ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

219299
(11) (B2)

(51) Int. Cl.[3]
A 01 N 43/64

(22) Přihlášeno 05 01 81
(21) (PV 69-81)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 05 01 80
(P 30 00 244.9)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno **25 06 82**

(45) Vydáno 15 07 85

(72)
Autor vynálezu KRAATZ UDO, LEVERKUSEN, BÜCHEL KARL HEINZ, BURSCHEID, STETTER JÖRG, WUPPERTAL, FROHBERGER PAUL ERNST, LEVERKUSEN, BRANDES WILHELM, LEICHLINGEN (NSR)

(73)
Majitel patentu BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

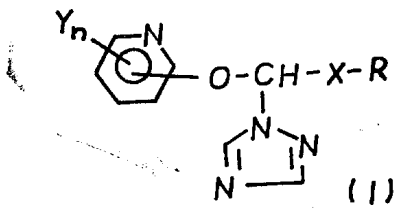
(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

1

Vynález se týká fungicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou látku nové deriváty triazolylfenylacylpiridyletheru. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových účinných látek, jakož i jejich použití jakožto fungicidů.

Je již známo, že deriváty azolylalkylpyridyletheru, jako například substituované 1--pyridyloxy-2,3-dimethyl-1-triazolyl- popřípadě -imidazolylbutan-2-ony popřípadě -oly, mají dobrou fungicidní účinnost (srov. DOS 2 756 269). Jejich účinek však není, zejména při nízkých aplikovaných množstvích a koncentracích, vždy zcela uspokojivý.

Nyní byly nalezeny nové deriváty triazolylfenacylpyridyletheru obecného vzorce I



(I)

v němž

R znamená popřípadě halogenem substituovanou fenylovou skupinu,

2

X znamená ketoskupinu nebo skupinu CH(OH),

Y znamená halogen, methylovou skupinu nebo kyanoskupinu a

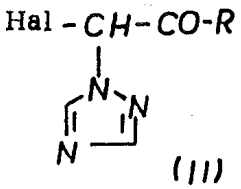
n znamená čísla 0, 1, 2, 3 nebo 4,

a jejich fyziologicky použitelné adiční soli s kyselinami.

Předmětem vynálezu je tedy fungicidní prostředek, který se vyznačuje tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden derivát triazolylfenacylpyridyletheru obecného vzorce I nebo jeho fyziologicky použitelnou adiční sůl s kyselinou.

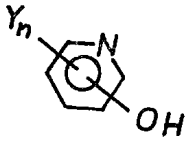
Sloučeniny vzorce I, v němž X znamená skupinu CH(OH), mají dva asymetrické atomy uhlíku. Mohou se tudíž vyskytovat v obou geometrických isomerech (erythro- a threo-formě), které mohou vznikat v rozdílných vzájemných poměrech. V obou případech se vyskytují jako optické isomery. Veškeré isomery spadají pod rozsah vynálezu.

Podle vynálezu se nové deriváty triazolylfenylacylpyridyletheru obecného vzorce I vyrábějí tím, že se nechají reagovat triazolylhalogenketony obecného vzorce II



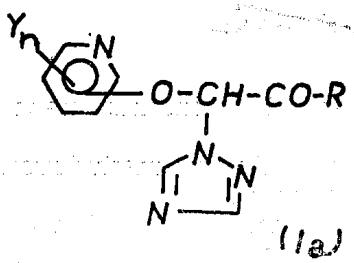
(III)

v němž
R má shora uvedený význam a
Hal znamená chlor nebo brom,
s pyridinoly obecného vzorce III



(III)

v němž
Y a n mají shora uvedený význam,
v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu a v přítomnosti inertního organického rozpouštědla při teplotách mezi 20 až 150 °C, načež se za účelem výroby sloučenin obecného vzorce I, v němž X znamená skupinu CH(OH) získané ketoderiváty obecného vzorce Ia

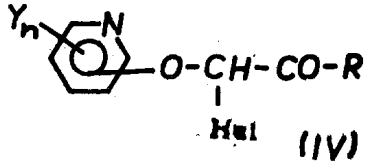


(Ia)

v němž

R, Y a n mají shora uvedený význam,
redukují, výhodně reakcí s komplexními hydridy za případné přítomnosti ředidel, načež se získané sloučeniny obecného vzorce I popřípadě převedou působením kyseliny na adiční soli s kyselinou.

Sloučeniny obecného vzorce I lze dále vyrábět reakcí halogenetherketonů obecného vzorce IV



(IV)

v němž
Hal, R, Y a n mají shora uvedený význam,
s 1,2,4-triazolem, v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu a popřípadě v přítomnosti ředidla, a rovněž případnou následující redukcí sloučenin obecného vzorce Ia.

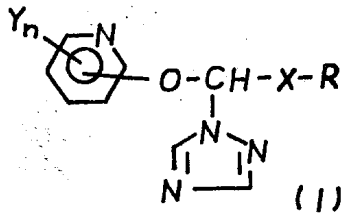
Rovněž na takto získané sloučeniny vzorce I lze popřípadě adovat kyselinu.

