

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

219859
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 18 05 81
(21) (PV 3674-81)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 19 05 80
(P 30 19 046.6)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 09 85

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/64

(72)
Autor vynálezu

ELBE HANS-LUDWIG dr., WUPPERTAL, BÜCHEL KARL HEINZ prof. dr.,
BURSCHEID, FROHBERGER PAUL-ERNST dr., LEVERKUSEN, BRANDES
WILHELM dr., LEICHLINGEN (NSR)

(73)
Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

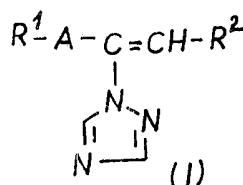
(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

1

Vynález se týká nových triazolyl-vinylketonů a -karbinolů, způsobu jejich výroby a jejich použití jako fungicidů.

Je již známo, že určité 1-fenyl-2-triazolyl-4,4-dimethyl-1-penten-3-ony a -oly vykazují dobrou fungicidní účinnost (viz například DOS č. 28 38 847). Účinek těchto sloučenin však, zejména při jejich aplikaci v nižších množstvích a koncentracích, není vždy zcela uspokojivý.

Nyní byly nalezeny nové triazolyl-vinylketony a -karbinoly obecného vzorce I



ve kterém

A znamená ketoskupinu nebo seskupení CH(OH),

R¹ představuje terc.butylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem a

R² znamená alkylovou skupinu s nejvýše 18 atomy uhlíku, benzylovou skupinu, popřípadě substituovanou na fenylovém kruhu chlorem a na methylenové části kyano- skupinou, dále indenyllovou skupinu, fluore-

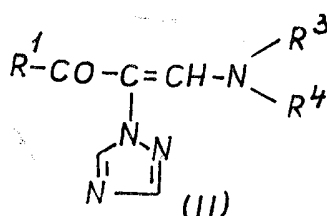
2

nylovou skupinu nebo 2-fenylethinylovou skupinu,

a jejich fyziologicky snášitelné adiční soli s kyselinami a komplexy se solemi kovů.

Sloučeniny obecného vzorce I se mohou vyskytovat ve dvou geometricky isomerních formách (E- a Z-forma), a to v závislosti na uspořádání skupin navázaných na dvojnou vazbu. Tyto látky s výhodou resultují při syntéze ve formě směsi E- a Z-isomerů s měnícím se poměrem jednotlivých isomerů. Pokud A znamená seskupení CH(OH), existuje v molekule asymetrický uhlíkový atom, v kterémžto případě sloučeniny obecného vzorce I mohou mimoto existovat ve dvou opticky isomerních formách, přičemž s výhodou resultují jako racemáty. Vynález zahrnuje jak jednotlivé isomery, tak i směsi isomerů.

Dále bylo zjištěno, že triazolyl-vinylketony a -karbinoly obecného vzorce I se získají tak, že se ketoenaminy obecného vzorce II



ve kterém

R^1 má shora uvedený význam a každý ze symbolů R^3 a R^4 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená alkylovou skupinu, nechají reagovat s organohorečnatými sloučeninami obecného vzorce III



ve kterém

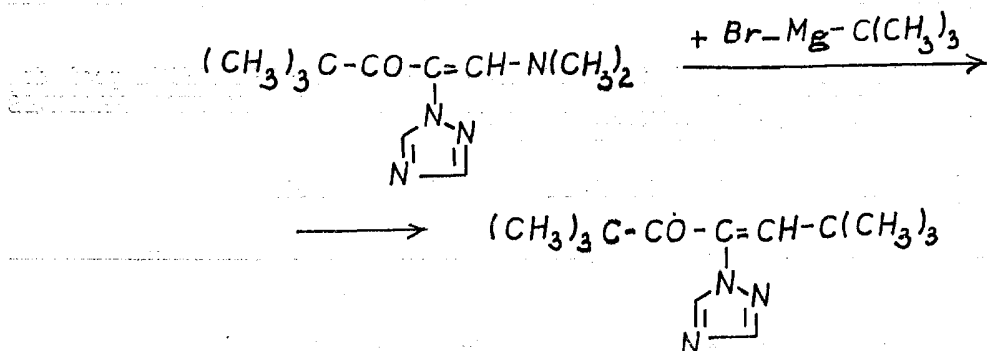
R^2 má shora uvedený význam a Hal představuje atom halogenu,

v přítomnosti rozpouštědla, načež se popřípadě získané ketoderiváty obecného vzorce I obvyklým způsobem redukuje.

Na takto získané sloučeniny obecného vzorce I lze potom popřípadě adovat kyselinu nebo sůl mědi.

