

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

118 865

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.10.79 (P. 219083)

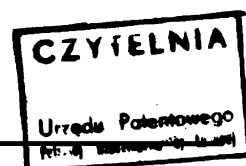
Pierwszeństwo: 23.10.78 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 11.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1982

Int. Cl.³.

A01N 43/64



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu tymczasowego: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen (Republika Federalna Niemiec)

Środek grzybobójczy

Przedmiotem omawianego wynalazku jest nowy środek grzybobójczy zawierający jako substancję czynną pochodne 1,2,4-triazolu.

Z opisu patentowego RFN nr DOS 26 38 470 wiadomo, że ester III-rzęd.-butylowy kwasu 2-fenyl-2-/1',2',4'-triazolilo-1'-octowego wykazuje działanie grzybobójcze, które jednakże jest niewystarczające, zwłaszcza w przypadku grzybów mączniaków i grzybów rdzawnikowych. Z tego względu środek ten jest mało odpowiedni do stosowania w praktyce jako środka ochrony roślin do zwalczania szkodliwych grzybów.

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy, który jako substancję czynną zawiera związki 1,2,4-triazolowe-1 o wzorze ogólnym I, w którym R¹ oznacza ewentualnie podstawioną grupę acylową albo heteroarylową, R² oznacza atom wodoru albo ewentualnie podstawioną grupę alkilową, alkenylową, alkinyłową, cykloalkilową, cykloalkenylową, aryłową, aryloalkilową albo grupę heteroaryłową, R³ i R⁴ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru lub chlorowca, grupę nitrową, albo niską grupę alkilową, X oznacza atom tlenu albo siarki, a Y oznacza grupy o wzorach OR⁵, SR⁶ albo NR⁷R⁸, przy czym R⁵ oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkenylową, alkinyłową, cykloalkenylową, aryloalkilową, heteroaryłową, albo grupę heteroaryloalkilową, grupę trójalkilosililową albo podstawioną grupę alkilową lub cykloalkilową, R⁶ oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilową, alkenylową, alkinyłową, cykloalkilową, cykloalkenylową, aryłową, aryloalkilową, heteroaryłową lub heteroaryloalkilową, a R⁷ oznacza atom wodoru albo grupy oznaczające R⁶, zaś R⁸ oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkenylową, alkinyłową, cykloalkilową, cykloalkenylową, aryłową, aryloalkilową, heteroaryłową albo grupę heteroaryloalkilową, podstawioną grupę alkilową, grupę hydroksylową albo ewentualnie podstawioną chlorowcem grupę alkoksylową albo alkotio, grupę cyjanową albo cyjanoalkilową, albo grupę o wzorze NR⁹R¹⁰, w którym R⁹ i R¹⁰ niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru albo ewentualnie podstawioną grupę alkilową lub aryłową, natomiast R⁷ i R⁸ razem z sąsiadującym atomem azotu oznaczają także ewentualnie podstawiony układ pierścieniowy, który ewentualnie zawiera jedno albo kilka podwójnych wiązań i ewentualnie dodatkowo jest przerwany jednym albo kilkoma heteroatomami jak tlenem, azotem, albo siarką, jak również tolerowane przez rośliny sole i połączenia kompleksowe tych związków z metalami.

We wzorze ogólnym $1 R^1$ oznacza korzystnie ewentualnie podstawioną grupę arylową o 6–20 atomach węgla, zwłaszcza ewentualnie podstawioną grupę fenylową lub naftylową, albo ewentualnie podstawioną grupę heteroarylową o 5–6 atomowym pierścieniu zawierającym 1–3, zwłaszcza 1-2 heteroatomów, które są ewentualnie jednakowe albo różne i oznaczają przeważnie atom tlenu, azotu albo siarki, jak na przykład grupę pirydylową, pirazolilową albo pirymidynilową.

Wyróżniającymi się podstawnikami grupy arylovej lub heteroarylovej są: atom chlorowca, zwłaszcza fluoru, chloru albo bromu; grupa nitrowa; prosta grupa alkilowa o 1–14 atomach węgla, rozgałęziona lub cykliczna grupa alkilowa o 3–14 atomach węgla- grupa alkoksylowa albo alkilotio o 1–5 atomach węgla, grupa chlorowcoalkilowa, chlorowcoalkoksylowa, chlorowcoalkilotio albo chlorowcoalkilosulfonylowa zawierająca do 4 atomów węgla oraz do 9 atomów chlorowca, zwłaszcza fluoru albo chloru- grupa formylowa, cyjanowa albo tiocyjanato; grupa alkoksykarbonylowa, dwualkilo ketonowa, alkilokarbonylowa, alkilo- i dwualkilo karbamylowa, acyloaminowa albo alkiloaminosulfonylowa o 2–10 atomach węgla, na przykład grupa metoksykarbonylowa, acetonilowa, propionilowa, N,N-dwumetylokarbamylowa albo grupa butyryloaminowa; grupa alkoksylalkilowa albo alkilomerkaptoalkilowa o 2–6 atomach węgla, na przykład grupa etoksypropylowa albo metylomerkapto-metylowa; ewentualnie podstawiona grupa fenyloalkilowa albo fenylokarbonylowa o 6–11 atomach węgla; ewentualnie zwłaszcza w pozycji 4, podstawiona grupa aryloksylowa, aryloalkoksylowa albo aryloazo, na przykład grupa 4/4'-chlorofenoksy/-, 4/2',4'-dwuchlorofenoksy/-, 4/4'-trójfluorometylofenoksy/- albo grupa 4/4'-chlorofenyl-azo/- albo 4/3'-fluorofenylazo/-; ewentualnie podstawiona grupa arylotio, arylosulfonylowa albo arylosulfonylowa; ewentualnie podstawiona grupa aryloalkilowa; a zwłaszcza nie podstawiona albo podstawiona grupa benzyloalkilowa; prosta grupa alkenylowa o 2–6 atomach węgla lub rozgałęziona grupa alkenylowa o 3–7 atomach węgla; prosta grupa alkinyloalkilowa o 2–4 atomach węgla lub rozgałęziona grupa alkinyloalkilowa o 3–6 atomach węgla; dokondensowane pierścienie, zwłaszcza z klasy węglowodorów aromatycznych i heterocyklicznych, na przykład dokondensowane, ewentualnie podstawione grupy benzo-, benzofuro- albo pirydino-.

R^2 we wzorze ogólnym 1 oznacza korzystnie atom wodoru, prostą grupę alkilową o 1–10 atomach węgla albo rozgałęzioną grupę alkilową o 3–8 atomach węgla, grupę cykloalkilową o 3–7 atomach węgla w pierścieniu, ewentualnie podstawioną grupę arylową lub aryloalkilową o 6–12 atomach węgla, w części arylovej i 1–2 atomach węgla w części alkilowej.

R^5 oznacza korzystnie prostą albo rozgałęzioną grupę alkenylową lub alkinyloalkilową o 3–15 atomach węgla albo grupę cykloalkenylową o 3–10 atomach węgla w pierścieniu, która każdorazowo jest ewentualnie podstawiona, nierozgałęzioną, podstawioną grupę alkilową o 1–20 atomach węgla, rozgałęzioną, podstawioną grupę alkilową o 3–15 atomach węgla albo cykliczną, podstawioną grupę alkilową o 3–10 atomach węgla w pierścieniu.

