

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 133 929

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 82 06 24 (P. 237088)

Pierwszeństwo: 81 06 24 dla zastrz. 1, 218
82 02 16 dla zastrz. 3, 4, 519
82 05 12 dla zastrz. 6, 10
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 83 10 24

Opis patentowy opublikowano: 88 01 30

Int. Cl.³ A01N 43/64
A01N 55/00
C07F 7/10
C07D 249/08

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: E.I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington
(Stany Zjednoczone Ameryki)

ŚRODEK GRZYBOBÓJCZY I SPOSÓB WYTWARZANIA NOWYCH POCHODNYCH 1,2,4- TRIAZOLU STANOWIĄCYCH SUBSTANCJĘ AKTYWNA ŚRODKA

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający jako substancję aktywną nowe pochodne 1,2,4-triazolu oraz sposób wytwarzania nowych pochodnych 1,2,4-triazolu o właściwościach grzybobójczych.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 692 798 znane są związki o wzorze ogólnym 11, w którym każdy z podstawników R_1 , R_2 i R_3 oznacza niższą grupę alkilową lub grupę fenylową. Podano, że wskazane związki są przydatne jako środki bakterio-bójcze.

Z europejskiego opisu patentowego nr 29 993 znane są związki o wzorze ogólnym 12, w którym R oznacza grupę C_1 - C_4 alkilową, a każdy z podstawników Y i Z oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze $SiR_1R_2R_3$, gdzie każdy z podstawników R_1 , R_2 i R_3 oznacza grupę alkilową, chlorowcoalkilową, alkenylową, alkinyłową lub podstawioną grupę fenylową. Jak podano, związki te są przydatne w rolnictwie jako środki grzybobójcze.

Z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 256 308 i 3 337 598 znane są związki o wzorze ogólnym 13, w którym R_1 oznacza grupę metylową, etylową, winylową lub grupę fenylową. Podano informację, że związki te znajdują zastosowanie przy zwalczaniu grzybów.

Z belgijskiego opisu patentowego nr 785 127 znane są czwartorzędowe sole amoniowe o wzorze 14 o działaniu grzybobójczym.

Znane są etery sililowe o wzorze ogólnym 15, w którym Ar oznacza podstawioną grupę fenylową, X oznacza grupę o wzorze CH lub atom azotu a R oznacza grupę alkilową. Podano, że związki te znajdują zastosowanie w rolnictwie jako środki grzybobójcze.

Z opisu patentowego RFN nr 3 000 140 znane są etery sililowe o wzorze ogólnym 16, w którym Ar oznacza podstawioną grupę fenylową, X oznacza grupę o wzorze CH lub atom azotu, zaś R oznacza grupę fenylową lub niższą grupę alkilową. Podano, że związki te mają zastosowanie w rolnictwie jako środki grzybobójcze.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 248 992 znana jest grupa związków krzemowoorganicznych, zawierających w cząsteczce co najmniej jedną, jednowartościową grupę guanidynową o wzorze ogólnym 17, w którym R oznacza jednowartościową grupę węglowodorową lub atom węgla z grupy węglowodorowej. Podano, że wskazane związki krzemooorganiczne zawierające reszty guanidynowe są przydatne jako środki grzybobójcze przeznaczone do wytłaczanych wyrobów z tworzyw sztucznych i żywic, a zwłaszcza z żywic silikonowych.

Z opisu patentowego ZSRR nr 346 306 znane są sililometyloazole o wzorze ogólnym $(R_1)_n(R_2O)_{3-n}SiCH_2Az$, w którym każdy z podstawników R_1 i R_2 oznacza grupę alkilową, n oznacza zero lub liczbę całkowitą 1-3, zaś Az oznacza ewentualnie podstawiony pierścień pirazolowy, imidazolowy, lub benzimidazolowy.

Z opisu patentowego ZSRR nr 271 552 znane są sililoetyloazole o wzorze ogólnym $(R_1)_n(R_2O)_{3-n}SiCH_2CH_2Az$, w którym R_1 , R_2 , n oraz Az mają znaczenie podane bezpośrednio wyżej.

Środek chwastobójczy według wynalazku przeznaczony jest do stosowania w rolnictwie i zawiera jako substancję aktywną sililometylotriazolu o wzorze ogólnym 1, w którym każdy z podstawników Q_1 i Q_2 oznacza niezależnie atom wodoru lub grupę metylową, n oznacza liczbę 1, R_1 oznacza grupę C_2-C_{18} alkilową, C_3-C_6 cykloalkilową, grupę naftylową lub grupę o wzorze ogólnym 2, w którym każdy z podstawników R_4 i R_5 oznacza niezależnie atom wodoru, atom chlorowca, grupę o wzorze $-OCH_3$, $-OCF_3$, $-SCH_3$, $-SO_2CH_3$, grupę fenyłową, grupę fenyłową podstawioną atomem chlorowca i/lub grupę C_1-C_4 alkilową i/lub grupę trójfluorometylową, grupę fenoksyłową, grupę fenoksyłową podstawioną atomem chlorowca i/lub grupę C_1-C_4 alkilową i/lub grupę trójfluorometylową, grupę trójfluorometylową, grupę C_1-C_4 alkilową lub grupę cykloalkilową, każdy z podstawników R_2 i R_3 niezależnie oznacza grupę C_1-C_6 alkilową, C_3-C_6 cykloalkilową, grupę o wzorze OR_6 , gdzie R_6 oznacza atom wodoru lub grupę C_1-C_4 alkilową lub grupę o wzorze ogólnym 2, w którym podstawniki R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, przy czym R_2 i R_3 nie mogą jednocześnie oznaczać grup hydroksylowych, lub R_2 i R_3 łącznie tworzą mostek 1,2-lub 1,3-lub 1,4-glikolowy, bądź też nienasycony mostek 1,4-glikolowy, podstawiony co najwyżej czterema grupami alkilowymi R_7-R_{10} o co najwyżej 4 atomach węgla, o wzorze 3, lub wzorze 4, lub wzorze 5, lub wzorze 6, sole z protycznymi kwasami związku o wzorze ogólnym 1 lub jego kompleksy z jonami metali.

Do związków o wzorze ogólnym 1, w którym R_2 i R_3 oznaczają równocześnie grupy hydroksylowe zalicza się także dwusiloksany o wzorze 18, w których wszystkie podstawniki mają wyżej określone znaczenie.

Jak wspomniano, środek chwastobójczy według wynalazku, zawiera związki o wzorze ogólnym 1, w postaci wolnych zasad lub soli z kwasami protonowymi albo kompleksów z jonami metali.

Ze względu na szczególnie wysoką aktywność grzybobójczą oraz łatwość prowadzenia syntezy, do grupy korzystnych związków o wzorze ogólnym 1 zalicza się te, w których podstawniki Q_1 i Q_2 oznaczają atomy wodoru.

W ramach tej grupy związków do szczególnie korzystnych zalicza się, ze względu na wysoką aktywność i łatwość syntezy, związki, w których podstawniki R_1 oznacza grupę o wzorze 2, R_2 oznacza grupę C_1-C_4 alkilową lub grupę o wzorze 2 a R_3 oznacza grupę C_1-C_4 alkilową.

Za najkorzystniejsze pod względem wysokiej aktywności oraz łatwości syntezy uważa się w tej grupie związki, w których podstawnik R_1 oznacza grupę o wzorze 19, gdzie R_4 oznacza podstawnik przyłączony w pozycji para i reprezentuje atom wodoru, fluoru, chloru, bromu lub grupę fenyłową a R_5 oznacza atom wodoru, fluoru, chloru lub bromu, R_2 oznacza grupę o wzorze 19, gdzie R_4 i R_5 mają wyżej określone znaczenie, albo grupę C_1-C_4 alkilową, zaś R_3 we wzorze 1 oznacza grupę C_1-C_4 alkilową.

Do korzystnych ze względu na doskonałą aktywność i/lub najdogodniejsze warunki syntezy zalicza się następujące związki.

Dwumetylo/4-metylofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ylometylo/-silan,
/4-Bromofenylo/-dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ylometylo/-silan,
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ylometylo/silan,
/4-Chlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ylometylo/silan,

/2,4-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan,
 Butylo/4-chlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan,
 bis-/4-Chlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan,
 Metylo/dwufenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan,
 /Bis-/4-Fluorofenylo//metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan,
 /4-Fluorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan,
 Butylo/2,4-dwuchlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan,
 /bis/2,4-Dwuchlorofenylo//metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan,
 2,4-Dwuchlorofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan,
 4-Chlorofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan,
 4-Fluorofenylo/fenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan,
 Butylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan,
 Butylo/4-fluorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan,
 /bis/1,1'-Bifenylo-4-ilo//metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan,
 /1,1'-Bifenylo-4-ilo/butylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan i
 /1,1'-Bifenylo-4-ilo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan.

Gdy Q_1 i Q_2 we wzorze 1 równocześnie oznaczają atomy wodoru lub grupy metylowe, sposób wytwarzania pochodnych triazolu o wzorze ogólnym 1, prowadzi zwykle do otrzymania mieszaniny dwóch izomerów o wzorach 20 i 21.

Wystąpienie trzech izomerów pochodnych triazolu o wzorze ogólnym 1 możliwe jest w przypadku, gdy jeden z podstawników przyłączonych do pierścienia triazolowego oznacza atom wodoru a drugi - grupę metylową. Te trzy izomery określone są wzorami 22, 23 i 24. Mieszanina zawierać będzie głównie izomer o wzorze 20 lub izomer o wzorze 22, jednakże izomery o wzorach 21, 23 i 24 mają również działanie grzybobójcze i rozdzielenie tych izomerów nie jest wymagane.

W poniższym, szczegółowym omówieniu wynalazku dyskusję ograniczono w taki sposób, żeby stosowane w ogólnym omówieniu określenie "azol" obejmowało 1,2,4-triazol o wzorze 25, w którym Q_1 i Q_2 oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę metylową.

Sposób wytwarzania związków o wzorze ogólnym 1 według wynalazku polega na tym, że chlorometylosilany poddaje się reakcji z solą sodową 1,2,4-triazolu, bądź z metylowanym homologiem soli sodowej 1,2,4-triazolu, zgodnie ze schematem 1 na rysunku.

W miejsce soli sodowej stosuje się ewentualnie sól litową lub potasową odpowiedniego związku azolowego. W miejsce chlorometylosilanów stosuje się ewentualnie bromometylosilany, jodometylosilany lub arylosulfonyloksymetylosilany. Reakcję prowadzi się stosując w przybliżeniu równomolowe ilości reagentów z wyjątkiem omówionego niżej przypadku, gdy R_3 oznacza resztę o wzorze OR_6 , przy czym często sól azolową stosuje się w 5-10% nadmiarze w stosunku do ilości teoretycznej. Ponadto możliwe jest stosowanie 1,2,4-triazolu w postaci niezwiązanej, pod warunkiem wprowadzenia dodatku środka wiążącego kwas. Do odpowiednich środków wiążących kwas zalicza się nadmiar związku azolowego, alkohole metali alkalicznych, takie jak metanolan sodu i III rz.-butenolan potasu, zasady nieorganiczne, takie jak węglan potasu lub wodorek sodu oraz aminy trzeciorzędowe, takie jak trójetyleamina. W przypadku, gdy środek wiążący kwas ma charakter silnie nukleofilowy, jak to ma miejsce w przypadku metanolanu sodu, należy unikać stosowania go w nadmiarze, żeby uniknąć niepożądanych reakcji ubocznych. Do odpowiednich rozpuszczalników zalicza się polarne rozpuszczalniki aprotyczne, takie jak dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek lub acetonitryl, eter, takie jak tetrahydrofuran lub 1,2-dwumetoksyetan oraz ketony, takie jak 2-butanon. Temperaturę reakcji utrzymuje się w zakresie od 0° do 200°C , korzystnie w zakresie od 25° do 100°C . Reakcję prowadzi się ewentualnie pod podwyższonym ciśnieniem, lecz na ogół korzystnie prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym. Optymalna temperatura i czas reakcji zmienia się w zależności od stężeń i doboru reagentów a zwłaszcza od doboru rozpuszczalnika. Przykładowo, w przypadku 1,2,4-tria-

zolu z metanolanem sodu w stężeniu, w przybliżeniu 2 molowym, w środowisku dwumetyloformamidu, zadowalający stopień konwersji osiąga się w ciągu około 2 godzin w temperaturze 80-90°C, podczas gdy w przypadku 1,2,4-triazolu i węglanu potasu w stężeniu, w przybliżeniu 1 molowym, w środowisku 2-butanonu, dobre wyniki osiąga się prowadząc reakcję przez 8-12 godzin, w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Generalnie, wymagane czasy reakcji zamykają się w granicach od 1 do 24 godzin. Przebieg reakcji śledzić można prowadząc analizę NMR próbek mieszaniny reakcyjnej i dokonując pomiaru intensywności singletowego pasma przy δ 2,9 charakterystycznego dla wyjściowego związku SiCH_2Cl oraz singletowych pasm charakterystycznych dla wytwarzanego produktu SiCH_2N przy δ 3,8.

W przypadku pochodnych triazolu o wzorze ogólnym 1, wytworzony wyżej związek 1H-1,2,4-triazol-1-ilometylowy o wzorze 28 otrzymuje się wraz z nieznacznymi ilościami izomerycznego związku 4H-1,2,4-triazol-4-ilometylowego o wzorze 29.

Stosunek izomerów zmienia się w zależności od znaczenia podstawnika R i warunków reakcji, przy czym często stosunek związku 1-podstawionego do 4-podstawionego w przybliżeniu wynosi 10:1. Mono- i dwumetylotriazole otrzymuje się podobnie wraz z niewielką ilością 4H-izomerów będących produktami ubocznymi, o wzorach 30 i 31.

W przypadku gdy dostępny jest niepodstawiony siliometylotriazol, możliwe jest otrzymanie metylowanych homologów na drodze metalowania, prowadzonego według schematu 2 na rysunku.

W przypadku, gdy R_3 oznacza resztę o wzorze OR_6 w pożądanej pochodnej triazolu atomy chloru w chloro-/chlorometylo/silanie można zastąpić w dwojaki sposób. W jednym z nich stosuje się co najmniej dwa równoważniki soli sodowej związku azolowego. Powstaje związek pośredni zawierający bardzo reaktywne wiązanie krzem-atom azotu reszty azolowej, z którego na drodze reakcji z wodą lub alkoholem otrzymuje się pożądany związek tlenowy, zgodnie ze schematem 3 na rysunku.

Odpowiednimi rozpuszczalnikami i warunkami reakcji są rozpuszczalniki i warunki reakcji wskazane wyżej przy omówieniu reakcji wypierania, jakim podlegają związki azolowe. Temperatura reakcji alkoholizy nie ma decydującego znaczenia i stosować można temperaturę w granicach 50-100°C dla zapewnienia kompletności reakcji w przypadkach, gdy R_6 oznacza grupę $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkilową. W przypadku, zaś, gdy R_6 oznacza atom wodoru, hydrolizę najkorzystniej prowadzi się w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia, dla uniknięcia nadmiernego tworzenia się dwusiloksanu, wiedząc, że w mieszaninie reakcyjnej tworzy się równowaga silanol-dwusiloksan w przypadku gdy R_6 oznacza atom wodoru, co ilustruje schemat 4 na rysunku. Stan równowagi oraz szybkość jego osiągnięcia zmienia się w zależności od znaczenia podstawników R_1 i R_2 , użytego rozpuszczalnika, temperatury oraz od tego, czy w mieszaninie reakcyjnej występują katalizatory kwasowe czy zasadowe.

W drugim sposobie, najpierw tworzy się wiązanie krzem-tlen, a następnie prowadzi się reakcję wprowadzania reszty azolowej, w opisany wyżej sposób, co ilustruje schemat reakcji 5 na rysunku.

Reakcję chlorosilanu ze związkiem o wzorze $R_6\text{OH}$ prowadzi się w niemal dowolnym rozpuszczalniku niehydroksylowym, przy czym korzystnie stosuje się eter, takie jak eter dwumetylowy, 1,2-dwumetoksyetan oraz tetrahydrofuran, lub dipolowe rozpuszczalniki aprotyczne, takie jak dwumetyloformamid i acetonitryl. Chociaż nie jest konieczne dodawanie środka wiążącego kwas, korzystnie dodaje się aminę trzeciorzędową, taką jak trójetyloamina lub pirydyna. Reakcję prowadzi się w temperaturze od 0° do 100°, a związek o wzorze $R_6\text{OH}$ stosuje się często w nadmiarze w stosunku do ilości teoretycznej.

Rozszerzając te sposoby na /chlorometylo/dwuchlorosilany otrzymuje się silany z dwoma podstawnikami przyłączonymi do atomu krzemu poprzez mostek tlenowy zgodnie ze schematem reakcji 6 na rysunku. Podobnie wytwarza się pochodne glikolowe, stosując odpowiedni diol zamiast dwóch cząstek związku o wzorze $R_6\text{OH}$.

Alternatywny sposób syntezy alkoksy/chlorometylosilanów/ obejmuje selektywne zastąpienie jednej grupy alkoksylowej dwualkoksylanu reagentem metaloorganicznym, co ilustruje schemat reakcji 7 na rysunku. Warunki prowadzenia tej reakcji są takie jak opisano poniżej, z tym jedynie dodatkowym warunkiem, że związek metaloorganiczny należy dodawać do dwualkoksylanu.

Potrzebne jako związki wyjściowe chlorometylosilany wytwarza się z handlowo dostępnych chloro/chlorometylo/dwumetylosilanu, chlorometylo/dwuchloro/metylosilanu lub chlorometylotrójchlorosilanu, zgodnie ze schematem reakcji 8 na rysunku. W związkach tych wiązanie krzem-chlor, podlega reakcji ze związkiem litoorganicznym, sodoorganicznym lub odczynnikami Grignarda, co pozwala na wprowadzenie grupy alkilowej i/lub aryłowej zgodnie ze znanymi sposobami pozostawiając wiązanie węgiel-chlor nie naruszone. W przypadku silanów zawierających dwa lub trzy wiązania krzem-chlor, możliwe jest stopniowe zastosowanie atomów chloru, co zapewnia znaczną elastyczność znaczenia podstawników R_1-R_3 .

W powyższych reakcjach w miejsce chlorosilanów można stosować bromosilany, jodosilany lub alkoksylany. Do korzystnych rozpuszczalników mogących stanowić środowisko omawianych reakcji zalicza się etery jak tetrahydrofuran, 1,2-dwumetoksyetan i eter dwustylowy oraz węglowodory, taki jak heksan i toluen. Korzystna temperatura zmienia się, w granicach od -80°C do 40°C , zależnie od rodzaju odczynnika metaloorganicznego, od sposobu ich wytwarzania i od rodzaju rozpuszczalnika. Przykładowo, gdy związki aryłolitowe wytwarza się w środowisku tetrahydrofuranu z bromków aryłowych, stosując butylolit to mieszaninę należy utrzymywać poniżej temperatury około -40°C aby uniknąć ubocznych reakcji, w które wchodzi wytwarzany bromobutan. Gdy roztwór metaloorganiczny jest trwały w wyższej temperaturze, można reakcję prowadzić w temperaturze od -20°C do 25°C , bez konkurującej reakcji grupy CH_2Cl . Reakcja przebiega gwałtownie we wszystkich temperaturach i jedynie krótki okres, przykładowo 30-60 minut, jest potrzebny po połączeniu reagentów, dla zapewnienia kompletności reakcji.

Reakcje związku o wzorze $\text{ClSi/CH}_3/2\text{CH}_2\text{Cl}$ z odczynnikami Grignarda opisano w publikacji C. Faboru i J.C. Jaffrey w J. Chem. Soc., 1954, 4266, a najnowszy przegląd syntez aryłotrójmetylosilanów ze związku o wzorze $\text{ClSi/CH}_3/3$, wraz z omówieniem postępowania eksperymentalnego przydatnym przy prowadzeniu reakcji związku o wzorze $\text{ClSi/CH}_3/2\text{CH}_2\text{Cl}$, opracowali D. Habich i F. Effenberger. Synthesis, 1979, 841. Selektywne wprowadzenie jednej nowej grupy alkilowej do związku o wzorze $\text{Cl}_2\text{Si/CH}_3/\text{CH}_2\text{Cl}$ opisała V.P. Kuznetsova i R.M. Sokolovaskaja w Zh. Obsch. Khim., 1969, 1977, Chem. Abstr., 72, 31897p, zaś jedna grupa aryłowa może być wprowadzona również selektywnie zgodnie ze schematem reakcji 9 na rysunku. W obu przypadkach związek metaloorganiczny należy wprowadzić do dwuchlorosilanu w niskiej temperaturze przy intensywnym mieszanii, co zapewni osiągnięcie najlepszych możliwych wyników.

Reakcje związku o wzorze $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ z odczynnikami Grignarda znane są z opracowania A.A. Zhdanov, V.J. Pakhomov i T. Bazhanova w Zh. Obsch. Khim., 1973 1280, Chem. Abstr. 79, 66452m. Zalecane jest dodawanie związków metaloorganicznych do trójchlorosilanu nawet wówczas, gdy wprowadza się trzy identyczne grupy, ponieważ dodawanie związku o wzorze $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ do związku metaloorganicznego zazwyczaj jest nieskuteczne. Pojedynczą grupę aryłową można również wprowadzić, zgodnie ze schematem reakcji 10 na rysunku.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku opracowano przydatną modyfikację postępowania znanego z literatury. Zamiast wstępnego wytwarzania związku litoorganicznego i późniejszego łączenia go z chlorosilanem, obecnie możliwe jest, jak stwierdzono, zmieszanie bromku aryłu z chlorosilanem, przykładowo o wzorze $\text{ClSi/CH}_3/2\text{CH}_2\text{Cl}$ w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, takiego jak tetrahydrofuran i zadanie mieszaniny butylolitem w temperaturze -80°C do -40°C . Wymiana bromu na lit zachodzi selektywnie i wytworzony związek aryłolitowy reaguje z wiązaniem krzem-chlor, zgodnie ze schematem reakcji 11 na rysunku.

Reakcja ta zachodzi również sprawnie w przypadku arylopodstawionych chlorosilanów, takich jak związek o wzorze $\text{ClSi/CH}_3\text{/C}_6\text{H}_5\text{/CH}_2\text{Cl}$ i może być wykorzystana do wprowadzenia dwóch grup arylowych do związku o wzorze $\text{Cl}_2\text{Si/CH}_3\text{/-CH}_2\text{VI}$. Ponadto, zgodnie z inną modyfikacją, grupę aryłową i 1.rz.-butylową można wprowadzić jednocześnie w jednym etapie, co ilustruje schemat 12 na rysunku.