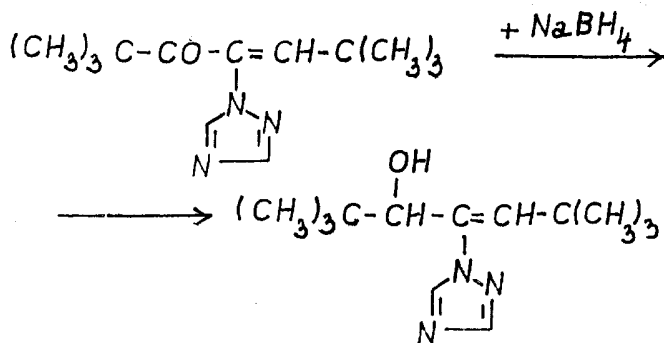
Nové triazolyl-vinylketony a -karbinoly obecného vzorce I mají silné fungicidní vlastnosti. Sloučeniny podle vynálezu přitom překvapivě vykazují lepší fungicidní účinnost než z dosavadního stavu techniky známé 1-fenyl-2-triazolyl-4,4-dimethyl-1-penten-3-ony a -oly, které jsou z chemického hlediska a z hlediska účinnosti úzce příbuznými látkami. Sloučeniny podle vynálezu představují tudíž obohacení dosavadního stavu techniky.

Použijí-li se jako výchozí látky například 4,4-dimethyl-1-dimethylamino-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-penten-3-on a terc.butylmagnesiumbromid, je možno průběh reakce podle vynálezu popsat následujícím reakčním schématem:

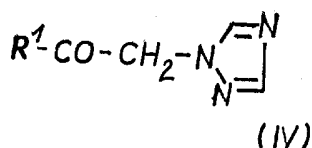


Použijí-li se jako výchozí látky například 2,2,6,6-tetramethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-3-hepten-5-on a natriumborohydrid, je možno

průběh reakce, podle vynálezu popsat následujícím reakčním schématem:

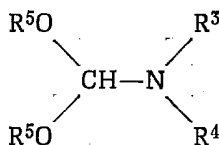


Výchozí ketoenaminy obecného vzorce II nejsou dosud známy, lze je však připravit tak, že se triazolylketony obecného vzorce IV

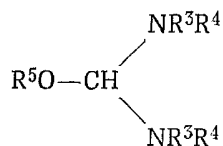


ve kterém

R^1 má shora uvedený význam, nechají reagovat o sobě známým způsobem s amidacetal, popřípadě aminalestery obecného vzorce Va, popřípadě Vb



(Va)



(Vb),

v nichž

R³ a R⁴ mají shora uvedený význam aR⁵ představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, jako aromatického uhlovodíku nebo zejména nadbytku výchozího amidacetátu, popřípadě aminalesteru obecného vzorce Va, popřípadě Vb, za varu [viz rovněž Chem. Ber. **101**, 41 až 50 (1968); J. Org. Chem. **43**, 4248 až 4250 (1978)], jakož i příklady provedení]. Symboly R³ a R⁴ mohou být stejné nebo rozdílné a představují s výhodou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména skupinu methylovou.

Triazolylketony obecného vzorce IV jsou známy (viz například DOS č. 24 31 407, DOS č. 26 10 022 a DOS č. 26 38 470), popřípadě je lze vyrobit obvyklým způsobem, a to tak, že se odpovídající halogenketony nechají v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu reagovat s 1,2,4-triazolem.

Amidacetyly a aminalestery obecného vzorce Va, popřípadě Vb jsou v organické chemii obecně známými sloučeninami [viz například Chem. Ber. **101**, 41 až 50 (1968) a J. Org. Chem. 4248 až 4250 (1978)].

V organohorečnatých sloučeninách obecného vzorce III, které se používají jako další výchozí látky při práci způsobem podle vynálezu, představuje symbol Hal s výhodou chlor nebo brom.

Organohorečnaté sloučeniny obecného vzorce III jsou v organické chemii obecně známými látkami.

Jako rozpouštědla pro práci způsobem podle vynálezu přicházejí s výhodou v úvahu inertní organická rozpouštědla v čistém stavu nebo ve formě směsí. K těmto rozpouštědlům náleží s výhodou ethery, jako diethylether, methylethylether, tetrahydrofuran nebo dioxan, alifatické a aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen nebo xylen, jakož i hexamethylfosfortriamid.

Reakční teploty při práci způsobem podle vynálezu se mohou pohybovat v širokých mezích. Obecně se pracuje při teplotě mezi -50 a +150 °C, s výhodou mezi -20 a +120 °C.

Reakci podle vynálezu je možno provádět v přítomnosti inertního plynu, například dusíku nebo helia.

Při práci způsobem podle vynálezu se na 1 mol ketoenaminu obecného vzorce II s výhodou nasazuje 1 až 1,5 mol organohorečnaté sloučeniny obecného vzorce III. Izolace sloučenin obecného vzorce I se provádí obvyklým způsobem.

Redukce podle vynálezu se provádí obvyklým způsobem, například reakcí s kom-

plexními hydridy, popřípadě v přítomnosti ředidla, nebo reakcí s isopropoxidem hlinitým v přítomnosti ředidla.

Pracuje-li se s komplexními hydridy, přicházejí jako ředidla pro práci způsobem podle vynálezu v úvahu polární organická rozpouštědla, k nimž náleží výhodně alkoholy, jako methanol, ethanol, butanol nebo isopropanol, a ethery, jako diethylether nebo tetrahydrofuran. Reakce se obecně provádí při teplotě 0 až 30 °C, s výhodou 0 až 20 °C. V daném případě se na 1 mol ketonu obecného vzorce I nasazuje zhruba 1 mol komplexního hydridu, jako natriumhydridu nebo lithiualanátu. K izolaci redukováných sloučenin obecného vzorce I se zbytek vyjme zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, směs se poté zalkalizuje a extrahuje se organickým rozpouštědlem. Další zpracování se potom provádí obvyklým způsobem.

