

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214710
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 08 05 80
(21) (PV 3257-80)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 10 05 79
(P 29 18 801.0)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 31 03 81
(45) Vydáno 15 09 84

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/66

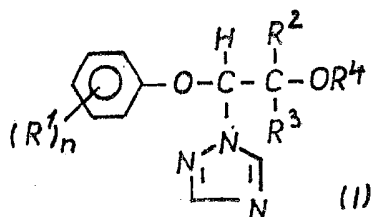
(72) Autor vynálezu ZEEH BERND dr., AMMERMAN EBERHARD dr., LUDWIGSHAFEN,
POMMER ERNST-HEINRICH dr., LIMBURGERHOF (NSR)
(73) Majitel patentu BASF AKTIENGESSELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

(54) Fungicidní prostředek

1

2

Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje pevný nebo kapalný nosič a jako účinnou látku karbinoether obecného vzorce I



ve kterém

R¹ znamená atom halogenu nebo popřípadě halogen- či fenylsubstituovanou fenylovou skupinu,

R² představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo popřípadě halogensubstituovanou fenylovou skupinu,

R³ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 atomy uhlíku, alkinylovou skupinu se 2 atomy uhlíku nebo popřípadě halogensubstituovanou benzylovou skupinu,

R⁴ představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 atomy uhlíku nebo popřípadě halogensubstituovanou benzylovou skupinu a

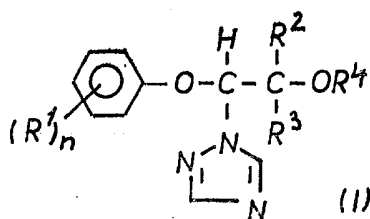
n má hodnotu 1 nebo 2.

Vynález se týká nových karbinoetherů, způsobu jejich výroby, fungicidních prostředků obsahujících tyto účinné látky a způsobu potírání škodlivých hub za použití těchto účinných látek.

Je již známo, že 1-[2-(2',4'-dichlorfenyl)-2'-(2"-propenyloxy)]ethyl-1H-imidazol (viz britský patentní spis č. 1 318 590) je fungicidně účinný.

Účinek této látky, zejména proti padlím a rzím, není však dostačující. Zmíněná sloučenina není tedy příliš vhodná k potírání škodlivých hub při ochraně rostlin.

Nyní bylo zjištěno, že nové karbinoethery obecného vzorce I



ve kterém

R¹ znamená atom halogenu nebo popřípadě halogen- či fenylsubstituovanou fenylovou skupinu,

R² představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo popřípadě halogensubstituovanou fenylovou skupinu,

R³ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 atomy uhlíku, alkinylovou skupinu se 2 atomy uhlíku nebo popřípadě halogensubstituovanou benzylovou skupinu,

R⁴ představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 atomy uhlíku nebo popřípadě halogensubstituovanou benzylovou skupinu a

n má hodnotu 1 nebo 2, vykazující vynikající fungicidní účinnost.

V obecném vzorci I představuje symbol R¹ jako halogen například fluor, chlor nebo brom, nebo dále například fenylovou skupinu, substituovanou zejména v poloze 4 halogenem, například chlorem.

Symbol R² znamená například alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která může být nerozvětvená, jako například methylovou, ethylovou, propylovou nebo butylovou skupinu, nebo rozvětvená, jako například isopropylovou nebo terc.butylovou skupinu. Dále představuje R² nesubstituovaný nebo halogen, jako chlorem, mono- nebo disubstituovaný fenylový zbytek.

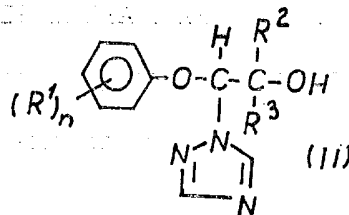
R³ znamená například nerozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jako skupinu methylovou, ethylovou, propylovou nebo butylovou, dále například rozvětvenou alkylovou skupinu se 3 nebo 4 atomy uhlíku, jako skupinu isopropylovou nebo isobutylovou, dále například alkenylovou či alkinylovou skupinu se 2 atomy uhlíku, jako skupinu vinylovou či ethinylovou nebo

například benzylový zbytek, popřípadě mono- nebo disubstituovaný halogenem, jako chlorem.

Symbol R⁴ představuje například popřípadě substituovanou alkylovou skupinu, například nerozvětvenou a obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, jako methylovou, ethylovou nebo n-propylovou skupinu, nebo například rozvětvenou a obsahující 3 nebo 4 atomy uhlíku, jako skupinu isopropylovou nebo 2-methyl-1-propylovou, dále například nerozvětvenou nebo rozvětvenou alkenylovou skupinu se 3 atomy uhlíku, jako 2-propen-1-ylou skupinu, a dále například benzylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem.