Jako przykłady R^5 wymienia się grupy takie jak grupa 1-metylo-1-cyklopentylowa, 1-metylo-1-cykloheksylowa, 1-etylo-1-cykloheksylowa, chloro-III-rzęd.-butylowa, 1,1-dwuchloro-2-metylo- 2-propylowa, 1,3-dwuchloro-2-metylo- 2-propylowa, 2-chloroetylowa, 2-chloropropylowa, 3-chloropropylowa, 1-chloro-2-propylowa, 2-chlorobutylowa, 2-chloro-2-metylo- 3-propylowa, 2-fluoroetylowa, 2-fluoropropylowa, 3-fluoropropylowa, 1-fluoro-2-propylowa, 2-fluorobutylowa, 2-fluoro-2-metylo-3- propylowa, 2-bromoetylowa, 3-bromopropylowa, 4-chlorobutylowa, 2-chlorocykloheksylowa, 1,1,1-trójfluoroizopropylowa, sześćfluoro-2- metyloizopropylowa, sześćfluoroizopropylowa, sześćchloroizobutylowa, 1,2-dwubromoallilowa, 2,2,2-trójfluoroetylowa, 1-chlorobutyn-2-ylowa-4, 3-chlorobutyn-1-ylowa-4, 1-chlorobuten-2-ylowa- 4,2,2,2-trójchloroetylowa, 1-chloropentyn-2-ylowa-4, 2,2,2-trójbromoetylowa, 3,4,4-trójchlorobuten- 3-ylowa-2, 1-bromo-2-propylowa, 1,3-dwubromo-2-propylowa, 3-chlorobuten-1-ylowa-4, allilowa, propargilowa, krotylowa, butyn-2-ylowa-1, 2-metyloallilowa, buten-1-ylowa-3, butyn-1-ylowa-3, buten-1-ylowa-4, butyn-1-ylowa-4, 2-metylobuten-1-ylowa-3, 2-metylobuten-2-ylowa-1, 2-metylobuten-2-ylowa-4, 3-metylobuten-1-ylowa-3, 3-metylobutyn-1-ylowa-3, 2-metylobuten-1-ylowa-4, 2-etyloheksen-2-ylowa-1, heksen-5-ylowa-1, undecen-10-ylowa-1, 1-etynylokcykloheksylowa, metoksyetylowa, etoksyetylowa, 3-metoksypropylowa, metoksyizopropylowa, 3-metoksybutylowa, 1-metoksy-2-butylowa, etoksy-III-rzęd.-butylowa, metoksy-III-rzęd.-butylowa, cykloheksyloksy-III-rzęd.-butylowa, 2-metoksybutylowa, 4-metoksybutylowa, β -metylomerkaptoetylowa, β -etylomerkaptoetylowa, 3-metylomerkaptopropylowa, 3-metylomerkaptobutylowa, 1-metylomerkapto-2-butylowa, metylomerkapto-III-rzęd.- butylowa, 2-metylomerkapto-butylowa, 4-metylomerkapto-butylowa, 2-n-butoksyetylowa, 2-etoksypropylowa, 3-etoksy-2-propylowa, 2-metylobutanon-3-ylowa-2, 2-metylopentanon-4-ylowa-2, butanon-3-ylowa-1, butanon-3-ylowa-2, propanon-2-ylowa-1, pentanon-2-ylowa-1, N,N-dwumetyloaminoetylowa.

Do wyróżniających się oznaczeń R^5 należą również ewentualnie podstawione grupy aryloalkilowa, heteroarylowa albo heteroaryloalkilowa o 6–12 atomach węgla w części arylovej względnie heteroarylovej i 1–4 atomach węgla w części alkilowej. Do wyróżniających się podstawników i rodzaju części arylovej względnie heteroarylovej należą znaczenia podane wyżej dla podstawnika R^1

R^6 oznacza korzystnie nierozgałęzioną grupę alkilową o 1–30 atomach węgla, rozgałęzioną grupę alkilową o 3–15 atomach węgla, prostą albo rozgałęzioną grupę alkenylową lub alkinyłową o 3–15 atomach węgla albo cykliczną grupę alkilową lub alkenylową o 3–10 atomach węgla w pierścieniu, która każdorazowo jest ewentualnie podstawiona. Jako przykłady grup R^6 wymienia się grupy takie jak metylowa, etylowa, n-propylowa, izopropylowa, cyklopropylowa, n-butyłowa, izobutyłowa, III-rzęd.-butylowa, cyklobutyłowa, n-pentylowa, 2-pentylowa, 3-pentylowa, III-rzęd.-amylowa, neopentylowa, 2-metylo-2-butyłowa, 3-metylobutyłowa, 3-metylo-2-butyłowa, cyklopentylowa, n-heksylowa, 4-metylo-2-pentylowa, 2,3-dwumetylobutyłowa, 2-metylo-1-pentylowa, 2-heksylowa, -metylo-2-pentylowa, 3-metylopentylowa, 4-metylopentylowa, 3-metylo-3-pentylowa, 4,4-dwumetylobutyłowa, cykloheksylowa, heptyłowa, 2-heptyłowa, 3-heptyłowa, 4-heptyłowa, cykloheptyłowa, 1-oktyłowa, 2-oktyłowa, 3-oktyłowa, 4-oktyłowa, 5-oktyłowa, 5-etylo-2-heptyłowa, 2,6-dwumetylo-4-heptyłowa, 7-etylo-2-metylo-4-nonyłowa, 2,4-dwumetylo-3-pentylowa, 3-metylo-2-heptyłowa, 5-etylo-2-nonyłowa, nonylowa, decylowa, undecylowa, dodecylowa, tridecylowa, tetradecylowa, pentadecylowa, heksadecylowa, heptadecylowa, oktadecylowa, nonadecylowa, eikozylowa, 6-etylo-3-decylowa, 6-etylo-3-oktyłowa, 2-metylo-2-pentylowa, 2,3-dwumetylo-2-butyłowa, 2-metylo-2-heksylowa, 3-etylo-3-pentylowa, 3-metylo-3-heksylowa, 2,3-dwumetylo-3-pentylowa, 2,4-dwumetylo-2-pentylowa, 2,2,3-trójmetylo-3-butyłowa, 2-metylo-2-heptyłowa, 4-metylo-4-heptyłowa, 2,4-dwumetylo-2-oktyłowa oraz grupy wymienione dla R^5 .

Do wyróżniających się znaczeń R^6 należą również ewentualnie podstawione grupy aryłowa, aryloalkilowa, heteroaryłowa albo heteroaryloalkilowa o 6–12 atomach węgla w części aryłowej względnie heteroaryłowej i 1–4 atomach węgla w części alkilowej. Do wyróżniających się podstawników i rodzaju części aryłowej względnie heteroaryłowej należą znaczenia podane wyżej dla R^1 .

Jeżeli R^7 i R^8 razem z sąsiadującym atomem azotu tworzą ewentualnie podstawiony układ pierścieniowy, wówczas oznacza on przeważnie związek heterocykliczny o 5–7 członach, który zawiera jedno albo kilka podwójnych wiązań oraz ewentualnie dalsze heteroatomy jak azot, tlen albo siarkę. Takimi związkami heterocyklicznymi są przykładowo grupy imidazolilowa, 1,2,4-triazolilowa albo piperidyn-3-ylowa-1.

Jako tolerowane przez rośliny sole wymienia się przykładowo chlorowodorki, bromki, siarczany, azotany, fosforany, szczawiany, albo dodecylobenzenosulfoniany.

Związki kompleksowe z metalami przedstawia wzór ogólny 2, w którym R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X oraz Y mają wyżej podane znaczenie, Me oznacza kation metalu, np. miedzi, cynku, cyny, manganu, żelaza, kobaltu albo niklu, a Z oznacza anion nieorganicznego kwasu, np. kwasu solnego, siarkowego, azotowego, fosforowego albo kwasu bromowodorowego, zaś k oraz m oznaczają liczby 1, 2, 3 albo 4.