Podstawienie innych związków alkilolityowych o wzorze RLi w miejsce 1.rz.-butylolitu prowadzi do ogólnego sposobu wytwarzania związków o wzorze ogólnym $\text{Ar/CH}_3\text{/Si/R/CH}_2\text{Cl}$.

W poniższych przykładach ilustrujących wynalazek temperatury podane są w stopniach Celsjusza, przy czym w tablicach zastosowano skróty - tt., który oznacza temperaturę topnienia i tw., który oznacza temperaturę wrzenia. Skróty w widmach nmr jądrowego rezonansu magnetycznego mają następujące znaczenie: n - pasmo pojedyncze, d - dublet, t - triplet, q - kwartet, m - multiplet, a położenie pików określano w jednostkach przesunięcia ppm w stosunku do pasma tetrametylosilanu, stosowanego jako wzorzec wewnętrzny. Położenie pasm absorpcji w podczerwieni (ir) określono w cm^{-1} . Określenie "Heksany" oznacza mieszaninę izomerów, wrzącą w zakresie temperatur 68-69°C, a określenie "eter" oznacza eter dwuetylowy.

Przykład I.

Wytwarzanie /1,1'-bifenyl-4-ilo/chlorometylo/-dwumetylosilanu.

Roztwór 5,9 g (0,042 mola) 4-bromobifenylu w 50 ml suchego czterowodorofuranu ochłodzono do temperatury -78° w atmosferze azotu i mieszając, dodano kroplami, w ciągu 15 minut, 26,5 ml (0,042 mola) 1,6 molowego roztworu n-butylolitu w heksanie. Powstała lepka zawiesina, więc w celu ułatwienia mieszania dodano 39 ml czterowodorofuranu. Kontynuując chłodzenie dodano w ciągu 10 minut 5,9 ml (6,7 g, 0,046 mola) chloro/chlorometylo/dwumetylosilanu, przy czym otrzymano przezroczysty roztwór, któremu pozwolono ogrzać się do temperatury pokojowej. Po dodaniu 300 ml eteru, odsączeniu w celu usunięcia wytrąconego chlorku litu i odparowaniu przesączu pozostało 13,2 g ciała półstałego. Po ponownym rozpuszczeniu w eterze, odsączeniu i odparowaniu przesączu pozostało 11,0 g (100% czystości) tytułowego związku w postaci bezbarwnego ciała stałego o temperaturze topnienia $30-40^\circ$, odpowiedniego do dalszej reakcji. Śladowe zanieczyszczenia można usunąć przez sublimację w warunkach $30^\circ/1,333 \cdot 10^1 \text{ Pa}$, otrzymując niewysublimowany związek tytułowy przy 83% odzysku o temperaturze topnienia $37-40^\circ$, w (Nujol^R) 1585, 1240, 1110, 830, 810, 750, 690 cm^{-1} , nmr (CDCl_3) 0,4 (6H, s), 2,9 (2H, s), 7,3-7,7 (9H, m).

Przykład II.

Wytwarzanie /4-bromofenylomagnezowy/chlorometylo/dwumetylosilanu.

Bromek 4-bromofenylomagnezowy otrzymano z 11,8 g (0,030 mola) 1,4-dwubromobenzenu i 1,2 g (0,050 gramoatomu) wiórków magnezowych w 75 ml eteru według C.P. Schiemenz, Org. Syn., Coll, tom 5, 496 (1973). Otrzymaną mieszaninę zamrożono w lodzie w atmosferze azotu i dodano kroplami roztwór 6,6 ml (7,2 g, 0,050 mola) chloro/dwuchlorometylo/dwumetylosilanu w 10 ml eteru. Całość mieszano w ciągu nocy w temperaturze pokojowej, ostrożnie zadano nasyconym, wodnym roztworem chlorku zanurzonego i przesączono. Warstwę eterową przesączu przeemyto solanką, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano otrzymując 9,8 g oleju. W wyniku destylacji otrzymano 3,8 g (29%) tytułowego związku w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 97° ($1,333 \cdot 10^2 \text{ Pa}$) ir (czyste substancje) 2950, 1575, 1475, 1370, 1250, 1065, 1010, 840, 805, 720 cm^{-1} , nmr (CDCl_3) 0,4 (6H, s), 2,9 (2H, s), 7,3-7,7 (4H, m).

Przykład III.

Wytwarzanie chlorometylo/-4-chlorofenylomagnezowy/dwumetylosilanu.

Roztwór 9,6 g (0,050 mola) 4-bromo-chlorobenzenu i 6,6 ml (7,2 g, 0,050 mola) chloro/chlorometylo/dwumetylosilanu w 75 ml czterowodorofuranu mieszano w temperaturze -78° w atmosferze azotu i dodano kroplami 31 ml (0,050 mola) 1,6 molowego roztworu n-butylolitu w heksanie. Otrzymany przezroczysty roztwór pozostawiono do ogrzania się do temperatury pokojowej, rozcieńczono eterem do czasu aż chlorek litu przestał się wytrącać i odsączono. Po odparowaniu przesączu pozostało 10,6 g jasno-żółtej cieczy, którą destylowano otrzymując 6,0 g (55%) tytu-

łowego związku w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia $54-58^{\circ}$ (6,585 Pa), ir (czysta substancja) 2910, 1560, 1470, 1370, 1250, 1080, 1010, 840, 805, 790, 740 cm^{-1} , nmr (CDCl_3) 0,4 (6H, s), 2,9 (2H, s), 7,1-7,6 (4H, q).

Wytwarzanie arylolitu in situ opisane w tym przykładzie jest również użyteczne do otrzymywania produktu z przykładu I. Jeżeli reakcję prowadzi się w 0,5-0,7 molowym 4-bromobifenylu i podczas dodawania butylolitu temperaturę utrzymuje się w zakresie -65° do -55° , to powstaje mało lub nie powstają wcale stałe osady.

Przykład IV.

Wytwarzanie chlorometylo/2,4-dwuchlorofenylo/-dwumetylosilanu.

Roztwór 17,0 g (0,075 mola) 2,4-dwuchlorobromobenzenu i 10,0 ml (11,8 g, 0,082 mola) chloro/chlorometylo/dwumetylosilanu w 100 ml suchego czterowodorofuranu oziębiono do temperatury -70° w atmosferze azotu i mieszano, dodając kroplami, z taką szybkością, żeby temperatura mieszaniny utrzymywała się na poziomie niższym niż 70° , 49 ml (0,079 mola) 1,6 molowego roztworu n-butylolitu w heksanie. Otrzymaną mętną mieszaninę reakcyjną pozostawiono do ogrzania się do temperatury pokojowej, wylano do 400 ml heksanów, odsączono i odparowano otrzymując 20,5 żółtej cieczy. Po destylacji otrzymano 12,6 g (66%) tytułowego związku w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 83° (2,666 Pa): n_D^{24} 1,5522, ir (czysta substancja) 1565, 1455, 1360, 1255, 1120, 1100, 1040, 825 cm^{-1} , nmr (CDCl_3) 0,5 (6H, s), 3,1 (2H, s), 7,0-7,5 (3H, m).

Przykład V.

Wytwarzanie chlorometylo/2,6-dwumetoksyfenylo/dwumetylosilanu.

Roztwór 25,0 g (0,181 mola) 1,3-dwumetoksybenzeny w 350 ml czterowodorofuranu mieszano w temperaturze pokojowej, w atmosferze azotu i dodawano kroplami, w ciągu 30 minut, 1,6 molowy roztwór n-butylolitu w heksanie. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną 1,5 godziny, uzyskując pomarańczowo-brązowy roztwór, który ochłodzono do temperatury 5° i mieszano dodając kroplami w ciągu 15 minut 27 ml (29,4 g, 0,205 mola) chloro/chlorometylo/dwumetylosilanu. Otrzymanej białej zawiesinie pozwolono ogrzać się do temperatury pokojowej, mieszano 1 godzinę, rozcieńczono octanem etylu, wylano do wody i poddano ekstrakcji eterem. Warstwy organiczne przemyto solanką, suszono siarczanem magnezu i destylowano otrzymując 37,0 g (84%) tytułowego związku w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia $98-110^{\circ}$ ($1,333 \cdot 10^1$ Pa), nmr (CDCl_3) 0,4 (6H, s), 3,1 (2H, s), 3,7 (6H, s), 6,3 (2H, d), 7,1 (1H, m).

Zmieniając reagent litowoorganiczny lub reagent Grignarda, sposoby postępowania z przykładów I-V można użyć do wytwarzania związków podanych w tablicy 1. Ścisłe pokrewne sposoby postępowania są również znane z literatury, na przykład stosowanie chlorków arylomagnezowych przez C. Haborn i J.C. Jeffrey, J. Chem. Soc. 1954, 4266. Dla związków, w których R_1 oznacza pierścień fenylowy posiadający podstawnik 2-chlorowcowy, alternatywną do sposobu in situ z przykładu IV jest metoda specjalnego jodku arylomagnezowego C. Raborna, K.L. Jaura i D.R.M. Waltona, J. Chem. Soc., 1964, 1198.

T a b l i c a 1

Wzór 46

X = R_1	Charakterystyka fizykochemiczna
1	2
C_2H_5	tw. $127 - 128^{\circ}$
n- C_4H_9	tw. 172°
n- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	n_D^{23} 1,4510
n- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	n_D^{22} 1,4556
cykloheksyl	tw. $120-130^{\circ}$ ($13,332 \cdot 10^2$ Pa)
1-naftyl	tw. 112° ($1,066 \cdot 10^1$ Pa)
fenyl	tw. $85-86^{\circ}$ ($4,0 \cdot 10^2$ Pa)

c.d. tablicy 1

1	2
4-fluorofenyl	tw. 59-60° (1,333 · 10 ¹ Pa)
4-metoksyfenyl	tw. 80° (6,665 Pa)
4-fenoksyfenyl	tw. 122° (3,999 Pa)
4-/4-chlorofenoksy/fenyl	n_D^{22} 1,5773
4-tiometylofenyl	tw. 92-93° (6,665 Pa)
4-trójjfluorometylofenyl	n_D^{23} 1,4686
4-metylofenyl	tw. 96° (9,331 · 10 ² Pa)
4-III-rzęd. butylofenyl	n_D^{23} 1,5056
4-metylosulfonylofenyl	tt. 64-68°
4-cykloheksylofenyl	n_D^{21} 1,5424
4-trójjfluorometoksyfenyl	tw. 55-57° (2,00 · 10 ¹ Pa)
3-fenylofenyl	n_D^{20} 1,5862
3-trójjfluorometylofenyl	tw. 59-62° (4,000 · 10 ¹ Pa)
3-chlorofenyl	tw. 73° (2,000 · 10 ¹ Pa)
2-trójjfluorometylofenyl	n_D^{23} 1,4826
2-fenylofenyl	n_D^{20} 1,5772
2-chlorofenyl	tw. 78-80° (4,000 · 10 ¹ Pa)
2-metoksyfenyl	n_D^{21} 1,5164
2,3-dwumetoksyfenyl	n_D^{22} 1,5254
3,4-dwuchlorofenyl	tw. 98° (8,000 · 10 ¹ Pa)
3,5-dwuchlorofenyl	tw. 94-95° (3,333 · 10 ¹ Pa)

P r z y k ł a d VI:

Wytwarzanie /1,1'-bifenylo-4-ilo/butylo/chlorometylo/-metylosilanu.

Tytułowy związek może być otrzymany w sposób z przykładu I przez zastąpienie chloro/chlorometylo/dwumetylosilanu/butylo/chloro/chlorometylo/silanem.

Pokrewne związki mogą być otrzymane sposobami z przykładów I-V przy użyciu odpowiedniego reagenta litoorganicznego lub reagenta Grignarda i Cl/R₂/Si/CH₃/CH₂Cl. Wyjściowe związki chlorometylosilanowe wytwarza się z R₂HgCl lub R₂Li i Cl₂Si/CH₃/CH₂Cl według przykładów XIV i XV i sposobów znanych z literatury takich jak V.P. Kuznetsova i R.M. Sokolobaskaya, Zh. Obsch. Khim., 1969, 1997.

Alternatywnie, obie grupy bifenylowa i butylowa mogą być wprowadzone jednocześnie w następujący sposób: Roztwór 23,3 g (0,10 mola) 4-bromobifenyli i 12,7 ml (16,4 g, 0,10 mola) chlorometylo/dwuchloro/-metylosilanu w 150 ml suchego czterowodorofuranu oziębiono w atmosferze azotu do temperatury -70° i mieszając dodawano 125 ml (0,20 mola) 1,6 molowego roztworu n-butylo-litu w heksanie z taką szybkością, żeby utrzymać temperaturę mieszaniny poniżej -60°. Otrzymanej rzadkiej zawiesziny pozwolono ogrzać się do temperatury pokojowej, traktowano ostrożnie 10 ml octanu etylu i wylano do 300 ml wody. Warstwę organiczną oddzielono, warstwę wodną przeemyto dalszą porcją 100 ml heksanów i połączone warstwy organiczne przeemyto trzykrotnie wodą, oraz solanką, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano otrzymując 33,9 g lepkiego, żółtego oleju. W wyniku destylacji otrzymano 9,5 g (31%) tytułowego związku o temperaturze wrzenia

139-158° ($1,333 \cdot 10^1$ Pa), n_D^{22} 1,5743, ir (czysta substancja) 3060, 3015, 2960, 2920, 2870, 1600, 1485, 1390, 1380, 1250, 1120, 1075, 1005, 875, 810, 800, 760, 700 cm^{-1} , nmr (CDCl_3) 0,4 (3H, s), 0,6-1,8 (9H, m), 2,9 (2H, s) i 7,0-7,7 (9H, m).

P r z y k ł a d VII:

Wytwarzanie butylo/chlorometylo//4-chlorofenylo/-metylosilanu.

Roztwór 14,4 g (0,075 mola) 4-bromochlorobenzenu i 9,5 ml (12,3 g, 0,075 mola) chlorometylo/dwuchloro/metylosilanu w 150 ml czterowodorofuranu ochłodzono do temperatury -60° w atmosferze azotu mieszając dodawano kroplami 95 ml (0,15 mola) 1,6 molowy roztwór n-butylo-litu w heksanie z taką szybkością, żeby utrzymać temperaturę mieszaniny pomiędzy -65° i -55°. Otrzymanej zawieszinie pozwolono ogrzać się do temperatury pokojowej a otrzymany roztwór, który rozcieńczono heksanem do czasu aż przestanie wytrącać się chlorek litu. Przesączenie, odparowanie przesączu, rozpuszczenie pozostałości w heksanach, ponowne odsączenie i odparowanie dają 19,8 g blado pomarańczowej cieczy. W wyniku destylacji otrzymano pierwsze 1,8 g (12%) chlorometylo/dwubutylo/metylosilanu o temperaturze wrzenia 45° (6,665 Pa), następnie 6,8 g (35%) tytułowego związku w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 90° (6,665 Pa), n_D^{21} 1,5246, ir (czysta substancja) 2925, 1580, 1380, 1260, 1090, 1015, 820, 740 cm^{-1} , nmr (CDCl_3) 0,4 (3H, s), 0,6-1,5 (9H, m), 2,9 (2H, s), 7,0-7,4 (4H, q).

P r z y k ł a d VIII:

Wytwarzanie chlorometylo/2,4-dwuchlorofenylo/metylo/fenylo/silanu.

Roztwór 13,6 g (0,060 mola) 2,4-dwuchlorobromobenzenu i 12,3 g (0,060 mola) chloro/chlorometylo/metylo/fenylo/silanu (otrzymanego jak w przykładzie XIV) w 85 ml suchego czterowodorofuranu oziębiono do temperatury -60° w atmosferze azotu i mieszając dodawano kroplami 38 ml (0,060 mola) 1,6 molowy roztwór n-butylo-litu w heksanie z taką szybkością, żeby utrzymać temperaturę mieszaniny poniżej -55°. Otrzymanemu czerwonemu roztworowi pozwolono ogrzać się do temperatury pokojowej, zadano 5 ml octanu etylu w celu usunięcia nieprzereagowanego reagenta litoorganicznego i wylano do 170 ml wody. Warstwę organiczną oddzielono, warstwę wodną przemyto 50 ml heksanów i połączone warstwy organiczne przemyto trzykrotnie wodą i raz solanką, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano otrzymując 19,0 g jaskrawo-żółtego oleju. W wyniku destylacji otrzymano 8,6 g (45%) tytułowego związku w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 125-130° (6,605 Pa), n_D^{21} 1,5978, ir (czysta substancja) 3080, 3060, 2960, 2930, 1570, 1540, 1460, 1430, 1365, 1270, 1120, 1100, 1040, 820, 745, 735, 705 cm^{-1} , nmr (CDCl_3) 0,8 (3H, s), 3,4 (2H, s), 7,2-7,9 (8H, m).

P r z y k ł a d IX:

Wytwarzanie chlorometylo /bis/4-chlorofenylo/-metylosilanu.

Roztwór 19,1 g (0,10 mola) 4-chlorobromobenzenu w 200 ml suchego czterowodorofuranu oziębiono do temperatury -60° w atmosferze azotu i mieszając dodawano kroplami 1,6 molowy roztwór n-butylo-litu w heksanie z taką szybkością, żeby temperaturę mieszaniny utrzymać poniżej -55°. Mieszanie i oziębianie kontynuowano dodając kroplami 6,3 ml (8,2 g, 0,05 ml) chlorometylo/dwuchloro/metylosilanu z taką szybkością, żeby temperaturę mieszaniny utrzymać poniżej -50°. Otrzymanemu pomarańczowemu roztworowi pozwolono ogrzać się do temperatury pokojowej i obrabiano w sposób podany w przykładzie VIII, otrzymując 16,5 g bladożółtego oleju. W wyniku destylacji w kolumnie z wypełnieniem kulkowym, pod ciśnieniem 6,665 Pa, w temperaturze 130-150°, otrzymano 9,5 g (60%) tytułowego związku w postaci bezbarwnej cieczy n_D^{24} 1,5913, ir (czysta substancja) 3080, 3040, 3020, 2960, 2930, 1580, 1490, 1380, 1260, 1085, 1015, 805, 790, 785, 740 cm^{-1} , nmr (CDCl_3) 0,7 (3H, s), 3,1 (2H, s), 7,2-7,7 (8H, m), analiza dla $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{Si}$ (ciężar cząsteczkowy 315,70):

Obliczono:	53,26	H 4,15	Cl 33,69
Znaleziono:	53,4	H 4,4	Cl 34,2
	53,5	4,4	34,1

P r z y k ł a d X:

Wytwarzanie /chlorometylo /bis/4-fluorofenylo/-metylosilanu.

Roztwór 35 g (0,20 mola) 4-fluorobromobenzenu w 300 ml suchego czterowodorofuranu oziębiono do temperatury -60° w atmosferze azotu i mieszając dodawano kroplami 1,6 molowy roztwór

n-butylołitu w heksanie z taką szybkością, żeby temperaturę mieszaniny utrzymać poniżej -55° . Mieszanie i chłodzenie kontynuowano dodając kroplami 12,6 ml (16,4 g, 0,10 mola) chlorometylo/dwuchloro/ metylosilanu z taką szybkością, żeby utrzymać temperaturę mieszaniny poniżej -50° . Otrzymanemu roztworowi pozwolono ogrzać się do temperatury pokojowej i obrabiano w sposób podany w przykładzie VIII otrzymując 26,4 g przezroczystej żółtej cieczy. Destylacja daje 20,6 g (73%) tytułowego związku w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia $107-127^{\circ}$ ($1,333 \cdot 10^1$ Pa), n_D^{22} 1,5481, nmr ($CDCl_3$): 0,7 (3H, s), 3,2 (2H, s), 7,1 (4H, t, J=9) i 7,6 (4H, dd, J=6 i 9).

Powtórzenie tej reakcji przy użyciu chlorometylo/dwuetoksy/ metylosilanu zamiast dwuchlorosilanu daje tytułowy związek z 58% wydajnością, po destylacji temperatura wrzenia $115-138^{\circ}$ ($2,666 \cdot 10^1$ Pa), n_D^{21} 1,5464, nmr jak wyżej.

Podobną próbkę tytułowego związku krystalizowano z mieszaniny eter-heksan w temperaturze -78° otrzymując bezbarwne ciało stałe o temperaturze topnienia $39-40^{\circ}$.

P r z y k ł a d VIII A.

Wytwarzanie /1,1'-bifenyl-4-ilo/chlorometylo/4-fluorofenyl/metylosilanu.

Roztwór 10,9 g (32,8 mmoli) /1,1'-bifenyl-4-ilo//chlorometylo/metylo/2-propoksy/silanu i 3,6 ml (32,8 mmola) 4-bromofluorobenzenu w 30 ml suchego czterowodorofuranu chłodzono pod azotem do temperatury $-60^{\circ}C$ i mieszano, dodając 20,5 ml (32,8 mmoli) 1,6 molarne n-butylołitu w heksanie z taką szybkością, aby utrzymać temperaturę mieszaniny poniżej $50^{\circ}C$. Po mieszananiu w ciągu dalszych 30 minut w temperaturze $-70^{\circ}C$ roztwór pozostawiono do ogrzania do temperatury pokojowej i przerabiano jak w przykładzie VIII. Otrzymany surowy produkt poddawano destylacji w temperaturze $130-150^{\circ}C$ (26,56 Pa) w celu usunięcia nieprzereagowanej substancji wyjściowej, otrzymując tytułowy związek w postaci oleju. n_D^{23} 1,5128, nmr ($CDCl_3$): 0,7 (3H, s), 3,1 (2H, s), 7,1 (2H, t), 7,2-7,8 (11H, m).

P r z y k ł a d XI.

Wytwarzanie chlorometylo/2-chlorofenyl/-4-chlorofenyl/metylosilanu.

Roztwór 6,3 ml (8,2 g, 0,05 mola) chlorometylo/ dwuchloro/ metylosilanu i 8,1 g (0,05 mola) 2-bromochlorobenzenu w 75 ml suchego czterowodorofuranu oziębiono do temperatury -60° w atmosferze azotu i mieszając dodano 1,6 molowy roztwór n-butylołitu w heksanie z taką szybkością, żeby temperaturę mieszaniny utrzymać poniżej -55° . Kontynuując oziębianie i mieszanie dodano 8,1 g (0,05 mola) 4-bromochlorobenzenu jako ciało stałe, następnie dalszą porcję 31 ml 1,6 molowego roztworu n-butylołitu z taką szybkością, żeby temperaturę mieszaniny utrzymać poniżej -55° . Otrzymanej rzadkiej zawiesinie pozwolono się ogrzać do temperatury pokojowej, traktowano ostrożnie 10 ml octanu etylu i obrabiano jak w przykładzie VIII otrzymując 15,0 g przezroczystego żółtego oleju. Destylacja daje 5,9 g (37%) tytułowego związku o temperaturze wrzenia $150-165^{\circ}$ ($9,331 \cdot 10^1$ Pa), n_D^{20} 1,5916, ir (czysta substancja) 3060, 3020, 2960, 2920, 2870, 1580, 1560, 1490, 1420, 1380, 1255, 1125, 1115, 1085, 1035, 1015, 805, 750 cm^{-1} , nmr ($CDCl_3$) 0,8 (3H, s), 3,3 (2H, s), 7,2-7,7 (8H, m).