Pracuje-li se s isopropoxidem hlinitým, přicházejí jako ředidla pro práci způsobem podle vynálezu s výhodou v úvahu alkoholy, jako isopropanol, nebo inertní uhlovodíky, jako benzen. I v tomto případě se mohou reakční teploty pohybovat v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě mezi 20 a 120 °C, s výhodou při teplotě 50 až 100 °C. K provedení reakce se na 1 mol příslušného ketonu obecného vzorce I nasazuje cca 1 až 2 mol isopropoxidu hlinitého. K izolaci redukováných sloučenin obecného vzorce I se nadbytek rozpouštědla oddestiluje a vzniklá hlinitá sloučenina se rozloží zředěnou kyselinou sírovou nebo louhem sodným. Další zpracování se pak provádí obvyklým způsobem.

K přípravě fyziologicky snášitelných adičních solí sloučenin obecného vzorce I s kyselinami přicházejí s výhodou v úvahu následující kyseliny: halogenovodíkové kyseliny, jako například kyselina chlorovodíková a bromovodíková, zejména chlorovodíková, dále kyselina fosforečná, kyselina dusičná, kyselina sírová, jedno- a dvojsytné karboxylové a hydroxykarboxylové kyseliny, jako například kyselina octová, kyselina maleinová, kyselina jantarová, kyselina fumarová, kyselina vinná, kyselina citrónová, kyselina salicylová, kyselina sorbová a kyselina mléčná, jakož i sulfonové kyseliny, jako například kyselina p-toluensulfonová a 1,5-naftalendisulfonová.

Adiční soli sloučenin obecného vzorce I s kyselinami je možno připravovat jednoduchým způsobem běžnými metodami přípravy solí, například rozpuštěním sloučeniny obecného vzorce I ve vhodném inertním rozpouštědle a přidáním kyseliny, například kyseliny chlorovodíkové, a lze je izolovat o sobě známým způsobem, například odfiltráním, a popřípadě vyčistit promytím inertním organickým rozpouštědlem.

Kromě shora uvedených komplexů sloučenin obecného vzorce I se solemi mědi

mohou tyto sloučeniny pochopitelně tvořit komplexy i se solemi dalších kovů. V úvahu přicházejí s výhodou soli kovů II. až IV. hlavní skupiny a I. a II., jakož i IV. až VIII. vedlejší skupiny periodické soustavy prvků, přičemž jako příklady těchto kovů je možno jmenovat zinek, mangan, hořčík, cín, železo a nikl.

Jako anionty solí přicházejí v úvahu anionty odvozené s výhodou od následujících kyselin: halogenovodíkové kyseliny, jako například kyselina chlorovodíková a kyselina bromovodíková, dále kyselina fosforečná, kyselina dusičná a kyselina sírová.

Komplexy sloučenin obecného vzorce I se solemi kovů je možno připravit jednoduchým způsobem běžným postupem, například rozpuštěním solí kovu v alkoholu, jako ethanolu a přidáním ke sloučenině obecného vzorce I. Komplexy se solemi kovů je možno izolovat známým způsobem, například odfiltrováním, a popřípadě vyčistit překrystalováním.

Účinné látky podle vynálezu vykazují silný mikrobicidní účinek a lze je v praxi používat k potírání nežádoucích mikroorganismů. Popisované účinné látky jsou vhodné k upotřebení jako čididla k ochraně rostlin.

Fungicidní prostředky se při ochraně rostlin používají k potírání hub z tříd Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes a Deuteromycetes.

Vzhledem k tomu, že rostliny účinné látky podle vynálezu v koncentracích potřebných k potírání houbových chorob rostlin dobře snášejí, lze tyto sloučeniny používat k ošetřování nadzemních částí rostlin, sazenic a semen, jakož i k ošetřování půdy.

Jako čididla k ochraně rostlin je možno účinné látky podle vynálezu se zvlášť dobrými výsledky používat k potírání chorob obilovin, jako padlí travního (*Erysiphe graminis*) na obilovinách a pruhovitosti ječmene, druhů *Venturia*, jako proti původci strupovitosti jablek (*Fusicladium dendriticum*), druhů *Erysiphe*, jako proti původci padlí okurkového (*Erysiphe cichoracearum*), jakož i k potírání plísně bramborové *Phytophthora infestans* na rajčatech. Zvlášť výhodné je, že účinné látky podle vynálezu mají nejen protektivní účinek, ale že jsou zčásti i systemicky účinné, což umožňuje chránit rostliny proti napadení houbami převodem účinné látky do nadzemních částí rostliny prostřednictvím půdy a kořenů nebo prostřednictvím semen.

Účinné látky se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, suspenze, prášky, pěny, pasty, granuláty, aerosoly, přírodní a syntetické látky impregnované účinnými látkami, malé částice obalené polymerními látkami a obalovací hmoty pro osivo, dále na prostředky se zápalnými přísadami, jako jsou kouřové patrony, kouřové dózy, kouřové spirály a

podobně, jakož i na prostředky ve formě koncentrátů účinné látky pro rozptýlení mlhou za studena nebo za tepla.

Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s plnidly, tedy kapalnými rozpouštědly, zkapalněnými plyny nacházejícími se pod tlakem nebo/a pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tedy emulgátorů nebo/a dispergátorů nebo/a zpěňovacích činidel. V případě použití vody jako plnidla je možno jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v podstatě v úvahu: aromáty, jako xylen, toluen nebo alkylnafthaleny, chlorované aromáty nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chlorethyleny nebo methylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafíny, například ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich ethery a estery, dále ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisobutylketon nebo cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako dimethylformamid a dimethylsulfoxid, jakož i voda. Zkapalněnými plnidly nebo nosnými látkami se míní takové kapaliny, které jsou za normální teploty a normálního tlaku plynné, například aerosolové propelanty, jako halogenované uhlovodíky, jakož i butan, propan, dusík a kyslík uhlíkatý. Jako pevné nosné látky přicházejí v úvahu: přírodní kamenné moučky, jako kaoliny, aluminy, mastek, křída, křemen, attapulgit, montmorillonit nebo křemelina, a syntetické kamenné moučky, jako vysoce disperzní kyselina křemičitá, kysličník hlinitý a křemičitany. Jako pevné nosné látky pro přípravu granulátů přicházejí v úvahu drcené a frakcionované přírodní kamenné materiály, jako vápenec, mramor, pemza, sepiolit a dolomit, jakož i syntetické granuláty z anorganických a organických mouček a granuláty z organického materiálu, jako z pilin, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných palic a tabákových stonků. Jako emulgátory nebo/a zpěňovací čidla přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyethylenestery mastných kyselin, polyoxyethylenetherymastných alkoholů, například alkylarylpolyglykoether, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfonáty a hydrolyzáty bílkovin, a jako dispergátory například lignin, sulfitové odpadní louhy a methylcelulóza.

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat adheziva, jako karboxymethylcelulózu, přírodní a syntetické práškové, zrnité nebo latexovité polymery, jako arabskou gumu, polyvinylalkohol a polyvinylacetát.

Dále mohou tyto prostředky obsahovat barviva, jako anorganické pigmenty, například kysličník železitý, kysličník titaničitý a ferrokyanidovou modř, a organická bar-

viva, jako alizarinová barviva a kovová azo-ftalocyaninová barviva, jakož i stopové prvky, například soli železa, manganu, boru, mědi, kobaltu, molybdenu a zinku.

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

Účinné látky podle vynálezu mohou být v příslušných prostředcích obsaženy ve směsi s jinými známými látkami, jako fungicidy, baktericidy, insekticidy, akaricidy, nematocidy, herbicidy, ochrannými látkami proti ozobu ptáky, růstovými látkami, živinami pro rostliny a činidly zlepšujícími strukturu půdy.

Účinné látky podle vynálezu je možno aplikovat jako takové, ve formě koncentrátů nebo z nich dalším ředěním přípravků aplikacích forem, jako přímo použitelných roztoků, emulzí, suspenzí, prášků, past a granulátů. Aplikace se provádí obvyklým způsobem, například zálivkou, namáčením, postřikem, zamlžováním, odpařováním, injikací, pomazáváním, poprášením, pohazováním, mořením za sucha, za vlhka, za mokra nebo v suspenzi nebo inkrustací.

Při použití účinných látek k ošetřování nadzemních částí rostlin se mohou jejich koncentrace v aplikovatelných prostředcích pohybovat v širokém rozmezí. Tyto koncentrace obecně leží mezi 1 a 0,0001 hmot. %, s výhodou mezi 0,5 a 0,001 hmot. %.

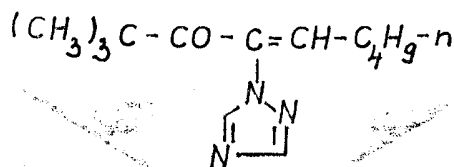
Při ošetřování osiva je obecně zapotřebí na každý kilogram osiva použít 0,001 až 50 gramů, s výhodou 0,01 až 10 g účinné látky.

Při ošetřování půdy je zapotřebí, v závislosti na druhu účinku, používat účinné látky v koncentracích od 0,00001 do 0,1 hmot. %, s výhodou od 0,0001 do 0,02 %.

Při aplikaci v příslušných množstvích vykazují sloučeniny podle vynálezu rovněž účinky na regulaci růstu rostlin, popřípadě herbicidní účinky.

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

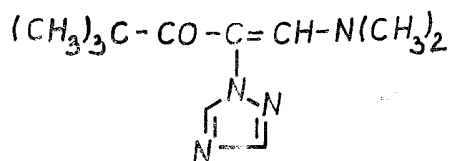
Příklad 1



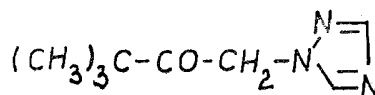
K 11,1 g (0,05 mol) 4,4-dimethyl-1-dimethylamino-2-(1,2,4-triazol-1-yl)pent-1-en-3-onu ve 250 ml etheru se při teplotě -20°C v atmosféře inertního plynu přidá během 30 minut 8,76 (0,055 mol) n-butylmagnesiumbromidu ve 20 ml etheru. Po skončení přidávání se reakční směs nechá během cca 2 hodin ohřát na teplotu místnosti, potom se k ní přidá zředěná ky-

selina chlorovodíková, organická fáze se oddělí, promyje se vodou a po vysušení síranem sodným se odpaří. Získá se 11,2 g (85 % teorie) 2,2-dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-4-nonen-3-onu o indexu lomu $n_D^{20} = 1,4858$.

