlom sa vysušila bezvodým síranom horečnatým. Vysušená vrstva sa potom skoncentrovala za zníženého tlaku a čistila stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát: hexán-etylacetát, 7:3 (v/v)) za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 1,8 g. Teplota topenia: 115 až 117 °C.

Príklad 9

Príprava 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehyd-O-[(2-metoxý-6-metylaminofenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 223)



3,0 g (10,5 mmol) 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehyd-O-[(2-metoxy-6-aminofenyl)metyl]oxímu sa rozpustilo v 100 ml acetonitrilu. K výslednému roztoku sa pridalo 1,9 g (7,2 mmol) uhličitanu draselného a 1,33 g (10,5 mmol) dimetylsulfátu pri teplote miestnosti. Získaná zmes sa miešala 3 hodiny pri rovnakej teplote do ukončenia reakcie. Reakčný roztok sa potom skoncentroval za zníženého tlaku a pridala sa k nemu voda a potom sa extrahoval etylacetátom. Výsledná bezvodá vrstva sa vysušila bezvodým síranom horečnatým a potom skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového produktu. Získaný surový produkt sa potom čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát: hexán-etylacetát, 7:3 (v/v)) za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 0,5 g.

Teplota topenia: 115 až 117 °C.

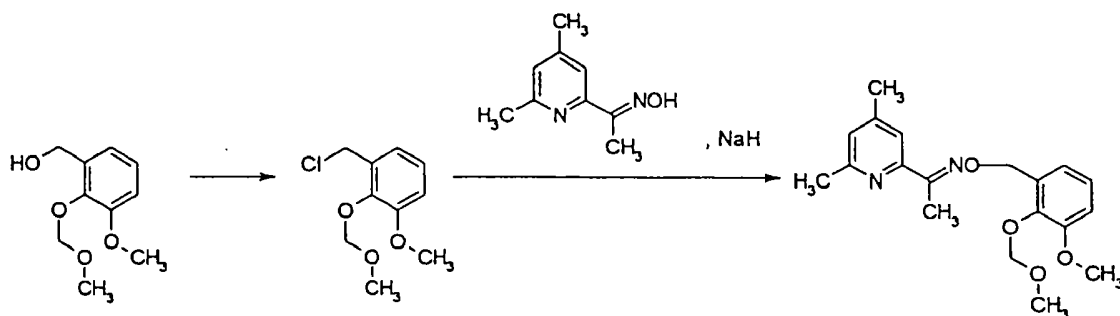
Ďalej sa z inej frakcie oddelenej stĺpcovou chromatografiou získalo 0,3 g 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehyd-O-[(2-metoxy-6-dimetylaminofenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 225).

$n_D^{20,7}$ 1,5695

Príklad 10

Príprava 1-(4,6-dimetyl-2-pyridinyl)etanón-O-[(2-hydroxy-3-metoxyfenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 25)

i) Príprava 1-(4,6-dimetyl-2-pyridinyl)etanón-O-[(2-metoxymetoxi-3-metoxyfenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 255)

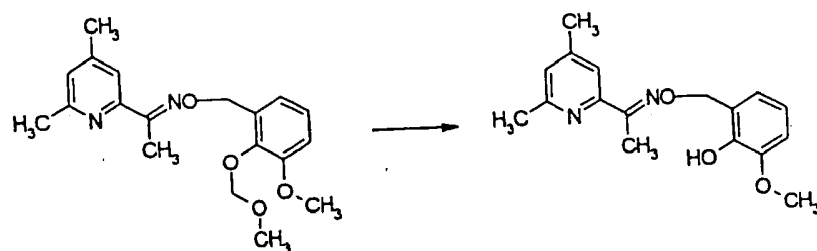


2,34 g (11,8 mmol) 2-metoxymetoxi-3-metoxybenzyl-alkoholu sa rozpustilo v 20 ml dietyléteru a k výslednému roztoku sa pridalo 1,53 g (11,8 mmol) N,N-diizopropyletylamínu. K získanému roztoku sa za chladenia ľadom po kvapkách v priebehu 15 minút pridalo 1,40 g (11,8 mmol) tionylchloridu a dietyléter (15 ml). Teplota výsledného roztoku sa nechala vystúpiť opäť na teplotu miestnosti a zmes sa miešala celú noc. Nerozpustné látky sa odstránili filtráciou a filtrát sa skoncentroval za zníženého tlaku za vzniku surového produktu 2-metoxymetoxi-3-metoxybenzylchloridu.

1,94 g (11,8 mmol) 1-(4,6-dimetyl-2-pyridinyl)etanón-oxímu sa rozpustilo v 20 ml N,N-dimetylformamidu a k výslednému roztoku sa pridalo 0,71 g (17,7 mmol) hydridu sodného (60%, v oleji) za chladenia roztoku ľadom. Získaná zmes sa potom miešala 30 minút pri teplote pod 0 °C a potom sa k nej pridalo celé množstvo surového produktu 2-metoxymetoxi-3-metoxybenzylchloridu, pripraveného predtým, za chladenia zmesi ľadom. Zmes sa potom miešala 3 hodiny pri teplote miestnosti do ukončenia reakcie. Reakčná zmes sa potom vliala do ľadovej vody a extrahovala etylacetátom. Výsledná bezvodá vrstva sa premyla vodou, potom vysušila bezvodým síranom horečnatým a skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového produktu. Získaný surový produkt sa čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát: hexán-etylacetát, 4:1 (v/v)) za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 1,77 g.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ ppm) dáta: 2.31(s, 3H), 2.36(g, 3H), 2.51(s, 3H), 3.62(s, 3H), 3.86(s, 3H), 5.16(s, 2H), 5.40(s, 2H), 6.86-7.13(m, 4H), 7.51(d, 1H)

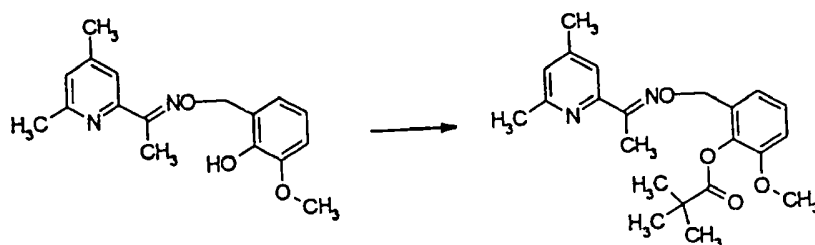
ii) Priprava 1-(4,6-dimetyl-2-pyridinyl)etanón-O-[(2-hydroxy-3-metoxyfenyl)metyl]oxímu



1,77 g (5,14 mmol) 1-(4,6-dimetyl-2-pyridinyl)etanón-O-[(2-metoxymetoxi-3-metoxifyfenyl)metyl]oxímu sa rozpustilo v 20 ml tetrahydrofuránu a k výslednému roztoku sa pridalo 10 ml 1N kyseliny chlorovodíkovej. Získaná zmes sa potom zohrievala na teplotu refluxu a ďalej miešala jednu hodinu. Potom sa zmes ochladila na teplotu miestnosti, neutralizovala vodným roztokom 1N hydroxidu sodného a extrahovala dietyléterom. Výsledná bezvodá vrstva sa premyla nasýteným roztokom chloridu sodného, vysušila bezvodým síranom horečnatým a skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 1,6 g.
 $n_D^{20,6}$; 1,5688

Príklad 11

Príprava 1-(4,6-dimetyl-2-pyridinyl)etanón-O-[(2-pivaloyloxy-3-metoxifyfenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 206)