Związki 1,2,4-triazolilowe-1 o wzorze ogólnym 1 wytwarza się w ten sposób, że:

- związki o wzorze ogólnym 3, w którym R^2 , X oraz Y mają wyżej podane znaczenia, a L^1 i L^2 są jednakowe albo różne i oznaczają dające się wypierać nukleofilowo grupy, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym R^1OH , w którym R^1 ma wyżej podane znaczenie, albo jego solami oraz ze związkiem o wzorze ogólnym 4, w którym R^3 i R^4 mają wyżej podane znaczenia, albo jego solami, przy czym reakcję prowadzi się ewentualnie w obecności rozpuszczalnika albo rozcieńczalnika i/albo nieorganicznej lub organicznej zasady, w temperaturze 0–180°C, ewentualnie z dodatkiem katalizatora, albo
- związki o wzorze ogólnym 5, w którym R^1 , R^2 , R^3 i R^4 mają wyżej podane znaczenia, a M oznacza atom wodoru, równoważnik kationu metalu albo ewentualnie podstawiony jon amonowy, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym HY, w którym Y ma wyżej podane znaczenie, po albo podczas jednoczesnego dodawania odczynników odpowiednich do tworzenia pochodnych kwasów, przy czym reakcję prowadzi się ewentualnie w obecności rozpuszczalnika albo rozcieńczalnika i/albo nieorganicznych lub organicznych zasad, w temperaturze –20 – +180°C, ewentualnie w obecności katalizatora i tak otrzymane związki ewentualnie poddaje się następnie siarkowaniu, albo
- związek o wzorze ogólnym 5 poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym L^3Y , w którym Y ma wyżej podane znaczenie, a L^3 oznacza dającą się wypierać nukleofilowo grupę, przy czym reakcję prowadzi się ewentualnie w obecności rozpuszczalnika albo rozcieńczalnika i/albo środka wiążącego kwas, w temperaturze –20 – +180°C, ewentualnie w obecności katalizatora, i otrzymane związki ewentualnie następnie poddaje się siarkowaniu, albo
- związki o wzorze ogólnym 6, w którym R^1 , R^2 , Y oraz L^2 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z triazolem, o wzorze ogólnym 4, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika albo rozcieńczalnika i/albo nieorganicznej lub organicznej zasady, w temperaturze –20 – +180°C, ewentualnie w obecności katalizatora, i tak otrzymane związki następnie ewentualnie poddaje się siarkowaniu, i związki otrzymane według sposobu a) – d) ewentualnie przeprowadza się w tolerowane przez rośliny sole oraz związki kompleksowe z metalami.

Wymienionymi w sposobach a) i d) dającymi się wypierać nukleofilowo grupami L^1 i L^2 są przykładowo: chlorowiec jak chlor, brom albo jod; wodorosiarczan; wodorosulfonian; ewentualnie podstawione grupy alkilosul-

fonyloksylowa, arylosulfonyloksylowa, alkilosiarczanowa, fenoksylova, fenylotio, grupa oksoniowa, sulfoniowa albo amoniowa. Odpowiednimi nieorganicznymi albo organicznymi zasadami, które ewentualnie stosuje się także jako środki wiążące kwas w reakcji a), są przykładowo wodorotlenki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, jak wodorotlenek sodowy, wodorotlenek potasowy lub wodorotlenek wapniowy, węglany metali alkalicznych, jak węglan sodowy albo potasowy, wodoroki metali alkalicznych, jak wodorek sodowy, alkoholany metali alkalicznych albo metali ziem alkalicznych, jak metanolan sodowy, metanolan magnezowy albo izopropanolan sodowy, albo trzeciorzędowe aminy, jak trójmetyloamina, trójetyloamina, N,N-dwumetyloanilina, N,N-dwumetylocykloheksyloamina, N-metylopiperidyna, albo pirydyna, azole, jak 1,2,4-triazol albo imidazol. Można także stosować inne zwykłe zasady.

Odpowiednimi solami związków o wzorze R^1OH i o wzorze 4 są przykładowo sole metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych albo ewentualnie podstawione sole amonowe.

Jako korzystne rozpuszczalniki względnie rozcieńczalniki stosuje się chlorowcowane węglowodory, jak na przykład chlorek metylenu, chloroform, 1,2-dwuchloroetan lub chlorobenzen; alifatyczne albo aromatyczne węglowodory, jak cykloheksan, eter naftowy, benzen, toluen albo ksyleny; alkohole, jak metanol, etanol, izopropanol albo n-butanol; estry jak octan etylu; amidy, jak dwumetyloformamid; nityle, jak acetonityl; sulfotlenki, jak dwumetylosulfotlenek; katony, jak aceton albo metyloetyloketon; etery, jak eter dwuetylowy, czterowodorofuran albo dioksan, albo odpowiednie mieszaniny. Rozpuszczalniki względnie rozcieńczalniki stosuje się korzystnie w ilości 100–2000% wagowych, zwłaszcza 100–1000% wagowych, w stosunku do substancji wyjściowej o wzorze 3 względnie o wzorze R^1OH .

Jako katalizatory stosuje się przeważnie halogenki metali, jak bromek sodowy albo jodek potasowy, etery koronowe, czwartorzędowe związki amoniowe, jak jodek czterobutyloamoniowy, albo kwasy lub kombinacje tych katalizatorów.

Reakcje wytwarzania substancji czynnych środka według wynalazku prowadzi się na ogół w temperaturze 40–150°C, w ciągu 1–60 godzin, pod ciśnieniem normalnym albo zwiększonym, w sposób ciągły albo periodyczny.

Na ogół postępuje się tak, że na 1 mol związku o wzorze 3 stosuje się każdorazowo 0,5–2 moli, zwłaszcza 0,9–1,3 mola związku o wzorze R^1OH i o wzorze 4 jak również 1–4 moli, zwłaszcza 1,8–2,3 mola zasady i ewentualnie 0,01–0,1 mola katalizatora.

W korzystnym rozwiązaniu wytwarzania sposobem a) według wynalazku miesza się substancje wyjściowe o wzorze R^1OH i o wzorze 4 w dowolnej kolejności z zasadą i rozcieńczalnikiem, potem dodaje substancję wyjściową o wzorze 3 i ewentualnie katalizator i prowadzi reakcję w temperaturze 40–150°C przez 0,5–120, zwłaszcza 1–60 godzin.

W celu wyodrębnienia wytworzonych powyższymi sposobami związków o wzorze ogólnym 1 ewentualnie usuwa się rozcieńczalnik, pozostałość przenosi do odpowiedniego rozpuszczalnika i przemycza wodą, aby usunąć nadmiar zasady oraz nie przereagowane substancje wyjściowe o wzorach R^1OH i 4. Produkty pozostałe po odciągnięciu rozpuszczalnika na ogół nie wymagają dalszego oczyszczania, ale w razie potrzeby oczyszcza się je dalej znanymi metodami, jak przez przekrystalizowanie, ekstrakcję albo chromatografię.

Ze znanych odczynników odpowiednich do tworzenia pochodnych kwasów w sposobie b) można wymienić, bez ograniczania wynalazku, przykładowo następujące, kwasy protonowe albo kwasy Lewisa, nieorganiczne albo organiczne halogenki kwasowe, jak chlorek tionylu, pięciochlorek fosforu, chlorek acetylu albo estry kwasu chlorowęglowego, jak ester etylowy, III-rzęd.-butylowy albo benzylov, bezwodniki, jak keten, dwuimidy, jak N,N'-dwucykloheksylokarbodwuimid, albo karbonylo- lub sulfonylodiazole, jak karbonylodwuimidazol, karbonylodwutiazol, sulfonylodwuimidazol lub sulfonylodwutiazol.

Do sposobu wytwarzania c) stosuje się korzystnie takie związki o wzorze L^3Y , w którym L^3 oznacza dającą się wypierać nukleofilowo grupę wyjściową, jak na przykład atom chlorowca jak chloru, bromu albo jodu, ewentualnie podstawioną grupę alkilosulfonyloksylową albo arylosulfonyloksylową, jak grupę metylosulfonyloksylową, trójfluorometylosulfonyloksylową, p-bromobenzenosulfonyloksylową albo grupę tolueno-4-sulfonyloksylową, grupę alkilosiarczanową, jak metylosiarczanową albo grupę dwuazo.

Jako wyróżniające się rozpuszczalniki albo rozcieńczalniki oraz jako przeważnie stosowane środki wiążące kwas w sposobach wytwarzania b), c) i d), wchodzi w rachubę związki przedstawione w sposobie a).

Ogólnie opisane reakcje według sposobów b), c) i d) jak również wyodrębnianie wytworzonych substancji czynnych środka według wynalazku przeprowadza się znanymi metodami, np. podanymi w Houben-Weyl, tom 8, strona 508 i dalsze oraz strona 653 i dalsze, Stuttgart (1952) i tom 15, 2 Stuttgart (1974).