Nové deriváty triazolylfenacylpyridylethe-ru vzorce I mají silné fungicidní vlastnosti. Přitom vykazují sloučeniny podle vynálezu překvapivě lepší fungicidní účinnost než ze stavu techniky známé substituované 1-pyridyloxy-3,3-dimethyl-1-triazolyl-, popřípadě -imidazolylbutan-2-ony, popřípadě -oly, které jsou po stránce chemické a co do účinku nejblíže příbuznými sloučeninami. Látky podle vynálezu tak představují obohacení techniky.

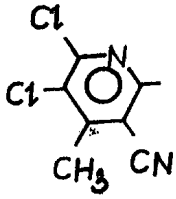
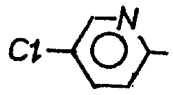
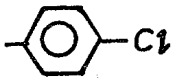
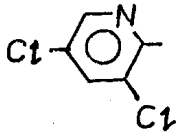
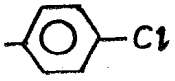
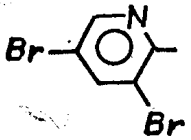
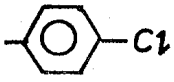
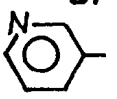
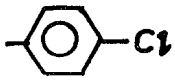
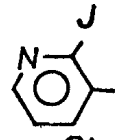
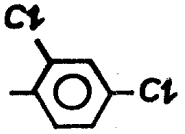
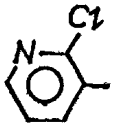
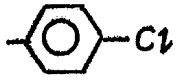
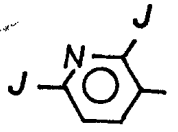
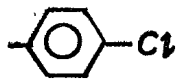
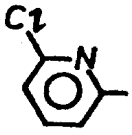
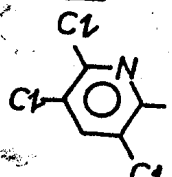
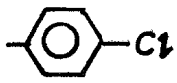
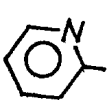
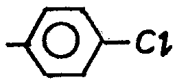
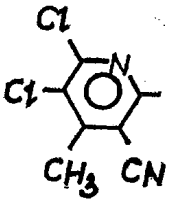
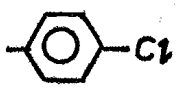
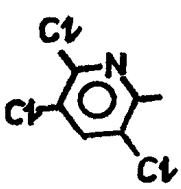
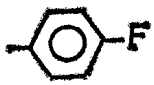
Deriváty triazolylfenacylpyridylethereru podle vynálezu jsou obecně definovány vzorcem I. V tomto vzorci znamená symbol R, výhodně popřípadě jednou nebo vícekrát, stejnými nebo rozdílnými atomy halogenu substituovanou fenylovou skupinu. Y znamená výhodně halogen, methylovou skupinu, jakož i kyanoskupinu. X a n mají výhodně význam uvedený pod vzorcem I.

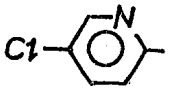
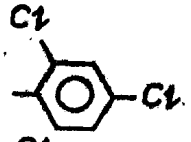
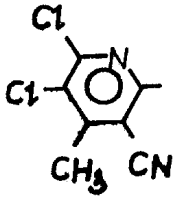
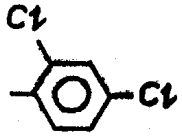
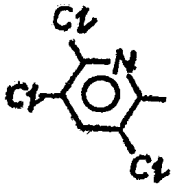
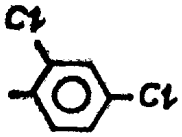
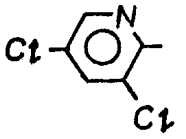
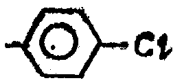
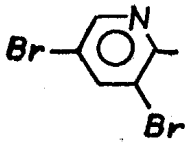
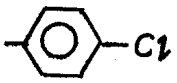
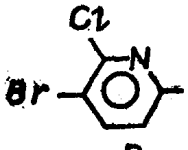
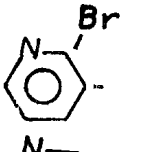
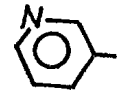
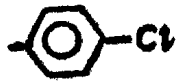
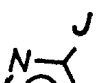
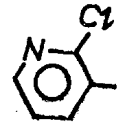
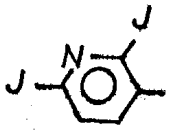
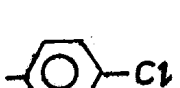
Zcela zvláště výhodné jsou ty sloučeniny vzorce I, v němž R znamená popřípadě jednu nebo dvakrát, stejnými nebo rozdílnými atomy halogenu substituovanou fenylovou skupinu, přičemž jako atomy halogenu lze uvést: fluor, chlor a brom. Symbol Y znamená fluor, chlor, brom, jod, methyl a kyanoskupinu. Symbol X a index n mají význam uvedený pod vzorcem I.