Nové karbinoethery mohou obsahovat dvě centra asymetrie, a to na acetalovém uhlíku, a jsou-li R² a R³ odlišné, na karbinolovém uhlíku. Za použití obvyklých dělicích metod je možno získat jednotlivé diastereomery, které rovněž spadají do rozsahu vynálezu. Jako fungicidy je možno použít jak jednotlivé diastereomery, tak i jejich směsi, které obvykle resultují při syntéze.

Krbinyoly obecného vzorce II

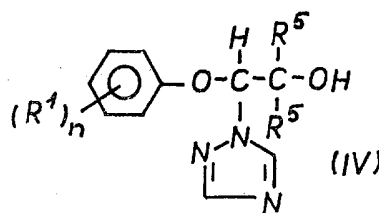


ve kterém

R¹, R², R³ a n mají shora uvedený význam, potřebné jako výchozí látky při výrobě nových karbinoetherů, jsou zčásti známé.

Tak DOS č. 2 324 010 popisuje přípravu 1-(4'-chlorfenoxy)-1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-2,3,3-trimethylbutan-2-olu Grignardovou reakcí, jmenovitě reakcí methylmagnesiumjodidu s 1-(4'-chlorfenoxy)-1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-3,3-dimethylbutan-2-onem. Odpovídajícím způsobem je možno i další ketony, známé například z DOS č. 2 201 063 a 2 705 678, podrobit reakci s Grignardovými činidly obecného vzorce R³MgHal, kde R³ má shora uvedený význam a Hal představuje chlor, brom nebo jod, za vzniku karbinolů obecného vzorce II.

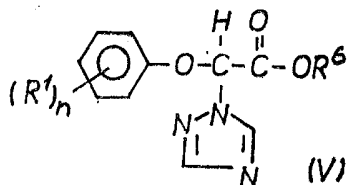
Jak bylo zjištěno, je možno karbinoly obecného vzorce IV



ve kterém

R^1 a n mají shora uvedený význam a

R^5 představuje rozvětvenou nebo nerozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, získat tak, že se estery obecného vzorce V



ve kterém

R^1 a n mají shora uvedený význam a

R^6 představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, například skupinu methylovou, ethylovou, propylovou nebo butylovou, nechají reagovat s Grignardovými činidly obecného vzorce VI



(VI)

ve kterém

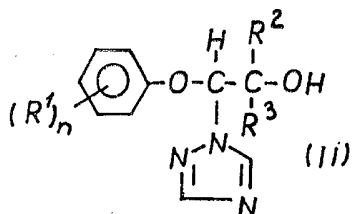
R^5 má shora uvedený význam a

Hal představuje chlor, brom nebo jod, v přítomnosti inertního rozpouštědla.

Estery obecného vzorce V jsou známy a jejich syntéza je popsána v DOS č. 2 720 654 a 2 846 127.

Rozpouštědla, příprava Grignardových činidel, urychlovače reakce, reakční teploty, jakož i izolace karbinolů jsou vesměs známy z literatury (viz Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag Stuttgart 1973, sv. 13/2 a, str. 47 a další).

Dále bylo zjištěno, že sloučeniny shora uvedeného vzorce I se získají tak, že se karbinoly obecného vzorce II



ve kterém

R^1 , R^2 , R^3 a n mají shora uvedený význam, nebo jejich soli s alkalickými kovy či kvarterní amoniové soli, nechají reagovat s alkylačním činidlem obecného vzorce III



(III)

ve kterém

R^4 má shora uvedený význam a

L představuje nukleofilně odštěpitelnou skupinu, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla, popřípadě v přítomnosti anorganické nebo organické báze a popřípadě v přítomnosti urychlovače reakce, při teplotě mezi 0 a 100 °C.

Jako příklady shora uvedených nukleofilně odštěpitelných skupin ve významu symbolu L je možno jmenovat atomy halogenů, jako chloru, bromu nebo jodu, alkylsulfátové zbytky, jako zbytek methylsulfátový, popřípadě substituované alkylsulfonyloxyskupiny, jako methansulfonyloxyskupinu nebo trifluormethansulfonyloxyskupinu, nebo arylsulfonyloxyskupiny, jako methylfenylsulfonyloxyskupinu.

Vhodnými anorganickými nebo organickými bázemi, které je možno k této reakci nasazovat rovněž jako činidla vázající kyselinu, jsou například hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, jako hydroxid sodný, hydroxid draselný a hydroxid vápenatý, uhličitany alkalických kovů, jako uhličitán draselný nebo uhličitán sodný, hydridy alkalických kovů, jako natriumhydrid, alkoxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako methoxid sodný, methoxid hořečnatý nebo isopropoxid sodný, terciární aminy, jako trimethylamin, triethylamin, N,N -dimethylanilin, N,N -dimethylcyklohexylamin, N -methylpiperidin nebo pyridin. K danému účelu je však možno používat i jiné obvyklé báze.