W celu wytworzenia pochodnych tionowych, w przypadku których we wzorze ogólnym 1 X oznacza atom siarki, można stosować wszystkie znane metody siarkowania, na przykład, reakcję z P_4S_{10} albo z kwasami

dwualkoksydwtiofosforowymi, np. Houben-Weyl, tom 8, strona 672 Stuttgart (1952) oraz tom 9, strona 745, i dalsze Stuttgart (1955); Bull. Soc. Chim. Belg. 86 (1977), 321.

Substancje wyjściowe o wzorze 5 można wytwarzać w ten sposób, że związek o wzorze ogólnym 7, w którym R^2 , L^1 , L^2 oraz M mają wyżej podane znaczenia, poddaje się reakcji ze związkiem hydroksylowym o wzorze ogólnym R^1OH , w którym R^1 ma wyżej podane znaczenie, albo jego solami oraz z triazolem o wzorze ogólnym 4, w którym R^3 i R^4 mają wyżej podane znaczenia, albo jego solą ewentualnie w obecności rozcieńczalnika i/albo środka wiążącego kwas, w temperaturze 0–180°C ewentualnie z dodatkiem katalizatora.

Substancje wyjściowe o wzorze ogólnym 6 można wytwarzać znanymi metodami, na przykład przez chlorowanie odpowiednich pochodnych kwasów aryloksyalkanokarboksylowych względnie kwasów heteroaryloksyalkanokarboksylowych, zgodnie z opisem patentowym RFN nr DOS 18 08 034.

Związki o wzorze ogólnym 1 posiadają jedno albo kilka centrów chiralnych; z mieszanin wytwarzanych w reakcji syntezy w znany sposób otrzymać czyste izomery.

Jako substancje czynne środka według wynalazku stosuje się zarówno czyste izomery jak też mieszaniny.

Poniższe przykłady objaśniają wytwarzanie substancji czynnych środka według wynalazku.

Wytwarzanie substancji wyjściowych:

- a) Do 81,5 części 2,4-dwuchlorofenolu i 34,5 części 1,2,4-triazolu w 300 częściach etanolu dodaje się 90 części roztworu technicznego metanolanu sodowego, zawierającego 30 części metanolanu sodowego, zawierającego 30 części metanolanu sodowego w 100 częściach metanolowego roztworu, i po mieszanii przez krótki czas dodaje się 109 części kwasu dwubromooctowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się przez 14 godzin do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, po czym odciąga rozpuszczalnik i pozostałość przenosi do około 1000 części wody. Po chłodzeniu zakwasza się stężonym kwasem solnym do pH 1, wydzielony osad odsącza pod zmniejszonym ciśnieniem i przemywa izopropanolem. Po wysuszeniu otrzymuje się 121 części kwasu 2-/2',4'-dwuchlorofenoksy/-2-/1',2',4'-triazolilo-1'-octowego o temperaturze topnienia 211–213, z rozkładem,
- b) Do 1080 części roztworu technicznego metanolanu sodowego, zawierającego 30 części metanolanu sodowego w 100 częściach roztworu, dodaje się 771 części 4-chlorofenolu i 414 części 1,2,4-triazolu. Całość miesza się dalej przez krótki czas i potem dodaje 774 części kwasu dwuchlorooctowego, przy czym temperatura wzrasta do około 60°C. Następnie oddestylowuje się metanol i jednocześnie doprowadza izopropanol tak, żeby można było mieszaninę reakcyjną mieszać bez trudności. Po uzyskaniu temperatury wewnętrznej 80°C, całość ogrzewa się dalej przez 10 godzin, po czym oddestylowuje rozpuszczalnik, dodaje wody z lodem i zakwasza 18% kwasem solnym. Wydzielony osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa izopropanolem i suszy. Tak otrzymuje się 676 części, czyli 58% wydajności teoretycznej, kwasu 2-/4'-chlorofenoksy/-2-1',2',4'-triazolilo-1'-octowego o temperaturze topnienia 205–207°C, z rozkładem,
- c) Do roztworu 23 części sodu w 600 częściach izopropanolu dodaje się 94 części fenolu i 70 części 1,2,4-triazolu. Następnie dodaje się 129 części kwasu dwuchlorooctowego oraz 1 część jodku sodowego i całość ogrzewa w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 5 godzin. Potem odciąga się rozcieńczalnik, pozostałość rozpuszcza w wodzie i zakwasza 18% kwasem solnym. Wytrącony osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa izopropanolem i suszy. Tak otrzymuje się 142 części, co odpowiada 66% wydajności teoretycznej, kwasu 2-fenoksy-2-/1',2',4'-triazolilo-1'-octowego o temperaturze topnienia 180–183°C, z rozkładem.

Wytwarzanie produktów końcowych

Przykład I. Do 115 części imidazolu w 1000 częściach czterowodorofuranu wkrapla się przy chłodzeniu w temperaturze pokojowej 50 części chlorku tionylu. Całość miesza się dalej przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej i osad odsącza pod zmniejszonym ciśnieniem. Przesącz wkrapla się do zawiesiny 110 części kwasu 2-/2',4'-dwuchlorofenoksy/-2-/1',2',4'-triazolilo-1'-octowego w 400 częściach czterowodorofuranu. Całość miesza się dalej przez 3 godziny w temperaturze pokojowej, następnie dodaje porcjami 85 części N-/2-aminofenylo/-N'-metoksykarbonylotiomocznika i miesza dalej przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną zatęża się, po czym wylewa do wody i otrzymany osad odsącza pod zmniejszonym ciśnieniem, suszy i miesza z zimnym octanem etylu. Tak otrzymuje się 140 części N-2-/2'-1',2',4'-triazolilo-1'-2'-/2',4'-dwuchlorofenoksy/-acetylo/-aminofenylo-N'-metoksykarbonylotiomocznika o temperaturze topnienia 139–142°C, z rozkładem.

Przykład II. 25 części kwasu 2-/4'-chlorofenoksy/-2-/1',2',4'-triazolilo-1'-octowego dodaje się do 100 części chlorku metylenu i zadaje 0,5 częścią dwumetyloformamidu i 15 częściami trójetyloaminy. Do mieszaniny reakcyjnej oziębionej do temperatury –10°C wkrapla się przy mieszanii 15 części chlorku tionylu, po czym miesza dalej przez noc w temperaturze pokojowej. Następnie wkrapla się przy chłodzeniu, w temperaturze +10°C 12 części trójetyloaminy i 12 części aniliny w 20 częściach chlorku metylenu. Potem całość ogrzewa się

przez 1 godzinę w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu odsącza się osad pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa go chlorkiem metylenu i fazę organiczną zatęża. Pozostały olej sączy się przez żel krzemionkowy stosując jako eluent chlorek metylenu i tak otrzymuje 18 części jednorodnego oleju, który po stanie przez noc pod eterem krystalizuje.

W ten sposób otrzymuje się 15 części anilidu kwasu 2-/4'-chlorofenoksy/-2-/ 1',2',4'-triazolilo-1'-octowego o temperaturze topnienia 134–136°C.

Przykład III. Do zawiesiny 23 części kwasu 2-/4'-fenylofenoksy/-2-/1',2',4'- triazolilo-1'-octowego w 150 częściach czterowodorofuranu dodaje się porcjami 13 części N,N'-karbonylodwuimidazolu. Po mieszanii przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej wkrapla się roztwór 9 części 4-fluoroaniliny w 20 częściach czterowodorofuranu. Całość miesza się przez 12 godzin, po czym wylewa do 1000 części wody z lodem i wytrącony osad odsącza pod zmniejszonym ciśnieniem i suszy.

Tak otrzymuje się 26 części p-fluoroanilidu kwasu 2-/4'-fenylofenoksy/-2-/1',2',4'- triazolilo-1'-octowego o temperaturze topnienia 92–96°C.

Przykład IV. Do 28,8 części kwasu 2-/2',4'-dwuchlorofenoksy/-2-/1',2',4'- triazolilo-1'-octowego w 100 częściach czterowodorofuranu wkrapla się 11,1 części trójetyloaminy i potem 12 części chlorku trójmetylosilu. Całość miesza się przez 4 godziny w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, po czym chłodzi i wydzielony osad odsącza pod zmniejszonym ciśnieniem, a przesącz zatęża i destyluje.