Związki z tablicy 2 wytwarzano przez zastąpienie wiązań Si-Cl $Cl_2Si(OH_3)CH_2Cl$ według sposobów postępowania z przykładów VI-XI.

T a b l i c a 2

Wzór 47

X = R ₁	R ₂	Charakterystyka fizykochemiczna
1	2	3
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	tw. 45° (6,665 Pa)
fenyl	n-C ₄ H ₉	tw. $62-90^{\circ}$ ($1,333 \cdot 10^1$ Pa)
4-fluorofenyl	n-C ₄ H ₉	tw. $90-92^{\circ}$ ($1,333 \cdot 10^1$ Pa)
2,4-dwuchlorofenyl	n-C ₄ H ₉	tw. $109-112^{\circ}$ ($1,333 \cdot 10^1$ Pa)
fenyl	fenyl	tw. $104-110^{\circ}$ ($2,666 \cdot 10^1$ Pa)

c.d. tablicy 2

1	2	3
4-fluorofenyl	fenyl	n_D^{22} 1,5624
4-chlorofenyl	fenyl	tw. 140-148° (1,333 · 10 ¹ Pa)
4-bromofenyl	fenyl	tw. 145-155° (1,333 · 10 ¹ Pa)
4-fenylofenyl	fenyl	tw. 173-178° (1,333 · 10 ¹ Pa)
2-chlorofenyl	fenyl	tw. 132-135° (1,333 · 10 ¹ Pa)
4-bromofenyl	4-bromofenyl	tw. 160-170° (1,333 · 10 ¹ Pa)
4-fenylofenyl	4-fenylofenyl	tt. 115-117°
4-metoksyfenyl	4-metoksyfenyl	tw. 168-171° (1,333 · 10 ¹ Pa)
2-chlorofenyl	2-chlorofenyl	tw. 135-140° (1,333 · 10 ¹ Pa)
2,4-dwuchlorofenyl	2,4-dwuchloro- fenyl	n_D^{21} 1,5958
4-metoksyfenyl	4-metylofenyl	tw. 118-122° (1,333 · 10 ¹ Pa)

P r z y k ł a d XII.

Wytwarzanie /1,1'-bifenyl-1-ilo//chlorometylo/-dwuetylosilanu.

Tytułowy związek można wytwarzać w sposób podany w przykładzie I stosując chlorochlorometylodwuetylosilan zamiast chlorochlorometylodwuetylosilanu.

Podobne związki mogą być wytworzone przez zastosowanie sposobów postępowania z przykładów I-V do reagenta litoorganicznego lub reagenta Grignarda i Cl/R₂/Si/R₃/CH₂Cl. Potrzebne chlorochlorometylodwuetylosilany wytwarza się z Cl₃SiCH₂Cl stosując dwa równoważniki R₂MgCl lub R₂Li, jeżeli R₂ = R₃ (patrz na przykład A.A. Zhdanov, V.I. Pakhamov i T. Bashanova: Zh. Obsch. Khim. 1973, 1280) lub stosując jeden równoważnik R₂MgCl lub R₂Li, a następnie jeden równoważnik R₃MgCl lub R₂Li, jeżeli R₂ nie jest równe R₃.

P r z y k ł a d XIII.

Wytwarzanie /chlorometylo/trójfenylosilanu.

Roztwór 12,6 ml (18,4 g, 0,10 mola) /chlorometylo/-trójchlorosilanu w 160 ml suchego eteru mieszano w atmosferze azotu i chłodzono w lodzie dodając kroplami 162 ml (0,30 mola) 1,65 molowego fenylolitu. W mieszaninie cykloheksan: eter 70:30 z taką szybkością, żeby utrzymać temperaturę mieszaniny poniżej 15°C. Otrzymaną zawiesinę mieszano przez noc w temperaturze pokojowej, traktowano ostrożnie 10 ml octanu etylu w celu usunięcia ewentualnie pozostałego fenylolitu, przemyto wodą i solanką, suszono siarczanem magnezu i odparowano otrzymując 33 g lepkiego ciała stałego. W wyniku rekrytalizacji z 30 ml cykloheksanu otrzymano 15,8 g (51%) tytułowego związku w postaci kremowego ciała stałego o temperaturze topnienia 112-115°C, ir (Nujol^R) 1420, 1110, 735, 930, 705, 695 cm⁻¹, nmr (CDCl₃) 3,5 (2H, s), 7,0-7,8 (15H, m).

P r z y k ł a d XIII A.

Wytwarzanie chlorometylo/tris-/4-chlorofenylo//silanu.

Roztwór 24,5 g (0,128 mola) 4-bromochlorobenzenu w suchym czterowodorofuranie oziębiono do temperatury -60°C pod azotem i mieszano, dodając 80 ml (0,128 mola) 1,6 molarne-go n-butyloolitu w heksanie z taką szybkością, aby utrzymać temperaturę mieszaniny poniżej -50°C. Otrzymany roztwór mieszano w ciągu dalszych 10 minut w temperaturze -60°C do -70°C, po czym wkraplano w ciągu 30 minut roztwór 5,2 ml (0,041 mola) chlorometylotrójchlorosilanu w czterowodorofuranie. Powstały roztwór mieszano w ciągu 1 godziny w temperaturze -70°C, po-
zwalało na jego ogrzanie do temperatury pokojowej, chłodzono nasyconym wodnym roztworem chlor-

ku amonu i ekstrahowano eterem. Ekstrakty eterowe przemywano solanką, suszono nad siarczanem magnezu i odparowywano do lepkiego oleju, który poddawano chromatografii na żelu krzemionkowym (eluowanie heksanami), otrzymując 9,1 g (53%) tytułowego związku w postaci bezbarwnego oleju zestalającego się po odstaniu, temperatura topnienia $89-93^{\circ}$, nmr (CDCl_3), 3,4 (2H, s), 7,5 (12H, szeroki s).

Związki przedstawione w tablicy 1 sporządzone przez stopniowe zastępowanie wiązań Si-Cl związku $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$, jak opisano w przykładach XII-XIIIA.

Związek z tablicy 3 wytwarzano przez stopniowe zastępowanie wiązań Si-Cl $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ według sposobów postępowania podanych w przykładach XII i XIII.

T a b l i c a 3
Wzór 48

$\text{X}=\text{R}_1$	R_2	R_3	Charakterystyka fizykochemiczna
4-chlorofenyl	4-chlorofenyl	4-fluorofenyl	t.t. $57-60^{\circ}\text{C}$

P r z y k ł a d XIV.

Wytwarzanie chloro/chlorometylo/metylo/fenilo/silanu.

Roztwór 12,7 ml (16,4 g, 0,10 mola) chlorometylo/dwuchloro/metylosilanu w 200 ml eteru oziębiono do temperatury -70° w atmosferze azotu i mieszano energicznie dodając kroplami mieszaninę 55 ml (0,10 mola) 1,8 molowego roztworu fenylolitu w mieszaninie eter-cykloheksan 30:70 i 50 ml eteru z taką szybkością, żeby temperaturę mieszaniny utrzymać poniżej -70° . Otrzymaną zawiesinę mieszano i ogrzano do temperatury pokojowej a następnie pozostawiono na noc. W wyniku przesączenia i odparowania przesącza otrzymano 20,4 g oleju o barwie złotej, który przedestylowano otrzymując 14,6 g (71%) tytułowego związku w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia $71-74^{\circ}$ ($8,000 \cdot 10^1$ Pa), n_D^{23} 1,5337, ir (czysta substancja) 3080, 3060, 2980, 2930, 1590, 1430, 1280, 1120, 820, 790, 740, 700 cm^{-1} , nmr (CDCl_3) 0,8 (3H, s), 3,1 (2H, s), 7,3-7,6 (3H, m), 7,6-7,8 (2H, m).

P r z y k ł a d XIVA.

Wytwarzanie chloro[bis/4-fluorofenilo/]metylosilanu.

Zawiesinę 7,0 g (0,288 mola) wiórków magnezowych w 50 ml eteru mieszano pod azotem, wkraplając roztwór 50,2 g (0,287 mola) 4-bromofluorobenzenu w 200 ml eteru z taką szybkością, aby utrzymać łagodne wrzenie. Po ogrzewaniu w ciągu 2 dalszych godzin w warunkach wrzenia pod chłodnicą zwrotną, mieszaninę chłodzono w lodzie i wkraplano roztwór 12,0 ml (0,096 mola) chlorometylotrójchlorosilanu w 30 ml eteru. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano w ciągu 4 godzin w warunkach wrzenia pod chłodnicą zwrotną, chłodzono w lodzie, traktowano roztworem 7,5 ml izopropanolu w 20 ml eteru, mieszanow ciągu 5 minut i sączono. Przesącz odparowywano otrzymując lepki olej, który mieszano w heksanie do uzyskania zawiesiny. Po przesączeniu w atmosferze azotu i odparowaniu przesącza uzyskiwano ruchliwy olej, który destylowano, otrzymując 17,6 g (61%) tytułowego związku o temperaturze wrzenia $100-140^{\circ}\text{C}$ (13,32 Pa), nmr (CDCl_3) 3,3 (2H, s), 7,1 (4H, t), 7,7 (4H, d, z d).

P r z y k ł a d XV.

Wytwarzanie /1,1'-bifenyl-4-ilo/chloro/chlorometylo/metylosilanu.

Tytułowy związek może być wytwarzany w reakcji równomolowych ilości 4-bromobifenylu, chlorometylodwuchloro/metylo/silanu i n-butyloolitu zgodnie ze sposobem podanym w przykładzie III.

Związek z tablicy 4 może być wytwarzany sposobami podanymi w przykładach XIV i XV.

T a b l i c a 4

Wzór 49

X=R ₁	R ₂	Charakterystyka fizykochemiczna
4-chlorofenyl	4-chlorofenyl	tw. 110-130°C (1,333 · 10 Pa)

P r z y k ł a d XVI.

Wytwarzanie chlorometylo/metoksy/metylo/fenilo/silanu.

Roztwór 1,6 ml (1,3 g, 0,040 mola) metanolu i 3,0 ml (2,8 g, 6,022 mola) trójetyloaminy w 100 ml eteru mieszano dodając kroplami roztwór 4,1 g (0,020 mola) chloro/chlorometylo/metylo/fenilo/silanu w 10 ml eteru. Otrzymaną zawiesinę ogrzewano 2 godziny do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, ochłodzono, przemyto wodą, 0,1 n, wodnym roztworem HCl, nasyconym, wodnym NaHCO₃, wodą i solanką, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano otrzymując 3,2 g bledo żółtej cieczy. W wyniku destylacji otrzymano 1,7 g (42%) tytułowego związku w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 46-49° (6,665 Pa). n_D^{22} 1,5207, nmr (CDCl₃) 0,5 (5H, s), 3,0 (2H, s), 3,5 (3H, s), i 7,3-7,8 (5H, m).

P r z y k ł a d XVII.

Wytwarzanie chlorometylo/1,1-dwumetyloetoksy/metylo/fenilo/silanu.

Mieszanie 15,4 g (0,075 mola) chloro/chlorometylo/metylo/fenilo/silanu, 14 ml (11,1 g, 0,15 mola) III.rzęd. butanolu, 11,5 ml (8,3 g, 0,082 g) trójetyloaminy i 0,5 g (0,008 mola) imidazolu w 60 ml dwumetyloformamidu mieszano w temperaturze 60°C w ciągu 2 godzin. Otrzymaną zawiesinę ochłodzono, wylano do 200 ml wody i ekstrahowano eterem. Wyciągi eterowe przemyto trzykrotnie wodą, następnie 0,1 n wodnym roztworem HCl, nasyconym, wodnym roztworem NaHCO₃ i solanką, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano otrzymując 14,0 g bledo pomarańczowego oleju. W wyniku destylacji otrzymano 11,9 g (65%) tytułowego związku o temperaturze wrzenia 78-82° (2,666 · 10¹ Pa). n_D^{21} 1,5010, ir (czysta substancja) 3080, 3060, 2990, 2340, 1600, 1435, 1395, 1370, 1360, 1245, 1195, 1125, 1060, 1030, 815, 790, 740, 725, 705, 650 cm⁻¹, nmr (CDCl₃) 0,5 (3H, s), 1,3 (9H, m), 2,5 (2H, s) i 7,3-7,8 (5H, m).

P r z y k ł a d XVIII.

Wytwarzanie /1,1'-bifenyl-4-ylo/chlorometylo/naftylo/2-propoksy/silanu.

Roztwór 73,3 g (0,315 mola) 4-bromobifenylu w 300 ml czterowodorofuranu wkraplano do poddawanej mieszaniu zawiesiny 7,64 g (0,315 mola) magnezu w 100 ml czterowodorofuranu z szybkością zapewniającą łagodne wrzenie mieszaniny pod chłodnicą zwrotną. Otrzymany klarowny roztwór mieszano w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej po czym chłodzono w lodzie i gwałtownie dodawano roztwór 40 ml (0,315 mola) chlorometylo/dwuchloro/metylosilanu w 100 ml czterowodorofuranu. Powstały roztwór mieszano w ciągu 20 godzin w temperaturze pokojowej, traktowano 50 ml izopropanolu i chłodzono ponownie w lodzie. Dodawano następnie roztwór 48 ml (0,344 mola) trójetyloaminy w czterowodorofuranie z taką szybkością, aby utrzymać temperaturę mieszaniny poniżej 25°C. Mieszanie w ciągu 90 minut w temperaturze pokojowej daje zawiesinę sączenia, odparowanie przesącza, roztarcie z heksanem i powtórnie sączenie usuwa pozostałości chlorowodoru aminy. Odparowanie roztworu heksanowego daje 92 g (96%) tytułowego związku w postaci jasnego żółtego oleju, zestalającego się po odstaniu. Temperatura topnienia otrzymanego produktu 35-38°, nmr (CDCl₃) 0,5 (3H, s), 1,2 (6H, d), 3,0 (2H, s), 4,2 (1H, septet), 7,3-7,8 (9H, m).

P r z y k ł a d XVIIIB.

Wytwarzanie chlorometylo/bis/4-fluorofenilo/-/2-propoksy/silanu.

Mieszanie 23,2 g (0,955 mola) magnezu i 50 mg jodu w 200 ml eteru mieszano, dodając roztwór 167 g (0,954 mola) 4-bromofluorobenzenu w 600 ml eteru z taką szybkością, aby utrzymać łagodne mieszanie w warunkach wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po 2 godzinach ogrzewania

w warunkach wrzenia pod chłodnicą zwrotną roztwór chłodzono w lodzie i mieszano, wkraplając w ciągu 40 minut roztwór 40 ml (0,32 mola) chlorometylotrójchlorosilanu w eterze. Otrzymaną mieszaninę mieszano w ciągu 17 godzin w temperaturze pokojowej, chłodzono w lodzie, traktowano 24 ml izopropanolu, mieszano w ciągu dalszych 10 minut i sączono. Przesącz zatężano do żywcowatej stałej pozostałości, dodawano heksanu i powstałą zawiesinę sączono i przesącz heksanowy odparowywano do oleju. Analiza nmr wykazuje obecność nieprzereagowanego chlorosilanu tak, że olej rozpuszczono w heksanie zawierającym 30 ml izopropanolu, roztwór chłodzono w lodzie i traktowano roztworem 42 ml (0,30 mola) trójetyloaminy w heksanie. Otrzymaną zawiesinę mieszano w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej i sączono a przesącz odparowano do oleju. W wyniku destylacji otrzymywano 44,8 g (43%) związku tytułowego w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 120-140° (13,33 Pa). n_D^{22} 1,5211, nmr (CDCl₃) 1,2 (6H, d), 3,2 (2H, s), 4,1 (1H, septet), 7,1 (4H, t), 7,7 (4H, d z d).

P r z y k ł a d XVIII.

Wytwarzanie chlorometylo/etoksy/metylo/fenylo/silanu.

Roztwór 18,2 ml (18,2 g, 0,10 mola) chlorometylo/dwuetoksy/metylosilanu w 200 ml suchego eteru mieszano energicznie w atmosferze azotu i oziębiono dodając 56 ml (0,10 mola) 1,8 molowego roztworu fenylolitu w mieszaninie cykloheksanu z eterem 70:30 z taką szybkością, żeby utrzymać temperaturę mieszaniny poniżej -50°. Otrzymanej zawiesziny pozwolono ogrzać się do temperatury pokojowej, zadano ostrożnie 10 ml octanu etylu, przemyto wodą i solanką, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano otrzymując 16,8 g cieczy o złoto żółtej barwie. W wyniku destylacji otrzymano 9,5 g (44%) tytułowego związku w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 80-84° (1,333 Pa). n_D^{20} 1,5144, nmr (CDCl₃) 0,5 (3H, s), 1,2 (3H, t, J=7), 3,0 (8H, s), 3,8 (2H, q, J=7), 7,2-7,8 (5H, m).

Związki z tablicy 5 mogą być wytwarzane sposobami podanymi w przykładach XVI-XVIII.

T a b l i c a 5

Wzór 50

X=R ₁	R ₂	R ₆	Charakterystyka fizykochemiczna
fenyl	CH ₃	izo-C ₃ H ₇	tw. 72-78° (1,333 · 10 ¹ Pa)
4-fluorofenyl	CH ₃	izo-C ₃ H ₇	n_D^{20} 1,4827
4-fluorofenyl	4-fluorofenyl	III.rzęd. C ₄ H ₉	tw. 110-111° (1,333 · 10 ¹ Pa)
4-chlorofenyl	4-chlorofenyl	izo-C ₃ H ₇	n_D^{22} 1,5650

P r z y k ł a d XIX:

Wytwarzanie 1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu.

Mieszaninę 2,6 g (0,010 mola) /1,1'-bifenyl-4-ilo/-chlorometylodwumetylosilanu i 1,1 g (0,012 mola) soli sodowej 1,2,4-triazolu w 5 ml dwumetyloformamidu ogrzewano 2 godziny do temperatury 80-90°, ochłodzono, rozcieńczono wodą i ekstrahowano eterem. Roztwór eterowy przemyto wodą i solanką, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano otrzymując 2,3 g bezbarwnego ciała stałego o temperaturze topnienia 79-86°, w wyniku octanu etylu otrzymano 1,1 g (38%) tytułowego związku o temperaturze topnienia 92-93°, ir (Nujol^R) 1255, 1130, 1000, 825, 760, 695 cm⁻¹, nmr (CDCl₃) 0,4 (6H, s), 3,9 (2H, s), 7,2-7,7 (9H, m), 7,8 (1H, s), 7,9 (1H, s).

Analiza dla C₁₇H₁₉N₃Si (ciężar cząsteczkowy 293,43):

Obliczono:	C 69,58	H 6,53	N 14,32
Znaleziono:	C 70,0	H 6,6	N 13,9
	69,8	6,7	13,8.

Zamiast gotowej soli sodowej triazolu można użyć równomolową mieszaninę 1,2,4-triazolu i metanolanu sodu. Należy podkreślić, że reagenty te muszą być połączone zanim doda się silan, ponieważ chlorometylosilany reagują bardzo gwałtownie z metanolanem sodu w dwumetyloformamidzie, dając niepożądane produkty.

Przykład XX.

Wytwarzanie (1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/4H-1,2,4-triazol-4-ilometylo/silanu.

Próbkę 5 g jednokrotnie krystalizowano 1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu, otrzymywanego w sposób podany w przykładzie XIV z sodowego metanolanu 1,2,4-triazolu, poddano wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej (Waters Prep PAK-500, szybkość przepływu 250 ml na minutę). Podczas elucji mieszaninę octanu etylu z heksanem 50:50 usuwano najpierw drobniejsze zanieczyszczenia a następnie otrzymano czysty związek 1H-1,2,4-triazol-1-ilometylowy o temperaturze topnienia 99-100°. Kontynuowano elucję mieszaniną octanu etylu z acetonitrylem 80:20 otrzymując małą ilość tytułowego związku w postaci bezbarwnego ciała stałego o temperaturze topnienia 130-133°, nmr (CDCl₃) 0,4 (6H, s), 3,7 (2H, s), 7,2-7,7 (9H, m), 7,9 (2H, s), mikroanaliza dla C₁₇H₁₉N₃Si (ciężar cząsteczkowy 293,43):

Obliczono:	C 69,58	H 6,53	N 14,32
Znaleziono:	C 69,0	H 6,7	N 13,9
	69,3	6,7	14,2.

Przykład XXI.

Wytwarzanie dwumetylo/fenilo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu.

Mieszaninę 9,0 ml (9,2 g 0,050 mola) chlorometylodwumetylofenylosilanu i 5,5g (0,060 mola) soli sodowej 1,2,4-triazolu w 25 ml dwumetyloformamidu 2 godziny mieszano i ogrzewano do temperatury 90-95°, ochłodzono, rozcieńczono wodą i ekstrahowano eterem. Roztwór eterowy przemyto wodą i solanką, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano otrzymując 8,1 g (75%) blado brązowego oleju, n_D²² 1,5350, zawierającego tytułowy związek i niewielkie zanieczyszczenia jak potwierdzono badaniem nmr. Próbkę o większej szybkości otrzymano przez destylację - temperatura wrzenia 99° (2,666 Pa), n_D²⁰ 1,5403, nmr (CDCl₃) 0,4 (6H, s), 3,8 (2H, s), 7,2-7,7 (5H, m), 7,7 (1H, s), 7,8 (1H, s), analiza dla C₁₁H₁₉N₃Si (ciężar cząsteczkowy 217,34):

Obliczono:	C 60,78	H 6,96	N 19,33
Znaleziono:	C 60,7	H 7,0	N 16,9
	60,2	7,0	16,0

Przykład XXII.

Wytwarzanie /4-chlorofenilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu.