Jednotlivě lze kromě sloučenin uvedených v příkladech provedení jmenovat následující sloučeniny obecného vzorce I:



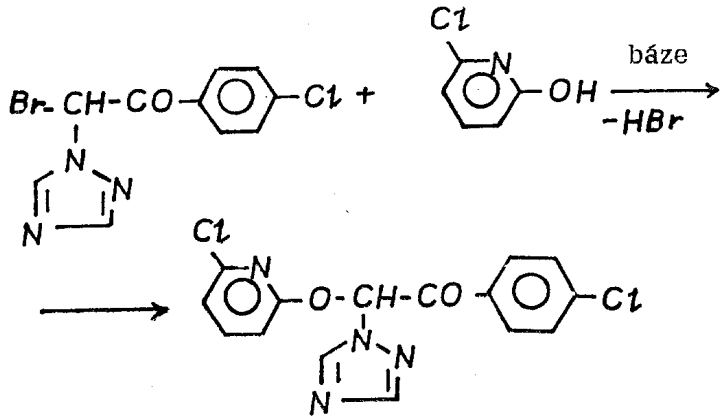
(I)

	X	R
		
	CO	
	CO	
	CO	
	CO	
	CO	
	CO	
	CO	
	CH(OH)	
	CH(OH)	
	CH(OH)	
	CH(OH)	
	CH(OH)	

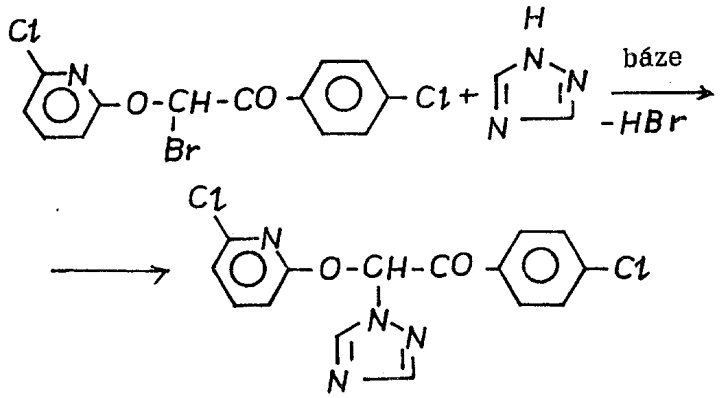
	X	R
	CH(OH)	
	CH(OH)	
	CH(OH)	
	CH(OH)	
	CH(OH)	
	CH(OH)	
	CH(OH)	
	CH(OH)	
	CH(OH)	
	CH(OH)	
	CH(OH)	
	CH(OH)	

J

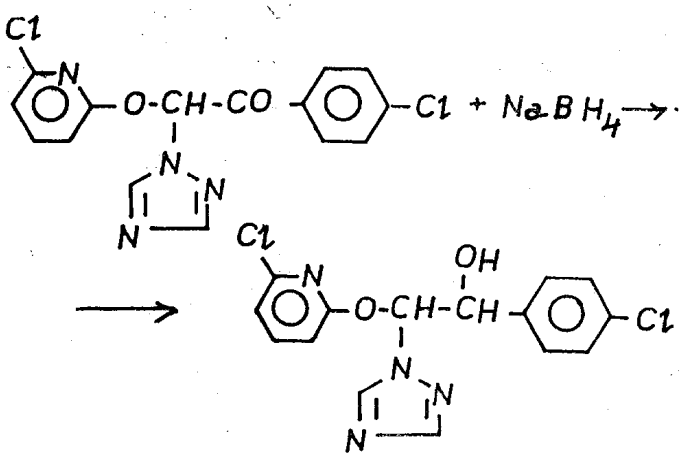
Použije-li se jako výchozích látek například ω-brom-ω-(1,2,4-triazol-1-yl)-4-chloracetofenonu a 6-chlorpyridin-2-olu, potom lze průběh reakce podle vynálezu znázornit následujícím reakčním schématem:



Použije-li se jako výchozích látek například 1-brom-1-(6-chlorpyridin-2-yloxy)-2-(4-chlorfenyl)ethan-2-onu a 1,2,4-triazolu, potom lze průběh dalšího způsobu výroby (postup b) znázornit následujícím reakčním schématem:

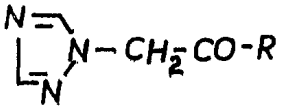


Použije-li se jako výchozích látek 1-(6-chlorpyridin-2-yloxy)-2-(4-chlorfenyl)-1,2,4-triazol-1-yl)ethan-2-onu a hydridu sodnoboritého, potom lze průběh redukce podle vynálezu znázornit následujícím reakčním schématem:



Triazolylhalogenketony, které se používají jako výchozí látky při postupu podle vynálezu jsou obecně definovány vzorcem II. V tomto vzorci znamená symbol R výhodně ty zbytky, které již byly jako výhodné uvedeny pro tento symbol v souvislosti s popisem sloučenin obecného vzorce I.