W temperaturze 160°C/0,1 mbara otrzymuje się 6 części estru trójmetylosililowego kwasu 2-/2',4'-dwuchlorofenoksy/- 2-/1',2',4'-triazolilo-1'-octowego.

Przykład V. Do zawiesiny 38 części kwasu 2-/4'-chlorofenoksy/-2-/1',2',4'- triazolilo-1'-octowego w 150 częściach czterowodorofuranu dodaje się porcjami 24 części N,N'-karbonylodwuimidazolu. Po zakończeniu wydzielania się gazu wkrapla się roztwór 28 części 4-chlorotiofenolu w 100 częściach czterowodorofuranu. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się przez noc w temperaturze pokojowej, po czym miesza z około 1000 części wody z lodem i ekstrahuje 3 razy 200 częściami chlorku metylenu. Fazę organiczną suszy się i zatęża. Pozostały olej krystalizuje po dodaniu 100 części eteru dwuizopropylowego.

Tak otrzymuje się 37 części 4'-chlorofenylotio- estru kwasu 2-/4'-chlorofenoksy/-2-/ 1',2',4'-triazolilo-1'-octowego o temperaturze topnienia 130–132°C.

Przykład VI. Do zawiesiny 38 części kwasu 2-/4'-chlorofenoksy/-2-/ 1',2',4'-triazolilo-1'-octowego w 150 częściach czterowodorofuranu dodaje się porcjami 24 części karbonylodwuimidazolu. Całość miesza się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej, po czym wkrapla roztwór 25,8 części O-metylo-N-cykloheksylohydroksyloaminy w 50 częściach czterowodorofuranu. Po mieszanii przez noc całość miesza się z 1000 części wody z lodem i wyodrębnia wydzielony olej. Po przesączeniu przez żel krzemionkowy otrzymuje się 10,5 części O-metylo-N-cykloheksylohydroksyloamidu kwasu 2-/4'-chlorofenoksy/-2-/ 1',2',4'-triazolilo-1'-octowego o temperaturze topnienia 103–104°C.

Analogicznie otrzymuje się np. następujące związki o wzorze 1, których znaczenia symboli zestawiono w tablicy I. Temperatury w tablicy podano w °C.

Tablica I

Przykład nr	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	Temp. topnienia 20 n _D
1	2	3	4	5	6	7	8
VII	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	O	OC/CH ₃ /2CH=CH ₂	58–62
IX	2,4,5-Tri-Cl-C ₆ H ₂ -	H	H	H	O	OC/CH ₃ /2CH=CH ₂	140
X	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	OC/CH ₃ /2C≡CH	91–94
XIII	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	OC/CH ₃ /2C≡CH	60–63
XVII	2,4-diCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	O-CH ₂ -CH=C/CH ₃ /2	55–58
XIX	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	O	OCH ₂ -C ₆ H ₅	żywica
XXIII	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	OCH ₂ -2,4-DiCl-C ₆ H ₃	89–91
XXVI	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	wzór 8	72–75
XXXII	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	SO ₂ H ₅	90–93
XXXVII	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	S-tert-C ₄ H ₉	65–68
XLIV	4-Cl-C ₅ H ₄ -	H	H	H	O	NHNH ₂	238
XLV	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-NH-C ₆ H ₅	75–77
L	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	wzór 9	103–104
LI	2,4-Cl-C ₆ H ₃	H	H	H	O	wzór 9	92–94

1	2	3	4	5	6	7	8
LIII	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NHC/CH ₃ /2C≡CH	112-115
LV	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NHC/CH ₃ /2C≡CH	74-82
LIX	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NHC ₆ H ₅	92-95
LXI	2,4-DiCH ₃ -C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NHC ₆ H ₅	114-116
LXII	wzór 10	H	H	H	O	NHC ₆ H ₅	92-98
LXIII	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-2-F-C ₆ H ₄	99-101
LXV	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-3-F-C ₆ H ₄	102-105
LXVI	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-3-F-C ₆ H ₄	80-84
LXVIII	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-4-F-C ₆ H ₄	138-142
LXXI	2,4,5-TriCl-C ₆ H ₂ -	H	H	H	O	NH-4-F-C ₆ H ₄	136-140
LXXII	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-4-F-C ₆ H ₄	139-140
LXXV	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-4-Cl-C ₆ H ₄	146-149
LXXVIII	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-2,4-DiF-C ₆ H ₃	122-124
LXXXIII	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-3,5-DiCl-C ₆ H ₃	170-183
LXXXIX	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-2-i-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	90-94
XC	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-3-tert-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	153-158
XCII	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-3-tert-C ₃ H ₉ -C ₆ H ₄	154-155
XCIV	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-3-CF ₃ -C ₆ H ₄	121-124
XCVI	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-3-CF ₃ -C ₆ H ₄	155-122
XCIV	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-3-CHF ₂ CF ₂ O-C ₆ H ₄	121-122
CIII	2,4-DiCl-C ₆ H ₃	H	H	H	O	NH-3-CH ₃ S-C ₆ H ₄	138-144
CIX	2,4-DiCl-C ₃ H ₃	H	H	H	O	NH-CH ₂ -C ₆ H ₅	72-75
CXI	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	N/CH ₃ /CH ₂ -C ₆ H ₅	1,5652
CXV	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	wzór 11	144-146
CXVII	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	wzór 12	152-153
CXIX	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	wzór 13	125-128
CXXI	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	wzór 15	95-103
CXXII	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	wzór 16	178-183
CXXIII	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	wzór 17	85-90
CXXIV	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	wzór 18	106-108
CXXV	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	wzór 19	152-156
CXXVI	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	wzór 20	1,526
CXXVII	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	wzór 21	1,530
CXXVIII	4-F-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	wzór 22	102-110
CXXIX	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	N/CH ₃ /C ₆ H ₅	145-148
CXXX	C ₆ H ₅ -	H	H	H	O	NH-4F-C ₆ H ₄	130-132
CXXXI	2,4-DiCl-C ₆ H ₃	H	H	H	O	wzór 23	76-77
CXXXII	3,4-DiCH ₃ -C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	N/CH ₃ /C ₆ H ₅	101-103
CXXXIII	wzór 14	H	H	H	O	NH-4F-C ₆ H ₄	94-96
CXXXIV	4-tert-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-4F-C ₆ H ₄	123-125
CXXXV	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	N-2,4-DiCl-C ₆ H ₃	109-111
CXXXVI	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	CH ₃	1,529
CXXXVII	wzór 24	H	H	H	O	N/CH ₂ CH ₂ CN/2	120-123
CXXXIX	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-C ₆ H ₅	74-76
CXL	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	N-CH ₂ -CH=CH ₂ /2	1,5280
CXLI	wzór 25	H	H	H	O	NH-C ₆ H ₅	110-113
CXLII	2,4,5-TriCl-C ₆ H ₂ -	H	H	H	O	NHC/CH ₃ /2C≡CH	176-185
CXLIV	4-F-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	NH-4F-C ₆ H ₄	127-135
CXLV	wzór 26	H	H	H	O	wzór 11	105-111
CXLVI	2,4,5-TriCl-C ₆ H ₂ -	H	H	H	O	wzór 27	168-172
CXLVII	wzór 26	H	H	H	O	NH-C ₆ H ₅	158-163
CXLVIII	wzór 26	H	H	H	O	N/CH ₃ /C ₆ H ₅	69-74
CXLIX	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	H	O	wzór 28	1,532
CL	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	wzór 28	90-92
CLI	2,4-DiCl-C ₆ H ₃	H	H	H	O	wzór 29	112-114
CLII	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NHCH ₂ CH/OCH ₃ /2	63-68
CLIII	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	wzór 30	103-106
CLIV	2,4-DiCl-C ₆ H ₃	H	H	H	O	NH-CH-C ₆ H ₅	102-103
CLV	2,4-DiCl-C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	CH ₃	102-105
CLVI	3-tert-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₃ -	H	H	H	O	NH-CH ₂ -2Cl-C ₆ H ₄	103-106
CLVII	wzór 26	H	H	H	O	NHC ₆ H ₅	120-125
CLVIII	wzór 26	H	H	H	O	NH-4Cl-C ₆ H ₄	71-76
CLIV	wzór 26	H	H	H	O	NHCH ₂ C ₅ H ₅	49-54
CLX	wzór 26	H	H	H	O	N/CH ₂ -CH=CH ₂ /2	120-125
						NH-3CF ₃ -C ₆ H ₄	

Poniższy przykład objaśnia sposób wytwarzania związków kompleksowych.