Působením vhodných bází, jako například hydridů alkalických kovů, jako natriumhydridu, nebo alkylolithných sloučenin, jako butyllithia, nebo alkoxidů alkalických kovů či kovů alkalických zemin, jako methoxidu sodného, je možno rovněž alkoholy obecného vzorce II před reakcí převést na příslušné alkoxidy, a pak teprve podrobit vlastní reakci.

K vhodným ředidlům nebo rozpouštědlům náleží například halogenované uhlovodíky, jako methylenchlorid, chloroform, 1,2-dichlorethan nebo chlorbenzen, alifatické nebo aromatické uhlovodíky, jako cyklohexan, petrolether, benzen, toluen nebo xyleny, estery, jako ethylacetát, amidy, jako dimethylformamid, nitrily, jako acetonitril, sulfoxidy, jako dimethylsulfoxid, ketony, jako aceton nebo methylethylketon, ethery, jako diethylether, tetrahydrofuran či dioxan, nebo směsi těchto rozpouštědel.

Jako urychlovače reakce přicházejí v úvahu například halogenidy kovů, jako jodid draselný, „crown-ethery“, kvarterní amoniové sloučeniny, například tetrabutylamoniumjodid, dále kyseliny nebo směsi těchto urychlovačů. Reakce podle vynálezu se obecně provádí při teplotě mezi 0 a 150 °C, po dobu od 1 do 60 hodin za normálního nebo zvýšeného tlaku, kontinuálně nebo diskontinuálně.

Sloučeniny podle vynálezu se z reakční směsi izolují obvyklým způsobem. Takto zís-

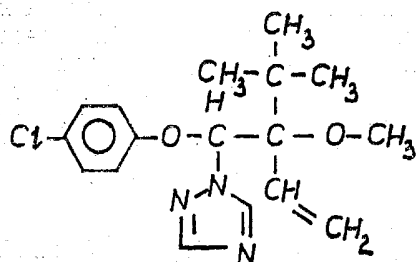
kané produkty obecně nevyžadují žádné další čištění, lze je však nicméně dále čistit o sobě známými metodami, jako překrystallováním, extrakcí, destilací nebo chromatografií.

Je-li to žádoucí, lze karbinoethery obecného vzorce I o sobě známým způsobem převádět na soli nebo komplexy s kovy, snášitelné pro rostliny. Jako soli je možno jmenovat například hydrochloridy, hydrobromidy, sulfáty, nitráty, fosfáty, oxaláty nebo dodcylbenzensulfonáty.

Jako komplexy s kovy je možno uvést komplexní sloučeniny karbinoetherů se solemi těžkých kovů, jako například s chloridem zinečnatým, chloridem měďnatým, síranem měďnatým, chloridem manganatým, chloridem železnatým nebo bromidem nikelnatým.

Přípravu nových sloučenin obecného vzorce I ilustrují následující příklady provedení jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1



Do 80 ml absolutního tetrahydrofuranu se pod dusíkem vnese 1,25 g natriumhydridu a k směsi se za míchání přidá roztok 12,8 g 1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-1-(4'-chlorfenoxy)-2-vinyl-3,3-dimethylbutan-2-olu v 80 ml absolutního tetrahydrofuranu. Po tříhodinovém míchání při teplotě místnosti (20 °C) se přikape 6,8 g methyljodidu a reakční směs se 12 hodin míchá. Nadbytek natriumhydridu se pak rozloží vodou. Po přidání 300 ml etheru se organická fáze dvakrát promyje vodou a po vysušení se odpaří. Z olejovitého zbytku o hmotnosti 13,4 g vykristaluje po tritraci s petroletherem 9,7 g 1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-1-(4'-chlorfenoxy)-2-vinyl-3,3-dimethylbutyl-2methyletheru o teplotě tání 96 až 98 °C (č. 1).

Analýza:

vypočteno: C: 60,8 %, H: 6,6 %, N: 12,5 %, Cl: 10,6 %;

nalezeno: C: 60,7 %, H: 6,5 %, N: 12,8 %, Cl: 10,5 %.