Triazolylhalogenketony vzorce II nebyly dosud známé. Jsou však předmětem naší vlastní starší přihlášky (srov. DOS 29 37 595). Získají se tím, že se známé triazolylketony (srov. DOS 2 431 407) vzorce



(V)

v němž
R má shora uvedený význam,
uvádějí v reakci s bromem nebo chlorem v přítomnosti kyselého rozpouštědla, jako zejména ledové kyseliny octové, a v přítomnosti činidla vázajícího halogenovodík, jako například hydroxidu nebo octanu sodného, při teplotách mezi 20 a 100 °C. Vznikající triazolylhalogenketony vzorce II se mohou přímo používat pro další reakci.

Jako výchozí látky vzorce II lze uvést například:

ω-brom(chlor)-ω-(1,2,4-triazol-1-yl)acetofenon,
ω-brom(chlor)-ω-(1,2,4-triazol-1-yl)-4-chloracetofenon,
ω-brom(chlor)-ω-(1,2,4-triazol-1-yl)-4-fluoracetofenon,
ω-brom(chlor)-ω-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-chloracetofenon,
ω-brom(chlor)-ω-(1,2,4-triazol-1-yl)-2,4-dichloracetofenon.

Pyridinoly, které se dále používají jako výchozí látky při provádění postupu podle vynálezu jsou definovány obecně vzorcem III. V tomto vzorci znamená symbol Y a index n výhodně ty zbytky, které již byly v souvislosti s popisem sloučenin obecného vzorce I uvedeny jako výhodné pro tyto symboly. Pyridinoly vzorce III se popřípadě používají také ve formě svých stříbrných solí.

Pyridinoly vzorce III jsou obecně známými sloučeninami organické chemie. Jako příklady těchto sloučenin lze uvést:

2-hydroxypyridin,
3-hydroxypyridin,
4-hydroxypyridin,
2-hydroxy-6-chlorpyridin,
3-hydroxy-5-chlorpyridin,
2-hydroxy-4-chlorpyridin,
2-hydroxy-3-chlorpyridin,
2-hydroxy-6-brompyridin,
2-hydroxy-5-brompyridin,
2-hydroxy-4-brompyridin,
2-hydroxy-3-brompyridin,
2-hydroxy-6-methylpyridin,
2-hydroxy-5-methylpyridin,
2-hydroxy-4-methylpyridin,
2-hydroxy-3-methylpyridin,
2-hydroxy-6-fluorpyridin,
2-hydroxy-5-fluorpyridin,
2-hydroxy-4-fluorpyridin,
2-hydroxy-3-fluorpyridin,
3-hydroxy-2-chlorpyridin,
3-hydroxy-2-brompyridin,
3-hydroxy-2-fluorpyridin,
3-hydroxy-2-jodpyridin,
3-hydroxy-6-chlorpyridin,
3-hydroxy-5-chlorpyridin,
4-hydroxy-2-chlorpyridin,
4-hydroxypyridin,
4-hydroxy-3-chlorpyridin,
2-hydroxy-3,5,6-trichlorpyridin,
2-hydroxy-3-kyan-5,6-dichlor-4-methylpyridin,
2-hydroxy-5-brom-6-chlorpyridin,
2-hydroxy-5-chlor-4,6-dimethyl-3-kyanpyridin,
2-hydroxy-3,5-dichlorpyridin,
2-hydroxy-5-brom-4,6-dimethyl-3-kyanpyridin,
3-hydroxy-2,6-dijodpyiridin,
2-hydroxy-3,5-dibrom-6-dichlorpyridin,
2-hydroxy-5-brom-6-chlor-3-kyan-4-methylpyridin.

Halogenetherketony používané jako výchozí látky pro další způsob výroby sloučenin vzorce I [pro postup b)] jsou obecně definovány vzorcem IV. V tomto vzorci znamenají symboly R, Y a n výhodně ty zbytky, které již byly pro tyto symboly uvedeny jako výhodné v souvislosti s popisem sloučenin obecného vzorce I.

Halogenetherketony vzorce IV nebyly dosud známé, mohou se však vyrábět podle známých postupů tím, že se pyridinoly vzorce III uvádí v reakci se známými halogenketony (srov. DOS 24 31 407) obecného vzorce VI

$$Hal—CH_2—CO—R \qquad (VI),$$

v němž
Hal a R mají shora uvedený význam,
v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu, jako například uhličitanu draselného, a v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, jako například acetonu, při teplotách mezi 60 a 120 °C. Jeden z obou aktivních atomů vodíku se potom obvyklým způsobem vymění chlorem nebo bromem.

Jako ředidla pro reakci sloučenin vzorce II a III podle vynálezu, jakož i pro reakci sloučenin vzorce IV s 1,2,4-triazolem [postup b)] přicházejí v úvahu inertní organická rozpouštědla. K těm náleží výhodně ketony, jako diethylketon, zejména aceton a methylethylketon, nitrily, jako propionitril, zejména acetonitril, alkoholy, jako ethanol nebo isopropanol, ethery, jako tetrahydrofuran nebo dioxan, benzen, formamidy, jako zejména dimethylformamid a halogenované uhlovodíky.