Przykład CLXI. 17 części 4-fluoroanilidu kwasu 2-/4'-fenylofenoksy/- 2-/1',2',4'-triazolilo1'- octowego rozpuszcza się w 200 częściach etanolu w temperaturze 35°C i zadaje roztworem 14 części chlorku miedziowego w 100 częściach etanolu. Całość miesza się przez 2 godziny, po czym chłodzi do temperatury 15°C i wydzielony osad odsąca pod zmniejszonym ciśnieniem.

Tak otrzymuje się 13 części związku kompleksowego bis-/4-fluoroanilid kwasu 2-/4'-fenylofenoksy/-2-/1',2',4'-triazolilo1'- octowego/- chlorek miedziowy o temperaturze topnienia 176–180°C.

W analogiczny sposób można przeprowadzić inne związki w połączenia kompleksowe z metalami.

Związki o wzorze ogólnym 1 oraz ich sole i połączenia kompleksowe z metalami odznaczają się doskonałą skutecznością wobec szerokiego zakresu grzybów powodujących choroby roślin, zwłaszcza z klasy Ascomyceten i Basidiomyceten. Działają one po części systemowo i można je stosować jako środki grzybobójcze działające przez liście i glebę.

Związki te są szczególnie odpowiednie do zwalczania dużej liczby grzybów na różnorodnych roślinach uprawnych albo ich nasionach takich jak pszenica, żyto, jęczmień, owies, ryż, kukurydza, bawełna, soja, kawa, trzcina, cukrowa, owoce i rośliny ozdobne w ogrodnictwie, jak również warzywa jak ogórki, fasola oraz rośliny dyniowate.

Stosuje się je zwłaszcza do zwalczania następujących chorób roślin:

Erysiphe graminis (mączniak właściwy) na zbożu,

Erysiphe cichoriacearum (mączniak właściwy) na roślinach dyniowatych,

Podosphaera leucotricha na jabłkach,

Uncinula necator na winoroślach,

Erysiphe polygoni na fasoli,

Sphaerotheca pannosa na różach,

gatunki *Puccinia* na zbożu,

Rhizoctonia solani na bawełnie jak również

gatunki *Helminthosporium* na zbożu,

gatunki *Ustilago* na zbożu i trzcinie cukrowej,

Rhynchosporium secalis na zbożu i

Venturia inaequalis (parch jabłoniowy).

Substancje czynne o wzorze ogólnym 1 stosuje się w ten sposób, że opryskuje się albo opyla nimi rośliny lub traktuje nasiona roślin. Stosowanie następuje przed albo po zakażeniu roślin lub nasion przez grzyby.

Substancje czynne środka według wynalazku przeprowadza się w zwykłe preparaty jak roztwory, emulsje, zawiesiny, pyły, proszki, pasty oraz granulaty. Postacie użytkowe zależą całkowicie od celu zastosowania i w każdym przypadku powinny one zapewniać subtelne i równomierne rozproszczenie substancji czynnej.

Preparaty wytwarza się w znany sposób, np. przez rozcieńczenie substancji czynnej rozpuszczalnikami i/albo nośnikami, ewentualnie przy zastosowaniu emulgatorów oraz dyspergatorów, przy czym w przypadku użycia wody jako rozcieńczalnika można stosować także inne rozpuszczalniki organiczne jako środki ułatwiające rozpuszczanie.

Jako substancje pomocnicze wchodzi przy tym w rachubę: rozpuszczalniki jak węglowodory aromatyczne, np. ksylen lub benzen, chlorowane węglowodory aromatyczne, np. chlorobenzeny, parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, np. metanol, lub butanol, aminy, np. etanoloamina lub dwumetyloformamid, oraz woda; nośniki jak naturalne mączki skalne, np. kaolin, tlenek glinowy, talk lub kreta, oraz syntetyczne mączki skalne, np. wysokodispersyjne kwas krzemowy lub krzemiany; emulgatory jak niejonotwórcze i anionowe emulgatory, np. etery polioksyetylenu i alkoholi tłuszczowych, alkanosulfoniany i arylosulfoniany, oraz dyspergatory jak lignina, ługi posiarczynowe i metyloceluloza.

Środki grzybobójcze według wynalazku zawierają na ogół 0,1–95% wagowych, zwłaszcza 0,5–90% wagowych substancji czynnej.

Zależnie od pożądanego efektu substancje czynne stosuje się w ilości 0,01–3, zwłaszcza jednak 0,01–1 kg na hektar.

Środki według wynalazku względnie wytworzone z nich, gotowe do użycia preparaty, jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pyły, pasty albo granulaty stosuje się w znany sposób, przykładowo przez opryskiwanie, rozpylanie mgławicowe, opylanie, posypywanie, zaprawianie albo polewanie.

Niżej podane są przykłady takich preparatów:

I. Miesza się 90 części wagowych substancji czynnej z przykładu XIII z 10 częściami wagowymi N-metylo- α -pirolidonu i tak otrzymuje roztwór odpowiedni do stosowania w postaci bardzo małych kropli.

II. 20 części wagowych substancji czynnej z przykładu XXXII rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 80 części wagowych ksylenu, 10 części wagowych produktu przyłączenia 8–10 moli tlenu etylenu do 1 mola N-monoetanoloamidu kwasu olejowego, 5 części wagowych soli wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego i 5 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne rozprowadzenie roztworu w 100 000 części wagowych wody otrzymuje się dyspersję wodną zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

III. 20 części wagowych substancji czynnej z przykładu CXVII rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 40 części wagowych cykloheksanonu, 30 części wagowych izobutanolu, 20 części wagowych produktu przyłączenia 30 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne rozprowadzenie roztworu w 100 000 części wagowych wody otrzymuje się dyspersję wodną zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

IV. 20 części wagowych substancji czynnej z przykładu CXL rozpuszcza się w mieszaninie składającej się z 25 części wagowych cykloheksanolu, 65 części wagowych frakcji oleju mineralnego o temperaturze wrzenia 210–280°C i 10 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne rozprowadzenie roztworu w 100 000 części wagowych wody otrzymuje się dyspersję wodną zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

V. 20 części wagowych substancji czynnej z przykładu CXLIV miesza się dokładnie i miele w młynku młotkowym z 3 częściami wagowymi soli sodowej kwasu dwuizobutylonaftaleno- α -sulfonowego, 17 częściami wagowymi soli sodowej kwasu ligninosulfonowego z ługu posiarzynowego oraz 60 częściami wagowymi sproszkowanego żelu krzemionkowego. Przez dokładne rozprowadzenie mieszaniny w 20 000 części wagowych wody otrzymuje się ciecz do opryskiwania zawierającą 0,1% wagowy substancji czynnej.

VI. 3 części wagowe substancji czynnej z przykładu LXXXIX miesza się dokładnie z 97 częściami wagowymi subtelnie sproszkowanego kaolinu. Tak otrzymuje się środek do opylania zawierający 3% wagowe substancji czynnej.

VII. 30 części wagowych substancji czynnej z przykładu XXVIII miesza się dokładnie z mieszaniną złożoną z 92 części wagowych sproszkowanego żelu krzemionkowego i 8 części wagowych oleju parafinowego, którym opryskano powierzchnię tego żelu krzemionkowego. Tak otrzymuje się preparat substancji czynnej o dobrej przyczepności.

VIII. 40 części wagowych substancji czynnej z przykładu II miesza się dokładnie z 10 częściami soli sodowej kondensatu kwas fenolosulfonowy- mocznik- formaldehyd, 2 częściami żelu krzemionkowego i 48 częściami wody. Tak otrzymuje się trwałą dyspersję wodną, przez rozcieńczenie której 100 000 części wagowych wody otrzymuje się dyspersję wodną zawierającą 0,04% wagowe substancji czynnej.