Příprava výchozí látky

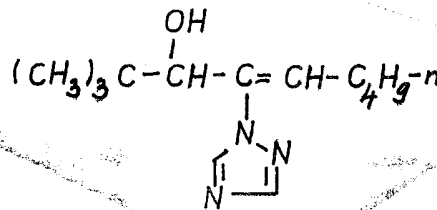


250,8 g (1,5 mol) 3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-onu se spolu se 196 g (1,65 mol) dimethylacetalu dimethylformamidu 5 hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem, načež se nadbytek acetalu oddestiluje. Získá se 303 g (92 % teorie) 4,4-dimethyl-1-dimethylamino-2-(1,2,4-triazol-1-yl)pent-1-en-3-onu o indexu lomu $n_D^{20} = 1,5310$.



K směsi 276,4 g (2 mol) rozemletého uhlíčanu draselného a 259,2 g (2 mol) α -chlorpinakolinu v 500 ml acetonu se při teplotě místnosti po částech přidá 138 g (2 mol) 1,2,4-triazolu, přičemž teplota směsi vystoupí až k varu. Reakční směs se 5 hodin míchá za varu pod zpětným chladičem, potom se ochladí na teplotu místnosti, zfiltruje se a z filtrátu se ve vakuu oddestiluje rozpouštědlo. Olejovitý zbytek zkrystaluje po přidání benzínu. Získá se 240,8 g (72 % teorie) 3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-onu o teplotě tání 62 až 64°C .

Příklad 2



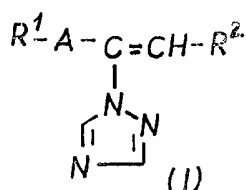
(Redukce)

K 38,5 g (0,17 mol) 2,2-dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-5-nonen-3-onu (viz příklad 1) ve 160 ml methanolu se při teplotě 0°C přikape 1,7 g (0,045 mol) natriumborohydridu rozpuštěného v 15 ml vody. Po skončení přidávání se reakční směs během 2 hodin nechá ohřát na teplotu místnosti, poté se

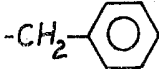
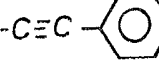
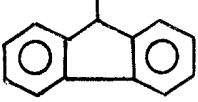
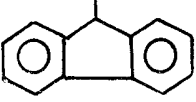
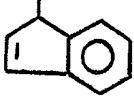
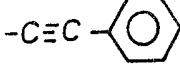
její pH zředěnou kyselinou chlorovodíkovou upraví na hodnotu 6 až 7, organická fáze se oddělí, promyje se vodou, vysuší se síranem sodným a odpaří se. Zbytek se vyjme chloroformem a roztok se znovu odpa-

ří. Získá se 34,6 g (89 % teorie) 2,2-dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-4-nonen-3-olu o indexu lomu $n_D^{20} = 1,4906$.

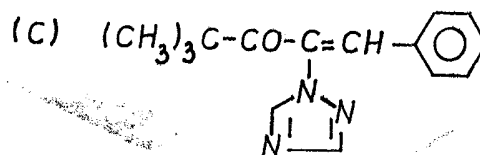
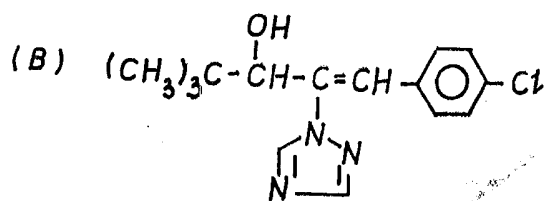
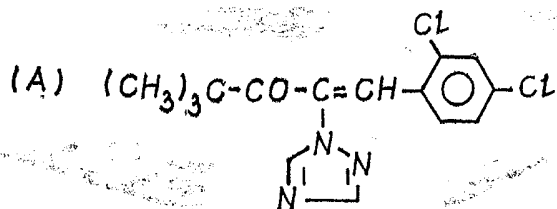
Analogickým způsobem se získají následující sloučeniny obecného vzorce I