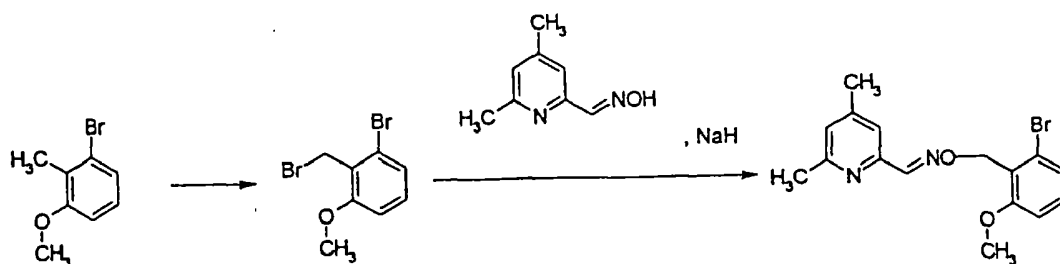
0,2 g (0,67 mmol) 1-(4,6-dimetyl-2-pyridinyl)etanón-O-

-(2-hydroxy-3-metoxymetyl)oxímu sa rozpustilo v 5 ml metylénchloridu. K výslednému roztoku sa pridalo 0,11 g (1,34 mmol) pyridínu, 5 mg 4-(N,N-dimetylamino)pyridínu a 0,12 g (1,00 mmol) pivaloylchloridu. Získaná zmes sa zahrievala na teplotu refluxu a miešala 5 hodín do ukončenia reakcie. Reakčný roztok sa postupne premyl vodou a nasýteným roztokom chloridu sodného a výsledná bezvodá vrstva sa vysušila bezvodým síranom horečnatým. Zmes sa potom skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového produktu. Získaný surový produkt sa čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát: hexán-etylacetát, 9:1 (v/v)) za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 0,2 g.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ ppm) dáta: 1.39(s, 9H), 2.30(s, 3H), 2.32(s, 3H), 2.50(s, 3H), 3.80(s, 3H), 5.29(s, 2H), 6.88-7.23(m, 4H), 7.48(d, 1H)

Príklad 12

Príprava 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehyd-O-[(2-metoxy-6-brómfenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 234)



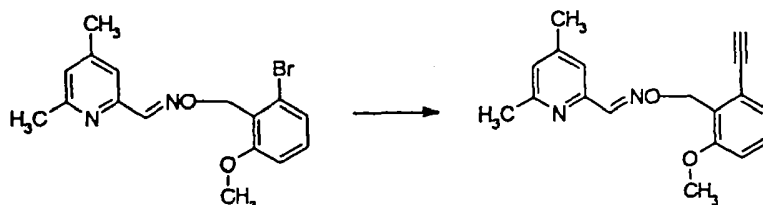
2,37 g (11,8 mmol) 2-metyl-3-brómanizolu sa rozpustilo v 100 ml chloridu uhličitého. K výslednému roztoku sa potom pridalo 2,3 g (13 mmol) N-brómsukcínimidu a zmes sa podrobila ožarovaniu svetlom emitovaným infračervenou lampou 375W (vyrobenou firmou Toshiba) jednu hodinu pri teplote refluxu. Zmes sa potom ochladila na teplotu miestnosti. Vytvorená zrazenina sa oddelila filtráciou a získaný filtrát sa

skoncentroval za zníženého tlaku za vzniku surového produktu obsahujúceho 2-metoxy-6-brómbenzylbromid.

1,77 g (11,8 mmol) 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldoxímu sa pridalo k 20 ml N,N-dimetylformamidu na prípravu suspenzie a k tejto suspenzii sa pri teplote miestnosti pridalo 0,52 g (13 mmol) hydridu sodného (60%, v oleji). Výsledná zmes sa miešala 30 minút pri teplote miestnosti a potom sa k nej pri rovnakej teplote pridalo celé množstvo surového produktu 2-metoxy-6-brómbenzylbromidu pripraveného predtým. Získaná zmes sa potom miešala 2 hodiny do ukončenia reakcie a reakčný roztok sa potom vliaval do ľadovej vody. Zmes v ľadovej vode sa extrahovala dietyléterom a výsledná bezvodá vrstva sa premyla vodou, vysušila bezvodým síranom horečnatým a potom skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového produktu. Získaný surový produkt sa čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát: benzén-etylacetát, 20:1 (v/v)) za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 3,67 g. Teplota topenia: 68 až 70 °C

Príklad 13

Príprava 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxylaldehyd-O-[(2-metoxy-6-etinylfenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 235)



1,00 g (2,86 mmol) 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehyd-O-[(2-metoxy-6-brómfenyl)metyl]oxímu sa rozpustilo v 20 ml trietylamínu. K výslednému roztoku sa postupne pridalo 0,56 g (5,72 mmol) trimetylsilylacetylénu, 0,2 g (0,29 mmol) bis-

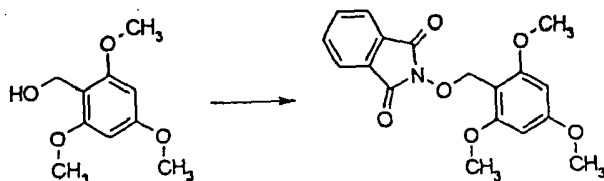
trifenylfosfínpaládium(II)chloridu a 0,1 g (0,57 mmol) jodidu meďného. Získaná zmes sa zohriala na teplotu refluxu a miešala sa 2 hodiny do ukončenia reakcie. Reakčný roztok sa skoncentroval za zníženého tlaku za vzniku reakčného produktu. Prechodom reakčného produktu cez krátku chromatografickú kolónu sa získal surový produkt 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehyd-O-[(2-metoxy-6-trimetylsilyletinylnylfenyl)-metyl]oxím v množstve 0,81 g. Surový produkt sa potom rozpustil v 10 ml etanolu a ďalej sa k nemu pridalo pri teplote miestnosti 0,31 g uhličitanu draselného. Zmes sa potom miešala jednu hodinu pri rovnakej teplote do ukončenia reakcie. Reakčná zmes sa skoncentrovala za zníženého tlaku, pridala sa voda a potom sa zmes extrahovala dietyléterom. Výsledná bezvodá vrstva sa premyla vodou, vysušila bezvodým síranom horečnatým a skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového produktu. Získaný surový produkt sa čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát: benzén-etylacetát, 20:1 (v/v)) za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 0,15 g.

Teplota topenia: 116 až 118 °C

Príklad 14

Príprava 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehyd-O-[(2,4,6-trimetoxyfenyl)metyl]oxímu (zlúčenina č. 233)

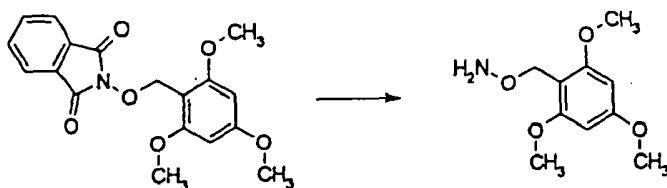
i) Príprava N-(2,4,6-trimetoxybenzyloxy)ftalimidu



1,1 g (6,74 mmol) N-hydroxyftalimidu sa rozpustilo v 20 ml suchého tetrahydrofuránu. K výslednému roztoku sa pri

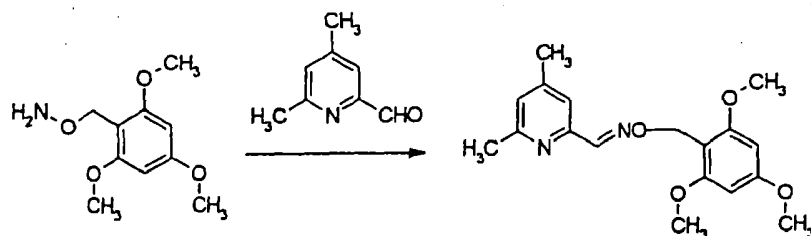
teplote miestnosti postupne pridalo 2,65 g (10,1 mmol) trifenyľfosfínu, 2,0 g (10,1 mmol) 2,4,6-trimetoxybenzylalkoholu a 10 ml tetrahydrofuránového roztoku obsahujúceho 1,76 g (10,1 mmol) dietyľazokarboxylátu. Získaná zmes sa miešala jednu hodinu pri teplote miestnosti a potom sa k nej pridala voda na následnú extrakciu etylacetátom. Výsledná bezvodá vrstva sa vysušila bezvodým síranom horečnatým a potom skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku zrazeniny. Získaná zrazenina sa odstránila filtráciou a premyla dietyléterom za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 1,5 g.