Mieszaninę 2,2 g (0,010 mola) chlorometylo/4-chlorofenilo/dwumetylosilanu i 1,1 g (0,01 mola) soli sodowej 1,2,4-triazolu w 5 ml dwumetyloformamidu ogrzewano 2 godziny do temperatury 80-90°, rozcieńczono wodą i ekstrahowano eterem. Roztwór eterowy przemyto wodą i solanką, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano otrzymując 2,1 g (23%) tytułowego związku w postaci żółtego oleju, n_D²¹ 1,5428, ir (czysta substancja) 1555, 1470, 1245, 1130, 1080, 1010, 835, 805, 795, 735 cm⁻¹, nmr (CDCl₃): 0,4 (6H, s), 3,8 (2H, s), 7,4 (4H, szeroki s), 7,8 (1H, s), 7,9 (1H, s).

Przykład XXIII.

Wytwarzanie /2,4-dwuchlorofenilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu.

Mieszaninę 5,1 g (0,020 mola) chlorometylo/2,4-dwuchlorofenilo/dwumetylosilanu i 2,0 g (0,022 mola) soli sodowej 1,2,4-triazolu w 10 ml suchego dwumetyloformamidu mieszano 2 godziny w temperaturze 80-90°, otrzymaną zawiesinę ochłodzono, rozcieńczono wodą i przemyto eterem. Wyciągi eterowe przemyto kilkoma porcjami wody i jedną porcją solanki, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano otrzymując 4,6g (81%) tytułowego związku w postaci blado żółtej

cieczy, n_D^{23} 1,5580, ir (czysta substancja) 1550, 1485, 1440, 1345, 1260, 1240, 1130, 1085, 1025, 1005, 835 cm^{-1} , nmr (CDCl_3) 0,5 (6H, s), 4,1 (2H, s), 7,2-7,5 (3H, m), 7,8 (1H, s), 7,9 (1H, s).

P r z y k ł a d XXIV.

Wytwarzanie bis/4-chlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu.

Mieszaninę 6,3 g (0,020 mola) chlorometylo/-bis/-4-chlorofenylo/metylosilanu i 2,0 g (0,022 mola) soli sodowej 1,2,4-triazolu w 10 ml suchego dwumetyloformamidu mieszano 4 godziny w temperaturze 80°. Otrzymaną zawiesinę ochłodzono, rozcieńczono wodą i **przemytoeterem**. Wyciągi eterowe przemito kilkoma porcjami wody i jedną porcją solanki, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano otrzymując 5,4 g żółtego oleju. W wyniku destylacji na kolumnę z wypełnieniem kulkowym w temperaturze 120-150° (łaznia powietrzna) (6,665 Pa) i otrzymano 4,0 g (58%) tytułowego związku w postaci blado żółtego oleju, n_D^{26} 1,3966, nmr (CDCl_3) 0,7 (3H, s), 4,1 (2H, s), 7,2-7,5 (6H, m), 7,8 (1H, s), 7,9 (1H, s).

W podobnym doświadczeniu odparowanie wysięgów eterowych dało gumowate ciało stałe, które roztało z heksanami **otrzymując** tytułowy związek w postaci bezbarwnego ciała stałego o temperaturze topnienia 76-80°.

P r z y k ł a d XXV.

Wytwarzanie bis/4-fluorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu.

Mieszaninę 4,2 g (0,015 mola) /chlorometylo/bis-/4-fluorofenylo/metylosilanu i 1,4 g (0,015 mola) soli sodowej 1,2,4-triazolu w 8 ml dwumetyloformamidu mieszano 2 godziny w temperaturze 80°. Otrzymaną zawiesinę ochłodzono, rozcieńczono wodą i obrabiano w sposób podany w przykładzie XXIV, otrzymując 4,0 g blado żółtego oleju. Zanieczyszczenie usunięto przez destylację na kolumnie z wypełnieniem kulkowym w temperaturze 120-125° (6,685 Pa), otrzymując ponadto 2,3 g (49%) tytułowego związku w postaci żółtego oleju, n_D^{21} 1,5538, ir (czysta substancja) 3065, 3030, 2960, 2925, 1590, 1500, 1270, 1235, 1185, 1110, 1010, 830, 790 cm^{-1} , nmr (CDCl_3) 0,7 (3H, s), 4,2 (2H, s), 7,1 (4H, t, J=9), 7,5 (4H, dd, J=6 i 9) 7,8 (1H, s), i 7,9 (1H, s).

Podobnie otrzymaną próbkę krystalizowano z heksanu w temperaturze -120° otrzymując bezbarwne ciało stałe o temperaturze topnienia 52-53°C.

Stosując postępowanie z przykładów XIX i XXI-XXV do odpowiednich chlorometylosilanów można wytwarzać związki podane w tablicy 6, w których $Q_1 = Q_2 = H$.

T a b l i c a 6

Wzór 32

R_1	R_2	R_3	Charakterystyka fizykochemiczna
1	2	3	4
C_2H_5	CH_3	CH_3	n_D^{22} 1,4713
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	CH_3	n_D^{19} 1,4687
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	CH_3	CH_3	n_D^{23} 1,4226
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$	CH_3	CH_3	n_D^{21} 1,4597
cykloheksyl	CH_3	CH_3	n_D^{22} 1,4508
1-naftył	CH_3	CH_3	n_D^{23} 1,6051
2-naftył	CH_3	CH_3	n_D^{27} 1,5942
4-bromofenyl	CH_3	CH_3	n_D^{20} 1,5647
4-fluorofenyl	CH_3	CH_3	tw. 106° (2,666 · 10 ¹ Pa)

c.d. tablicy 6

1	2	3	4
4-metoksyfenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁶ 1,5401
4-fenoksyfenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²² 1,5754
4-/4-chlorofenoksy/- fenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²² 1,5703
4-chlorofenyl	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁	olej
4-fluorofenyl	4-fluorofenyl	C ₂ H ₅	tt. 73-75°C
4-fluorofenyl	4-fluorofenyl	C ₃ H ₇	IR 1590, 1500 cm ⁻¹
4-fluorofenyl	4-fluorofenyl	C ₄ H ₉	IR 1690, 1499 cm ⁻¹
4-tiometylofenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²³ 1,5790
4-trójjfluorometylo- fenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²² 1,4909
4-metylofenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²¹ 1,5350
4-metylosulfonylo- fenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²¹ 1,5536
4-III-rzęd. butylo- fenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²³ 1,5125
4-cykloheksylofenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²¹ 1,5235
4-trójjfluorometoksy- fenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²² 1,4768
4-/4-bromofenylo/- fenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²² 1,5802
3-/fenylofenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²¹ 1,5939
3-trójjfluorometylo- fenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ 1,4043
3-chlorofenyl	CH ₃	CH ₃	tt. 37-43°
2-trójjfluorometylo- fenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²³ 1,4964
2-fenylofenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²² 1,5900
2-chlorofenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²² 1,5442
2-metoksyfenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²¹ 1,5216
2,3-dwumetoksyfenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²² 1,5322
2,6-dwumetoksyfenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²³ 1,5404
3,4-dwuchlorofenyl	CH ₃	CH ₃	n _D ²² 1,5602
3,5-dwuchlorofenyl	CH ₃	CH ₃	tt. 63-69°
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃	n _D ²² 1,4672
fenyl	n-C ₄ H ₉	CH ₃	n _D ²¹ 1,5297

c.d. tablicy 6

1	2	3	4
4-fenylofenyl	n-C ₄ H ₉	CH ₃	n _D ²² 1,5838
4-chlorofenyl	n-C ₄ H ₉	CH ₃	n _D ²² 1,5344
4-fluorofenyl	n-C ₄ H ₉	CH ₃	n _D ²² 1,5120
2,4-dwuchlorofenyl	n-C ₄ H ₉	CH ₃	n _D ²³ 1,5411
fenyl	fenyl	CH ₃	n _D ²² 1,5852
4-fluorofenyl	fenyl	CH ₃	n _D ²⁰ 1,5718
4-chlorofenyl	fenyl	CH ₃	n _D ²² 1,5926
4-bromofenyl	fenyl	CH ₃	n _D ²² 1,6076
4-fenylofenyl	fenyl	CH ₃	n _D ²¹ 1,6328
2-chlorofenyl	fenyl	CH ₃	n _D ²⁰ 1,5742
2,4-dwuchlorofenyl	fenyl	CH ₃	n _D ²⁵ 1,5941
4-bromofenyl	4-bromofenyl	CH ₃	n _D ²¹ 1,6245
4-fenylofenyl	4-fenylofenyl	CH ₃	tt. 42-46°
4-metoksyfenyl	4-metoksyfenyl	CH ₃	n _D ²¹ 1,5890
2-chlorofenyl	2-chlorofenyl	CH ₃	n _D ²¹ 1,5965
2,4-dwuchlorofenyl	2,4-dwuchloro- fenyl	CH ₃	n _D ²² 1,6009
2-chlorofenyl	4-chlorofenyl	CH ₃	n _D ²⁰ 1,5918
fenyl	fenyl	fenyl	tt. 118-121°C
4-metylofenyl	4-metylofenyl	CH ₃	tw. 169-173 (1,333·10 ¹ Pa)
4-fenylofenyl	4-fluorofenyl	CH ₃	n _D ²² 1,6151
4-chlorofenyl	4-chlorofenyl	4-chlorofenyl	tt. 136-138
4-fluorofenyl	4-fluorofenyl	4-fluorofenyl	tt. 84-85

P r z y k ł a d XXVI.

Wytwarzanie /3,3-dwumetylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/[bis/4-fluorofenylo/]metylo-
silanu.

Tytułowy związek wytwarzano dostosowując postępowanie z przykładu XXV do równomolowych
ilości chlorometylo/bis/4-fluorofenylo/]metylosilanu i soli sodowej 3,3-dwumetylo-1,2,4-tria-
zolu.

Pokrewne związki mogą być wytworzone przez zastąpienie soli 3,5-dwumetylo-1,2,4-tria-
zolu solą 3-metylo-1,2,4-triazolu.

P r z y k ł a d XXVII.

Wytwarzanie /1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/3-metylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu.

Roztwór 5,5 g (0,020 mola) /1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/-
silanu w 40 ml suchego czterowodorofuranu oziębiono do temperatury -40° w atmosferze azotu
i mieszając dodano kroplami 12,5 ml (0,020 mola) 1,6 molowego roztworu n-butylo-litu w heksanie.
Otrzymany żółty roztwór mieszano dalsze 15 minut w temperaturze -40°, traktowano 1,9 ml (4,2 g,
0,030 mola) jodku metylu i pozwolono ogrzać się do temperatury pokojowej. Otrzymany roztwór

rozcieńczono wodą i ekstrahowano heksanami. W wyniku przemywania ekstraktów organicznych wodą i solanką, suszenie siarczanem magnezu i odparowanie otrzymano 5,7 g ciała stałego, które oczyszczano metodą chromatografii suchokolumnowej na żelu krzemionkowym eluowanym octanem etylu i otrzymano 1,1 g surowego produktu. Po rekrystalizacji z 12 ml mieszaniny heksanów z octanem etylu 3:1 otrzymano następnie 0,97 g (10%) tytułowego związku w postaci kremowego ciała stałego o temperaturze topnienia 55-98°, ir (Nujol^R) 1590, 1270, 1250, 1180, 1120, 830, 765, 700 cm⁻¹, nmr (CDCl₃) 0,5 (6H, s), 2,2 (3H, s), 3,7 (2H, s), 7,2-7,7 (9H, m), 7,8 (1H, s).

Chociaż wskazane struktury są preferowane z powodów przestrzennych, to ta pozycja grupy metylowej w pierścieniu triazolu nie została dowiedziona i jest możliwe, że produktem jest (1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/5-metylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan).

Sposoby postępowania z przykładów XXIII i XXVII mogą być zastosowane do wytwarzania związków o wzorze 20.

P r z y k ł a d XXVIII.

Wytwarzanie kompleksu w stosunku 1:1 /1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu i chlorku miedziawego.

Mieszaninę 5,0 g (0,017 mola) /1,1'-bifenyl-4-ilo/-dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu i 1,7 g (0,017 mola) chlorku miedziawego w 170 ml czterowodorofuranu ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w atmosferze azotu w ciągu 30 minut i otrzymany głęboko zielony roztwór odparowano otrzymując tytułowy związek w postaci ciemno zielono-brązowego ciała stałego o temperaturze topnienia 85-90°, ir (Nujol^R) 3110, 1590, 1280, 1250, 1120, 1010, 990, 840, 825, 760, 700 cm⁻¹.

Podobnie wytwarzano następujące kompleksy metanoli i /1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu:

kompleks z chlorkiem miedziowym w stosunku 1:1 w temperaturze topnienia 83-87°,
kompleks z chlorkiem miedziowym w stosunku 2:1 o temperaturze topnienia 85-92°,
kompleks z chlorkiem cynku w stosunku 1:1 n_D²¹ 1,5732,
kompleks z siarczanem manganawym w stosunku 1:1 o temperaturze topnienia 244-250°
(rozkład).

P r z y k ł a d XXIX.

Wytwarzanie soli 4-dodecylobenzenosulfonianowej (1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan).

Roztwór 1,0 g (0,034 mola) /1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu w 10 ml dwuchlorometanu połączono z roztworem 1,1 g (0,034 mola) kwasu 4-dodecylobenzenosulfonowego w 10 ml dwuchlorometanu. Otrzymany roztwór odparowano i otrzymano tytułową sól w postaci lepkiego żółtego oleju, n_D²⁰ 1,5645, ir (czysta substancja) 3110, 3050, 3020, 2960, 2920, 2890, 2570, 1920, 1600, 1545, 1485, 1435, 1405, 1250, 1225, 1165, 1120, 1030, 1010, 990, 845, 825, 756, 735, 700, 670, 635 cm⁻¹.

P r z y k ł a d XXX.

Wytwarzanie kompleksu 2:1 [bis/4-fluorofenyl-]metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu i chlorku miedziowego.

Mieszaninę 1,0 g (0,0032 mola) [bis/4-fluorofenyl-]metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu i 0,2 (0,0016 mola) chlorku miedziowego w 30 ml czterowodorofuranu ogrzewano w ciągu 30 minut do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w atmosferze azotu i odparowano otrzymując tytułowy kompleks w postaci niebiesko-zielonego szkła bez wyraźnej temperatury topnienia, ir (Nujol^R) 1580, 1490, 1230, 1160, 1110, 730, 785 cm⁻¹.

Kompleks w stosunku 1:1 z chlorkiem miedziawym wytworzono podobnie, otrzymując ciemno zielone szkło, bez wyraźnej temperatury topnienia i o ir jak wyżej.

Przez zastosowanie sposobów postępowania z przykładów XXVI-XXVIII dowolne związki z tablic 6, 7, 8, 9, 12 i 13 można przekształcić w sole lub kompleksy z metalami.

P r z y k ł a d XXXI.

Wytwarzanie /1,1'-bifenyl-4-ilo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/-metoksy/metylosilanu.

Mieszaninę /1,1'-bifenyl-4-ilo/chlorochlorometylo-metylosilanu i dwóch równoważników soli sodowej 1,2,4-triazolu w dwumetyloformamidzie ogrzewano 2 godziny do temperatury 80-90°. Następnie dodano dziesięć równoważników metanolu i mieszaninę tę utrzymywano 1 godzinę w temperaturze 70°C, ochłodzono, rozcieńczono wodą i szybko ekstrahowano eterem. W wyniku przemycia roztworu eterowego wodą i solanką, wysuszenia siarczanem magnezu i odparowaniu otrzymano tytułowy związek.

Pokrewne związki można wytwarzać w ten sam sposób stosując odpowiedni chlorosilan i alkohol. W przypadku związków, w których $R_6 = CH$ zamiast alkoholu stosuje się wodę i hydrofilię prowadzi się nie w temperaturze 70° a w temperaturze 20-250.

P r z y k ł a d XXXII.

Wytwarzanie /1,1'-dwumetyloetoksy/metylo/fenyl/1H-1,2,4-triazol-ilo-metylo/silanu.

Mieszaninę 3,6 g (0,015 mola) chlorometylo 1,1-dwumetyloetoksy/metylo/fenyl/silanu i 1,3 g (0,015 mola) soli sodowej 1,2,4-triazolu w 8 ml dwumetyloformamidu mieszano 2 godziny w temperaturze 80°, ochłodzono i wylano do wody. Otrzymaną mieszaninę ekstrahowano eterem i ekstrakty eterowe przemyto wodą i solanką, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano otrzymując 2,7 g żółtego oleju. Chromatografia na żelu krzemionkowym, przy elucji prowadzonej mieszaniną octanu etylu z heksanami 50:50 daje 1,5 g (36%) tytułowego związku w postaci białego żółtego oleju, n_D^{21} 1,5134, ir (czysta substancja) 3120, 3070, 3045, 2975, 2925, 1500, 1425, 1380, 1365, 1270, 1259, 1240, 1190, 1140, 1115, 1050, 1020, 1010, 830, 810, 790, 740, 700, 680 cm^{-1} , nmr ($CDCl_3$) 0,6 (3H, s), 1,3 (9H, s), 3,9 (2H, s), 7,3-7,7 (5H, m), 6,9 (1H, s) i 8,0 (1H, s).

P r z y k ł a d XXXIIA:

Wytwarzanie bis/4-fluorofenyl/-hydroksy/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu.

Mieszaninę 10,0 g (30,6 mmoli) chlorometylo/bis-/4-fluorofenyl/-2-propoksy-silanu i 3,1 g (30,6 mmola) soli sodowej 1,2,4-triazolu w dwumetyloformamidzie mieszano w temperaturze 80-90° pod azotem w ciągu 2 godzin. Postępując jak w przykładzie XXXII otrzymywano woskowatą pozostałość, którą przemywano mieszaniną 1:1 eter : heksan, otrzymując 3,0 g (30%) związku tytułowego. Po przekrystalizowaniu z chlorobutanu otrzymywano czystą próbkę o temperaturze topnienia 130-131°, nmr ($CDCl_3$) 4,1 (2H, s), 5,8 (1H, szeroki s), 7,1 (4H, t), 7,7 (4H, d z d), 7,8 (1H, s), 8,0 (1H, s).

P r z y k ł a d XXXIIB:

Wytwarzanie bis/4-chlorofenyl/-hydroksy/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu i bis/4-chlorofenyl/hydroksy/4H-1,2,4-triazol-4-ilometylo/silanu.

Postępowano jak w przykładzie XXXIIA, stosując jako produkt wyjściowy chlorometylo/bis/4-chlorofenyl/-2-propoksy/silan. Otrzymywano olej, który odwirowywano z heksanem. Warstwę heksanową dekantowano, a pozostały olej krystalizowano z mieszaniny 9:1 heksan : octan etylu, otrzymując izomer 1H w postaci ciała stałego o temperaturze topnienia 130-131°, nmr ($CDCl_3$) 4,1 (2H, s), 6,3 (1H, szeroki s), 7,4 (4H, d), 7,6 (4H, d), 7,8 (1H, s), 8,0 (1H, s).

W wyniku chromatografii żuگو macierzystego na żelu krzemionkowym z eluowaniem najpierw heksanem a następnie mieszaniną 9:1 dwuchlorometan : aceton, otrzymywano izomer 4H w postaci ciała stałego o temperaturze topnienia 98-103°, nmr ($CDCl_3$) 1,7 (1H, szeroki s), 4,2 (2H, s), 7,8 (8H, s), 7,8 (2H, s).

P r z y k ł a d XXXIIC:

Wytwarzanie /1,1'-bifenyl-4-ylo/-hydroksy/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu.

Mieszaninę 3,0 g (8,9 mmoli) /1,1'-bifenyl-4-ilo/-metylo/2-propoksy/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu, 3 ml stężonego kwasu solnego, 10 ml wody i 10 ml czterowodorofuranu mieszało w ciągu nocy w temperaturze pokojowej. Otrzymany roztwór rozcieńczono eterem, przemywano nasyconym wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, wodą i roztworem soli, suszono nad siarczanem

magnezu i odparowywano do 2,3 g lepkiego oleju. W wyniku chromatografii na żelu krzemionkowym przy eluowaniu heksanem następnie eterem, otrzymywano 1,1 g (42%) tytułowego związku w postaci lepkiego oleju, zestalającego się po odstaniu, o temperaturze topnienia 97-99°, nmr (CDCl₃) 0,5 (3H, s), 3,9 (2H, s), 5,2 (1H, szeroki s), 7,3-7,8 (9H, m), 7,9 (1H, s), 8,0 (1H, s).

Postępując jak opisano w przykładach XXXI-XXXIIC, otrzymywano związki wymienione w tablicach 8 i 9.

Wytwarzanie disolksanu zilustrowano w przykładzie XXXIID.

P r z y k ł a d XXXIID.

Wytwarzanie oksybis[bis/4-fluorofenyl/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu].

Roztwór 11,0 g (33,7 mmola) chlorometylo/bis/4-fluorofenyl//2-propoksy/silanu i 10 ml 49% wolnego roztworu kwasu fluorowodorowego w etanolu ogrzewano w ciągu 2 godzin w atmosferze azotu w warunkach wrzenia pod chłodnicą zwrotną, chłodzono i rozdzielano pomiędzy wodę i eter. Warstwę organiczną przemywano wodą i roztworem soli, suszono nad siarczanem magnezu i odparowywano otrzymując 9,7 g (100%) chlorometylo-fluoro/[bis/4-fluorofenyl/]silanu w postaci ruchliwego oleju o n_D^{22} 1,5387, nmr (CDCl₃) 3,2 (2H, d), 7,2 (4H, t), 7,8 (4H, d z d).

Mieszaninę 4,5 g (16 mmoli) fluorosilanu otrzymanego jak opisano wyżej i 1,6 g (18 mmoli) soli sodowej 1,2,4-triazolu w dwumetyloformamidzie mieszano w ciągu 2 godzin w temperaturze 80-90°. Otrzymaną zawiesinę rozcieńczano eterem, przemywano trzykrotnie wodą i jednokrotnie roztworem soli, suszono nad siarczanem magnezu i odparowywano do lepkiego oleju. Roztarcie z mieszaniną 1,1 eter : heksan daje 1,1 g (23%) tytułowego dwusileksanu w postaci bezbarwnego ciała stałego o temperaturze topnienia 165-188°, nmr (CDCl₃) 4,1 (2H, s), 7,0 (4H, t), 7,4 (4H, d z d), 7,8 (1H, s), 7,9 (1H, s).

Związki z tablicy 7 i związki o wzorze 52, w których $Q_1 = Q_2 = H$, mogą być wytwarzane przy zastosowaniu sposobów postępowania z przykładów XXX i XXXII.