Reakce sloučenin vzorce II a III podle vynálezu, jakož i postup b) se provádějí v přítomnosti činidla, které váže kyselinu. Přidávat lze všechna obvykle použitelná anorganická nebo organická činidla k vázání

kyselin, jako jsou uhličitany alkalických kovů, například uhličitan sodný, uhličitan draselný a hydrogenuhličitan sodný nebo uhličitan stříbrný, nebo nižší terciární alkylaminy, cykloalkylaminy nebo aralkylaminy, například triethylamin, dimethylbenzylamin nebo pyridin a diazabicyklooktan.

Při provádění postupu b) lze používat také příslušného nadbytku azolu.

Reakční teploty při reakci sloučenin vzorce II a III podle vynálezu a při reakci podle postupu b) se mohou pohybovat ve větším rozsahu. Obecně se pracuje při teplotách mezi asi 20 až asi 150 °C, výhodně při 60 až 120 °C. V přítomnosti rozpouštědla se pracuje účelně při teplotě varu dotyčného rozpouštědla.

Při provádění postupu podle vynálezu reakcí sloučenin vzorce II a III a při postupu b) se používá na 1 mol sloučenin vzorce II popřípadě IV výhodně 1 až 2 mol pyridinolu vzorce III, popřípadě 1 až 2 mol azolu a vždy 1 až 2 mol činidla, které váže kyselinu. Za účelem izolace sloučenin vzorce I se rozpouštědlo oddestiluje a ke zbytku se buď přidá voda a směs se intenzívně míchá, přičemž reakční produkt vykrystaluje, nebo se vyjme směsí organického rozpouštědla a vody, organická fáze se oddělí, promyje se vodou, vysuší se síranem sodným a ve vakuu se zbaví rozpouštědla. Zbytek se popřípadě čistí destilací nebo překrystalováním.

Redukce sloučenin obecného vzorce Ia se provádí obvyklým způsobem, například reakcí s komplexními hydridy, popřípadě v přítomnosti ředidla.

Pracuje-li se komplexními hydridy, potom přicházejí jako ředidla pro reakci podle vynálezu v úvahu polární organická rozpouštědla. K těm náleží výhodně alkoholy, jako methanol, ethanol, butanol, isopropanol, a ethery, jako diethylether nebo tetrahydrofuran. Reakce se provádí obecně při teplotě 0 až 30 °C, výhodně při 0 až 20 °C. Za tímto účelem se používá na 1 mol ketonu vzorce Ia asi 1 mol komplexního hydridu, jako hydridu sodného nebo alanátu lithného. Za účelem izolace redukovaných sloučenin vzorce I se zbytek vyjme zředěnou chlorovodíkovou kyselinou, potom se roztok zalkalizuje a extrahuje se organickým rozpouštědlem. Další zpracování se provádí obvyklým způsobem.

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

Adiční soli sloučenin vzorce I s kyselinami se mohou získávat jednoduchým způsobem podle obvyklých metod pro tvorbu solí, například rozpuštěním sloučeniny vzorce I ve vhodném inertním rozpouštědle a přidáním kyseliny, například chlorovodíkové kyseliny a tyto soli se známým způsobem izolují, například odfiltrováním a popřípadě se čistí promýváním inertním organickým rozpouštědlem.

Účinné látky podle vynálezu mají silný mikrobicidní účinek a mohou se používat pro praktické účely k potírání nežádoucích mikroorganismů. Účinné látky jsou vhodné jako prostředky k ochraně rostlin.

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

Dobrá snášitelnost účinných látek podle vynálezu rostlinami v koncentracích nutných k potírání chorob rostlin dovoluje ošetření nadzemních částí rostlin, semenáčků a osiva, jakož i půdy.

Jako prostředky pro ochranu rostlin se mohou účinné látky podle vynálezu používat se zvláště dobrým výsledkem k potírání chorob obilovin, jako hub typu padlí na obilovinách a okurkovitých rostlinách, druhů Venturia, jako proti původci strupovitosti jabloní (Fusicladium dendriticum), a druhů Podosphaera, jako proti původci pravého padlí jabloňového (Podosphaera leucotricha). Zvláště nutno zdůraznit, že účinné látky podle vynálezu mají nejen protektivní účinek, nýbrž jsou částečně účinné také systemicky. Tak se daří chránit rostliny před napadením houbami, jestliže se účinná látka přivádí přes půdu a kořeny nebo prostřednictvím osiva k nadzemním částem rostliny.

Účinné látky se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, suspenze, prášky, pěny, pasty, granuláty, aerosoly, přírodní a syntetické látky impregnované účinnými látkami, malé částice obalené polymerními látkami a obalovací hmoty pro osivo, dále na prostředky se zápalnými přísadami, jako jsou kouřové patrony, kouřové dózy, kouřové spirály a podobně, jakož i na prostředky ve formě koncentrátu účinné látky pro rozptyl mlhou za studena nebo za tepla.

Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s plnidly, tedy kapalnými rozpouštědly, zkapalněnými plyny nacházejícími se pod tlakem nebo/a pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tedy emulgátorů nebo/a dispergáto-

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

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

Dále mohou tyto prostředky obsahovat barviva, jako anorganické pigmenty, například kysličník železitý, kysličník titaničitý a ferrokyanidovou modř, a organická barviva, jako alizarinová barviva a kovová azoftalocyaninová barviva, jakož i stopové prvky, například soli železa, manganu, boru, mědi, kobaltu, molybdenu a zinku.