IX. 20 części substancji czynnej z przykładu III miesza się dokładnie z 2 częściami soli wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego, 8 częściami eteru alkoholu tłuszczowego i poliglikolu, 2 częściami soli sodowej kondensatu kwas fenolosulfonowy- mocznik- formaldehyd oraz 68 częściami parafinowanego oleju mineralnego. Tak otrzymuje się trwałą dyspersję olejową.

Środek według wynalazku w tych postaciach zastosowań może być mieszany i наносzony także razem z innymi substancjami czynnymi, jak na przykład ze środkami chwastobójczymi, środkami owadobójczymi, regulatorami wzrostu i środkami grzybobójczymi, albo także z nawozami. Przez takie mieszanie ze środkami grzybobójczymi uzyskuje się w wielu przypadkach rozszerzenie zakresu działania grzybobójczego.

Poniższe zestawienie środków grzybobójczych, z którymi można mieszać substancje czynne środka według wynalazku, powinno objaśnić, ale nie ograniczyć, możliwości kombinacji.

Środkami grzybobójczymi, które można mieszać z substancjami czynnymi środka według wynalazku, są przykładowo: dwutiokarbaminiany i ich pochodne, jak dwumetylodwutiokarbaminian żelazowy, dwumetylodwutiokarbaminian cynkowy, etyleno-bis- dwutiokarbaminian manganawy, etylenodwuamino-bis- dwutiokarbaminian manganowo-cynkowy, etyleno-bis- dwutiokarbaminian cynkowy, dwusiarczek, czterometylotiuranu, N,N'-etyleno-bis- dwutiokarbaminian cynkowo-amonowy i dwusiarczek N,N'-polietyleno-bis- tiokarbanylu, N,N'-propyleno-bis- dwutiokarbaminian cyklowy, N,N'-propyleno-bis- dwutiokarbaminian cynkowo-amonowy i dwusiarczek N,N'-polipropyleno-bis- tiokarbanylu; pochodne nitrowe, jak dwunitro/1-metyloheptylo/- fenylo-krotonian, 2-II-rzęd.-butylo-4,6- dwunitrofenylo-3,3- dwumetyloakrylan, 2-II-rzęd.-butylo-4,6- dwunitrofenylo-izopropylkarboksylan; związki o budowie heterocyklicznej, jak N-trójchlorometylotiocterowodoroftalimid, N-trójchloro- metyloftalimid, 2-heptadecylo-2- imidazolinoctan, 2,4-dwuchloro-6- /o-chloroanilino/- s-triazyna, O,O-dwuetyloftalimidofosfonotian, 5-amino-1-/bis/- dwumetyloamino/- fosfinylo/-3- fenylo-1,2,4-triazol, 5-etoksy-3- trójchlorometylo-1,2,4- triadiazol, 2,3-dwucyjano-1,4- dwutioantrachinon, 2-tio-1,3-dwutio-/4,5-b/- chinoksalina, 1-/butylokarbamyl/- 2-benzimidazolokarbaminian metylu, 2-metoksykarbonyloamino benzimidazol, 2-rodanometylotiobenzotiazol, 4-/2-chlorofenylohydrazono/- 3-metylo-5-izoksazonol, 1-tlenek pirydyno-2-

tiolu, 8-hydroksychinolina względnie jej sole z miedzią, 4,4-dwutlenek 2,3-dwuwodoro-5- karboksanilino-6- metylo-1,4-oksatiiny, 2,3-dwuwodoro-5- karboksanilido-6- metylo-1,4-oksatiina, 2/-furylo-2/- benzimidazol, piperazyndiulo-1,4- bis-/1-/2,2,2- trójchloroetylo/- formamid/, 2/-tiazolilo-4/- benzimidazol, 5-butyl-2- dwumetyloamino-4- hydroksy-6- metylopirymidyna, bis-/p-chlorofenyl-3-pirydynometanol, 1,2-bis-/3-e toksykarbonylo-2- tioureido/-benzen, 1,2-bis-/3-metoksykarbonylo- 2-tioureido/-benzen oraz różne środki grzybobójcze, jak octan dodecyloguanidyny, 3-/3-/3,5-dwumetylo- 2-oksycykloheksylo/- 2-hydroksyetylo/- glutarimid, sześćchlorobenzen, N-dwuchlorofluorometylotio- N',N'-dwumetylo-N-fenylodwuamid kwasu siarkowego, anilid kwasu 2,5-dwumetylofuranokarboksylowego-3, cykloheksyloamid kwasu 2,5-dwumetylofurano karboksylowego-3, anilid kwasu 2-metylobenzoesowego, anilid kwasu 2-jodobenzoesowego, 1-/3,4-dwuchloroanilino/- 1-formyloamino-2,2,2-trójchloroetan, 2,6-dwumetylo-N- tridecylomorfolina względnie jej sole, 2,6-dwumetylo-N- cyklododecylomorfolina względnie jej sole D,L-N-/2,6- dwumetylofenyl-/-N/-furoilo- 2/-alaninian metylu, D,L-N-/2,6-dwumetylofenyl-/- N-/2'-metoksyacetylo/- alaninian metylu, 5-nitroizoftalan dwuizopropylowy, 1-/1',2',4'-triazolilo-1'/-1-/4'-chlorofenoksy/ -3,3-dwumetylobutanon-2, 1-/1',2',4'-triazolilo-1'/ -1-/4'-chlorofenoksy/- 3,3-dwumetylobutanol-2, N-/2,6-dwumetylofenyl-/- N-chloroacetylo-D,L-2- aminobutyrolakton, N/-n-propylo/-N-/ 2,4,6-trójchlorofenoksyetylo/- N'-imidazolilomocznik.

Poniższy przykład A wykazuje biologiczne działanie nowych substancji czynnych środka według wynalazku. Jako substancję porównawczą użyto znany z opisu patentowego RFN nr DE-OS 26 38 470 ester III-rzęd. butylowy kwasu 2-fenyl-2-/1',2',4'- triazolilo-1'/-octowego (N).

Przykład A. Liście rosnących w doniczkach siewek pszenicy odmiany „Caribo” opryskano wodnymi emulsjami zawierającymi 80% (% wagowe) substancji czynnej oraz 20% emulgatora i dwa dni po przyschnięciu powłoki powstałej z opryskiwania opylono zarodnikami mączniaka właściwego pszenicy (*Erysiphe graminis* var. *tritici*). Następnie ustawiono rośliny doświadczalne w pomieszczeniu wegetacyjnym o temperaturze 18–24°C. Po upływie 10 dni oceniono rozmiar rozwoju grzyba mączniaka.

Tablica II

Substancja czynna z przykładu nr	Porażenie liści po natryskiwaniu cieczą zawierającą substancję czynną w stężeniu %		
	0,025	0,012	0,006
1	2	3	4
I	0	1	1
II	0	0	0
III	0	0	0
VI	0	0	2
X	0	2	3
LI	1	2	2
LIII	0	0	2
LIX	0	0	2
LXI	1	1	2
LXII	0	0	0
LXIII	0	0	0
LXXVIII	0	1	2
LXXXIX	0	0	2–3
XCIV	0	0	1
XCVI	0	2	2–3
CVII	0	0	2
CIX	0	0	0
CXV	0	0	2
CXXI	0	0	0
CXXIV	0	1	2
CXXV	0	0	0
CXXVI	0	0	3
CXXVII	0	0	0
CXXVIII	0	0	0
CXXXI	0	0	0
CXXXVI	1	1	1
CXXXVII	0	0	0
CXXXIX	0	0	0
CXL	0	0	0
CXLI	0	0	2

1	2	3	4
CXLIV	0	0	0
CXLV	0	0	0
CXLVI	0	0	0
CXVII	0	0	0
CXLVIII	0	0	0
CXLIX	0	0	2-3
CL	0	0	1
CLI	0	1	1
CLIV	0	0	0
CLV	0	0	0
CLVI	0	2	2
CLVII	0	0	2
CLVIII	0	0	0
CLIX	0	0	0
CIX	0	0	1
CLXI	0	0	0
N	2	3	4
Kontrola (nie traktowana)	5		

0 = brak wzrostu grzyba stopniowo do 5 – całkowite porażenie liści.