ii) Príprava 2,4,6-trimetoxybenzyloxyamínu



1,5 g (4,37 mmol) N-(2,4,6-trimetoxybenzyloxy)ftalimidu sa rozpustilo v 50 ml metanolu. K výslednému roztoku sa pridalo 0,24 g (4,81 mmol) hydrátu hydrazínu pri teplote miestnosti. Získaná zmes sa miešala jednu hodinu pri rovnakej teplote do ukončenia reakcie. Zmes sa potom skoncentrovala za zníženého tlaku a postupne sa premyla vodou a etylacetátom za účelom vyzrážania nečistôt. Po odstránení vyzrážaných nečistôt filtráciou sa zmes extrahovala etylacetátom. Výsledná bezvodá vrstva sa premyla vodou, vysušila bezvodým síranom horečnatým a skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 0,85 g.

iii) Príprava 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehyd-O-[(2,4,6-trimetoxyfenyl)metyl]oxímu



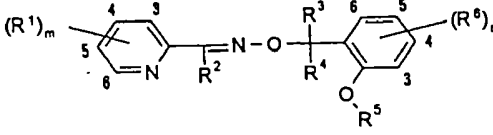
0,49 g (3,62 mmol) 4,6-dimetyl-2-pyridínkarboxyaldehydu sa rozpustilo v 10 ml kyseliny octovej a k výslednému roztoku sa pri teplote miestnosti pridalo 10 ml roztoku kyseliny octovej obsahujúceho 0,3 g octanu sodného. K zmesi sa ďalej pridalo 0,85 g (4,02 mmol) 2,4,6-trimetoxybenzylamínu pri rovnakej teplote a potom sa zmes miešala jednu hodinu do ukončenia reakcie. Reakčná zmes sa skoncentrovala za zníženého tlaku, pridala sa voda a potom sa zmes extrahovala etylacetátom. Výsledná bezvodá vrstva sa premyla vodným roztokom hydrogenuhličitanu sodného a potom vysušila bezvodým síranom horečnatým. Vysušená vrstva sa skoncentrovala za zníženého tlaku za vzniku surového produktu. Získaný surový produkt sa potom čistil stĺpcovou chromatografiou na silikagéle (eluát: benzén-etylacetát, 7:3 (v/v)) za vzniku požadovanej zlúčeniny v množstve 0,05 g. Teplota topenia: 125 až 127 °C.

Reprezentatívne príklady zlúčenín podľa predloženého vynálezu a taktiež zlúčeniny opísané v príkladoch sú uvedené v tabuľke 1.

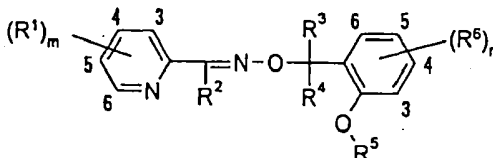
Zlúčeniny v tabuľke 1 so značkou * v stĺpci „Fyzikálna konštanta“ sú tie, ktoré majú NMR dáta uvedené v dolnej časti tabuľky 1.

Skratky v tabuľke 1 majú nasledujúci význam: Me: metyl, Et: etyl, Pr: propyl, Bu: butyl, Ph: fenyl, n: normálny, i: izo, t: terciárny, t.t.: teplota topenia.

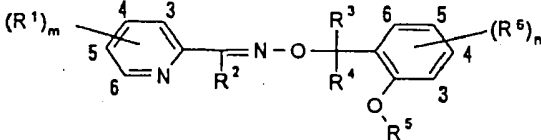
Tabuľka 1 - 1

							
Č.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Fyzikálna konštanta
1	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	6-F	t.t. 87-89°C
2	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	3-Br-6-OMe	t.t. 69-71°C
3	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	3-Cl-6-OMe	t.t. 60-62°C
4	4,6-Me ₂	Me	Me	H	Me	3-Br-6-OMe	n _D ^{19,1} 1.5621
5	4-OMe-6-Me	Me	H	H	Me	6-OMe	t.t. 114-115.5°C
6	4,6-Me ₂	Me	H	H	CH ₂ OMe	4-OMe	np ^{18,1} 1.5594
7	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	6-Me	t.t. 71-72°C
8	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	3,6-(OMe) ₂	t.t. 76-78°C
9	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	3-Br-5-Cl-6-	t.t. 127-129°C
10	4-SMe-6-Me	Me	H	H	Me	6-OMe	t.t. 153-154.5°C
11	4,6-Me ₂	Me	Me	H	Me	6-OMe	tt 77-78°C
12	4,6-Me ₂	Me	H	H	CH ₂ OM	5-OMe	n _D ^{21,5} 1.5524
13	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	4-OMe	n _D ^{20,7} 1.5722
14	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	4-OMe	n _D ^{18,1} 1.5671
15	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	4-Me	n _D ^{17,4} 1.5540
16	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	3,5-Cl ₂ -6-OMe	t.t. 128-130°C
17	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	3-Br-5,6-(OMe) ₂	n _D ^{18,4} 1.5716
18	4-Cl-6-Me	Me	H	H	Me	6-OMe	t.t. 105-106°C
19	4-(NMe ₂)-6-Me	Me	H	H	Me	6-OMe	t.t. 125-126°C
20	4,6-Me ₂	Et	H	H	Me	6-OMe	t.t. 89-90°C
21	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	5-OMe	n _D ^{19,8} 1.5765
22	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	5-OMe	n _D ^{21,0} 1.5451
23	4,6-Me ₂	Me	H	H	CH ₂ OM	6-OMe	t.t. 68-69°C
24	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	6-OMe	t.t. 110-111°C
25	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	3-OMe	n _D ^{20,6} 1.5688
26	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	5-Me	n _D ^{16,9} 1.5608
27	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	6-Et	t.t. 65-66°C
28	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	6-OEt	
29	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	6-Cl	t.t. 79-80°C
30	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	6-CF ₃	t.t. 94-95°C
31	4-Cl-6-Me	Me	H	H	Me	6-Me	t.t. 96-97°C
32	4-F-6-Me	Me	H	H	Me	6-Me	
33	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	Me	6-Me	
33	4-F-6-Me	Me	H	H	Me	6-OMe	
34	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	Me	6-OMe	t.t. 114-116°C
35	4-Me	Me	H	H	Me	6-OMe	
36	4-Me	Me	H	H	Me	6-Me	n _D ^{23,5} 1.5771

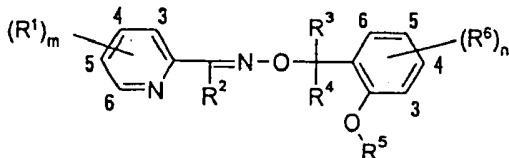
Tabuľka 1 - 2

							
Č.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Fyzikálna konštanta
37	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	3-Me	t.t. 76-78°C
38	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	3-Cl	
39	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	3-OMe	
40	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	3-Me	
41	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	3-Cl	
42	4-F-6-Me	Me	H	H	H	3-OMe	
43	4-F-6-Me	Me	H	H	H	3-Me	
44	4-F-6-Me	Me	H	H	H	3-Cl	
45	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	3-OMe	
46	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	3-Me	
47	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	3-Cl	
48	4,6-Me ₂	H	H	H	Me	3-F-6-OMe	t.t. 50-51°C
49	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	4-Me	t.t. 98-99°C
50	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	4-Cl	
51	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	4-OMe	
52	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	4-Me	
53	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	4-Cl	
54	4-F-6-Me	Me	H	H	H	4-OMe	
55	4-F-6-Me	Me	H	H	H	4-Me	
56	4-F-6-Me	Me	H	H	H	4-Cl	
57	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	4-OMe	
58	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	4-Me	
59	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	4-Cl	
60	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	3-OMe-6-Me	
61	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	3,6-Me ₂	
62	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	3-Cl-6-Me	
63	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	3-OMe-6-Me	
64	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	3,6-Me ₂	
65	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	3-Cl-6-Me	
66	4-F-6-Me	Me	H	H	H	3-OMe-6-Me	
67	4-F-6-Me	Me	H	H	H	3,6-Me ₂	
68	4-F-6-Me	Me	H	H	H	3-Cl-6-Me	
69	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	3-OMe-6-Me	
70	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	3,6-Me ₂	
71	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	3-Cl-6-Me	
72	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	3,6-(OMe) ₂	t.t. 140-141°C
73	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	6-OMe-3-Me	
74	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	6-OMe-3-Cl	