1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-1-(4'-chlorfenoxy)-2-vinyl-3,3-dimethylbutan-2-ol, používaný

jako výchozí materiál, se připraví následujícím způsobem:

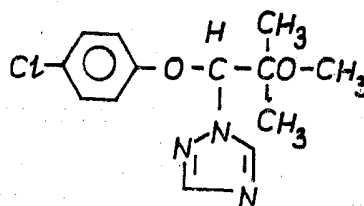
K roztoku 0,22 mol vinylmagnesiumchloridu ve 140 ml absolutního tetrahydrofuranu se při teplotě 20 až 35 °C za míchání přikape roztok 29,4 g (0,1 mol) 1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-1-(4'-chlorfenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-onu ve 100 ml absolutního tetrahydrofuranu, směs se ještě 5 hodin míchá při teplotě 40 až 45 °C, pak se za chlazení rozloží 150 ml vody a vyloučená sraženina se rozpustí ve 200 ml 20% vodného roztoku chloridu amonného. Organická fáze se oddělí, dvakrát se promyje vodou a po vysušení se odpaří. Olejovitý zbytek se překrystaluje z cyklohexanu za přidavku malého množství ethylacetátu. Tímto způsobem se získá 10 g 1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-1-(4'-chlorfenoxy)-2-vinyl-3,3-dimethylbutan-2-olu o teplotě tání 152 až 153 °C.

Analýza:

vypočteno: C: 59,7 %, H: 6,3 %, N: 13,1 %, Cl: 11,0 %;

nalezeno: C: 59,8 %, H: 6,1 %, N: 13,3 %, Cl: 10,8 %.

Příklad 2



K suspenzi 4 g natriumhydridu ve 100 ml tetrahydrofuranu se při teplotě místnosti (20 °C) přikape roztok 21,4 g 1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-1-(4'-chlorfenoxy)-2-methylpropyl-2-olu ve 200 ml tetrahydrofuranu a směs se 4 hodiny míchá. Po přidání 15,9 g methyljodidu se výsledná směs míchá přes noc (12 hodin), pak se nadbytek natriumhydridu rozloží vodou, reakční směs se neutralizuje kyselinou sírovou a odpaří se. Zbytek se rozpustí v 500 ml methylenchloridu a roztok se dvakrát promyje vodou. Organická fáze se oddělí a po vysušení se odpaří. Získá se 18 g 1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-1-(4'-chlorfenoxy)-2-methylpropyl-2-methyletheru (č. 2) ve formě oleje o indexu lomu $n_D^{20} = 1,5251$.

Analýza:

vypočteno: C: 55,4 %, H: 5,7 %, N: 14,9 %, Cl: 12,5 %;

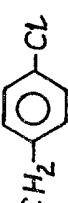
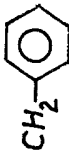
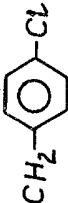
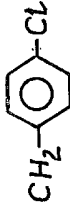
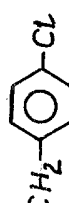
nalezeno: C: 55,2 %, H: 5,6 %, N: 14,5 %, Cl: 12,5 %.

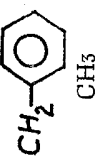
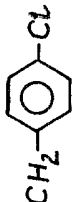
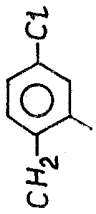
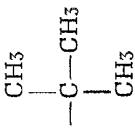
1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-1-(4'-chlorfenoxy)-2-methylpropan-2-ol se připraví následujícím způsobem:

K roztoku 1 mol methylmagnesiumjodidu ve 100 ml diethyletheru (methylmagnesiumjodid připraven z 24 g hořčičkových hoblin a 142 g methyljodidu) se za míchání pomalu přikape 56,3 g methylesteru 2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-2-(4'-chlorfenoxy)octové kyseliny ve 100 ml diethyletheru. Po jednohodinovém

míchání při teplotě 40 °C se reakční směs nechá stát přes noc. Po přidání 150 ml nasyceného roztoku chloridu amonného se etherická fáze oddělí, vodná fáze se ještě dvakrát vytřepe etherem, spojené organické fáze se vysuší a odpaří. Z diisopropyletheru vykristaluje 22 g 1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-1-(4'-chlorfenoxy)-2-methylpropan-2-olu o teplotě tání 99 až 100 °C.

Analogickým způsobem byly připraveny následující sloučeniny obecného vzorce I, charakterizované IČ a NMR spektroskopii, jakož i elementární analýzou:

příklad č.	R ¹	n	R ²	R ³	R ⁴	teplota tání (°C)
3	4-Cl	1	terc.-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	olej
4	4-Cl	1	CH ₃	terc.-C ₄ H ₉	CH ₂ -CH=CH ₂	olej
5	4-Cl	1	terc.-C ₄ H ₉	CH=CH ₂	CH ₂ -CH=CH ₂	olej
6	4-Cl	1	terc.-C ₄ H ₉	CH ₃		olej
7	4-Cl	1	terc.-C ₄ H ₉	CH=CH ₂		olej
8	4-C ₆ H ₅	1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	86-89
9	4-Cl	1	terc.-C ₄ H ₉	C≡CH	CH ₃	116-118
10	4-Cl	1	terc.-C ₄ H ₉		CH ₃	olej
11	4-Cl	1	terc.-C ₄ H ₉	C≡CH	CH ₂ -CH=CH ₂	olej
12	4-Cl	1	terc.-C ₄ H ₉		CH ₂ -CH=CH ₂	olej
13	4-Cl	1	terc.-C ₄ H ₉	C≡CH		olej
14	4-C ₆ H ₅	1	terc.-C ₄ H ₉	CH ₂		olej
15	4-C ₆ H ₅	1	terc.-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	olej
16	4-C ₆ H ₅	1	terc.-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	olej
17	4-C ₆ H ₅	1	terc.-C ₄ H ₉	CH ₃		olej
18	4-Cl	1	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	olej
19	4-Cl	1	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	olej
20	4-Cl	1	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃		olej
21	4-C ₆ H ₅	1	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	olej