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

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

Účinné látky podle vynálezu je možno aplikovat jako takové, ve formě koncentrátů nebo z nich dalším ředěním připravených aplikačních forem, jako přímo použitelných roztoků, emulzí, suspenzí, prášků, past a granulátů. Aplikace se provádí obvyklým způsobem, například zaléváním, ponořováním, postřikem, zamlžováním, odpařováním, injekčně, formou suspenzí, natíráním, poprašováním, pohazováním, mořením za sucha, mořením za vlhka, mořením za mokra nebo v suspenzi nebo inkrustací.

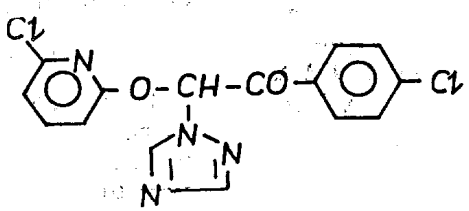
Při ošetřování částí rostlin se mohou koncentrace účinné látky v aplikačních formách měnit v širokém rozmezí. Obecně se pohybují mezi 1 a 0,0001 hmotnostního %, výhodně mezi 0,5 a 0,001 hmotnostního %.

Při ošetřování osiva je zapotřebí obecně účinná látka v množství od 0,001 do 50 g na 1 kg osiva, výhodně 0,01 až 10 g.

Při ošetřování půdy jsou zapotřebí koncentrace účinné látky od 0,00001 do 0,1 hmotnostního %, výhodně od 0,0001 do 0,02 hmotnostního % v místě, kde má být účinku dosaženo.

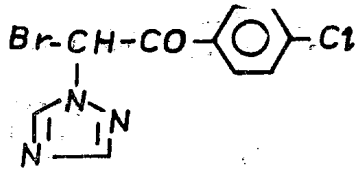
Příklady ilustrující způsob výroby účinných látek:

Příklad 1



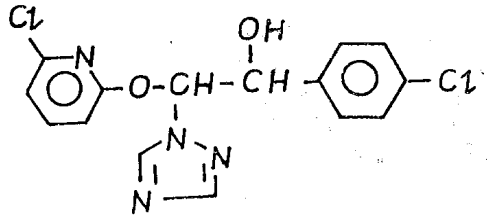
30 g (0,1 mol) surového ω-brom-ω-(1,2,4-triazol-1-yl)-4-chloracetofenonu se rozpustí v 50 ml acetonitrilu a za míchání se potom tento roztok přidá ke 13 g (0,1 mol) 6-chlor-2-hydroxypyridinu a 10,5 g (0,01 mol) triethylaminu ve 120 ml acetonitrilu. Reakční směs se zahřívá 1 hodinu za varu pod zpětným chladičem a potom se zahustí oddestilováním rozpouštědla ve vakuu. Zbytek krystaluje po rozmíchání s vodou. Po překrystalování z ethanolu se získá 23 g (66 % teorie) 1-(6-chlorpyridin-2-yloxy)-2-(4-chlorfenyl)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)ethan-2-onu o teplotě tání 162 °C.

Výroba výchozí látky:



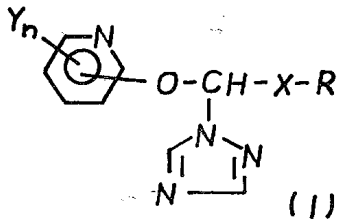
22,1 g (0,1 mol) ω-(1,2,4-triazol-1-yl)-4--chloracetofenonu se rozpustí ve 150 ml ledové kyseliny octové a po přídavku 8,3 g (0,1 mol) octanu sodného se při teplotě 45 °C přikape 16 g (0,1 mol) bromu až k úplnému odbarvení. Potom se reakční směs vylije na ledovou vodu a extrahuje se chloroformem. Organická fáze se promyje roztokem hydrogenuhličitanu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a zahustí se. V téměř kvantitativním výtěžku se získá surový ω-brom-ω-(1,2,4-triazol-1-yl)-4-chloracetofenon, který se přímo používá pro další reakci.

Příklad 2

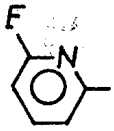
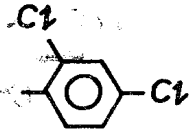
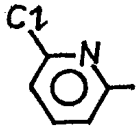
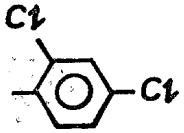
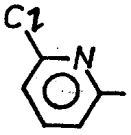
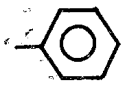
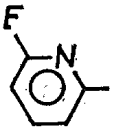
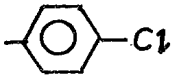
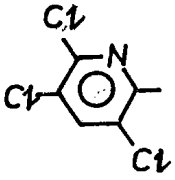
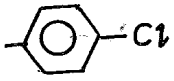
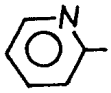
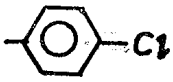
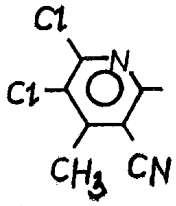
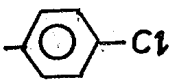