T a b l i c a 7
Wzór 51

R ₁	R ₂	R ₆	Charakterystyka fizykochemiczna
4-fluorofenyl	4-fluorofenyl	H	tt. 130-131°C
4-chlorofenyl	4-chlorofenyl	H	tt. 130-131°C
4-fenylfenyl	CH ₃	izo-C ₃ H ₇	n_D^{21} 1,5788
4-fenylfenyl	CH ₃	H	tt. 97-99°C
dwufenyl-4	4-fluorofenyl	H	n_D^{22} 1,6157
4-fluorofenyl	CH ₃	izo-C ₃ H ₇	n_D^{22} 1,5110
4-fluorofenyl	4-fluorofenyl	izo-C ₃ H ₇	n_D^{22} 1,5375
4-chlorofenyl	4-chlorofenyl	III-rzęd. C ₄ H ₉	n_D^{21} 1,5694
4-fluorofenyl	CH ₃	H	IR 3400, 1590 cm ⁻¹
fenyl	CH ₃	izo-C ₃ H ₇	n_D^{20} 1,5367
4-fluorofenyl	CH ₃	C ₂ H ₅	n_D^{21} 1,5204

P r z y k ł a d XXXIII.

Wytwarzanie chlorometylo/dwuchloro/fenylsilanu.

Roztwór 25,1 ml (56,8 g, 0,200 mola) chlorometylotrójchlorosilanu w 400 ml suchego czterowodorofuranu ochłodzono do temperatury -78° w atmosferze azotu i energicznie mieszając

dodano przez powolne wkraplanie w ciągu 1 godziny 48,0 ml (0,100 ml) 2,1 molowego fenylolitu. Po trwającym dalsze 30 minut mieszaniu w temperaturze -78° pozwolono aby roztwór ogrzał się do temperatury pokojowej i odparowaniu go do objętości 200 ml. Po dodaniu 500 ml eteru, przesączeniu w celu usunięcia wytrąconego chlorku litu i odparowaniu przesącza otrzymano 25,0 g cieczy. W wyniku destylacji otrzymano 6,5 g (29%) tytułowego związku w postaci bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia $62-82^{\circ}$ ($2,000 \cdot 10^1$ Pa), nmr (CDCl_3) δ 3,3 (s, 2) i 7,1-7,9 (m, 5).

Przykład XXXIV.

Wytwarzanie chlorometylo/dwuetoksy/fenylosilanu.

Roztwór 1,0 g (0,0044 mola) chlorometylo/dwuchloro/fenylosilanu w 8 ml absolutnego etanolu ochłodzono do temperatury 0° w atmosferze azotu i mieszając dodawano powoli 0,61 ml (0,445 g, 0,0044 mola) trójetiloaminy, po czym otrzymanemu roztworowi pozwolono ogrzać się do temperatury pokojowej. Po dodaniu 50 ml eteru, przesączeniu w celu usunięcia wytrąconych trójetiloaminy/ chlorowodoru i po odparowaniu przesącza pozostałość, którą przesączono przez krótką kolumnę z żelalem krzemionkowym, eluowaną 95% eterem naftowym z octanem etylu stanowiła 0,80 (73%) tytułowego związku w postaci bezbarwnego oleju nmr (CDCl_3) 1,25 (t, 6, $J=6$ Hz), 3,0 (s, 2), 3,9 (q, 4, $J=6$ Hz) i 7,2-7,9 (m, 5).

Przykład XXXV.

Wytwarzanie chlorometylo/fenilo/bis/2-propoksy/silanu.

Roztwór 2,0 g (0,009 mola) chlorometylo/dwuchloro/fenylosilanu i 5 ml propanolu-2 w 15 ml dwumetyloformamidu mieszano w atmosferze azotu dodając kroplami 2,5 ml (1,9 g, 0,018 mola) trójetiloaminy. Otrzymaną zawiesinę ogrzewano 2 godziny do temperatury 80° , ochłodzono, rozcieńczono wodą i ekstrahowano eterem. Wyciągi eterowe, przemyto wodą i solanką, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano otrzymując 2,2 g cieczy. W wyniku chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym eluowanym eterem naftowym otrzymano 1,4 g (58%) tytułowego związku w postaci bezbarwnej cieczy n_D^{22} 1,4741, nmr (CDCl_3) 1,2 (12H, d, $J=6$), 3,0 (2H, s), 4,3 (2H, septet, $J=6$), 7,3-7,8 (3H, m).

Związki z tablicy 8 i związki o wzorze 53 można wytwarzać stosując sposoby postępowania z przykładów XXXIII-XXXV.

Tablica 8

Wzór 54

R_1	R_6	Charakterystyka fizykochemiczna
fenyl	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	tw. $142-162^{\circ}$
fenyl	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	tw. $57-60^{\circ}$ ($2,000 \cdot 10^1$ Pa)

Przykład XXXVI.

Wytwarzanie fenyllobis/2-propoksy/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu.

Tytułowy związek można wytwarzać stosując postępowanie z przykładu XXXII do chlorometylo/fenilo/bis/2-propoksy/-silanu: n_D^{22} 1,4962, nmr (CDCl_3) 1,1 (12H, d, $J=6$), 4,0 (2H, s), 4,3 (2H, septet, $J=8$), 7,2-8,0 (7H, m).

Związki z tablic 9 i 10 można wytwarzać podobnie.

Tablica 9

Wzór 55

R_1	R_6	Q_1	Q_2	Charakterystyka fizykochemiczna
4-fenylfenyl	III-rzęd. C_4H_9	H	H	n_D^{21} 1,5564
4-fenylfenyl	C_2H_5	H	H	n_D^{21} 1,5788
4-fluorofenyl	C_2H_5	H	H	n_D^{22} 1,5322

c.d. tablicy 9

1	2	3	4	5
4-chlorofenyl	C_2H_5	H	H	n_D^{20} 1,5413
fenyl	izo- C_3H_7	H	H	n_D^{22} 1,4962

T a b l i c a 10
Wzór 56

R_1	R_6	Q_1	Q	Charakterystyka fizykochemiczna
4-fenylofenyl	$CH_3CHCH_2CHCH_3$	H	H	n_D^{22} 1,5037
4-chlorofenyl	$CH_2CH_2CHCH_3$	H	H	n_D^{20} 1,5304
4-chlorofenyl	$CH_3CHCH_2CHCH_3$	H	H	n_D^{20} 1,5264
4-fenylofenyl	$CH_3CHCH_2CHCH_3$	H	H	n_D^{21} 1,5544

Środki grzybobójcze według wynalazku można wytwarzać w dowolny znany sposób. Środki te mogą mieć postać proszków, granulek, płatków, roztworów, emulsji, zwilżalnych (higroskopijnych) proszków, koncentratów emulsyjnych itp. Wiele z nich nadaje się do stosowania bezpośredniego. Preparaty do rozpylania można rozprowadzać stosownym rozcieńczalnikiem i stosować w ilościach od kilku do kilku tysięcy na hektar. Preparaty dużej mocy znajdują swe podstawowe zastosowanie jako półprodukty do otrzymywania kompozycji stosowanych bezpośrednio. Preparaty stosowane w praktyce zawierają składniki aktywne w ilości od około 1% do 99% wagowych oraz co najmniej jeden inny składnik: a) od około 0,1% do 20% wagowych środka powierzchniowo czynnego i/lub b) od około 5% do 99% wagowych stałego lub ciekłego obojętnego nośnika (rozcieńczalnika). Preparaty te mają zwykle w przybliżeniu skład podany w tablicy 11.

T a b l i c a 11

Rodzaj preparatu	Składnik/% wagowe		
	Składnik aktywny	Nośnik	Środek powierzchniowo czynny
Proszki zwilżalne	20-90	0-74	1-10
Zawiesiny w oleju, emulsje, roztwory (w tym koncentraty emulsyjne)	5-50	40-95	0-15
Wodne zawiesiny	10-50	40-84	1-20
Proszki	1-25	70-99	0-5
Granulki i płatki	1-95	5-99	0-15
Kompozycje dużej mocy	90-99	0-10	0-2

Możliwe jest użycie składnika aktywnego w wyższym lub niższym stężeniu, w zależności od zamierzonego przeznaczenia preparatu oraz własności fizycznych danego związku. Często pożądane są kompozycje o wyższym stosunku środka powierzchniowo czynnego do składnika aktywnego, co osiąga się przez wchłanianie tego środka przez preparat lub przez mieszanie w dużym zbiorniku.

Typowe stałe nośniki opisane są przez Watkins'a i wsp. w "Handbook 57 Insecticide Dust Diluents and Carriers" (Podręcznik rozcieńczalników i nośników dla proszków owadobójczych) Wyd. 2, Dorland Books, (aldwell, New Jersey, Stany Zjednoczone). Dla proszków zwilżalnych bardziej pożądane są rozcieńczalniki o silniejszych właściwościach absorpcyjnych a dla proszków - rozcieńczalniki o większej gęstości. Typowe rozcieńczalniki ciekłe i rozpuszczalniki opisane są przez Marsden'a w "Solvents Guid" (Przewodnik po rozpuszczalnikach) wyd. 2. Interscience, New York, 1950, Stany Zjednoczone. W przypadku koncentratów zawieszinowych korzystnie stosuje się rozpuszczalniki, w których rozpuszczalność jest mniejsza niż 0,1%. Roztwory stężone sporządza się korzystnie z wykorzystaniem rozpuszczalników, w których roztwór jest niepodatny na rozdzielanie się faz w temperaturze 0°C. Wykaz środków powierzchniowo czynnych oraz ich zalecane zastosowanie podane są w "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" (Rocznik detergentów i emulgatorów) McCutcheon's/ MC Publishing Corp., Ridgewood, New Harsey, Stany Zjednoczone oraz "Encyclopedia 57 Surface Active Agents" (Encyklopedia środków powierzchniowo czynnych) Chemical Publisching Co., Inc., New York, 1964, Stany Zjednoczone. Wszystkie preparaty zawierać mogą niewielkie ilości dodatków dla zredukowania pienienia, zbrylania, korozji, rozwoju mikroorganizmów itp.

Sposoby wytwarzania takich preparatów są dobrze znane. Roztwory wytwarza się przez zwykłe zmieszanie składników. Drobnodziarniste preparaty stałe wytwarza się przez mieszanie i zazwyczaj przez zmielenie w młynie młotkowym lub w młynie fluidyzacyjnym. Zawiesiny wytwarza się przez mielenie na mokro (patrz na przykład opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 060 084). Granulki i kapsułki można wytwarzać przez napyłanie substancji aktywnej na przygotowane wcześniej granulowane nośniki albo technicznie agromelacji. Patrz J.R. Browning, "Agglomeration", Chemical Engineerr's, Handbook, wydanie czwarte, Mc. Graw-Hill, Now York, 1963, str. 8-59ff.

P r z y k ł a d XXXVII.

Zwilżalny proszek.

/1,1-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	40%
duoktylosulfobursztynian sodu	1,5%
ligninosulfonian sodu	3%
metyloceluloza o niskiej lepkości	1,5%
atapulgit	54%

Składniki mieszano dokładnie, przepuszczano przez młyn powietrzny w celu otrzymania przeciętnych rozmiarów średnic poniżej 15 mikrometrów, mieszano ponownie i przesiewano przez sito USS nr 50 (otwory 0,3 mm) przed zapakowaniem.

Wszystkie związki według wynalazku mogą być przygotowane w ten sam sposób.

P r z y k ł a d XXXVIII.

Zwilżalny proszek

/4-Bromofenyl/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	20%
alkilonaftylosulfonian sodu	2%
metyloceluloza o niskiej lepkości	2%
ziemia krzemkowa	76%

Składniki mieszano, mielono zgrubnie w młynie młotkowym a następnie w młynie powietrznym w celu otrzymania zasadniczo wszystkich cząstek o średnicy poniżej 10 mikrometrów. Produkt mieszano ponownie przed zapakowaniem.

P r z y k ł a d XXXIX.

Koncentrat o wysokiej aktywności

/4-Chlorofenyl/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	98,5%
aerożel krzemionkowy	0,5%
rozdrobniona, bezpostaciowa krzemionka syntetyczna	1,0%

Składniki mieszano i mielono w młynie młotkowym w celu otrzymania koncentratu o wysokiej aktywności zasadniczo w całości przechodzącego przez sito USS nr 50 (otwory 0,3 mm). Materiał ten można preparować następnie różnymi metodami.

P r z y k ł a d XL.

Pył

Koncentrat o wysokiej aktywności z przykładu XXXIX	25,4%
sproszkowany pirofilit	74,6%

Składniki mieszano starannie i pakowano.

P r z y k ł a d XLI.

Zawiesina wodna

/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	50,0%
zagęszczacz, kwas poliakrylowy	0,3%
eter dodecylofenylo w glikolu polietylenowym	0,5%
fosforan dwusodowy	1,0%
fosforan jednosodowy	0,5%
alkohol poliwinylowy	1,0%
pięćchlorofenyl	0,4%
woda	16,3%

Składniki mieszano razem w młynie piaskowym w celu otrzymania zasadniczo wszystkich cząstek o rozmiarach poniżej 5 mikrometrów.

P r z y k ł a d XLII.

Koncentrat do emulgowania

Dwumetylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	20%
chlorobenzen	74%
kondensaty monostearynianu sorbitanu z polioksyetylenem	6%

Składniki połączono i mieszano w celu otrzymania roztworu, który może być emulgowany w wodzie przed zastosowaniem.

P r z y k ł a d XLIII.

Koncentrat do emulgowania

Dwumetylo/4-metylofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	30%
mieszanina rozpuszczalnych w oleju sulfonianów i eterów polioksyetylenowych	4%
ksylen	66%

Składniki łączono i mieszano lekko ogrzewając w celu przyspieszenia rozpuszczania. W operacji pakowania uczestniczy drobny filtr sitowy, który zapewnia brak obcego, nierozpuszczonego materiału w produkcie.

P r z y k ł a d XLIV.

Granulat

Zwilżalny proszek z przykładu XXXVII	15%
gips	69%
siarczan potasu	16%

Składniki mieszano w mieszalniku obrotowym i spryskiwano wodą w celu dokonania granulacji. Gdy większość materiału osiągnęła pożądany zakres rozmiaru 1,0 do 0,42 mm (USS nr 18 do 40), granulki usuwano, suszono i przesiewano. Nadziarno kruszono w celu otrzymania dodatkowej ilości materiału o pożądanych rozmiarach. Granulki te zawierają substancję czynną.

P r z y k ł a d XLV.

Koncentrat do emulgowania

/2,4-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	30%
mieszanina sulfonianów rozpuszczalnych w oleju i eterów polioksyetylenowych	4%
ksylen	66%

Składniki połączono i mieszano lekko ogrzewając w celu przyspieszenia rozpuszczania. W operacji pakowania uczestniczy drobny filtr sitowy, który zapewnia brak obcego, nierozpuszczonego materiału w produkcie.

P r z y k ł a d XLVI.

Koncentrat do emulgowania.

Butylo/4-chlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	30%
mieszanina rozpuszczalnych w oleju sulfonianów i eterów	
polioksyetylenowych	4%
ksylen	66%

Składniki połączono i mieszano lekko ogrzewając w celu przyspieszenia ogrzewania. W operacji pakowania uczestniczy drobny filtr sitowy, który zapewnia brak obcego, nierozpuszczonego materiału w produkcie.

P r z y k ł a d XLVII.

Koncentrat do emulgowania

bis/4-Chlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	30%
mieszanina rozpuszczalnych w oleju sulfonianów i eterów	
polioksyetylenowych	4%
ksylen	66%

Składniki połączono i mieszano lekko ogrzewając w celu przyspieszenia ogrzewania. W operacji pakowania uczestniczy drobny filtr sitowy, który zapewnia brak obcego, nierozpuszczonego materiału w produkcie.

P r z y k ł a d XLVIII.

Koncentrat do emulgowania

bis/4-Fluorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	20%
chlorobenzen	74%
kondensaty monostearyniany sorbitanu i polioksyetylenu	6%

Składniki połączono i mieszano lekko ogrzewając w celu przyspieszenia rozpuszczania. W operacji pakowania uczestniczy drobny filtr sitowy, który zapewnia brak obcego, nierozpuszczonego materiału w produkcie.

P r z y k ł a d XLIX.

Koncentrat do emulgowania

4-Fluorofenylo/żetylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	30%
mieszanina rozpuszczalnych w oleju sulfonianów i eterów	
polioksyetylenowych	4%
ksylen	66%

Składniki połączono i mieszano lekko ogrzewając w celu przyspieszenia rozpuszczania. W operacji pakowania uczestniczy drobny filtr sitowy, który zapewnia brak obcego, nierozpuszczonego materiału w produkcie.

Związki według wynalazku są użyteczne jako substancje przeciwdziałające chorobom roślin. Są one skuteczne w hamowaniu wielu chorób roślin, zwłaszcza chorób listowia roślin dekoracyjnych, upraw jarzyn, roślin zbożowych i owoców, takich jak Puccinia recondita, Erysiphe cichoracearum, Erysiphe graminis, Venturia inaequalis, Helminthosporium maydis, Cercospora arachidicola, Uromyces phaesoli i Monilinia fruticola, Rhizoctonia solani, Pyricularia oryzae, Phytophthora infestans i inne granulki Phytophthora. Związki według wynalazku zwalczają również takie choroby nasion jak Pythium aphanaderinatum.

Zwalczanie chorób przeprowadza się zwykle przez zastosowanie skutecznej ilości związku albo przed albo po zakończeniu na tę część rośliny, która ma być chroniona, taką jak korzenie, łodygi, liście, owoce, nasiona, bulwy lub cebule, bądź też na środowisko, glebę lub piasek, w którym rosną chronione przed chorobami rośliny. Związek może być również stosowany na nasiona, z których wyrosną rośliny, które mają być chronione przed chorobami.

Dawki związków stosowanych mogą być poddane wpływowi różnych czynników środowiskowych i powinny być określone w zależności od aktualnych warunków użytkowania. Listowie może być zwykle chronione traktowaniem w dawce od tak niewielkiej jak 1-500 ppm substancji czynnej. Rośliny, które rosną w glebie traktowanej substancją o stężeniu 0,1-20 kg/ha mogą być chronione przed chorobą.

Nasiona i młode siewki mogą być zwykle chronione jeżeli nasiona zostaną potraktowane dawką 0,06-3 g/kilogram nasion.

Związki według wynalazku można mieszać z substancjami **grzybobójczymi**, bakterio**bójczymi**, roztoc**zobójczymi**, nicieni**bójczymi**, owadob**ójczymi** lub innymi związkami aktywnymi biologicznie w celu osiągnięcia pożądaných wyników przy minimalnej stracie czasu, wysiłku i materiału. Ilość tych substancji biologicznie czynnych dodawanych do każdej części wagowej środka według wynalazku może wahać się w zakresie 0,05-25 części wagowych. Odpowiednie substancje tego typu są dobrze znane fachowcom. Niektóre z nich są zestawione poniżej:

grzybobójcze

2-benzimidazolokarbaminian metylu (carbendazim)

dwusiarczek czterometylotiuramu (thiuram)

octan n-dodecyloguanidyny (dodine)

etylenobisdwutiokarbaminian manganu (maneb)

1,4-dwuchloro-2,5-dwumetoksybenzen (chloroneb)

1-/butylokarbamyl/-2-benzimidazolokarbaminian metylu (**benomyl**)

2-cyjano-N-etylokarbamyl-2-metoksyiminoazetamid

(cymoxanil)

N-trójklorometylotiocteterowodoroftalimid (captan)

N-trójklorometyltioftalimid (folpet)

4,4'-o-fenyleno/bis/3-tioallofenian /dwumetylu [thiophanatemetyl/

2-/tiazol-4-ilo/benzimidazol [thabendazole/

tris/0-etylofosfonian/ glinu ["Aliette"]

czterochloroizoftalonitryl [chlorothalonil/

2,6-dwuchloro-4-nitroanilina (dichloran)

ester metylowy N-/2,6-dwumetylofenyl/N-/metoksyacetyl/-alaniny (metalaxyl)

cis-N-/1,1,2,2-czterochloroetylo/tiocteterowodoroftalimid/ (**captofol**)

3-/3,5-dwuchlorofenyl/-N-/1-metyloetylo/-2,4-diokso-1-imidazolinokarboksamid (iprodione)

3-/3,5-dwuchlorofenyl/-5-etenyl-5-metylooksazolidynodion-2,4 (**viclozolin**)

kazugamycyna

O-etylo-S,S-dwufenylofosforodwutionian (**edifanphos**)

Bakterio**bójcze**

trójkwasowy siarczan miedzi

siarczan streptomycyny

oksytetracyklina

Roztoczobójcze

ester kwasu senekowego z 2-II-rzęd:butylo-4,6-dwunitrofenolem (**binapsoryl**)

6-metylo-1,3-dwutiolo[2,3-β]chinolinon-2 (oxythioquinox)

2,2,2-trójkchloro-1,1-bis/4-chlorofenyl/etanol (**dicofol**)

bis/pięciokchloro-2,4-cyklopentadien-1-ilo/ (**dianochlor**)

wodorotlenek trójcykloheksylocyny (**cyhexatin**)

hexakis /2-metylo-2-fenylpropyl/dwucynotionian (**methomyl**)

N'-/4-chloro-o-tolilo/-N,N-dwumetyloformamidyna (**chlorolimetorm**)

O,0-dwuetylo-0-/2-izopropyl-4-metylo-6-pirymidyl/fosforotionian (**diazinon**)

ośmiochlorokamfen (**toxaphene**)

O-etylo-O-p-nitrofenyl-fenylfosforotionian (**MPN**)

cyjano/3-fenoksyfenyl/-metylo-4-chloro-α-/1-metyloetylo/benzenooctan (**fanvalerate**)

/3-fenoksyfenyl/metylo (+)-cis, trans-3-/2,2-dwuchloroetenyl/-2,2-dwumetylocyklopropano-karboksylan (**permethrin**)

N,N'-[tiobis]/N-metyloimino/karbonyloksy-bis[etanimidotionian dwumetylu]/(thiodicarb)
 ester 0-etylo-0-[4-/metylotio/fenylo]-S-n-propylowy kwasu fosforotiotionowego (sulprofon)
 3-/2,2-dwuchlorowinylo/-2,2-dwumetylocyklopropanokarboksylan α -cyjano-3-fenoksybenzylu
 (cypermethrin)
 4-/dwufluorometoksy- α -/metyloetylo/benzenooctan cyjano/3-fenoksyfenylo/metylu ("Payoff")
 0,0-dwumetylo-0-/3,5,6-trójkloro-2-pirydylo/fosforotionian (chloropyrifos)
 0,0-dwumetylo-S-[4-okso-1,2,3-benzotriazyn-3/4H/-ylo/-metylo]-fosforodwutionian
 (azinphos-methyl)
 5,6-dwumetylo-2-dwumetyloamino-4- pirymidynylodwumetylokarbaminian ("Pirimor")
 S-/N-formylo-N-metylokarbamylometylo/-O,0-dwuksanu (fenbutin oxide)
 Nicienioobójcze
 2-[dwuetoksyfosfynylimino]-1,3-dwutooetan (fosthieton)
 S-metylo-1-/dwumetylokarbamyllo/-N-/metylokarbamylloksy/-tioformamid (oxamyl)
 S-metylo-1-karbamyllo-N-/metylokarbamylloksy/tioformamid
 dwueter 0-etylo-0'-[4-/metylo-tio/-m-tolilowy] kwasu N-izopropylfosforimidowego (fenamiphos)
 owadobójcze
 ester 3-hydroksy-N-metylokrotonamido/dwumetylofosfonianowy/ (monocrotophos)
 ester kwasu metylokarbaminowego z 2,3-dwuodoro-2,2-dwumetylo-7-benzofuranolu (carbofuran)
 ester 0',0'-dwumetylowy kwasu 0-[2,4,5-trójkloro- α -/chlorometylo/benzyllo]fosforowego
 (tetrachlorvinpivos)
 ester dwumetylowy kwasu 2-merkaptobursztynowego S-ester z kwasem tiofosforowym, ester dwumetylowy (malathion)
 ester 0,0-dwumetylowy, 0-p-nitrofenylowy kwasu fosforotionowego (methyl parathion)
 ester z α -naftolem kwasu metylokarbaminowego (carbaryl)
 metylo-N-[/[metyloamino/oksy]karbonylo]etanimidometylofosforodwutionian (formothion)
 S-2-etylotioetylo/-O,0-dwumetylofosforotionian (demeton-S-methyl)
 cis-3-/2,2-dwubromowinylo/-2,2-dwumetylocyklopropanokarboksylan- α -cyjano-3-fenoksybenzylu
 (deltamethrin)
 ester cyjano/3-fenoksyfenylo/metylowy N-/2-chloro-4-trójkfluorometylofenylo/alaniny ("Navrik").