příklad č.	R ¹	n	R ²	R ³	R ⁴	teplota tání [°C]
22	4-Cl	1	4-Cl-C ₆ H ₄ -	CH ₃	CH ₃	98—100
23	4-Cl	1	4-Cl-C ₆ H ₄ -	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	
24	4-Cl	1	4-Cl-C ₆ H ₄ -	CH ₃		olej
25	4-Cl	1	terc.-C ₄ H ₉		CH ₃	olej
26	4-C ₆ H ₅	1	terc.-C ₄ H ₉	CH=CH ₂	CH ₃	olej
27	4-C ₆ H ₅	1	terc.-C ₄ H ₉	CH=CH ₂	C ₂ H ₅	olej
28	4-C ₆ H ₅	1	terc.-C ₄ H ₉	CH=CH ₂	CH ₂ -CH=CH ₂	olej
29	4-C ₆ H ₅	1	terc.-C ₄ H ₉	CH=CH ₂		
30	4-Cl	1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	olej
31	4-Cl	1	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	
32	4-Cl	1	CH ₃	iso-C ₃ H ₇	CH ₃	
33	4-Cl	1	CH ₃	iso-C ₃ H ₇		
34	4-Cl	1	CH ₃	n-C ₄ H ₉	CH ₃	
35	4-Cl	1	CH ₃	CH ₃		olej
36	4-Cl	1	CH ₃	CH=CH ₂	Cl	
37	4-Cl	1	CH ₃	CH=CH ₂	CH ₃	
38	4-C ₆ H ₅	1	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CO-C(CH ₃) ₂ -CH ₃	olej
39	2,4-Cl ₂	2		CH ₃	CH ₃	103—105

Nové sloučeniny podle vynálezu a jejich soli a kovové komplexy se vyznačují vynikající účinností proti širokému spektru fytopathogenních hub, zejména z třídy Ascomycetes a Basidiomycetes. Popisované sloučeniny jsou zčásti systemicky účinné a lze je používat jako listové a půdní fungicidy.

Zvláště zajímavá je použitelnost fungicidně účinných sloučenin k potírání četných hub na různých kulturních rostlinách nebo jejich semenech.

Kulturními rostlinami se v této souvislosti míní zejména pšenice, žito, ječmen, oves, rýže, kukuřice, bavlník, sója kávovník, cukrová třtina, ovocné a okrasné rostliny v zahradní architektuře, jakož i zelenina, jako okurky, fazole, boby a tykvovité.

Popisované nové sloučeniny jsou zvláště vhodné k boji proti následujícím chorobám rostlin:

- Erysiphe graminis* (padlí travní) na obilnínách
- Erysiphe cichoracearum* (padlí řepné) na tykvovitých
- Podosphaera leucotricha* (padlí jabloňové) na jabloních
- Uncinula necator* (padlí révové) na révě vinné
- Erysiphe polygoni* (padlí rdesnové) na fazolích a bobech
- Sphaerotheca pannosa* (padlí) na růžích
- druhy *Puccinia* (rez) na obilovinách
- Rhizoctonia solani* (kořenomorka bramborová) na bavlníku
- druhy *Helminthosporium* (helminthosporioza) na obilovinách
- druhy *Ustilago* (prašná sněť) na obilovinách a třtině cukrové
- Rhynchosporium secalis* (rhynchosporiová skvrnitost) na obilovinách
- Venturia inaequalis* (strupovitost jabloňová)
- Mycosphaerella musicola* (septerióza) na banánech
- Piricularia oryzae* na rýži
- Pellicularia sasakii* na rýži
- Botrytis cinerea* (plíseň šedá) na vinné révě a jahodách.

Sloučeniny podle vynálezu se aplikují tak, že se rostliny účinnými látkami postříkají nebo popráší, nebo že se účinnými látkami ošetří semena rostlin. Aplikace se provádí

před nebo po infekci rostlin nebo semen houbou.