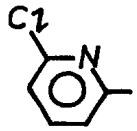
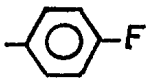
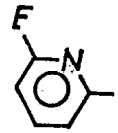
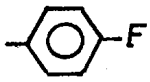
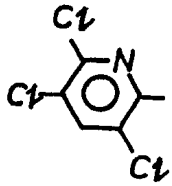
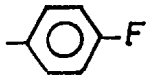
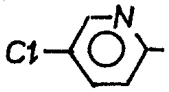
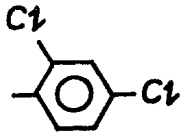
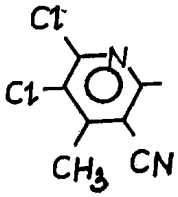
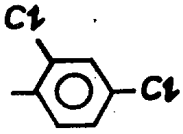
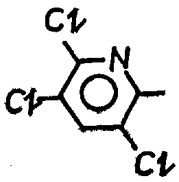
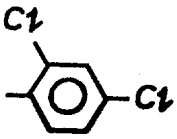
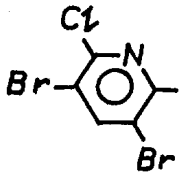
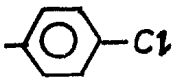
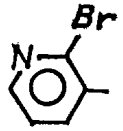
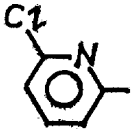
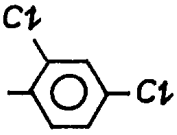
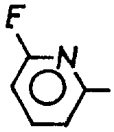
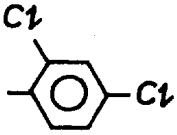
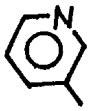
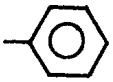
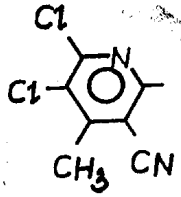
8,7 g (0,025 mol) 1-(6-chlorpyridin-2-yloxy)-2-(4-chlorfenyl)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-onu (srov. příklad 1) se rozpustí ve 100 ml methanolu a k získanému roztoku se přidá 1 g (0,025 mol) hydridu sodnoboritého. Reakční směs se zahřívá 30 minut k varu pod zpětným chladičem, zahustí se odestilováním rozpouštědla ve vakuu a zbytek se rozdělí mezi chloroform a vodu. Organická fáze se oddělí, znovu se protřepává s vodou, vysuší se síranem hořečnatým a zahustí se. Získá se 62 g (70 % teorie) 1-(6-chlorpyridin-2-yloxy)-2-(4-chlorfenyl)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)ethan-2-olu ve formě viskózního oleje.

Analogicky se získají následující sloučeniny obecného vzorce I



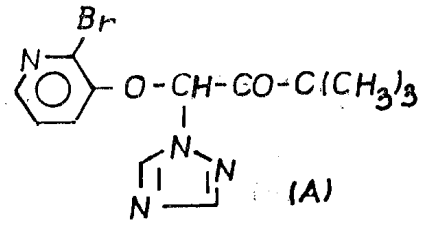
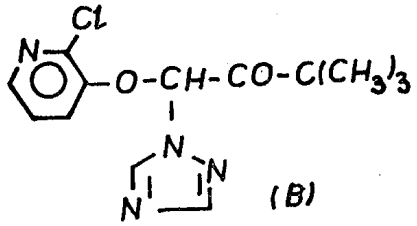
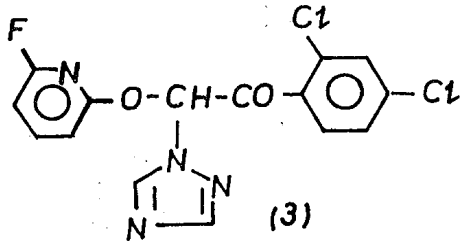
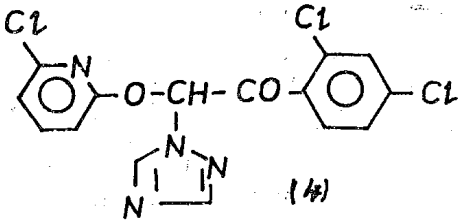
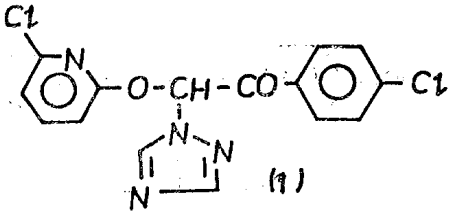
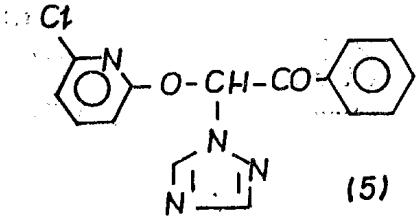
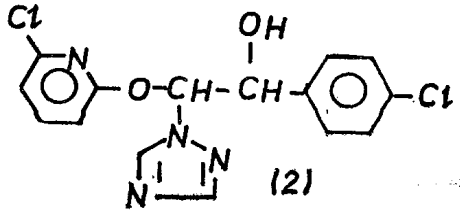
(I)