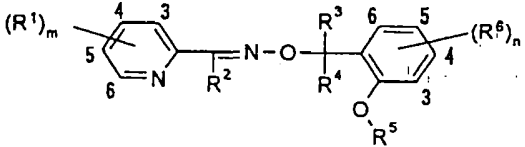
Tabuľka 1 -3

							
Č.	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵	R⁶	Fyzikálna konštanta
75	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	3,6-(OMe)₂	
76	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	6-OMe-3-Me	
77	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	6-OMe-3-Cl	
78	4-F-6-Me	Me	H	H	H	3,6-(OMe)₂	
79	4-F-6-Me	Me	H	H	H	6-OMe-3-Me	
80	4-F-6-Me	Me	H	H	H	6-OMe-3-Cl	
81	4-CF₃-6-Me	Me	H	H	H	3,6-(OMe)₂	
82	4-CF₃-6-Me	Me	H	H	H	6-OMe-3-Me	
83	4-CF₃-6-Me	Me	H	H	H	6-OMe-3-Cl	
84	4,6-Me₂	Me	H	H	H	6-Cl-3-OMe	
85	4,6-Me₂	Me	H	H	H	6-Cl-3-Me	
86	4,6-Me₂	Me	H	H	H	3,6-Cl₂	
87	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	6-Cl-3-OMe	
88	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	6-Cl-3-Me	
89	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	3,6-Cl₂	
90	4-F-6-Me	Me	H	H	H	6-Cl-3-OMe	
91	4-F-6-Me	Me	H	H	H	6-Cl-3-Me	
92	4-F-6-Me	Me	H	H	H	3,6-Cl₂	
93	4-CF₃-6-Me	Me	H	H	H	6-Cl-3-OMe	
94	4-CF₃-6-Me	Me	H	H	H	6-Cl-3-Me	
95	4-CF₃-6-Me	Me	H	H	H	3,6-Cl₂	
96	4,6-Me₂	Me	H	H	H	4-OMe-6-Me	
97	4,6-Me₂	Me	H	H	H	4,6-Me₂	
98	4,6-Me₂	Me	H	H	H	4-Cl-6-Me	
99	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	4-OMe-6-Me	
100	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	4,6-Me₂	
101	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	4-Cl-6-Me	
102	4-F-6-Me	Me	H	H	H	4-OMe-6-Me	
103	4-F-6-Me	Me	H	H	H	4,6-Me₂	
104	4-F-6-Me	Me	H	H	H	4-Cl-6-Me	
105	4-CF₃-6-Me	Me	H	H	H	4-OMe-6-Me	
106	4-CF₃-6-Me	Me	H	H	H	4,6-Me₂	
107	4-CF₃-6-Me	Me	H	H	H	4-Cl-6-Me	
108	4,6-Me₂	Me	H	H	H	4,6-(OMe)₂	
109	4,6-Me₂	Me	H	H	H	6-OMe-4-Me	
110	4,6-Me₂	Me	H	H	H	6-OMe-4-Cl	
111	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	4,6-(OMe)₂	
112	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	6-OMe-4-Me	

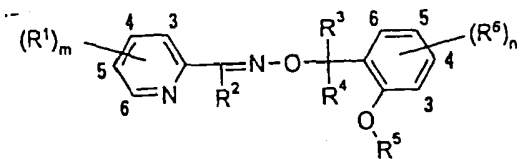
Tabuľka 1 - 4

							
Č.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Fyzikálna konštanta
113	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	6-OMe-4-Cl	
114	4-F-6-Me	Me	H	H	H	4,6-(OMe) ₂	
115	4-F-6-Me	Me	H	H	H	6-OMe-4-Me	
116	4-F-6-Me	Me	H	H	H	6-OMe-4-Cl	
117	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	4,6-(OMe) ₂	
118	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	6-OMe-4-Me	
119	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	6-OMe-4-Cl	
120	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	6-Cl-4-OMe	
121	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	6-Cl-4-Me	
122	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	4,6-Cl ₂	
123	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	6-Cl-4-OMe	
124	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	6-Cl-4-Me	
125	4-Cl-6-Me	Me	H	H	H	4,6-Cl ₂	
126	4-F-6-Me	Me	H	H	H	6-Cl-4-OMe	
127	4-F-6-Me	Me	H	H	H	6-Cl-4-Me	
128	4-F-6-Me	Me	H	H	H	4,6-Cl ₂	
129	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	6-Cl-4-OMe	
130	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	6-Cl-4-Me	
131	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	H	4,6-Cl ₂	
132	4,6-Me ₂	Me	H	H	CH ₂ OMe	3-OMe-6-Me	
133	4-Cl-6-Me	Me	H	H	CH ₂ OMe	3-OMe-6-Me	
134	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	CH ₂ OMe	3-OMe-6-Me	
135	4,6-Me ₂	Me	H	H	CH ₂ OCH ₂ Ph	3-OMe-6-Me	
136	4-Cl-6-Me	Me	H	H	CH ₂ OCH ₂ Ph	3-OMe-6-Me	
137	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	CH ₂ OCH ₂ Ph	3-OMe-6-Me	
138	4,6-Me ₂	Me	H	H	CH ₂ O(CH ₂) ₂ OMe	3-OMe-6-Me	
139	4-Cl-6-Me	Me	H	H	CH ₂ O(CH ₂) ₂ OMe	3-OMe-6-Me	
140	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	CH ₂ O(CH ₂) ₂ OMe	3-OMe-6-Me	
141	4,6-Me ₂	Me	H	H	CH ₂ Ph	3-OMe-6-Me	
142	4-Cl-6-Me	Me	H	H	CH ₂ Ph	3-OMe-6-Me	
143	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	CH ₂ Ph	3-OMe-6-Me	
144	4,6-Me ₂	Me	H	H	C(O)Me	3-OMe-6-Me	
145	4-Cl-6-Me	Me	H	H	C(O)Me	3-OMe-6-Me	
146	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	C(O)Me	3-OMe-6-Me	
147	4,6-Me ₂	Me	H	H	C(O)Pr ⁿ	3-OMe-6-Me	
148	4-Cl-6-Me	Me	H	H	C(O)Pr ⁿ	3-OMe-6-Me	
149	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	C(O)Pr ⁿ	3-OMe-6-Me	