příklad číslo	R ¹	R ²	A	teplota tání (°C), popřípadě index lomu (n_D^{20})
3	(CH ₃) ₃ C—		CO	1,5353
4	(CH ₃) ₃ C—		CO	1,6019
5	(CH ₃) ₃ C—	—C ₆ H ₁₃ -n	CO	1,4935
6	(CH ₃) ₃ C—	—C ₉ H ₁₉ -n	CO	1,4768
7	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₀ H ₂₁ -n	CO	1,4788
8	(CH ₃) ₃ C—	—C ₆ H ₁₃ -n	CO	1,4865
9	ClCH ₂	—C ₁₂ H ₂₅ -n	CO	1,4964
10		—CH ₃	CO	1,5025
11	(CH ₃) ₃ C—	—C ₂ H ₅	CO	1,4915
12	(CH ₃) ₃ C—	—C(CH ₃) ₃	CO	viskózní olej
13	(CH ₃) ₃ C—	—C ₇ H ₁₅ -n	CO	1,4708
14	ClCH ₂	—C ₈ H ₁₇ -n	CO	1,4875
15		—C ₄ H ₉ -n	CO	1,5022
16	(CH ₃) ₃ C—		CO	110 až 113
17	(CH ₃) ₃ C—		CO	176 až 178
18	(CH ₃) ₃ C—	—CH(CN)—	CO	126 až 127
19	ClCH ₂	—C ₇ H ₁₅ -n	CO	1,4950
20		—CH ₃	CO	1,5580
21	FCH ₂ —C(CH ₃) ₂ —	—C ₇ H ₁₅ -n	CO	1,4764
22	ClCH ₂	—C ₂ H ₅	CO	viskózní olej
23	(CH ₃) ₃ C—		CH(OH)	74 až 80
24	(CH ₃) ₃ C—	—CH ₃	CH(OH)	1,4975
25	(CH ₃) ₃ C—	—C ₇ H ₁₅ -n	CH(OH)	1,4767
26	(CH ₃) ₃ C—	—C(CH ₃) ₃	CH(OH)	35 až 37

příklad číslo	R ¹	R ²	A	teplota tání [°C], popřípadě index lomu (n _D ²⁰)
27	(CH ₃) ₃ C—		CH(OH)	107 až 109
28	(CH ₃) ₃ C—		CH(OH)	88 až 91
29	(CH ₃) ₃ C—		CH(OH)	210 až 214
30	(CH ₃) ₃ C—	—C ₈ H ₁₇ -n	(HO)HO	1,4809
31	FCH ₂	—C ₇ H ₁₅ -n	(HO)HO	1,4786
32	C(CH ₃) ₂ —	—CH ₃	CO	82 (xCuCl ₂)
33	(CH ₃) ₃ C—	—C ₇ H ₁₅ -n	CO	viskózní olej (xCuCl ₂)
34	(CH ₃) ₃ C—	—C(CH ₃) ₃	CO	73 až 77 (xCuCl ₂)
35	(CH ₃) ₃ C—		CO	148 až 150 (xCuCl ₂)
36	(CH ₃) ₃ C—		CO	116 až 118 (xCuCl ₂)
37	FCH ₂	—C ₉ H ₁₉ -n	CO	1,4679
38	C(CH ₃) ₂ —	C ₁₈ H ₃₇ -n	CO	1,4696
39	(CH ₃) ₃ C—		CO	75 až 80 (xCuCl ₂)
40	(CH ₃) ₃ C—	—C ₂ H ₅	CO	70 (xCuCl ₂)
41	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₂ H ₂₅ -n	CH(OH)	20
42	(CH ₃) ₃ C—	—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	CO	1,4861
43	(CH ₃) ₃ C—	—CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CO	1,4834
44	(CH ₃) ₃ C—	—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	CH(OH)	1,4870
45	(CH ₃) ₃ C—	—CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH(OH)	1,4850

V následujících příkladech, popisujících aplikaci nových sloučenin podle vynálezu se jako srovnávací sloučeniny používají následující látky:



Příklad A

Test na Erysiphe graminis (protektivní účinek) ječmen

rozpouštědlo:

100 hmotnostních dílů dimethylformamidu

emulgátor:

0,25 hmotnostního dílu alkylarylpolglykoletheru

K přípravě vhodného účinného prostředku se 1 hmotnostní díl účinné látky smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla a emulgátoru, a koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

K stanovení protektivní účinnosti se mladé pokusné rostliny až do zvlhčení postříkají účinným prostředkem. Po oschnutí povlaku naneseného postřikem se rostliny popráší spory houby *Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*.

Rostliny se potom uchovávají ve sklení-

ku při teplotě cca 20 °C a při relativní vlhkosti cca 80 % až do vyvinutí typických skvrn padlí.

Za 7 dnů po inokulaci se pokus vyhodnotí.

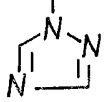
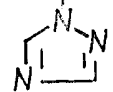
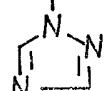
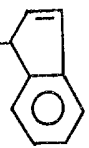
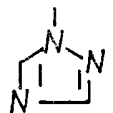
Při shora popsaném testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu značně vyšší účinek než látky známé z dosavadního stavu techniky:

sloučeniny z příkladů provedení č. 3, 13, 16, 4, 34, 2, 24, 27 a 26.