Wynalazek jest dodatkowo zilustrowany poniższymi przykładami.

P r z y k ł a d L.

Związki wytworzone sposobem według wynalazku rozpuszczono w acetonie, w ilości stanowiącej 6% końcowej objętości, a następnie rozprowadzono oczyszczoną wodą zawierającą środek powierzchniowo czynny o nazwie handlowej TREM 014 (estry alkoholi wielowodorotlenowych) w ilości 250 ppm, otrzymując zawiesiny o stężeniu 100 ppm. Zawiesiny te rozpylano na siewki pszenicy do momentu, w którym zaczęły spływać z roślin. Następnego dnia na rośliny naniesiono zawiesinę zarodników *Puccinia recondita* odmiany tritici, czynnika powodującego wystąpienie rdzy na liściach pszenicy i hodowlę inkubowano w komorze nasyconej wilgocią w temperaturze 20°C przez 24 godziny, a następnie w pomieszczeniu wzrostowym przez dalsze 7 dni, po czym oszacowano stopień rozwoju choroby. Procenty kontroli choroby zestawiono w poniższej tabelicy 12. Na roślinach poddanych zabiegowi ochronnemu nie wystąpiły skupiska rdzy w ogóle lub wystąpiły w niewielkich ilościach, podczas gdy na roślinach nie poddanych opryskom wystąpiły liczne brodawki rdzy na każdym liście.

T a b l i c a 12

Z w i ą z e k	% kontroli rdzy pszenicznej
1	2
/Dwumetylo/fenylo/1,2,4-triazol-1-dwumetylosilan	90
/4-Bromofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
/1,1'-Bifenylo-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100

c.d. tablicy 12

1	2
/4-Chlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Butylo-4-chlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
/3,4-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	60
/2,4-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
bis-/4-Chlorofenylo/metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
Dwumetylo/4-fluorofenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
[4-/1,1'-Dwumetyloetylo/fenylo]dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80 ^A
Butylo/2,4-dwuchlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
bis/2,4-Dwuchlorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/2,4-Dwuchlorofenylo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/4-Chlorofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/4-Fluorofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
Dodecylo/dwumetylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100 ^A
[4-/4-Chlorofenoksy/fenylo]dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/3,5-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
/1,1'-Difenylo-4-ilo/butylo/metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
bis/1,1'-Bifenylo-4-ilo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	60
/1,1'-Bifenylo-4-ilo/metylo/fenylo/-/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenylo-3-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
2-Chlorofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilo/metylo/silan	80
[bis/2-chlorofenylo]metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
sól kwasu 4-dodecylobenzenosulfonowego	
/1,1'-Bifenylo-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
kompleks 1:1	
/1,1'-Bifenylo-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek cynku (II)	100
kompleks 1:1 (1,1'-Bifenylo-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan siarczan manganawy	90

c.d. tablicy 12

1	2
2-Chlorofenylo/4-chlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
kompleks 1:1 [bis/2-Fluorofenylo]metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo-/silan: chlorek miedziawy	90
kompleks 2:1 [bis/2-Fluorofenylo]metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
bis/4-Chlorofenylo/hydroksy/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
bis/4-Fluorofenylo/hydroksy/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
tris/4-Chlorofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	40
tris-/4-Fluorofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
bis/4-Chlorofenylo/hydroksy/4H-1,2,4-triazol-4-ilometylo/silan	90
Oksybis[bis/4-fluorofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan]	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/metylo/2-propoksy//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/hydroksy/metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/1,1'-Bifenyl-4-ilo//4-fluorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Dwumetylo/4-trójjfluorometoksyfenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/4'-Bromo-1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/5-metylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
kompleks 1:1 (1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo-/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
kompleks 2:1 (1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo-/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100

A Związek stosowany w stężeniu 200 ppm

P r z y k ł a d L I.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku rozpuszczono w acetonie w ilości stanowiącej 6% końcowej objętości a następnie rozprowadzano oczyszczoną wodą z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego o nazwie handlowej TREM O14 (estry alkoholi wielowodorotlenowych) w ilości 250 ppm, z wytworzeniem zawiesiny o stężeniu 100 ppm. Otrzymane zawiesiny rozpylano na sadzonki ogórków do momentu, w którym zawiesina zaczęła z nich spływać. Następnego dnia na rośliny naniesiono zawiesinę zarodników grzyba *Erysiphe cichoracearum*, powodującego

wystąpienie pleśni pylistej na ogórkach i hodowlę inkubowano w pomieszczeniu wzrostowym przez 7 dni. Następnie oszacowano stopień rozwoju choroby. Procenty kontroli choroby zestawiono w poniższej tablicy 13. Na roślinach poddanych opryskowi związkami wytworzonymi sposobem według wynalazku pleśń pylista nie wystąpiła wogóle lub wystąpiła w nieznacznym stopniu, w przeciwieństwie do roślin nie poddanych zabiegom ochronnym, które były pokryte pleśnią pylistą. Na niektórych roślinach zaobserwowano skutki fitotoksyczności badanych związków, przejawiające się w redukcji wzrostu lub efektach hormonalnych, towarzyszące zwalczaniu choroby.

T a b l i c a 13

Z w i ą z e k	% kontroli pleśni pylistej na ogórkach
1	2
/Dwumetylo/fenilo/1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Etylodwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Butylodwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Dwumetylo/4-metylofenilo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G ^A
/4-Bromofenilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/4-Chlorofenilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Butylo-/4-chlorofenilo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G
Dwumetylo/1-naftylenilo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/3,4-Dwuchlorofenilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Dwumetylo/4-fenoksyfenilo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	70
Dwumetylo/4-metoksyfenilo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/2,4-Dwuchlorofenilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100H ^B
bis/4-Chlorofenilo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1H-1,2,4-Triazol-1-ilometylo/trójfenylosilan	100
Metylodwufenilo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylosilan	100G
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/4H-1,2,4-triazol-4-ilometylo/silan	90
bis/4-Fluorofenilo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G
Dwumetylo/4-fluorofenilo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G

c.d. tablicy 13

1	2
Dwumetylo/4-metylotiofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/4-trójlfluorometylofenylo/silan	100G
Dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/3-trójlfluorometylofenylo/silan	100
Dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/2-trójlfluorometylofenylo/silan	100
/2-Metoksyfenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G
Butylo/2,4-dwuchlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G
bis/2,4-Dwuchlorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G
/2,4/Dwuchlorofenylo/metylo/fenylo/-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G
/4-Chlorofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G
/4-Fluorofenylo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Butylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/2,3-Dwumetoksyfenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G
/2,6-Dwumetoksyfenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G
Dodecylo/dwumetylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	60 ^C
/2-Chlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G
[4-/4-Chlorofenoksy/fenylo]dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/butylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Butylo-/4-fluorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo-/silan	100
bis/1,1'-Bifenyl-4-ilo//metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1-Dwumetylofenoksy/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Metylo/fenylo/2-propoksy//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
1,1'-Bifenyl-2-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
2-Chlorofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100

c.d. tablicy 13

1	2
4-Bromofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
[bis/2-Chlorofenylo/]metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Cykloheksylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylosilan	100G
[bis/4-Bromofenylo/]metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80G
sól kwasu 4-dodecylobenzenosulfonowego	
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek cynku (II)	80
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: siarczan manganowy	90
2-Chlorofenylo/4-chlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Fenylo[bis/2-propoksy/]1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
kompleks 1:1 [bis/2-Fluorofenylo/]metylo/-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
kompleks 2:1 [bis/2-Fluorofenylo/]metylo/-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
bis/4-Chlorofenylo/hydroksy/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100H
bis/4-Fluorofenylo/hydroksy/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100H
tris/4-Chlorofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
bis/4-Chlorofenylo/hydroksy/4H-1,2,4-triazol-4-ilometylo/silan	100
Oksybis[bis/4-fluorofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan]	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/metylo/2-propoksy/-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/hydroksy/metylo/-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/4-fluorofenylo/-metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Dwumetylo/4-trójjfluorometoksyfenylo/-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G

c.d. tablicy 13

1	2
/4'-Bromo-1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo- /1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/5-metylo- /1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/ /1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
kompleks 2:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/- /1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
/4-Fluorofenylo/metylo/2-propoksy/1H-1,2,4- triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Dwumetyloetoksy/[bis/4-fluorofenylo/]- /1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100

A_G = redukcja wzrostuB_H = efekty hormonalne

P r z y k ł a d LII. Związki wytwarzane sposobem według wynalazku rozpuszczone w acetonie w ilości stanowiącej 6% końcowej objętości, a następnie rozprowadzono oczyszczoną wodą zawierającą środek powierzchniowo czynny o nazwie handlowej TREM 014 (estry alkoholi wielowodorotlenowych) otrzymując zawiesiny o stężeniu 100 ppm. Zawiesiny te rozpylano do momentu a. Zaczynały spływać z roślin, na siewki jęczmienia. Następnego dnia na rośliny naniesiono zawiesinę zarodników grzyba *Erysiphe graminis*, czynnika wywołującego występowanie pleśni pylistej na jęczmieniu, po czym hodowlę inkubowano w pomieszczeniu wzrostowym przez 7 dni. Następnie oszacowano stopień rozwinięcia się choroby. Stwierdzone procenty zahamowania choroby podano w poniższej tablicy 14.

Rośliny poddane zabiegowi ochronnemu były pozbawione pleśni pylistej lub tylko nieznacznie nią porażone, w przeciwieństwie do roślin niepoddanych zabiegowi, które były pokryte pleśnią pylistą.

T a b l i c a 14

Z w i ą z e k	% kontroli pleśni pylis- tej na jęczmieniu
1	2
Butylo/4-chlorofenylo/metylo/1H-1,2,4- triazol-1-ilometylo/silan	90
/3,4-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4- triazol-1-ilometylo/silan	100
Dwumetylo-4-metoksyfenylo//1H-1,2,4- triazol-1-ilometylo/silan	100
/2,4-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4- triazol-1-ilometylo/silan	100
bis/4-Chlorofenylo//metylo//1H-1,2,4- triazol-1-ilometylo/silan	100
/1H-1,2,4-Triazol-1-ilometylo/trójfenylo- silan	100
Metylodwufenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilomety- lo/silan	100

c.d. tablicy 14

1	2
Dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/- /2-trójjfluorometylofenylo/silan	100
Dodecylo/dwumetylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilo- metylo/silan	100 ^A

^AZwiązek stosowany w stężeniu 200 ppm.

P r z y k ł a d LIII. Związki wytworzone sposobem według wynalazku rozpuszczone w acetonie, w ilości stanowiącej 6% końcowej objętości, a następnie rozprowadzano wodą oczyszczoną z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego o nazwie handlowej TREM 014 (estry alkoholi wielowodorotlenowych) w stężeniu 250 ppm z wytworzeniem zawiesin o stężeniu 100 ppm. Zawiesiny te rozpylano na drzewka jabłoni do momentu aż zaczynały spływać z roślin. Następnego dnia na rośliny naniesiono zawiesinę zarodników grzyba *Venturia inaequalis*, czynnika powodującego wystąpienie parcha na jabłoniach i hodowlę inkubowano w pomieszczeniu o wilgotności nasyconej w temperaturze 20°C przez 24 godziny a następnie w pomieszczeniu wzrostowym przez dalsze 10-12 dni. Oszacowano następnie rozwój choroby. Wyniki przedstawiono w tablicy 15. Rośliny poddane zabiegom ochronnym wykazywały mniejszy stopień porażenia parchem jabłoni w porównaniu z roślinami nie poddanymi zabiegom, które były pokryte parchem. Niektóre rośliny wykazywały redukcję wzrostu będącą wynikiem fitotoksyczności badanych związków, przy równoczesnym zahamowaniu rozwoju choroby.

T a b l i c a 15

Z w i ą z e k	% kontroli parcha jabłoniowego
1	2
Dwumetylo/4-metylofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	50G ^A
/4-Bromofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90G
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/4-Chlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Butylo/4-chlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G
Dwumetylo/1-naftalenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	50
/3,4-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
Dwumetylo/4-fenoksyfenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Dwumetylo/4-metoksyfenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/2,4-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
bis/4-Chlorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Metylodwufenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100

c.d. tablicy 15

1	2
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/4H-1,2,4-triazol-4-ilometylo/silan	80
bis/4-Fluorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Dwumetylo/4-fluorofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80 ^C
Dwumetylo/4-metylotiofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan.	60
Dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo//2-trójk-fluorometylofenylo/silan	65 ^{G,A,C}
/2-Metoksyfenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
Butylo/2,4-dwuchlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100 ^G
bis/2,4-Dwuchlorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/2,4-Dwuchlorofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100 ^G
/4-Chlorofenylo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/4-Fluorofenylo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Butylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
Dodecylo/dwumetylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	40 ^{B,C,D}
/2-Chlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
[4-/4-Chlorofenoksy//fenylo]dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/butylo/metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
Butylo-/4-fluorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-2-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	60
/1,1'-Bifenyl-3-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	50
2-Chlorofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
4-Bromofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/bis-2-Chlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	40
/bis-4-Bromofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80

c.d. tablicy 15

1	2
sól kwasu 4-dodecylobenzenosulfonowego	
/1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
kompleks 1:1 /1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	10C
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek cynku II	10C
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: siarczan manganawy	100
2-Chlorofenylo/4-chlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
2-Chlorofenylo/dwumetylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	60
bis/4-Chlorofenylo/hydroksy-/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
bis/4-Fluorofenylo/hydroksy/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
tris/4-Fluorofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	60
bis/4-Chlorofenylo/hydroksy/4H-1,2,4-triazol-4-ilometylo/silan	100
Oksybis/bis/4-fluorofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/metylo/2-propoksy/-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/hydroksy/metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo//4-fluorofenylo/ metylo/-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Dwumetylo/4-trójkfluorometoksyfenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/4'-Bromo-1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/5-metylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
kompleks 2:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
/3-Chlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	60
Dwumetylo/oktadecylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	60

A_G - redukcja wzrostuB_C - chloroza

C - związek stosowany w stężeniu 400 ppm

D_B - spalanie

P r z y k ł a d LIV. Związki wytwarzane sposobem według wynalazku rozpuszczano w acetonie, w ilości stanowiącej 6% końcowej objętości a następnie rozprowadzano oczyszczoną wodą z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego o nazwie handlowej TREM 014 (estry alkoholi wielowodorotlenowych) w stężeniu 250 ppm, z wytworzeniem zawiesin o stężeniu 100 ppm. Zawiesiny te rozpylano aż do momentu, w którym zaczynały spływać z roślin na siewki kukurydzy. Następnego dnia na rośliny naniesiono zawiesinę zarodników *Belminthosporium maydis*, czynnika wywołującego wystąpienie południowej zarazy liści kukurydzy (brunatnienia liści) i hodowlę inkubowano w pomieszczeniu o wilgotności nasyconej w 20°C przez 24 godziny a następnie w pomieszczeniu wzrostowym przez dalszych 7 dni, po czym oszacowano stopień rozwoju choroby. Wyniki wyrażone jako % kontroli podano poniżej w tablicy 16. Na roślinach poddanych zabiegom ochronnym wystąpiły tylko nieznaczne lub nie wystąpiły w ogóle porażenia chorobą, podczas gdy rośliny, których nie poddano zabiegom miały liczne miejsca porażenia na każdym liściu. Na niektórych roślinach zaobserwowano, obok zahamowania choroby również objawy fitotoksyczności badanych związków w postaci redukcji wzrostu:

T a b l i c a 16

Z w i ą z e k	% kontroli południowej zarazy liści kukurydzy
1	2
/4-Bromofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/3,4-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
Dwumetylo/4-metoksyfenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/2,4-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
bis-/4-Chlorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
Metylodwufenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/4H-1,2,4-triazol-4-ilometylo/silan	100
bis/4-Fluorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Dwumetylo/4-fluorofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
Dwumetylo/4-metylotiofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
Dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/4-trójkfluorometylofenylo/silan	50
/4-/1,1/Dwumetylofenylo/fenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	60
/2-Metoksyfenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	70
Butylo/2,4-dwuchlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100

c.d. tablicy 16

1	2
bis/2,4-Dwuchlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
/4-Chlorofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/4-Fluorofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/2-Chlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
[4-/4-Chlorofenoksy/fenylo]dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	50
/3,3-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	40
/1,1'-Bifenyl-4-ilobutylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	50
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
[bis/4-Metoksyfenyl]metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/1,1'-Bifenyl-2-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/1,1'-Bifenyl-3-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
2-Chlorofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
4-Bromofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
[bis/2-Chlorofenylo/]metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	60
Cykloheksylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	50
sól kwasu 4-dodecylobenzenosulfonowego	
/1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu	100
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek cynku II	90
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: siarczan manganawy	100
2-Chlorofenylo/4-chlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	60
bis/4-Chlorofenylo/hydroksy/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
bis/4-Fluorofenylo/hydroksy/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
bis/4-Chlorofenylo/hydroksy/4H-1,2,4-triazol-4-ilometylo/silan	80
Oksybis/[bis/4-fluorofenylo/]/1H-1,2,4-triazol/-1-ilometylo/silan	97

c.d. tablicy 16

1	2
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/metylo/2-propoksy/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/1,1'-Bifenyl-4-ilo//4-fluorofenylo/-metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
Dwumetylo/4-trójjfluorometoksyfenylo/-/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
/4'-Bromo-1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	70
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/5-metylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	80
kompleks 2:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	80

Przykład LV. Związki wytwarzane sposobem według wynalazku rozpuszczono w acetonie, w ilości stanowiącej 6% końcowej objętości a następnie rozprowadzano oczyszczoną wodą z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego o nazwie handlowej TREM 015 (estry alkoholi wielowodorotlenowych) w stężeniu 250 ppm, z wytworzeniem zawiesin o stężeniu 100 ppm. Zawiesiny te rozpylano aż do momentu, w którym zaczynały spływać z roślin na sadzonki orzeszków ziemnych. Następnego dnia na rośliny naniesiono zawiesinę zarodników *Cercospora arachidicola*, czynnika powodującego wystąpienie wczesnej skaży na liściach orzeszków ziemnych, po czym hodowlę inkubowano w pomieszczeniu o wilgotności nasyconej w temperaturze 27° przez 24 godziny a następnie w pomieszczeniu wzrostowym przez dalszych 14 dni. Oszacowano stopień rozwoju choroby. Wyniki wyrażone jako % kontroli podano poniżej w tablicy 17. Na liściach roślin poddanych zabiegom ochronnym nie wystąpiła skaża lub wystąpiła tylko w nieznacznym stopniu, podczas gdy na liściach roślin nie poddanych zabiegom wystąpiła silna skaża. Obserwowano również obok zahamowania rozwoju choroby, objawy fitotoksyczności w postaci spalenia roślin, w niektórych przypadkach.

T a b l i c a 17

Z w i ą z e k	% kontroli wczesnej skaży na liściach orzeszków ziemnych
1	2
bis-/4-Chlorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Metylodwufenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/4-Chlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
Dwumetylo/1-naftylenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/2,4-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100

c.d. tablicy 17

1	2
bis/4-Fluorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Dwumetylo/4-fluorofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	50
/4-/1,1-Dwumetyloetylo/fenylo/dwumetylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	35
Dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/2-trójkfluorofenylo/silan	25 ^B
Butylo/2,4-dwuchlorofenylo/metylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
bis/2,4-Dwuchlorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/2,4-Dwuchlorofenylo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/4-Chlorofenylo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/4-Fluorofenylo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/2-Chlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	30
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/butylo/metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
bis/1,1'-Bifenyl-4-ilo/metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/bis/4-Metoksyfenylo//metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	30
/1,1'-Bifenyl-2-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-3-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
2-Chlorofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
4-Bromofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/bis/2-Chlorofenylo//metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/bis/4-Bromofenylo//metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
sól kwasu 4-dodecylobenzenosulfonowego	
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu	100
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek cynku II	100
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: siarczan manganawy	100

c.d. tablicy 17

1	2
2-Chlorofenylo/4-chlorofenylo/metylo- /1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
kompleks 1:1 [bis/2-Fluorofenylo//metylo- /1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlerek miedziawy	100
kompleks 1:1 [bis/2-Fluorofenylo//metylo- /1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlerek miedziawy	100
bis/4-Chlorofenylo/hydroksy/1H-1,2,4- triazol-1-ilometylo/silan	100
bis/4-Fluorofenylo/hydroksy/1H-1,2,4- triazol-1-ilometylo/silan	100
tris/4-Fluorofenylo//1H-1,2,4-triazol- 1-ilometylo/silan	90
bis/4-Chlorofenylo/hydroksy/4H-1,2,4- triazol-4-ilometylo/silan	100
Oksybis/[bis/4-fluorofenylo//1H-1,2,4-tria- zol-1-ilometylo/silan/	93 ^B
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/metylo/2-propoksy//1H- 1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/hydroksy/metylo//1H- 1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/4-fluorofenylo/metylo- /1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Dwumetylo/4-trójf fluorometoksyfenylo/-/1H- 1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	50
/4'-Bromo-1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H- 1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/5-metylo-1H- 1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo- /1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlerek miedziawy	100
kompleks 2:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo- /1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlerek miedziawy	100

B - związek stosowany w stężeniu 20 ppm.