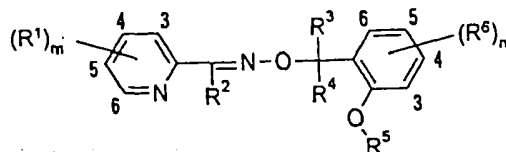
Tab. 1 - 5

							Fyzikálna konštanta
Č.	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵	R⁶	
150	4-Cl	Me	H	H	Me	6-OMe	
151	4-Cl	Me	H	H	Me	6-Me	
152	4-Cl	Me	H	H	H	3-OMe	
153	4-Cl	Me	H	H	H	3-OMe-6-Me	
154	4,5-Me₂	Me	H	H	Me	6-OMe	t.t. 132-133°C
155	4,5-Me₂	Me	H	H	Me	6-Me	
156	4,5-Me₂	Me	H	H	H	3-OMe	
157	4,5-Me₂	Me	H	H	H	3-OMe-6-Me	
158	4-Cl-5-Me	Me	H	H	Me	6-OMe	
159	4-Cl-5-Me	Me	H	H	Me	6-Me	
160	4-Cl-5-Me	Me	H	H	H	3-OMe	
161	4-Cl-5-Me	Me	H	H	H	3-OMe-6-Me	
162	4,5-Cl₂	Me	H	H	Me	6-OMe	
163	4,5-Cl₂	Me	H	H	Me	6-Me	
164	4,5-Cl₂	Me	H	H	H	3-OMe	
165	4,5-Cl₂	Me	H	H	H	3-OMe-6-Me	
166	4,5,6-Me₃	Me	H	H	Me	6-OMe	
167	4,5,6-Me₃	Me	H	H	Me	6-Me	
168	4,5,6-Me₃	Me	H	H	H	3-OMe	
169	4,5,6-Me₃	Me	H	H	H	3-OMe-6-Me	
170	4-Cl-5,6-Me₂	Me	H	H	Me	6-OMe	
171	4-Cl-5,6-Me₂	Me	H	H	Me	6-Me	
172	4-Cl-5,6-Me₂	Me	H	H	H	3-OMe	
173	4-Cl-5,6-Me₂	Me	H	H	H	3-OMe-6-Me	
174	4,5-Cl₂-6-Me	Me	H	H	Me	6-OMe	
175	4,5-Cl₂-6-Me	Me	H	H	Me	6-Me	
176	4,5-Cl₂-6-Me	Me	H	H	H	3-OMe	
177	4,5-Cl₂-6-Me	Me	H	H	H	3-OMe-6-Me	
178	4-Me-6-Br	Me	H	H	Me	6-OMe	
179	4-Me-6-Br	Me	H	H	Me	6-Me	
180	4-Me-6-Br	Me	H	H	H	3-OMe	
181	4-Me-6-Br	Me	H	H	H	3-OMe-6-Me	
182	4-Cl-6-Br	Me	H	H	Me	6-OMe	
183	4-Cl-6-Br	Me	H	H	Me	6-Me	
184	4-Cl-6-Br	Me	H	H	H	3-OMe	
185	4-Cl-6-Br	Me	H	H	H	3-OMe-6-Me	

Tabuľka 1 - 6

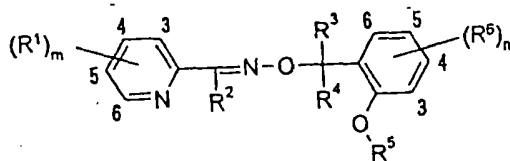
							
Č.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Fyzikálna konštanta
186	5,6-Me ₂	Me	H	H	Me	6-Me	t.t. 103-104°C
187	5-Me	Me	H	H	Me	6-OMe	t.t. 88-89°C
188	5-Cl	Vie	H	H	Me	6-OMe	t.t. 98-99°C
189	4-Me-6-Cl	Me	H	H	Me	6-Me	t.t. 102-103.5°C
190	5-Cl-6-Me	Vie	H	H	Me	6-OMe	t.t. 95-98°C
191	3,4-Me ₂	Me	H	H	Me	6-OMe	t.t. 125-126°C
192	4,6-Me ₂	Me	H	H	CH ₂ OMe	4-Me	n _D ²⁰ 1.5559
193	4-Et-6-Me	Me	H	H	Me	6-OMe	t.t. 110-112°C
194	4,6-Me ₂	Me	H	H	CH ₂ OMe	3-Me	n _D ²⁰ 1.5400
195	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	6-OMe	t.t. 114-115°C
196	4,6-Me ₂	H	H	H	Me	6-OMe	t.t. 103-105°C
197	4,6-Me ₂	H	H	H	Me	3,5-Cl ₂ -6-OMe	t.t. 103-105°C
198	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	5,6-F ₂	t.t. 83-86°C
199	4,6-Me ₂	Me	H	H	CH ₂ OEt	6-F	t.t. 64-65°C
200	4,6-Me ₂	Me	H	H	H	6-F	t.t. 88-90°C
201	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	3,6-F ₂	t.t. 46-47°C
202	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	6-iPr	n _D ²⁰ 1.5607
203	4,6-Me ₂	H	H	H	Me	6-Me	n _D ²⁰ 1.5787
204	4,6-Me ₂	H	H	H	Me	6-F	t.t. 51-53°C
205	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	3-F-6-NMe ₂	n _D ²⁰ 1.5525
206	4,6-Me ₂	Me	H	H	CCOBU ¹	3-OMe	*1
207	4,6-Me ₂	Me	H	H	C(0)Me	3-OMe	*2
208	4,6-Me ₂	H	H	H	Me	6-OMe-4-Me	t.t. 95-96°C
209	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	6-OMe-4-Me	t.t. 94-95°C
210	4,6-Me ₂	H	H	H	Me	6-CH=CH ₂	n _D ²⁰ 1.5694
211	4,6-Me ₂	Me	H	H	S(0) ₂ CF ₃	3-OMe	*3
212	4,6-Me ₂	Me	H	H	C(0)Me	3,6-(OMe) ₂	t.t. 120-122°C
213	4,6-Me ₂	H	H	H	Me	4-Cl-6-OMe	t.t. 132-133°C
214	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	6-CN	t.t. 130-131°C
215	4,6-Me ₂	H	H	H	Me	6-CN	t.t. 95-97°C
216	4,6-Me ₂	H	H	H	Me	4-F-6-OMe	t.t. 122-123°C
217	4,6-Me ₂	H	H	H	Me	6-NO ₂	t.t. 122-123°C
218	4,6-Me ₂	H	H	H	Me	6-NHC(0)Me	t.t. 133-134°C
219	4-Cl-6-Me	H	H	H	Me	6-OMe	t.t. 106-108°C
220	4-Cl-6-Me	H	H	H	Me	6-F	t.t. 85-88°C
221	6-Cl	H	H	H	Me	6-OMe	t.t. 120-122°C
222	4,6-Me ₂	H	H	H	Me	6-NH ₂	t.t. 115-117°C
223	4,6-Me ₂	H	H	H	Me	6-NHMe	t.t. 73-75°C