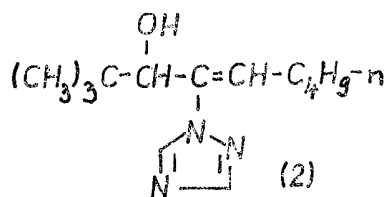
Dosažené výsledky jsou shrnuty do následující tabulky:

Tabulka A

test na *Erysiphe graminis* (protektivní účinek) ječmen

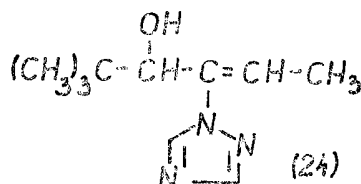
účinná látka	koncentrace účinné látky v postřikové kapalině (hmot. %)	napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
$(CH_3)_3C-CO-C=CH-$  $-C_6H_3Cl_2$ (A) (známá)	0,025 .	100
$(CH_3)_3C-CO-C=CH-CH_2-$   (3)	0,025	0,0
$(CH_3)_3C-CO-C=CH-(CH_2)_6-CH_3$  (13)	0,025	25,0
$(CH_3)_3C-CO-C=CH-$   (16)	0,025	21,3
$(CH_3)_3C-CO-C=CH-C\equiv C-$   (4)	0,025	0,0
$(CH_3)_3C-CO-C=CH-C(CH_3)_3$  $\times CuCl_2$ (34)	0,025	31,3

účinná látka

koncentrace účinné látky
v postřikové kapalině
(hmot. %)napadení v %
napadení neošetřených
kontrolních rostlin

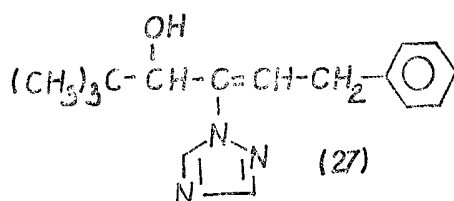
0,025

0,0



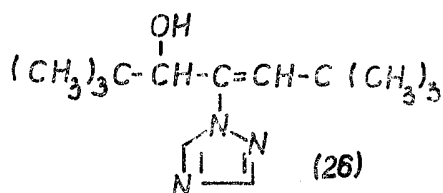
0,025

33,8



0,025

0,0



0,025

21,3

Příklad B

Test moření osiva — pruhovitost ječmene
(mykóza přenosná semenem)

K přípravě vhodného suchého mořidla se účinná látka promísí se směsí stejných hmotnostních dílů mastku a křemeliny na jemnou práškovou směs o žádané koncentraci účinné látky.

Ječmenné osivo přirozeným způsobem infikované *Drechslera graminea* (syn. *Helminthosporium gramineum*) (pruhovitost ječmene) se namoří protřepáním s mořidlem v uzavřené skleněné nádobě. Osivo se potom rozloží na navlhčený kruhový filtrační papír a v uzavřených Petriho miskách se ponechá 10 dnů v chladničce při teplotě 4 °C, přičemž ječmen a popřípadě i spóry houby vyklíčí. Naklíčené ječmenné

osivo se poté zasije 3 cm hluboko do standardní rašelinné půdy předložené ve výsevních skříních (vždy 2 × 50 zrn) a kultivuje se ve skleníku při teplotě 18 °C, přičemž se skříně vystavují denně vždy na 16 hodin světlu. Během 3 až 4 týdnů se vyvinou typické symptomy pruhovitosti.

Po této době se zjistí počet nemocných rostlin a vyjádří se v procentech celkem vzešlých rostlin. Testovaná látka je tím účinnější, čím méně rostlin onemocní.

Při shora popsáném testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu značně vyšší účinek než látka (B) známá z dosavadního stavu techniky: sloučenina z příkladu provedení č. 2.

Účinné látky, koncentrace účinných látek v mořidle, spotřeba mořidla a počet nemocných rostlin vyplývá z následující tabulky:

Tabulka B

test moření osiva (pruhovitost ječmene)

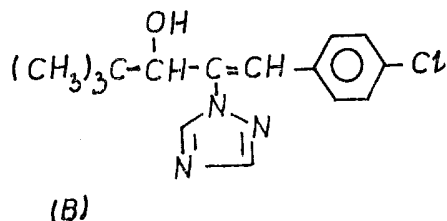
účinná látka
(příklad číslo)koncentrace
účinné látky
v mořidle
[hmot. %]spotřeba
mořidla
v gramech
na kilogram
osivapočet rostlin
napadených
pruhovitostí
v % všech
vzešlých
rostlin

nemořeno

—

—

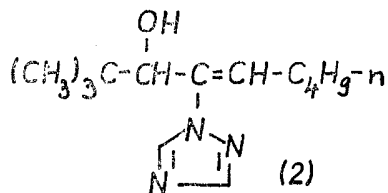
42,1



10

2

45,3



10

2

2,1

Příklad C

Protektivní test na strupovitost jabloní
(Fusicladium)

rozpouštědlo:

4,7 hmotnostního dílu acetonu

emulgátor:

0,3 hmotnostního dílu alkylarylpolýgly-
koletheru

voda:

95 hmotnostních dílů

Množství účinné látky, potřebné pro dosažení žádané koncentrace účinné látky v kapalném postřiku, se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla a koncentrát se zředí udaným množstvím vody, která obsahuje shora uvedené přísady.

Postřikem se až do orosení postřikají mladé jabloněvé semenáčky ve stadiu 4 až

6 listů. Rostliny se ponechají 24 hodiny ve skleníku při teplotě 20 °C a relativní vlhkosti vzduchu 70 %, načež se inokulují vodnou suspenzí spor houby Fusicladium dendriticum (strupovitost jabloní) a inkubují se 18 hodin ve vlhké komoře při teplotě 18 až 20 °C a 100% relativní vlhkosti vzduchu.