Účinné látky podle vynálezu je možno převádět na obvyklé prostředky, jako na roztoky, emulze, suspenze, popraše, práškové prostředky, pasty a granuláty. Aplikací formy se zcela řídí účely použití, v každém případě však mají zajistit jemné a rovnoměrné rozptýlení účinné látky. Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s rozpouštědly a/nebo nosnými látkami, popřípadě za použití emulgátorů a dispergátorů, přičemž v případě použití vody jako ředidla je možno používat jako pomocná rozpouštědla také organická rozpouštědla. Jako nosné a pomocné látky přicházejí přitom v úvahu hlavně: rozpouštědla, jako aromáty (například xylen nebo benzen), chlorované aromáty (například chlorbenzeny), parafiny (například ropné frakce), alkoholy (například methanol nebo butanol), aminy (například ethanolamin), dimethylformamid a voda; nosné látky, jako přírodní kamenné moučky (například kaoliny, aluminy, mastek nebo křída) a syntetické kamenné moučky (například křemičitany); emulgátory, jako neionogenní a anionické emulgátory (například polyoxyethylenethery mastných alkoholů, alkylsulfonáty a arylsulfonáty) a dispergátory, jako lignin, sulfitové odpadní louhy a methylcelulóza.

Koncentráty obecně obsahují mezi 0,1 a 95 hmot. % účinné látky, s výhodou 0,5 až 90 hmot. % účinné látky.

Spotřeby účinných látek se, v závislosti na druhu požadovaného účinku, pohybují mezi 0,1 a 3 kg nebo více účinné látky na hektar.

Nové účinné látky je možno rovněž používat k ochraně materiálů, mj. k potírání hub ničících dřeva, jako jsou *Coniophora puteana* a *Polystictus venicolor*. V daném případě se aplikace provádí tak, že se dřevo těmito prostředky ošetří, například impregnuje nebo natře.

Koncentráty, popřípadě z nich připravené aplikovatelné prostředky, jako roztoky, emulze, suspenze, prášky, popraše, pasty nebo granuláty, se aplikují známým způsobem, například postříkáním, zamlžováním, poprašováním, mořením nebo zálivkou.

Jako příklady výše zmíněných prostředků se uvádějí následující preparáty:

I.

90 hmotnostních dílů sloučeniny z příkladu 1 se smísí s 10 hmotnostními díly N-methyl- α -pyrrolidonu, čímž se získá roztok, který je vhodný k aplikaci ve formě co nejmenších kapiček.

II.

20 hmotnostních dílů sloučeniny z příkladu 1 se rozpustí ve směsi, která sestává z 80

hmotnostních dílů xylenu, 10 hmotnostních dílů adičního produktu 8 až 10 mol ethylenoxidu na 1 mol N-monoethanolamidu kyseliny olejové, 5 hmotnostních dílů vápenaté soli kyseliny dodecylbenzensulfonové a 5 hmotnostních dílů adičního produktu 40 mol ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením roztoku ve 100 tisících hmotnostních dílech vody se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 hmotnostního % účinné látky.

III.

20 hmotnostních dílů sloučeniny z příkladu 1 se rozpustí ve směsi, která sestává ze 40 hmotnostních dílů cyklohexanonu, 30 hmotnostních dílů isobutanolu, 20 hmotnostních dílů adičního produktu 7 mol ethylenoxidu na 1 mol isooktylfenolu a 10 hmotnostních dílů adičního produktu 40 mol ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením roztoku ve 100 000 hmotnostních dílech vody se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 hmotnostního procenta účinné látky.

IV.

20 hmotnostních dílů sloučeniny z příkladu 1 se rozpustí ve směsi, která sestává z 25 hmotnostních dílů cyklohexanolu, 65 hmotnostních dílů frakce minerálního oleje o teplotě varu 210 až 280 °C a 10 hmotnostních dílů adičního produktu 40 mol ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením roztoku ve 100 000 hmotnostních dílech vody se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 hmotnostního % účinné látky.

V.

20 hmotnostních dílů účinné látky z příkladu 1 se dobře promísí se 3 hmotnostními díly sodné soli kyseliny diisobutyl-naftalen- α -sulfonové, 17 hmotnostními díly sodné soli kyseliny ligninsulfonové z odpadních sulfitových louhů a 60 hmotnostními díly práškovitého silikagelu a získaná směs se rozeře v kladivovém mlýnu. Jemným rozptýlením ve 20 000 hmotnostních dílech vody se získá postřiková suspenze, která obsahuje 0,1 hmotnostního % účinné látky.

VI.

3 hmotnostní díly sloučeniny z příkladu 1 se důkladně promísí s 97 hmotnostními díly jemně rozmělněného kaolinu. Tímto způsobem se získá popraš, která obsahuje 3 hmotnostní % účinné látky.

VII.