Tabuľka 1 - 7



Č.	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵	R⁶	Poznámky	Fyz. konštanta
224	4,6-Me₂	H	H	H	Me	6-F-4-OMe		t.t. 62-64°C
225	4,6-Me₂	H	H	H	Me	6-NMe₂		n _D ²⁰ 1.5695
226	4-NH₂-6-Me	H	H	H	Me	6-OMe		t.t. 166-170°C
227	4,6-Me₂	H	H	H	Me	6-OC(0)Me		*4
228	6-Me	H	H	H	Me	6-OMe		t.t. 132-133°C
229	4-Br-6-Me	H	H	H	Me	6-OMe		t.t. 114-116°C
230	4-Me-6-Cl	H	H	H	Me	6-OMe		t.t. 161-163°C
231	H	H	H	H	Me	6-OMe		t.t. 77-79°C
232	4-Cl	H	H	H	Vie	6-OMe		t.t. 104-107°C
233	4,6-Me₂	H	H	H	Me	4,6-(OMe)₂		t.t. 125-127°C
234	4,6-Me₂	H	H	H	Me	6-Br		t.t. 68-70°C
235	4,6-Me₂	H	H	H	Me	6-C = CH		t.t. 116-118°C
236	4,6-Me₂	H	H	H	Me	6-OMe	HCl sol ^y	t.t. 203°C(dec)
237	4,6-Me₂	H	H	H	Me	6-CH₂OMe		t.t. 67-68°C
238	4-Cl	H	H	H	Me	6-F		t.t. 100-103°C
239	4,6-Me₂	H	Me	H	Me	6-OMe		t.t. 71-74°C
240	4,6-Me₂	H	H	H	Me	6-OMe-3-Me		t.t. 84-86°C
241	3-OMe-6-Me	Me	H	H	Me	6-OMe		t.t. 139-140°C
242	4,6-Me₂	H	H	H	Me	3-Cl-6-OMe		t.t. 80-81°C
243	4,6-Me₂	Me	Me	H	Me	6-F		t.t. 103-105°C
244	6-Me	Et	H	H	Me	6-OMe		*5
245	4-Cl-5,6-Me₂	H	H	H	Me	6-OMe		t.t. 148-150°C
246	4,6-Me₂	H	Me	H	Me	6-OMe		t.t. 88-95°C
247	4,6-Me₂	H	H	H	Me	6-OMe	MeSO₃H sol ^y	t.t. 167-168°C
248	4,6-Me₂	H	H	H	Me	6-OMe	(CO₂H)₂ sol ^r	t.t. 145-147°C
249	4,6-Me₂	H	H	H	Me	5-OMe		n _D ²⁰ 1.5758
250	4,6-Me₂	H	H	H	Et	6-Me		n _D ²⁰ 1.5655
251	4,6-Me₂	H	H	H	Me	3-OMe		n _D ²⁰ 1.5615
252	4,6-Me₂	H	H	H	Me	5,6-F₂		t.t. 89-92°C
253	4-Cl-6-Me	H	H	H	Me	4,6-(OMe)₂		t.t. 140-143°C
254	4-Cl-6-Me	H	H	H	Me	5,6-F₂		t.t. 95-97°C
255	4,6-Me₂	Me	H	H	CH₂OMe	3-OMe		*6
256	4,6-Me₂	H	H	H	CHF₂	6-Me		t.t. 80-82°C
257	4,6-Me₂	H	H	H	CHF₂	6-OMe		
258	4,6-Me₂	H	H	H	Me	4,6-F₂		*7
259	4,6-Me₂	H	H	H	Me	3,6-F₂		*8
260	4,6-Me₂	H	H	H	Me	6-SMe		*9
261	4-Cl-6-Me	H	H	H	Me	6-OMe	HCl sol ^r	t.t. 174-175°C

Tabuľka 1 - 8



Č.	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵	R⁶	Fyzikálna konštanta
262	4-Cl-6-Me	H	H	H	Me	6-Me	*10
263	4-Cl-e-Me	H	H	H	Me	3,6-F₂	*11
264	4-Cl-6-Me	H	H	H	Me	6-F-4-OMe	*12
265	4,6-Me₂	H	H	H	Me	6-OEt	*13
266	4-Cl-6-Me	H	Me	Me	Me	6-Me	
267	4-Cl-6-Me	H	Me	Me	Me	3,6-F₂	
268	4-Cl-6-Me	H	Me	Me	Me	6-F-4-OMe	
269	4,6-Me₂	H	Me	Me	Me	6-OMe	
270	4,6-Me₂	H	Me	Me	Me	6-Me	
271	4,6-Me₂	cyklo-Pr	H	H	Me	3,6-(OMe)₂	
272	4,6-Me₂	cyklo-Pr	H	H	Me	6-OMe	
273	4,6-Me₂	cyklo-Pr	H	H	Me	6-Me	
274	4-Cl-6-Me	H	H	H	cyklo-Pr	3,6-(OMe)₂	
275	4-Cl-6-Me	H	H	H	cyklo-Pr	6-OMe	
276	4-Cl-6-Me	H	H	H	cyklo-Pr	6-Me	
277	4-F-6-Me	H	H	H	cyklo-Pr	3,6-(OMe)₂	
278	4-F-6-Me	H	H	H	cyklo-Pr	6-OMe	
279	4-F-6-Me	H	H	H	cyklo-Pr	6-Me	
280	4-CF₃-6-Me	H	H	H	cyklo-Pr	3,6-(OMe)₂	
281	4-CF₃-6-Me	H	H	H	cyklo-Pr	6-OMe	
282	4-CF₃-6-Me	H	H	H	cyklo-Pr	6-Me	
283	4,6-Me₂	H	H	H	cyklo-Pr	3,6-(OMe)₂	
284	4,6-Me₂	H	H	H	cyklo-Pr	6-OMe	
285	4,6-Me₂	H	H	H	cyklo-Pr	6-Me	
286	4-Cl-6-Me	H	H	H	CF₃	3,6-Cl₂	
287	4-Cl-6-Me	H	H	H	CF₃	3-Cl	
288	4-Cl-6-Me	H	H	H	CF₃	4-Cl	
289	4-F-6-Me	H	H	H	CH₂Cl	3,6-(OMe)₂	
290	4-F-6-Me	H	H	H	CH₂Cl	6-OMe	
291	4-F-6-Me	H	H	H	CH₂Cl	6-Me	
292	4-CF₃-6-Me	H	H	H	CH₂CH₂Cl	3,6-(OMe)₂	
293	4-CF₃-6-Me	H	H	H	CH₂CH₂Cl	6-OMe	
294	4-CF₃-6-Me	H	H	H	CH₂CH₂Cl	6-Me	
295	4-cyklo-Pr-6-Me	H	H	H	Me	3,6-(OMe)₂	
296	4-cyklo-Pr-6-Me	H	H	H	Me	6-OMe	
297	4-cyklo-Pr-6-Me	H	H	H	Me	6-Me	
298	6-cyklo-Pr-4-Me	H	H	H	Me	3,6-(OMe)₂	
299	6-cyklo-Pr-4-Me	H	H	H	Me	6-OMe	

Tabuľka 1 - 9

Č.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Fyzikál. konštanta
300	6-cyklo-Pr-4-Me	Me	H	H	Me	6-Me	
301	6-CH ₂ OMe	Me	H	H	Me	3,6-(OMe) ₂	
302	6-CH ₂ OMe	Me	H	H	Me	6-OMe	
303	6-CH ₂ OMe	Me	H	H	Me	6-Me	
304	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	Me	4-cyklo-Pr-6-Me	
305	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	Me	4-cyklo-Pr-6-OMe	
306	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	Me	4-cyklo-Pr-6-Cl	
307	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	3-OH	
308	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	4-OH	
309	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	5-OH	
310	4-Cl-6-Me	Me	H	H	Me	3-OH	
311	4-Cl-6-Me	Me	H	H	Me	4-OH	
312	4-Cl-6-Me	Me	H	H	Me	5-OH	
313	4-F-6-Me	Me	H	H	Me	3-OH	
314	4-F-6-Me	Me	H	H	Me	4-OH	
315	4-F-6-Me	Me	H	H	Me	5-OH	
316	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	Me	3-OH	
317	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	Me	4-OH	
318	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	Me	5-OH	
319	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	3-OH-6-Me	
320	4-Cl-6-Me	Me	H	H	Me	3-OH-6-Me	
321	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	Me	3-OH-6-Me	
322	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	4-OH-6-Me	
323	4-Cl-6-Me	Me	H	H	Me	4-OH-6-Me	
324	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	Me	4-OH-6-Me	
325	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	5-OH-6-Me	
326	4-Cl-6-Me	Me	H	H	Me	5-OH-6-Me	
327	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	Me	5-OH-6-Me	
328	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	3-OCH ₂ OMe	
329	4-Cl-6-Me	Me	H	H	Me	3-OCH ₂ OMe	
330	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	Me	3-OCH ₂ OMe	
331	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	4-OCH ₂ OMe	
332	4-Cl-6-Me	Me	H	H	Me	4-OCH ₂ OMe	
333	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	Me	4-OCH ₂ OMe	
334	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	5-OCH ₂ OMe	
335	4-Cl-6-Me	Me	H	H	Me	5-OCH ₂ OMe	
336	4-CF ₃ -6-Me	Me	H	H	Me	5-OCH ₂ OMe	