Przykład B. Liście rosnących w doniczkach roślin pszenicy zakażono sztucznie zarodnikami rdzy brunatnej pszenicy (*Puccinia recondita*) i następnie ustawiono rośliny doświadczalne na 48 godzin w komorze o nasyczonej parze wodnej i temperaturze 20–25°C. Potem opryskano rośliny wodnymi cieczami do opryskiwania, zawierającymi rozpuszczoną albo zemulgowaną w wodzie mieszaninę składającą się z 80% badanej substancji i 20% ligninosulfonianu sodowego, a następnie ustawiono je w cieplarni w temperaturze 20–22°C i wilgotności względnej powietrza 75–80%. Po upływie 10 dni oceniono rozmiar rozwoju grzyba rdzawnikowego.

T a b l i c a III

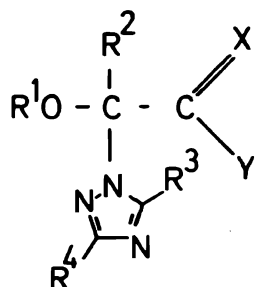
Substancja czynna z przykładu	Porażenie liści po opryskaniu cieczą zawierającą substancję czynną w stężeniu %		
	0,025	0,012	0,006
III	0	0	0
CXLV	0	0	1
CXLVII	0	0	0
CXLVIII	0	0	1
CLVII	0	0	0
CLIX	0	0	1
CLXI	0	0	1
Kontrola (nie traktowana)	5		

0 = brak wzrostu grzyba, stopniowo do 5 = całkowite porażenie liści.

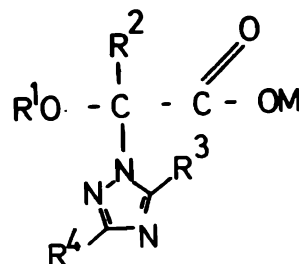
Zastrzeżenie patentowe

Środek grzybobójczy zawierający stały albo ciekły nośnik oraz substancję czynną, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera związek 1,2,4-triazolilowy-1 o wzorze ogólnym I, w którym R¹ oznacza ewentualnie podstawioną grupę aryłową albo heteroaryłową, R² oznacza atom wodoru albo ewentualnie podstawioną grupę alkilową, alkenylową, alkinyłową, cykloalkilową, cykloalkenylową, aryłową, aryloalkilową albo heteroaryłową, R³ i R⁴ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru lub chlorowca, grupę nitrową albo niską grupę alkilową, X oznacza atom tlenu lub siarki, a Y oznacza grupy o wzorach OR⁵, SR⁶ albo NR⁷R⁸, przy czym R⁵ oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkenylową, alkinyłową, cykloalkenylową, aryloalkilową, heteroaryłową, albo grupę heteroaryloalkilową, grupę trójalkilosililową albo podstawioną grupę alkilową lub cykloalkilową, R⁶ oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilową, alkenylową, alkinyłową, cykloalkilową, cykloalkenylową, aryłową, aryloalkilową, heteroaryłową, albo grupę heteroaryloalkilową, R⁷ oznacza atom wodoru albo grupy oznaczające R⁶, zaś R⁸ oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkenylową, alkinyłową, cyklo-

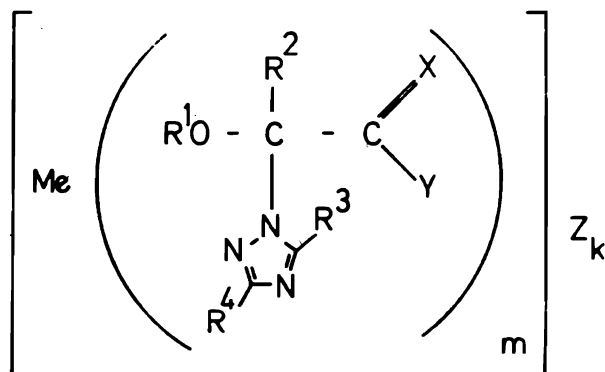
alkilową, cykloalkenylową, aryłową, aryloalkilową, heteroaryłową, albo heteroaryloalkilową, podstawioną grupę alkilową, grupę hydroksylową albo ewentualnie podstawioną chlorowcem, grupę alkoksylową lub alkitio, grupę cyjanową albo cyjanoalkilową, albo grupę o wzorze NR^9N^{10} , w którym R^9 i R^{10} niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru albo ewentualnie podstawioną grupę alkilową lub aryłową, natomiast R^7 i R^8 razem z sąsiadującym atomem azotu oznaczają także ewentualnie podstawiony układ pierścieniowy, który ewentualnie zawiera jedno albo kilka podwójnych wiązań i ewentualnie dodatkowo jest przerywany jednym albo kilkoma heteroatomami jak tlenem, azotem lub siarką, jak również tolerowane przez rośliny ich sole i połączenia kompleksowe z metalami.



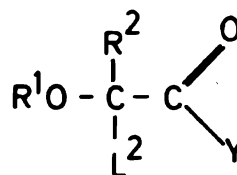
WZÓR 1



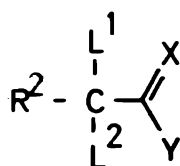
WZÓR 5



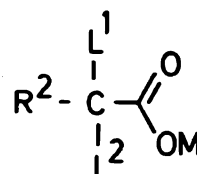
WZÓR 2



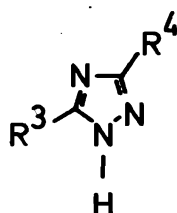
WZÓR 6



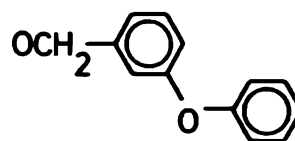
WZÓR 3



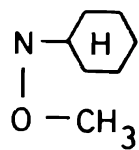
WZÓR 7



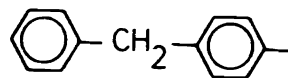
WZÓR 4



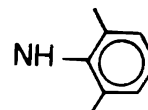
WZÓR 8



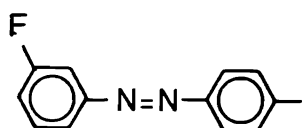
WZOR 9



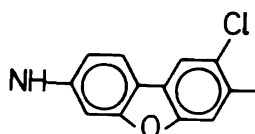
WZOR 14



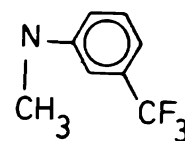
WZOR 19



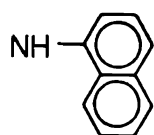
WZOR 10



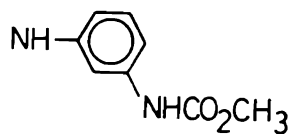
WZOR 15



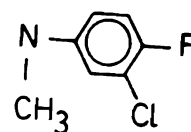
WZOR 20



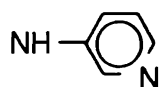
WZOR 11



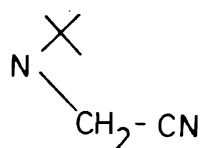
WZOR 16



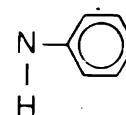
WZOR 21



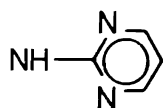
WZOR 12



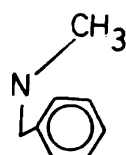
WZOR 17



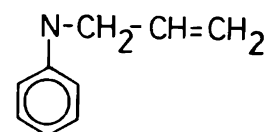
WZOR 22



WZOR 13

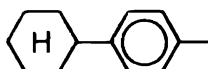


WZOR 18

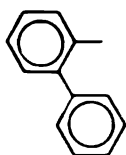


WZOR 23

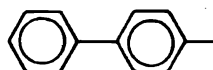
118 865



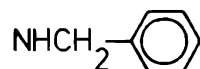
WZÓR 24



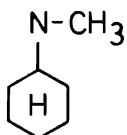
WZÓR 25



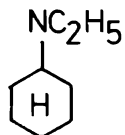
WZÓR 26



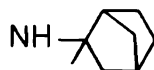
WZÓR 27



WZÓR 28



WZÓR 29



WZÓR 30