30 hmotnostních dílů sloučeniny z příkladu 1 se důkladně smísí se směsí 92 hmotnostních dílů práškovitého silikagelu a 8

hmotnostních dílů parafinového oleje, která byl nastříkán na povrch tohoto silikagelu. Tímto způsobem se získá účinný přípravek dobré přilnavosti.

VIII.

40 hmotnostních dílů účinné látky z příkladu 1 se důkladně promísí s 10 díly sodné soli kondenzačního produktu fenolsulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu, 2 díly silikagelu a 48 díly vody, čímž se získá stabilní vodná disperze. Zředěním této disperze 100 000 hmotnostními díly vody se připraví vodná disperze obsahující 0,04 hmotnostního % účinné látky.

IX.

20 dílů účinné látky z příkladu 1 se důkladně promísí s 2 díly vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny, 8 díly polyglykoetheru mastného alkoholu, 2 díly sodné soli kondenzačního produktu fenolsulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu, a 68 díly parafinické frakce minerálního oleje, čímž se získá stabilní olejová disperze.

Účinné látky podle vynálezu mohou být v těchto aplikovatelných prostředcích obsaženy spolu s jinými účinnými látkami, jako například s herbicidy, insekticidy, regulátory růstu a fungicidy, nebo je lze také mísit s hnojivy a v této formě aplikovat. Při smísení s fungicidy se přitom v četných případech docílí rozšíření spektra účinnosti.

Následující přehled fungicidů, s nimiž je možno sloučeniny podle vynálezu kombinovat, blíže ilustruje tyto kombinační možnosti, v žádném případě je však nijak neomezuje.

Fungicidy, s nimiž je možno kombinovat sloučeniny podle vynálezu, jsou například:

dithiokarbamáty a jejich deriváty, jako:

dimethyldithiokarbamát železitý,
dimethyldithiokarbamát zinečnatý,
ethylen-bis-dithiokarbamát manganatý,
ethyldiamin-bis-dithiokarbamát manganozinečnatý,
ethylen-bis-dithiokarbamát zinečnatý,
tetramethylthiuramdisulfid,
amoniakální komplex N,N'-ethylen-bis-dithiokarbamátu zinečnatého a
N,N'-polyethylen-bis-(thiokarbamoyl)disulfidu,
N,N'-polyethylen-bis-(thiokarbamoyl)disulfid-amoniakální komplex N,N'-propylen-bis-dithiokarbamátu zinečnatého a
N,N'-polypropylen-bis-(thiokarbamoyl)-disulfidu;

nitroderiváty, jako:

dinitro-(1-methylheptyl)fenylkrotonát,
2-sek.butyl-4,6-dinitrofenyl-3,3-dimethylakrylát,

2-sek.butyl-4,6-dinitrofenyl-isopropylkarbonát;

heterocyklické sloučeniny, jako:

N-trichlormethylthio-tetrahydroftalimid,
N-trichlormethylthio-ftalimid,
2-heptadecyl-2-imidazolin-acetát,
2,4-dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
0,0-diethylftalimidofosfonothioát,
5-amino-1-[bis-(dimethylamino)fosfynyl]-3-fenyl-1,2,4-triazol,
5-ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol,
2,3-dikyan-1,4-dithionathrachinon,
2-thio-1,3-dithio[4,5-b]chinoxalin,
methylester 1-butylkarbamoyl-2-benzimidazolkarbamové kyseliny,
2-methoxykarbonylaminobenzimidazol,
2-thiokyanatomethylthiobenzthiazol,
4-(2-chlorfenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon,
pyridin-2-thiol-1-oxid,
8-hydroxychinolin nebo jeho měďnatá sůl,
2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
2-(2-furyl)benzimidazol,
piperazin-1,4-diyl-bis-[1-(2,2,2-trichlor-ethyl)formamid],
2-(4-thiazolyl)benzimidazol,
5-butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin,
bis-(p-chlorfenyl)pyridinmethanol,
1,2-bis-(3-ethoxykarbonyl-2-thioureido)benzen,
1,2-bis-(3-methoxykarbonyl-1-thioureido)benzen;

a různé fungicidy, jako:

dodecylguanidinacetát,
3-[3-(3,5-dimethyl-2-hydroxycyklohexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimid,
hexachlorbenzen,
N-dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-fenyldiamid kyseliny sírové,
2,5-dimethylfuran-3-karboxanilid,
cyklohexylamid 2,5-dimethylfuran-3-karboxylové kyseliny,
anilid 2-methylbenzoové kyseliny,
anilid 2-jodbenzoové kyseliny,

1-(3,4-dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,
2,6-dimethyl-N-tridecylmorfolin a jeho soli,
2,6-dimethyl-N-cyklo-dodecylmorfolin a jeho soli,
D,L-methyl-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-2-furylalaninát,
methylester D,L-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)alaninu,
diisopropylester 5-nitrosoftalové kyseliny,
1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-[1-(4'-chlorfenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-on,
1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-[1-(4'-chlorfenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-ol,
N-(2,6-dimethylfenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolakton,
N-(n-propyl)-N-(2,6-trichlorfenoxyethyl)-N'-imidazolylmočovina,
síra,
N-(1,1,2,2-tetrachlorethylthio)tetrahydroftalimid,
2-kyan-N-(ethylaminokarbonyl)-2-(methoxyimino)acetamid.