Tabuľka 1-10

Č. R¹ R² R³ R⁴ R⁵ R⁶ Fyzikálna konštanta

337	6-Me	Me	H	H	Me	3-OMe	n _{D23,5} 1,5696
338	6-Me	Me	H	H	Me	3-Me	n _{D23,5} 1,5640
339	6-Me	Me	H	H	Me	5-OMe	n _{D19,0} 1,5687
340	6-Me	Me	H	H	Me	3-Cl	n _{D11,1} 1,5679
341	4,6-Me ₂	Me	Me	H	Me	3-OMe	*14
342	4,6-Me ₂	Me	H	H	Me	3-OMe	n _{om} 1,5649

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ ppm) dáta:

- * 1 : 1, 39 (s, 9H), 2, 30 (s, 3H), 2, 32 (s, 3H), 2, 50 (s, 3H), 3, 80 (s, 3H), 5, 29 (s, 2H), 6, 88-7, 23 (m, 4H), 7, 48 (d, 1H)
- * 2 : 2, 30 (s, 3H), 2, 32 (s, 6H), 2, 51 (s, 3H), 3, 84 (s, 3H), 5, 22 (s, 2H), 6, 91-7, 26 (m, 4H), 7, 48 (d, 1H)
- * 3 : 2, 30 (s, 3H), 2, 36 (s, 3H), 2, 51 (s, 3H), 3, 90 (s, 3H), 5, 36 (s, 2H), 6, 92-7, 35 (m, 4H), 7, 48 (d, 1H)
- * 4 : 2, 31 (s, 3H), 2, 32 (s, 3H), 2, 50 (s, 3H), 3, 89 (s, 3H), 5, 29 (s, 2H), 6, 76 (d, 1H), 6, 82 (d, 1H), 6, 94 (d, 1H), 7, 27-7, 43 (m, 2H), 8, 10 (s, 1H)
- * 5 : 1, 17 (t, 3H), 2, 62 (s, 3H), 2, 99 (q, 2H), 3, 94 (s, 6H), 5, 45 (s, 2H), 6, 68 (d, 2H), 7, 11-7, 82 (m, 4H)
- * 6 : 2, 31 (s, 3H), 2, 36 (s, 3H), 2, 51 (s, 3H), 3, 62 (s, 3H), 3, 86 (s, 3H), 5, 16 (s, 2H), 5, 40 (s, 2H), 6, 86-7, 13 (m, 4H), 7, 51 (d, 1H)
- * 7 : 2, 30 (s, 3H), 2, 50 (s, 3H), 3, 86 (s, 3H), 5, 26 (s, 2H), 6, 35-6, 55 (m, 2H), 6, 93 (d, 1H), 7, 43 (d, 1H), 8, 09 (s, 1H)
- * 8 : 2, 31 (s, 3H), 2, 50 (s, 3H), 3, 98 (s, 3H), 5, 31 (s, 2H), 6, 77 (m, 1H), 6, 93 (d, 1H), 7, 04 (m, 1H), 7, 43 (d, 1H), 8, 09 (s, 1H)
- * 9 : 2, 32 (s, 3H), 2, 47 (s, 3H), 2, 51 (s, 3H), 3, 86 (s, 3H), 5, 50 (s, 2H), 6, 76 (d, 1H, J = 8 Hz), 6, 93 (d, 1H), 6, 94 (d, 1H, J = 8 Hz), 7, 29 (t, 1H, J = 8 Hz), 7, 49 (d, 1H), 8, 13 (s, 1H)
- * 10 : 2, 32 (s, 3H), 2, 47 (s, 3H), 2, 51 (s, 3H), 3, 86 (s, 3H), 5, 50 (s, 2H), 6, 76 (d, 1H, J = 8 Hz), 6, 93 (d, 1H), 6, 94 (d, 1H, J = 8 Hz), 7, 29 (t, 1H, J = 8 Hz), 7, 49 (d, 1H), 8, 13 (s, 1H)

- * 11 : 2, 52 (s, 3H), 4, 00 (d, 3H), 5, 31 (d, 2H), 6, 78 (m, 1H), 7, 05 (m, 1H), 7, 11 (d, 1H), 7, 63 (d, 1H), 8, 07 (s, 1H)
- * 12 : 2, 52 (s, 3H), 3, 80 (s, 3H), 3, 84 (s, 3H), 5, 26 (s, 2H), 6, 28 (m, 2H), 7, 11 (d, 1H), 7, 67 (d, 1H), 8, 07 (s, 1H)
- * 13 : 1, 40 (t, 3H), 2, 32 (s, 3H), 2, 51 (s, 3H), 3, 85 (s, 3H), 4, 08 (q, 2H), 5, 40 (s, 2H), 6, 58 (d, 2H), 6, 94 (d, 1H), 7, 27 (t, 1H), 7, 48 (d, 1H), 8, 12 (s, 1H)

[Fungicíd]

Teraz budú vysvetlené príklady uskutočnenia predloženého vynálezu. Avšak malo by sa poznamenať, že predložený vynález nie je obmedzený opisom v príkladoch a môže sa modifikovať rôznymi spôsobmi uskutočnenia v rozsahu spadajúcom do predmetu predloženého vynálezu.

Diely v nižšie uvedených príkladoch formulácií znamenajú diely hmotnostné.

Príklad 15

Zmáčateľná prášková formulácia

Zlúčenina podľa predloženého vynálezu	40 dielov
Infuzóriová hlinka	53 dielov
Sulfát vyššieho alkoholu	4 diely
Alkylnaftalénsulfonát	3 diely

Vyššie uvedené zložky sa zmiešajú a rozomelú na jemné častice za vzniku zmáčateľnej práškovej formulácie zlúčeniny podľa predloženého vynálezu s obsahom 40 % aktívnej zložky.

Príklad 16

Formulácia emulzného koncentrátu

Zlúčenina podľa predloženého vynálezu	30 dielov
Xylén	33 dielov
Dimetylformamid	30 dielov
Polyoxyetylénalkylalyléter	7 dielov

Vyššie uvedené zložky sa zmiešajú a rozomelú na jemné častice, aby sa získala formulácia emulzného koncentrátu zlúčeniny podľa predloženého vynálezu s obsahom 30 % aktívnej zložky.

Príklad 17

Prášková formulácia

Zlúčenina podľa predloženého vynálezu	10 dielov
Mastenec	89 dielov
Polyoxyetylénalkylalyléter	1 diel

Vyššie uvedené zložky sa zmiešajú a rozomelú na jemné častice, aby sa získala prášková formulácia zlúčeniny podľa predloženého vynálezu s obsahom 10 % aktívnej zložky.

Príklad 18

Granulovaná formulácia

Zlúčenina podľa predloženého vynálezu	5 dielov
Kaolín	73 dielov
Bentonit	20 dielov
Sodná soľ dioktylsulfosukcinátu	1 diel
Fosforečnan sodný	1 diel

Vyššie uvedené zložky sa zmiešajú, dôkladne rozomelú, zmiešajú s vodou, potom premiešajú a granulujú a ďalej vysušia, aby sa získala granulovaná formulácia zlúčeniny podľa predloženého vynálezu s obsahom 5 % aktívnej zložky.

Príklad 19

Formulácia suspenzného koncentrátu

Zlúčenina podľa predloženého vynálezu	10 dielov
Lignínsulfonát sodný	4 diely
Dodecylbenzénsulfonát sodný	1 diel
Xantánová guma	0,2 dielu
Voda	84,2 dielu

Vyššie uvedené zložky sa zmiešajú, rozomelú za vlhka na častice s veľkosťou menšou ako 1 μm za vzniku suspenzného koncentrátu zlúčeniny podľa predloženého vynálezu s obsahom 10 % aktívnej zložky.

Priemyselná využiteľnosť

Teraz bude vysvetlené, ako sú zlúčeniny podľa predloženého vynálezu účinné ako aktívna zložka fungicidu na kontrolu rôznych chorôb rastlín s odkazom na testovacie príklady opísané nižšie. V testovacích príkladoch sa kontrolná účinnosť stanovuje vizuálnou kontrolou nakazeného stavu testovaných rastlín v čase pozorovania, a to kontrolou poškodenia hostiteľských rastlín a stavu rozvinutia choroby spôsobenej plesňou vyskytujúcou sa na listoch, stonkách atď. testovaných rastlín v porovnaní s kontrolnými testovanými rastlinami, ktoré sú zdravé.