Przykład LVI. Związki wytwarzane sposobem według wynalazku rozpuszczano w acetonie, w ilości stanowiącej 6% końcowej objętości a następnie rozprowadzano oczyszczoną wodą z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego o nazwie handlowej TREM 014 (estry alkoholi wielowodorotlenowych) w stężeniu 250 ppm, z wytworzeniem zawiesin o stężeniu 80 ppm. Zawiesiny te rozpylano aż do momentu, w którym zaczynały spływać z roślin na siewki fasoli. Następnego dnia na rośliny naniesiono zawiesinę zarodników grzyba *Uromyces phaseoli*, czynnika powodującego wystąpienie rdzy na fasoli, hodowlę inkubowano w pomieszczeniu o wilgotności nasyconej w temperaturze 20° przez 24 godziny, a następnie przez 7 dni w cieplarni, po czym dokonano oceny stopnia rozwoju choroby. Wyniki jako % kontroli zebrano w poniższej tablicy 18. Na roślinach poddanych zabiegom ochronnym wystąpiły tylko nieliczne skupiska rdzy lub nie wystąpiły wcale, w przeciwieństwie do roślin, których nie poddano zabiegom, które były całe pokryte centkami rdzy. W przypadku niektórych roślin obserwowano, obok zahamowania rozwoju choroby, również objawy fitotoksyczności badanych związków, w postaci redukcji wzrostu.

T a b l i c a 18

Z w i ą z e k	% kontroli rdzy na fasoli
1	2
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/2,4-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	30G ^A
bis/4-Chlorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100G
/4-Chlorofenylo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	98 ^B
/4-Fluorofenylo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100 ^B
bis/4-Fluorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	98 ^B

A_C - redukcja wzrostu

B - związek stosowany w stężeniu 10 ppm

Przykład LVII. Związki wytwarzane sposobem według wynalazku rozpuszczono w acetonie, w ilości stanowiącej 5% objętości końcowej, po czym rozprowadzono oczyszczoną wodą z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego o nazwie handlowej TREM 014 (estry alkoholi wielowodorotlenowych) w stężeniu 700 ppm, otrzymując zawiesiny o stężeniu 100 ppm. Połówki brzoskwiń z puszkowanych kompotów zanurzano w tych zawiesinach na trzy minuty po czym suszono na powietrzu w sterylnych kontenerach. Podczas suszenia na połówki brzoskwiń naniesiono po dwa kawałki trzybni *Monilia fructicola*, czynnika powodującego wystąpienie na owocach pestkowych zgnilizny brunatnej, po czym hodowlę inkubowano w sterylnych pojemnikach przez 5 dni. Po tym czasie dokonano pomiaru przyrostu promienia kolonii rozwiniętych na każdej brzoskwini. Kolonie na brzoskwiniach poddanych zabiegom ochronnym nie rozrosły się wcale lub zwiększyły swe rozmiary (średnica) o kilka jedynie milimetrów, podczas gdy kolonie rozwijające się na brzoskwiniach niepoddanych zabiegom pokryły całą powierzchnię tych brzoskwiń. Procent kontroli choroby (procent zahamowania wzrostu kolonii na brzoskwiniach poddanych zabiegom w porównaniu ze wzrostem kolonii na brzoskwiniach nie poddanych zabiegom) w poszczególnych przypadkach podano w tablicy 19.

T a b l i c a 19

Z w i ą z e k	% kontroli zgnilizny brunatnej brzoskwiń
1	2
/Dwumetylo/fenylo/1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	89
/Butylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	95
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Butylo/4-chlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	98
Dwumetylo/4-metoksyfenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	97
/2,4-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100

c.d. tablicy 19

1	2
bis/4-Chlorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	95
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/4H-1,2,4-triazol-4-ilometylo/silan	96
bis-/4-Fluorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Butylo/2,4-dwuchlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	98
/4-Chlorofenylo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	70
/4-Fluorofenylo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
Butylo/4-fluorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Dwubutylo/metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	81

P r z y k ł a d LVIII. Związki wytwarzane sposobem według wynalazku rozpuszczano w acetonie, w ilości stanowiącej 6% końcowej objętości a następnie rozprowadzano oczyszczoną wodą z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego o nazwie handlowej TREM 014 (estry alkoholi wielowodorotlenowych) w stężeniu 250 ppm, z wytworzeniem zawiesin o stężeniu 100 ppm. Zawiesiny te rozpylano aż do momentu, w którym zaczynały spływać z roślin na flance ryżu. Następnego dnia na rośliny naniesiono mieszaninę otrębów i grzybni Rhizoctonia Solani, czynnika powodującego śniedź otoczek ryżu i hodowlę inkubowano w pomieszczeniu wzrostowym przez 7 dni. Oszacowano stopień rozwoju choroby. Wyniki wyrażone jako stopień kontroli, podano poniżej w tablicy 20. Na roślinach poddanych zabiegom ochronnym wystąpiły niewielkie porażenia otoczek śniedzią, w przeciwieństwie do roślin nie poddanych zabiegom, które miały otoczki pokryte śniedzią.

T a b l i c a 20

Z w i ą z e k	% kontroli śniedzi otoczek ryżu
1	2
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	40
/3,4-Dwuchlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
bis/4-Fluorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
/4-/1,1-Dwumetyloetylo/fenylo/dwumetylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
Butylo/2,4-dwuchlorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	50
/4-Chlorofenylo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/4-Fluorofenylo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80

c.d. tablicy 20

1	2
Butylo/metylo/fenilo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/butylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
Butylo/4-fluorofenilo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
bis/1,1'-Bifenyl-4-ilo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
[bis/4-Metoksyfenilo/]metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
2/Chlorofenilo/metylo/fenilo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
4-Bromofenilo/metylo/fenilo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
[bis/2-Chlorofenilo/]metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	60
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	90
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek cynku II	90
2-Chlorofenilo/4-chlorofenilo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	70
kompleks 1:1 [bis/2-Fluorofenilo/]metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	90
/4'-Bromo-1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
kompleks 2:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	80
Metylo[bis/4-metylofenilo/]1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	30

P r z y k ł a d LIX. Związki wytwarzane sposobem według wynalazku rozpuszczono w acetonie, w ilości stanowiącej 6% końcowej objętości a następnie rozprowadzano oczyszczoną wodą z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego o nazwie handlowej TREM 014 (estry alkoholi wielowodorotlenowych) o stężeniu 250 ppm, z wytworzeniem zawiesin o stężeniu 100 ppm. Zawiesiny te rozpylano aż do momentu, w którym zaczynały spływać z roślin na flance ryżu. Następnego dnia na rośliny naniesiono zawiesinę zarodników *Pyricularia oryzae*, czynnika powodującego wystąpienie uwiadu ryżu hodowlę inkubowano w powierzchni o wilgotności nasyconej w temperaturze 28° przez 24 godziny a następnie w pomieszczeniu wzrostowym przez dalsze 7 dni, po czym oszacowano stopień rozwoju choroby. Wyniki wyrażone jako procent kontroli podano poniżej w tablicy 21. Rośliny poddane zabiegom ochronnym nie wykazywały wcale lub wykazywały jedynie minimalne porażenie, podczas gdy na każdym liście roślin nie poddanych zabiegom ochronnym wystąpiły liczne ogniska choroby.

T a b l i c a 21

Z w i ą z e k	% kontroli uwiądu ryżu
Dwumetylo/1-naftalenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	70
bis/4-Chlorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
bis/4-Fluorofenylo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/4-/1,1-Dwumetyloetylo/fenylo/dwumetylo- /1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/4-Chlorofenylo/metylo/fenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Butylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
/2-Chlorofenylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/butylo/metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Butylo/4-fluorofenylo/metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
Dwubutylo/metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
bis/1,1'-Bifenyl-4-ilo//metylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
/1,1'-Bifenyl-2-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
2-Chlorofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	100
4-Bromofenylo/metylo/fenylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
/bis/2-Chlorofenylo//metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
Dwumetylo/4-metylosulfonylofenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	70
/bis/4-Bromofenylo//metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
Sól kwasu 4-dodecylobenzenosulfonowego	
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
kompleks 1:1 /1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo- /1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo- /1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek cynku II	100
kompleks 1,L /bis/2-fluorofenylo//metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	90

c.d. tablicy 21

1	2
kompleks 2:1 [bis/2-Fluorofenylo/]metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
Oksybis[bis/4-fluorofenylo//1H-1,2,4-triazol/-1-ilometylo/silan]	50
/4'-Bromo-1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo-/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	90
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
Metylo[bis/4-metylofenylo/]1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80

P r z y k ł a d LX. Związki wytworzone sposobem według wynalazku rozpuszczono w acetonie, w ilości stanowiącej 6% końcowej objętości a następnie rozprowadzano oczyszczoną wodą z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego o nazwie handlowej TREM 014 (estry alkoholi wielowodorotlenowych) w stężeniu 250 ppm, z wytworzeniem zawiesin o stężeniu 100 ppm. Zawiesiny te rozpylano aż do momentu, w którym zaczynały spływać z roślin na flance pomidorów. Następnego dnia na rośliny naniesiono zawiesinę zarodników *Phytophthora infestans*, czynnika powodującego wystąpienie później zarazy na pomidorach, hodowlę inkubowano w pomieszczeniu o wilgotności nasyconej w temperaturze 20°C przez 24 godziny a następnie w pomieszczeniu wzrostowym przez dalsze 7 dni, po czym oceniono stopień rozwoju choroby. Wyniki wyrażone jako procent kontroli choroby przedstawiono poniżej w tablicy 22. Rośliny poddane zabiegom ochronnym nie wykazywały porażenia chorobą wcale lub jedynie w nieznacznym stopniu, podczas gdy na każdym liście roślin nie poddanych zabiegom ochronnym występowały liczne ogniska choroby.

T a b l i c a 22

Z w i ą z e k	% kontroli późnej zarazy na pomidorach
Dwumetylo/4-fenoksyfenylo//1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	50
[4-/4-Chlorofenoksy/fenylo]dwumetylo-1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	50
/1,1'-Bifenyl-2-ilo/dwumetylo/1H-1,2,5-triazol-1-ilometylo/silan	50
Sól kwasu 4-dodecylobenzenosulfonowego	
/1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu	60
kompleks 1:1 /1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	100
kompleks 1:1 /1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek cynku (II)	90
kompleks 2:1 [bis/2-fluorofenylo/]metylo-/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlorek miedziawy	40

c.d. tablicy 22

1	2
/4'-Bromo-1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo- 1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	30
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/5-metylo- 1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	80
kompleks 1:1 /1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo- 1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan: chlerek miedziawy	90

P r z y k ł a d LXI. Związki wytworzone sposobem według wynalazku zmieszano w temperaturze 45° z agarem o standardowym składzie V-8, w stężeniu 200,0 ppm. Tak poprawione media rozproszono następnie na szalkach Petriego i pozostawiono do zestalenia. W tak przygotowanych środowiskach umieszczono próbki o powierzchni około 4 mm² kultur agarowych pięciu grzybów z gatunku *Phytophthora*, *Phytophthora cinnamoni* P.osctorium, *P. infestans*, *P. palmivora*, oraz *P. parasitica* odmiana nicotianae i hodowle inkubowano w temperaturze 22° przez 6 dni. Kolonie, których wzrost promienisty osiągnął 1 mm lub mniej uznano za podlegające kontroli przy pomocy badanych związków, w porównaniu z koloniami, których wzrost osiągnął 15 mm i więcej gdy hodowane były na środowiskach bez dodatku badanych związków. Poniżej w tablicy 23 podano ilość grzybów gatunku *Phytophthora*, których rozwój ulega zahamowaniu pod wpływem związków wytwarzanych sposobem według wynalazku.

T a b l i c a 23

Z w i ą z e k	Ilość grzybów gatunku <i>Phytophthora</i> kontrolowa- nych in vitro
Butylo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol- 1-ilometylo/silan	1
/3,4-Dwuchlorofenyl/dwumetylo/1H- 1,2,4-triazol-1-ilometylo/silan	2

P r z y k ł a d LXII. Związki wytwarzane sposobem według wynalazku włączono do preparatu ochronnego i który zastosowano do powleczenia nasion bawełny w dawce 2 g/kg nasion. Po dokładnym powleczeniu nasiona wysuszono na powietrzu w temperaturze pokojowej. Nasiona bawełny wysiano do gleby zmodyfikowanej grzybem *Pythium aphanidermatum*, piaskiem i mąką kukurydzianą, w ilości dostatecznej do zabicia większości nasion nie poddanych zabiegom ochronnym. Całość przechowywano w temperaturze pokojowej przez jeden tydzień, po czym dokonano oceny rozwoju choroby. Wyniki wyrażone jako procent kontroli choroby podano poniżej w tablicy 24. Większość lub wszystkie nasiona poddane zabiegom ochronnym wykiełkowały i wyrosły z nich silne sadzonki, w przeciwieństwie do nasion, których nie poddano zabiegom ochronnym i które albo nie wzeszły albo po wejściu dawały siewki tłumione lub słabe.

T a b l i c a 24

Z w i ą z e k	% kontroli Pythium na bawełnie
Etylodwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilome- tylo/silan	48
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4- triazol-1-ilometylo/silan	12
/4-Chlorofenyl/dwumetylo/1H-1,2,4- triazol-1-ilometylo/silan	53 ^A
Dwumetylo/4-fenoksyfenyl/1H-1,2,4-triazol- 1-ilometylo/silan	18 ^A

A - % kontroli osiągany przy dawce 0,3 kg/g nasion

P r z y k ł a d LXIII. Związki wytwarzane sposobem według wynalazku włączone do preparatów ochronnych, które stosowano do powlekania nasion kukurydzy, w ilości 2 g/kg nasion. Po dokładnym powleczeniu nasiona wysuszono na powietrzu w temperaturze pokojowej. Nasiona wysiano następnie do gleby zmodyfikowanej mieszaniną grzyba *Pythium aphanadermatum*, piasku i mąki kukurydzianej, w ilości wystarczającej do zabicia większości nasion nie poddanych zabiegom ochronnym. Nasiona utrzymywano po wysianiu w temperaturze 8°C przez 2 tygodnie a następnie przez dodatkowy jeden tydzień w temperaturze 18°C, po czym dokonano oceny rozwoju choroby. Wyniki wyrażone jako procent kontroli choroby podano w tablicy 25. Większość lub wszystkie nasiona objęte zabiegami ochronnymi **wykiełkowały** i rozwinęły się w silnie siewki, w przeciwieństwie do nasion nie poddanych zabiegom, które albo nie weszły albo wyrosły na słumione słabo sadzonki.

T a b l i c a 25

Z w i ą z e k	% kontroli Pythium na kukurydzy
Etylodwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilo- metylo/silan	13
/1,1'-Bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4- triazol-1-ilometylo/silan	30
/4-Chlorofenyl/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol- 1-ilometylo/silan	8
Dwumetylo/1-naftalenonylo//1H-1,2,4-tria- zol-1-ilometylo/silan	30
/3,4-Dwuchlorofenyl/dwumetylo/1H-1,2,4- triazol-1-ilometylo/silan	43

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Środek grzybobójczy zawierający substancję aktywną, obojętny, ciekły lub stały nośnik i ewentualnie substancję powierzchniowo czynną, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze ogólnym 1, w którym Q₁ i Q₂ oznaczają atomy wodoru, n oznacza

liczbę 1, R_1 oznacza grupę C_2-C_{18} alkilową, C_3-C_6 cykloalkilową, naftylową lub grupę o wzorze ogólnym 2, w którym każdy z podstawników R_4 i R_5 oznaczają niezależnie atom wodoru lub chlorowca, grupę fenyłową, grupę fenoksyłową, grupę C_1-C_4 alkilową lub grupę OCH_3 , SCH_3 lub CF_3 , każdy z podstawników R_2 i R_3 oznacza niezależnie grupę C_1-C_6 alkilową, C_3-C_6 cykloalkilową lub grupę o wzorze OR_6 , w którym R_6 oznacza atom wodoru lub grupę C_1-C_4 alkilową, z wyłączeniem przypadku gdy R_2 i R_3 oznaczają jednocześnie grupy hydroksylowe, lub R_2 i R_3 oznaczają niezależnie grupę o wzorze ogólnym 2, w którym R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, sole związku o wzorze 1 z protoczynnymi kwasami lub jego kompleksy z jonami metali.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję aktywną zawiera grzybobójczo skuteczną ilość /1,1'-bifenyl-4-ilo/dwumetylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/-silanu.

3. Środek grzybobójczy zawierający substancję aktywną, obojętny, ciekły lub stały nośnik i ewentualnie substancję powierzchniowo czynną, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze ogólnym 1, w którym Q_1 i Q_2 oznaczają atomy wodoru, n oznacza liczbę 1, R_1 oznacza grupę C_2-C_{18} alkilową, C_3-C_6 cykloalkilową, naftylową lub grupę o wzorze ogólnym 2, w którym każdy z podstawników R_4 i R_5 oznacza niezależnie grupę SO_2CH_3 , grupę chlorowcofenoksyłową, alkilofenoksyłową, fenoksyłową lub grupę CF_3 , każdy z podstawników R_2 i R_3 oznacza grupę o wzorze 2, w którym R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, grupę o wzorze 3 lub grupę o wzorze 5, w których to wzorach podstawniki R_7-R_{10} oznaczają najwyżej cztery grupy alkilowe o najwyżej 4 atomach węgla, sole związku o wzorze 1 z protoczynnymi kwasami lub jego kompleksy z jonami metali.

4. Środek według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję aktywną zawiera grzybobójczo skuteczną ilość bis/4-chlorofenylo/metylo-/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu.

5. Środek według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję aktywną zawiera grzybobójczo skuteczną ilość [bis/4-fluorofenylo/]metylo/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/silanu.

6. Środek grzybobójczy zawierający substancję aktywną, obojętny, ciekły lub stały nośnik i ewentualnie substancję powierzchniowo czynną, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze ogólnym 1, w którym Q_1 i Q_2 oznaczają atom wodoru lub grupę metylową, n oznacza liczbę 1, R_1 oznacza grupę C_1-C_{18} alkilową, C_3-C_6 cykloalkilową, naftylową lub grupę o wzorze 2, w którym każdy z podstawników R_4 i R_5 oznacza grupę OCF_3 , grupę cykloheksylową lub grupę fenyłową podstawioną atomem chlorowca i/lub grupę C_1-C_4 alkilową i/lub grupę trójfluorometylową, każdy z podstawników R_2 i R_3 oznacza niezależnie grupę o wzorze 4 lub grupę o wzorze 6, w których to wzorach R_7-R_{10} oznaczają najwyżej cztery grupy alkilowe o najwyżej 4 atomach węgla, sole związku o wzorze 1 z protoczynnymi kwasami lub jego kompleksy z jonami metali.

7. Środek grzybobójczy zawierający substancję aktywną, obojętny, ciekły lub stały nośnik i ewentualnie substancję powierzchniowo czynną, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję aktywną zawiera związek o wzorze ogólnym 1, w którym Q_1 i Q_2 oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę metylową, n oznacza liczbę 1, R_1 oznacza grupę C_2-C_{18} alkilową, C_3-C_6 cykloalkilową, grupę naftylową lub grupę o wzorze ogólnym 2, w którym każdy z podstawników R_4 i R_5 oznacza niezależnie atom wodoru lub chlorowca, grupę OCH_3 , OCF_3 , SCH_3 , SO_2CH_3 , grupę fenyłową ewentualnie podstawioną atomem chlorowca i/lub grupą C_1-C_4 alkilową i/lub grupą C_1-C_4 alkilową i/lub grupą CF_3 , grupę fenoksyłową ewentualnie podstawioną atomem chlorowca i/lub grupą C_1-C_4 alkilową i/lub grupą CF_3 , grupę CF_3 , grupę C_1-C_4 alkilową lub grupę cykloheksylową, każdy z podstawników R_2 i R_3 oznacza niezależnie grupę C_1-C_6 alkilową, grupę C_3-C_6 cykloalkilową, grupę o wzorze OR_6 , w którym R_6 oznacza atom wodoru lub grupę C_1-C_4 ; z wyłączeniem przypadku gdy oba R_2 i R_3 oznaczają grupy hydroksylowe, albo każdy z podstawni-

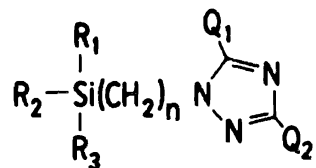
ków R_2 i R_3 oznacza grupę o wzorze 2, w którym R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, albo R_2 i R_3 oznaczają grupę o wzorze 3, o wzorze 4, o wzorze 5 lub o wzorze 6, w których to wzorach R_7 - R_{10} oznaczają najwyżej cztery grupy alkilowe o najwyżej 4 atomach węgla, z wyłączeniem przypadku gdy Q_1 i Q_2 oznaczają atomy wodoru, R_1 oznacza grupę C_2 - C_{18} alkilową, C_3 - C_6 cykloalkilową lub naftylową lub grupę o wzorze ogólnym 2, w którym każdy z podstawników R_4 i R_5 oznacza niezależnie atom wodoru lub chlorowca, grupę fenyłową, grupę fenoksyłową, grupę C_1 - C_4 alkilową lub grupę OCH_3 , SCH_3 lub CF_3 , każdy z podstawników R_2 i R_3 oznacza niezależnie grupę C_1 - C_6 alkilową, C_3 - C_6 cykloalkilową lub grupę OR_6 , w którym R_6 ma wyżej podane znaczenie, lub grupę o wzorze 2, w którym R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, oraz z wyłączeniem przypadku gdy Q_1 i Q_2 oznaczają atom wodoru lub grupę metylową, R_1 oznacza grupę C_2 - C_{18} alkilową, C_3 - C_6 cykloalkilową, naftylową lub grupę o wzorze ogólnym 2, w którym każdy z podstawników R_4 i R_5 oznacza niezależnie grupę SO_2CH_3 , grupę chlorowcofenoksyłową, alkilofenoksyłową, fenoksyłową lub grupę CF_3 , każdy z podstawników R_2 i R_3 oznacza grupę o wzorze 2, w którym R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, grupę o wzorze 3 lub grupę o wzorze 5, w których to wzorach podstawniki R_7 - R_{10} oznaczają najwyżej cztery grupy alkilowe o najwyżej 4 atomach węgla, sole związku o wzorze 1 z protycznymi kwasami lub jego kompleksy z jonami metali.