V následujících biologických testech se jako srovnávací sloučenina (sloučenina A) používá 1-[2'-(2'',4''-dichlorfenyl)-2'-(2''-propenyloxy)]ethyl-1H-imidazol, známý z britského patentního spisu č. 1 318 590.

Test 1

Účinek proti padlí (*Erysiphe graminis* var. *tritici*)

Listy klíčnic rostlin pšenice (druh „Jubilar“), pěstovaných v květináčích se postříkají vodnými emulzemi obsahujícími v sušině 80 hmotnostních % účinné látky a 20 procenty emulgátoru, a po oschnutí povlaku naneseného postříkem se popráší sporymi (oidiemi) *Erysiphe graminis* var. *tritici* (padlí pšeničné). Pokusné rostliny se pak uchovávají ve skleníku při teplotě 20 až 22 stupňů Celsia a při 75 až 80% relativní vlhkosti vzduchu.

Dosažené výsledky jsou shrnuty v následující tabulce, přičemž se udávají v hodnotách 0 až 5, kde 0 znamená žádný výskyt houby a 5 představuje úplné napadení listů houbou.

Tabulka

účinná látka (příklad č.)	napadení listů po postřiku prostředkem o koncentraci účinné látky (%)		
	0,025	0,012	0,006
1	0	0	0
3	0	0	0
4	0	0	0
5	0	0	0
6	0	0	0
7	0	0	0
8	0	0	0
9	0	0	0
12	0	0	0
13	0	0	0
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	1
18	0	0	0
19	0	0	0
22	0	0	0
25	0	0	0
26	1	0	2
28	0	2	2
30	0	0	0
35	0	0	1
38	0	0	1
A (známá)	3	3	4
kontrola			
(neošetřeno)		5	

Test 2

Účinek proti *Puccinia recondita*

Listy klíčnicích rostlin pšenice (druh „Cariboo“), pěstovaných v květináčích se popráší sporami houby *Puccinia recondita* (rez pšeničná). Květináče se pak 24 hodiny uchovávají při teplotě 20 až 22 °C v komoře s vysokou vlhkostí vzduchu (90 až 95 %). Během této doby spory vyklíčí a jejich klíčky proniknou do tkaniva listů. Infikované rostliny se pak do orosení postřikají vodnými sus-

penzemi o koncentraci 0,025, 0,012 a 0,006 hmotnostních %, obsahujícími v sušině 80 procent účinné látky a 20 % ligninsulfonátu. Po oschnutí povlaku naneseného postřikem se pokusné rostliny umístí do skleníku s teplotou 20 až 22 °C a 65 až 70% relativní vlhkostí vzduchu. Po 8 dnech se vyhodnotí napadení listů rzí.

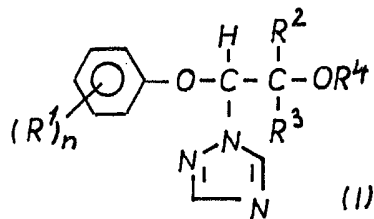
Dosažené výsledky jsou shrnuty do následujícího přehledu, přičemž se vyjadřují za pomoci stupnice 0 až 5, kde 0 znamená žádný růst houby a 5 představuje úplné napadení listů.

Tabulka

účinná látka (příklad č.)	napadení listů po postřiku prostředkem o koncentraci účinné látky (%)		
	0,025	0,012	0,006
1	0	0	1
3	0	0	0
4	0	0	0
6	0	1	2
8	0	0	1
9	0	1	2-3
15	0	0	0
16	0	1	2
18	1	1	3
26	0	0	—
28	0	0	—
30	0	1	3
38	1	2	3
A (známá)	4	5	5
kontrola			
(neošetřeno)		5	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje pevný nebo kapalný nosič a jako účinnou látku karbinoether obecného vzorce I



ve kterém

R¹ znamená atom halogenu nebo popřípadě halogen- či fenylsubstituovanou fenylovou skupinu,

R² představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo popřípadě halogensubstituovanou fenylovou skupinu,

R³ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 atomy uhlíku, alkinylovou skupinu se 2 atomy uhlíku nebo popřípadě halogensubstituovanou benzylovou skupinu,

R⁴ představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 atomy uhlíku nebo popřípadě halogensubstituovanou benzylovou skupinu a

n má hodnotu 1 nebo 2.