Testovací príklad 1: Test na kontrolu chrastavitosti jablák (preventívna aplikácia)

Emulgovateľný koncentrát pripravený pre zlúčeninu podľa predloženého vynálezu sa zriedil, aby sa pripravil roztok s koncentráciou 200 ppm a zriedený roztok sa postrekoval na mladé jablone (odroda Kokko, 3 až 4 listy) pestované v neglazovanej nádobe. Nastriekaný roztok sa prirodzene vysušil a potom sa na testované jablká naočkovali konídie plesne chrastavitosti jablák (*Venturia inaequalis*). Naočkované jablone sa umiestnili do miestnosti s teplotou 20 °C a vysokou vlhkosťou s opakovaným osvetlením v 12-hodinových intervaloch a jablone sa nechali stáť v tejto miestnosti dva týždne. Potom sa kontroloval stupeň nakazenia plesňou na listoch v porovnaní s kontrolnými jablami na stanovenie kontrolnej účinnosti. Výsledkom bolo to, že zlúčeniny

s nasledujúcimi číslami majú vynikajúcu kontrolnú charakteristiku s hodnotou vyššou ako 75 %. Všimnite si, že čísla zlúčenín ďalej korešpondujú s rovnakými číslami zlúčenín v tabuľke 1.

Zlúčenina č. 1, 3, 6, 8, 12, 14, 15, 20, 24, 25, 26, 37, 48, 49, 194, 200, 207, 210, 231, 244

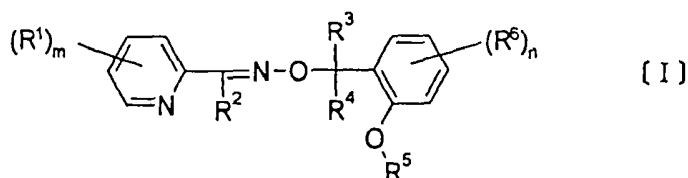
Testovací príklad 2: Test na kontrolu botrytídy fazule vlašskej

Kvety fazule vlašskej (odroda: Nagauzura) pestované v plochej nádobe na pestovanie semenáčikov sa zrezali a zrezané kvety sa ponorili do roztoku pripraveného zriedením emulzného koncentráту pripraveného zo zlúčeniny podľa predloženého vynálezu s koncentráciou 50 ppm aktívnej zložky. Po ponorení sa kvety vysušili pri teplote miestnosti. Potom sa na kvetiny nastriekal roztok obsahujúci spóry plesne botrytídy fazule (*Botrytis cinerea*). Kvety nastriekané spórami plesne botrytídy sa umiestnili na listy, ktoré sa odstránili zo zdravých rastlín fazule a tieto listy sa umiestnili do miestnosti s teplotou 20 °C a vysokou vlhkosťou s opakovaným osvetlením v 12-hodinových intervaloch a listy fazule vlašskej sa inkubovali v tejto miestnosti 7 dní. Potom sa kontroloval stupeň nakazenia plesňou na listoch v porovnaní s kontrolou zdravých listov na stanovenie kontrolnej účinnosti. Výsledkom bolo to, že zlúčeniny s nasledujúcimi číslami majú vynikajúcu kontrolnú charakteristiku. Všimnite si, že čísla zlúčenín ďalej korešpondujú s rovnakými číslami zlúčenín v tabuľke 1.

Zlúčenina č. 1, 3, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 29, 36, 48, 49, 19e, 194, 195, 196, 198, 201, 203, 204, 207, 208, 209, 210, 213, 216, 219, 220, 222, 223, 224, 225, 227, 228, 229, 231, 233, 234, 235, 236, 237, 239, 240, 242.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Oxím-O-éterové zlúčeniny všeobecného vzorca I:



kde

R¹ predstavuje C₁₋₆alkyl, C₃₋₆cykloalkyl, C₁₋₆alkoxy, C₁₋₆alkyltio, amino, mono- alebo di-(C₁₋₆alkyl)amino, C₁₋₆acyloxy, C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkyl, C₁₋₆halogénalkyl, hydroxy alebo atóm halogénu;

m predstavuje celé číslo 1 až 4 a keď m je 2 alebo viac, R¹ môžu byť rovnaké alebo navzájom odlišné;

R² predstavuje atóm vodíka, C₁₋₆alkyl alebo C₃₋₆cykloalkyl;

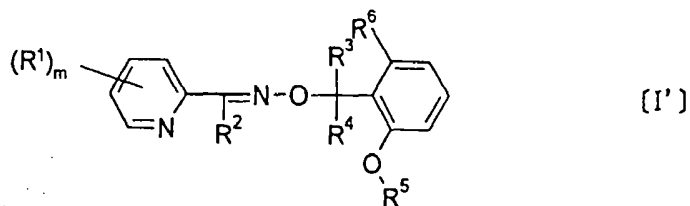
R³ a R⁴ sú rovnaké alebo navzájom odlišné a každý nezávisle predstavuje atóm vodíka alebo C₁₋₆alkyl;

R⁵ predstavuje atóm vodíka, C₁₋₆alkyl, C₃₋₆cykloalkyl, C₁₋₆halogénalkyl, C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkyl, C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkoxy-C₁₋₆alkyl, C₇₋₁₀aralkyl, C₇₋₁₀aralkyloxyC₁₋₆alkyl, C₁₋₆alkyl-karbonyl, C₁₋₆alkylsulfonyl alebo C₁₋₆halogénalkylsulfonyl;

R⁶ predstavuje C₁₋₆alkyl, C₃₋₆cykloalkyl, C₂₋₆alkenyl, C₂₋₆alkinyl, C₁₋₆alkoxy, C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkoxy, C₁₋₆alkyl-karbonyloxy, C₁₋₆alkoxyC₁₋₆alkyl, C₁₋₆halogénalkyl, kyano, nitro, amino, mono- alebo di-(C₁₋₆alkyl)amino, C₁₋₆alkyl-karbonylamino, C₁₋₆alkyltio, hydroxy alebo atóm halogénu; a

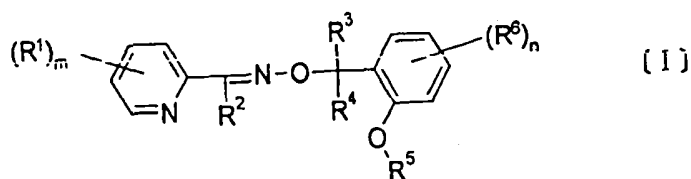
n predstavuje celé číslo 1 až 4 a keď n je 2 alebo viac, R⁶ môžu byť rovnaké alebo navzájom odlišné.

2. Oxím-éterové zlúčeniny podľa nároku 1 všeobecného vzorca I'



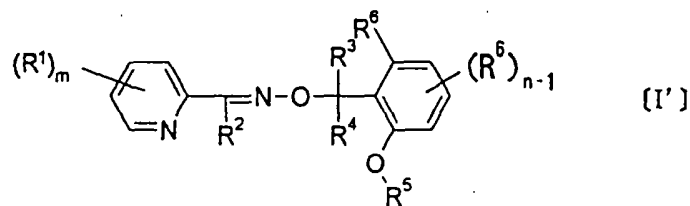
kde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , m a n majú význam uvedený vyššie.

3. Fungicíd na použitie v poľnohospodárstve a záhradníctve, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že obsahuje ako aktívnu zložku jednu alebo viac oxím-éterových zlúčenín všeobecného vzorca I:



kde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , m a n majú význam uvedený vyššie, alebo ich soli.

4. Fungicíd podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že aktívnou zložkou je zlúčenina všeobecného vzorca I':



kde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , m a n majú význam uvedený vyššie.