Rostliny se potom znovu přenesou na 14 dnů do skleníku.

15 dnů po inokulaci se zjistí napadení semenáčků. Získané hodnoty se přepočtou na napadení v %.

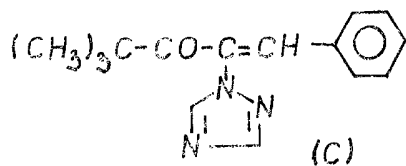
0 % znamená žádné napadení, 100 % znamená úplné napadení rostlin.

Při shora popsaném testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu vyšší účinek než látka (C) známá z dosavadního stavu techniky: sloučeniny z příkladů provedení č. 27, 26, 36, 34, 33, 32, 13 a 12.

Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

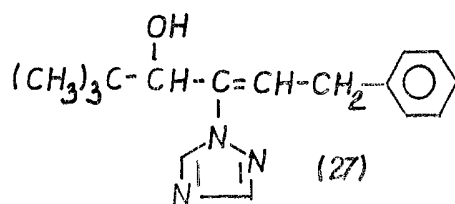
Tabulka C

protektivní test na strupovitost jabloní (Fusicladium)

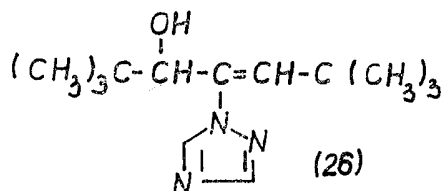
účinná látka
(příklad číslo)napadení v % při koncentraci účinné látky
0,01 %

77

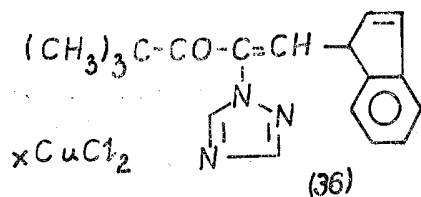
(známá)



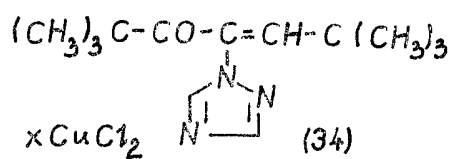
10



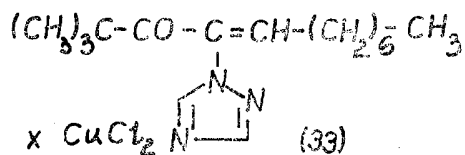
21



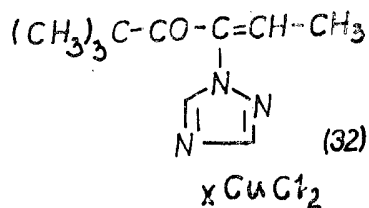
20



11



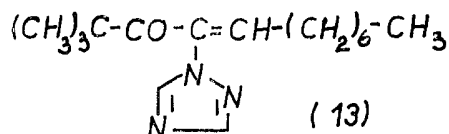
2



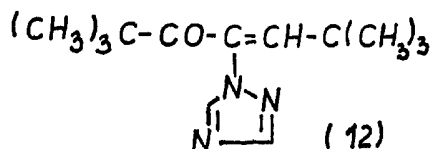
12

účinná látka
(příklad číslo)

napadení v % při koncentraci účinné látky
0,01 %



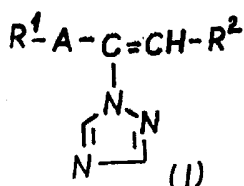
20



35

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden triazolyl-vinylketon nebo -karbinol, obecného vzorce I



ve kterém

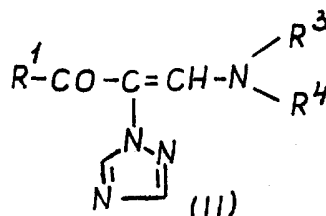
A znamená ketoskupinu nebo seskupení CH(OH),

R¹ představuje terc.butylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem a

R² znamená alkylovou skupinu s nejvýše 18 atomy uhlíku, benzylovou skupinu, popřípadě substituovanou na fenylovém kruhu chlorem a na methylenové části kyano skupinou, dále indenyllovou skupinu, fluorenylovou skupinu nebo 2-fenylethinylovou skupinu,

nebo jeho fyziologicky snášitelnou adiční sůl s kyselinou nebo komplex se solí mědi.

2. Způsob výroby účinných látek podle bodu 1, vyznačující se tím, že se ketoenaminy obecného vzorce II



ve kterém

R¹ má shora uvedený význam a každý ze symbolů R³ a R⁴, které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená alkylovou skupinu, obsahující s výhodou 1 až 4 atomy uhlíku, nechají reagovat s organohorečnatými sloučeninami obecného vzorce III



ve kterém

R² má shora uvedený význam a Hal představuje atom halogenu,

v přítomnosti rozpouštědla, při teplotě od -50 do +150 °C, s výhodou od -20 do +120 °C, načež se popřípadě získané keto-deriváty obecného vzorce I redukují, a na takto získané sloučeniny obecného vzorce I se potom popřípadě aduje kyselina nebo sůl mědi.