8. Sposób wytwarzania pochodnych 1,2,4-triazolu o wzorze ogólnym 1, w którym Q_1 i Q_2 oznaczają atomy wodoru, n oznacza liczbę 1, R_1 oznacza grupę C_2 - C_{18} alkilową, C_3 - C_6 cykloalkilową, naftylową lub grupę o wzorze ogólnym 2, w którym każdy z podstawników R_4 i R_5 oznacza niezależnie atom wodoru lub chlorowca, grupę fenyłową, grupę fenoksyłową, grupę C_1 - C_4 alkilową lub grupę OCH_3 , SCH_3 lub CF_3 , każdy z podstawników R_2 i R_3 oznacza niezależnie grupę C_1 - C_6 alkilową, C_3 - C_6 cykloalkilową lub grupę o wzorze OR_6 , w którym R_6 oznacza atom wodoru lub grupę C_1 - C_4 alkilową, z wyłączeniem przypadku gdy R_2 i R_3 oznaczają jednocześnie grupy hydroksylowe, lub R_2 i R_3 oznaczają niezależnie grupę o wzorze ogólnym 2, z n a m i e n n y t y m, że pochodną chlorometylosilanu o wzorze 7, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie, poddaje się w środowisku odpowiedniego rozpuszczalnika reakcji ze związkiem o wzorze R_1M , w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, a M oznacza atom sodu, litu lub resztę o wzorze MgX , w którym X oznacza atom bromu, chloru lub jodu, w temperaturze od $-80^\circ C$ do $40^\circ C$ i wytworzony chlorometylosilan poddaje się reakcji z 1,2,4-triazolem, z jego 3-metylową lub 3,5-dwumetylową pochodną lub z ich solami z metalem alkalicznym, w środowisku polarnego rozpuszczalnika aprotycznego, zwłaszcza eterów lub ketonów, w temperaturze $0^\circ C$ do $150^\circ C$.

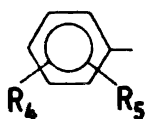
9. Sposób wytwarzania pochodnych 1,2,4-triazolu o wzorze ogólnym 1, w którym Q_1 i Q_2 oznaczają atomy wodoru, n oznacza liczbę 1, R_1 oznacza grupę C_2 - C_{18} alkilową, C_3 - C_6 cykloalkilową, naftylową lub grupę o wzorze ogólnym 2, w którym każdy z podstawników R_4 i R_5 oznacza niezależnie grupę SO_2CH_3 , grupę chlorowcofenoksyłową, alkilofenoksyłową, fenoksyłową lub grupę CF_3 , każdy z podstawników R_2 i R_3 oznacza grupę o wzorze 2, w którym R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, grupę o wzorze 2, w którym R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, grupę o wzorze 3 lub grupę o wzorze 5, w których to wzorach podstawniki R_7 - R_{10} oznaczają najwyżej cztery grupy alkilowe o najwyżej 4 atomach węgla, z n a m i e n n y t y m, że pochodną chlorometylosilanu o wzorze 7, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie, poddaje się w środowisku odpowiedniego rozpuszczalnika reakcji ze związkiem o wzorze R_1M , w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, a M oznacza atom sodu, litu lub resztę o wzorze MgX , w którym X oznacza atom bromu, chloru lub jodu, w temperaturze od $-80^\circ C$ do $40^\circ C$ i wytworzony chlorometylosilan poddaje się reakcji z 1,2,4-triazolem, z jego 3-metylową lub 3,5-dwumetylową pochodną lub z ich solami z metalem alkalicznym, w środowisku polarnego rozpuszczalnika aprotycznego, zwłaszcza eterów lub ketonów, w temperaturze $0^\circ C$ do $150^\circ C$.

10. Sposób wytwarzania pochodnych 1,2,4-triazolu o wzorze ogólnym 1, w którym Q_1 i Q_2 oznaczają atom wodoru lub grupę metylową, n oznacza liczbę 1, R_1 oznacza grupę C_1-C_{18} alkilową, C_3-C_6 -cykloalkilową, naftylową lub grupę o wzorze 2, w którym każdy z podstawników R_4 i R_5 oznacza grupę OCF_3 , grupę cykloheksylową lub grupę fenylową podstawioną atomem chlorowca i/lub grupę C_1-C_4 alkilową i/lub grupę trójfluorometylową, każdy z podstawników R_2 i R_3 oznacza niezależnie grupę o wzorze 4 lub grupę o wzorze 6, w których to wzorach R_7-R_{10} oznaczają najwyżej cztery grupy alkilowe o najwyżej 4 atomach węgla, z n a m i e n n y t y m, że pochodną chlorometylosilanu o wzorze 7, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie, poddaje się w środowisku odpowiedniego rozpuszczalnika reakcji ze związkiem o wzorze R_1M , w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, a M oznacza atom sodu, litu lub resztę o wzorze MgX , w którym X oznacza atom bromu, chloru lub jodu, w temperaturze od $-80^\circ C$ do $40^\circ C$ i wytworzony chlorometylosilan poddaje się reakcji z 1,2,4-triazolem, z jego 3-metylową lub 3,5-dwumetylową pochodną lub z ich solami z metalem alkalicznym, w środowisku polarnego rozpuszczalnika aprotycznego, zwłaszcza eterów lub ketonów, w temperaturze $0^\circ C$ do $150^\circ C$.

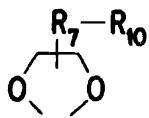
11. Sposób wytwarzania pochodnych 1,2,4-triazolu o wzorze ogólnym 1, w którym Q_1 i Q_2 oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę metylową, n oznacza liczbę 1, R_1 oznacza grupę C_2-C_{18} alkilową, C_3-C_6 cykloalkilową, grupę naftylową lub grupę o wzorze ogólnym 2, w którym każdy z podstawników R_4 i R_5 oznacza niezależnie atom wodoru lub chlorowca, grupę OCH_3 , OCF_3 , SCH_3 , SO_2CH_3 , grupę fenylową ewentualnie podstawioną atomem chlorowca i/lub grupę C_1-C_4 alkilową i/lub grupę CF_3 , grupę fenoksylovą ewentualnie podstawioną atomem chlorowca i/lub grupę C_1-C_4 alkilową i/lub grupę CF_3 , grupę CF_3 , grupę C_1-C_4 alkilową lub grupę cykloheksylową, każdy z podstawników R_2 i R_3 oznacza niezależnie grupę C_1-C_6 alkilową, grupę C_3-C_6 cykloalkilową, grupę o wzorze OR_6 , w którym R_6 oznacza atom wodoru lub grupę C_1-C_4 alkilową, z wyłączeniem przypadku gdy oba R_2 i R_3 oznaczają grupy hydroksylowe, albo każdy z podstawników R_2 i R_3 oznacza grupę o wzorze 2, w którym R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, albo R_2 i R_3 oznaczają grupę o wzorze 3, o wzorze 4, o wzorze 5 lub o wzorze 6, w których to wzorach R_7-R_{10} oznaczają najwyżej cztery grupy alkilowe o najwyżej 4 atomach węgla, z wyłączeniem przypadku gdy Q_1 i Q_2 oznaczają atomy wodoru, R_1 oznacza grupę C_2-C_{18} alkilową, C_3-C_6 cykloalkilową lub naftylową lub grupę o wzorze ogólnym 2, w którym każdy z podstawników R_4 i R_5 oznacza niezależnie atom wodoru lub chlorowca, grupę fenylową, grupę fenoksylovą, grupę C_1-C_4 alkilową lub grupę OCH_3 , SCH_3 lub CF_3 , każdy z podstawników R_2 i R_3 oznacza niezależnie grupę C_1-C_6 alkilową, C_3-C_6 cykloalkilową lub grupę OR_6 , w którym R_6 ma wyżej podane znaczenie, lub grupę o wzorze 2, w którym R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, oraz z wyłączeniem przypadku gdy Q_1 i Q_2 oznaczają atom wodoru lub grupę metylową, R_1 oznacza grupę C_2-C_{18} alkilową, C_3-C_6 cykloalkilową, naftylową lub grupę o wzorze ogólnym 2, w którym każdy z podstawników R_4 i R_5 oznacza niezależnie grupę SO_2CH_3 , grupę chlorowcofenoksylovą, alkilofenoksylovą, fenoksylovą lub grupę CF_3 , każdy z podstawników R_2 i R_3 oznacza grupę o wzorze 2, w którym R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, grupę o wzorze 3 lub grupę o wzorze 5, w których to wzorach podstawniki R_7-R_{10} oznaczają najwyżej cztery grupy alkilowe o najwyżej 4 atomach węgla, z n a m i e n n y t y m, że pochodną chlorometylosilanu o wzorze 7, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie, poddaje się w środowisku odpowiedniego rozpuszczalnika reakcji ze związkiem o wzorze R_1M , w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, a M oznacza atom sodu, litu lub resztę o wzorze MgX , w którym X oznacza atom bromu, chloru lub jodu, w temperaturze od $-80^\circ C$ do $40^\circ C$ i wytworzony chlorometylosilan poddaje się reakcji z 1,2,4-triazolem, z jego 3-metylową lub 3,5-dwumetylową pochodną lub z ich solami z metalem alkalicznym w środowisku polarnego rozpuszczalnika aprotycznego, zwłaszcza eterów lub ketonów, w temperaturze $0^\circ C$ do $150^\circ C$.



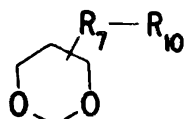
Wzór 1



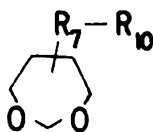
Wzór 2



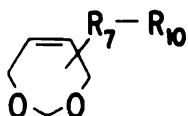
Wzór 3



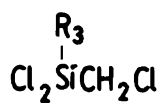
Wzór 4



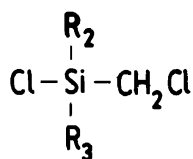
Wzór 5



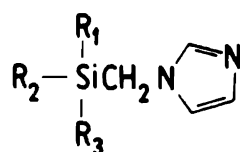
Wzór 6



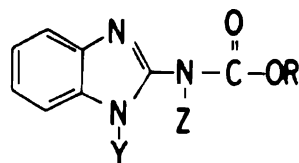
Wzór 7



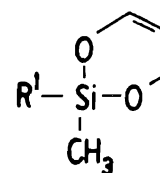
Wzór 8



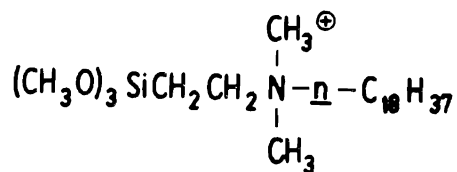
Wzór 11



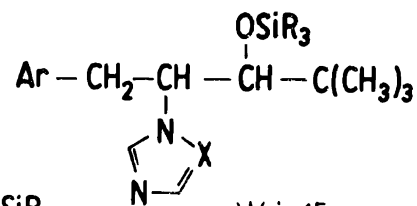
Wzór 12



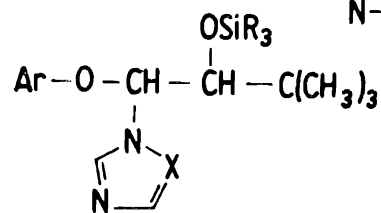
Wzór 13



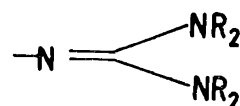
Wzór 14



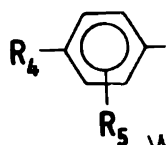
Wzór 15



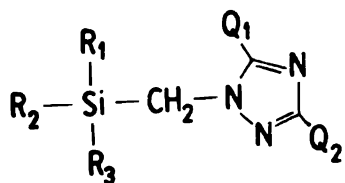
Wzór 16



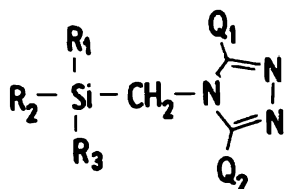
Wzór 17



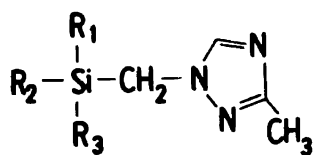
Wzór 19



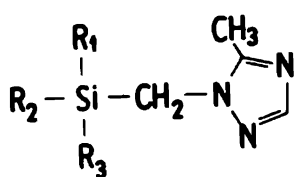
Wzór 20



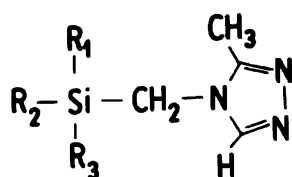
Wzór 21



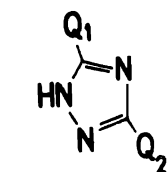
Wzór 22



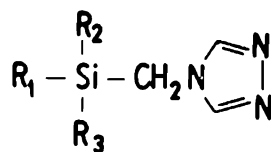
Wzór 23



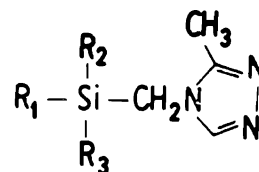
Wzór 24



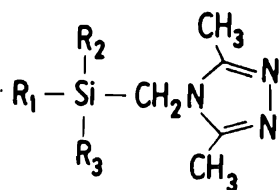
Wzór 25



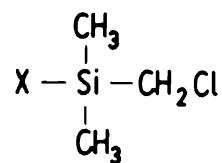
Wzór 29



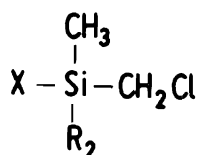
Wzór 30



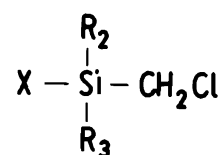
Wzór 31



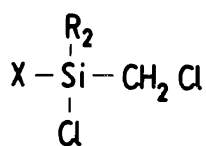
Wzór 46



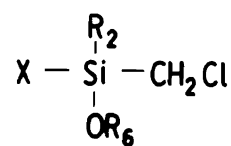
Wzór 47



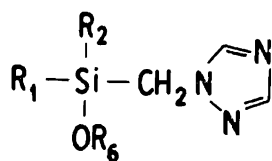
Wzór 48



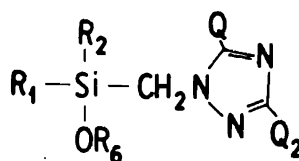
Wzór 49



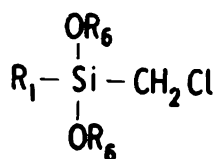
Wzór 50



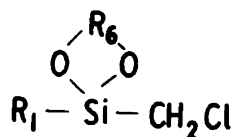
Wzór 51



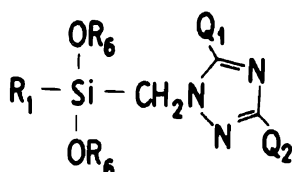
Wzór 52



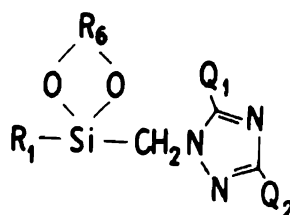
Wzór 53



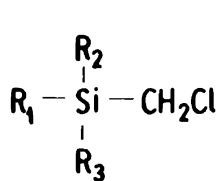
Wzór 54



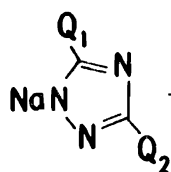
Wzór 55



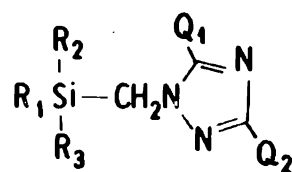
Wzór 56



Wzór 26

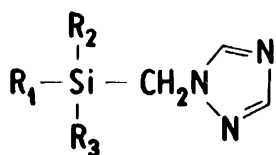


Wzór 27

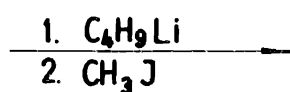


Wzór 28

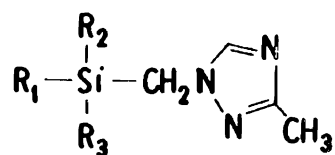
Schemat 1



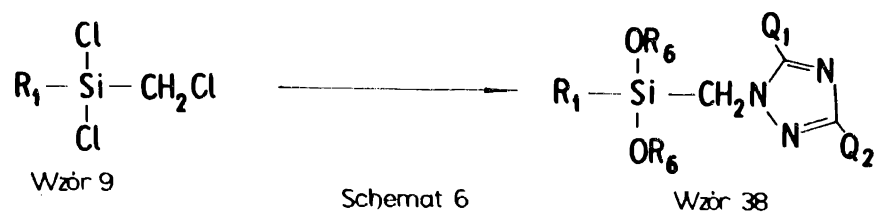
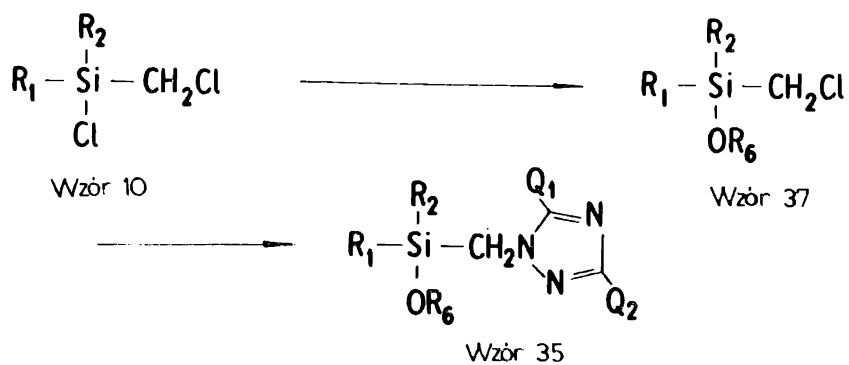
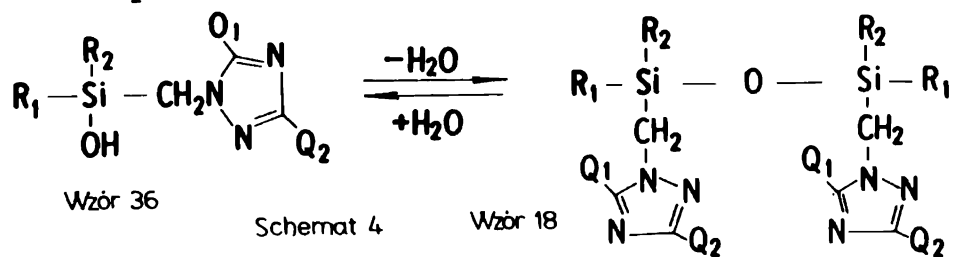
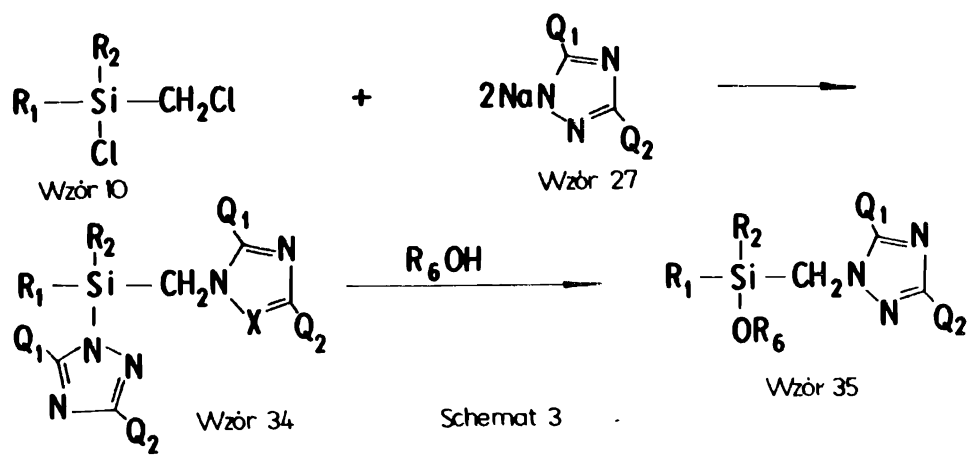
Wzór 32

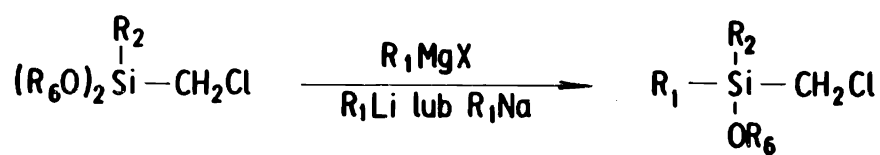


Schemat 2



Wzór 33

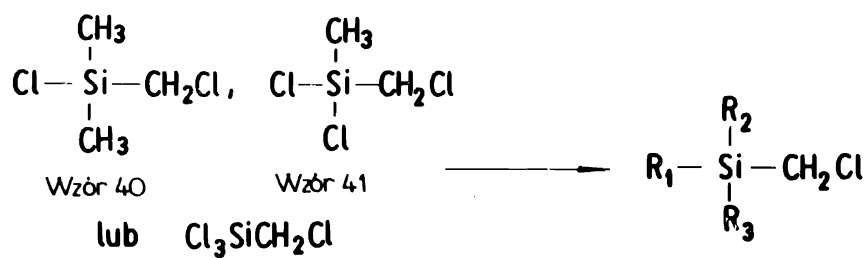




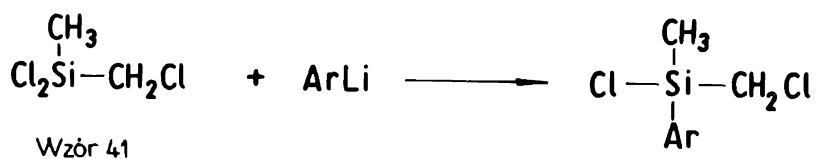
Wzór 39

Schemat 7

Wzór 37



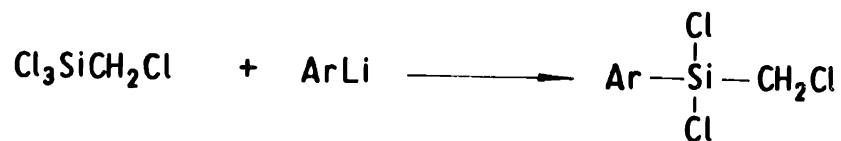
Schemat 8



Wzór 41

Schemat 9

Wzór 42



Schemat 10

Wzór 43