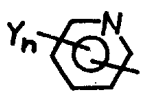
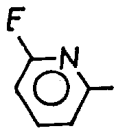
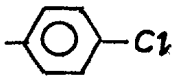
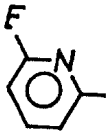
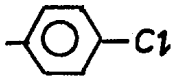
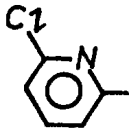
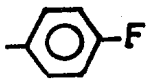
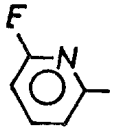
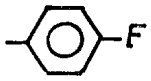
(redukce) příklad	Y_n	X	R	teplota tání (°C)
3		CO		103
4		CO		136
5		CO		116
6		CO		115
7		CO		138
8		CO		96
9		CO		160

příklad	Y_n	X	R	teplota tání (°C)
10		CO		122
11		CO		77 až 75
12		CO		102
13		CO		102
14		CO		131
15		CO		160
16		CO		158
17		CO		148
18		CH(OH)		olej
19		CH(OH)		olej
20		CO		prysky-řice
21		CO		162

Tabulka A

Protektivní test (ošetření výhonků) na Erysiphe graminis var. hordei (mykóza ničící listy)

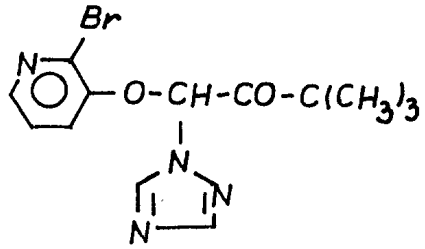
účinné látky	koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi v % hmot.	napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
 (A)	0,0025	100
(známá)  (B)	0,0025	83,8
(známá)  (3)	0,0025	8,8
 (4)	0,0025	12,5
 (1)	0,0025	0,0
 (5)	0,0025	12,5
 (2)	0,0025	15,0

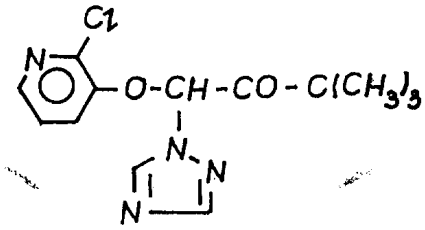
příklad	15 	X	R	16	teplota tání (°C)
22		CH(OH)			130 (A-forma)*
23		CH(OH)			125 (B-forma)*
24		CH(OH)			118
25		CH(OH)			112

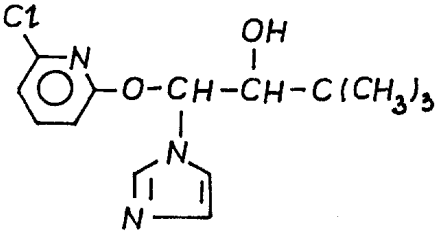
* A- a B-forma = oba geometrické isomery

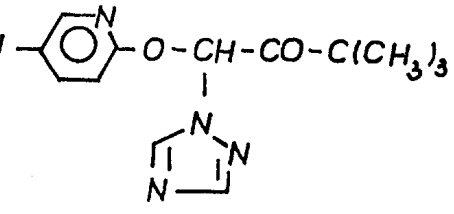
Příklady ilustrující biologickou účinnost:

V následujících příkladech se jako srovnávacích sloučenin používá dále uvedených sloučenin A a D:

(A) 

(B) 

(C) 

(D) 

Příklad A

Protektivní test (ošetření výhonků) na Erysiphe graminis var. hordei (mykóza ničící listy)

K přípravě vhodného účinného prostředku se 0,25 dílu hmotnostního účinné látky rozmíchá ve 25 dílech hmotnostních dimethylformamidu a 0,06 dílu hmotnostního alkylarylpolyglykoletheru jako emulgátoru a přidá se 975 dílů hmotnostních vody. Získaný koncentrát se poté ředí vodou na žádanou konečnou koncentraci.

Ke stanovení protektivního účinku se mladé rostliny ječmene (druh Amsel) ve stadiu jednoho listu postřikují až do zvlhčení připraveným účinným prostředkem a po oschnutí se popráší sporami Erysiphe graminis var. hordei.

Po šesti dnech, kdy se rostliny pěstují při teplotě 21 až 22 °C a 80 až 90% vlhkosti vzduchu, se vyhodnotí rozsah choroby na rostlinách. Stupeň napadení se vyjadřuje v procentech napadení neošetřených kontrolních rostlin, přičemž 0 % znamená žádné napadení a 100 % stejné napadení jako u neošetřených kontrolních rostlin. Testovaná látka je tím účinnější, čím nižší je stupeň napadení.

Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce A:

Příklad B

Systemický test na padlí Erysiphe graminis var. hordei (houbová choroba výhonků obilovin) — ječmen.

Použití účinných látek se děje formou práškovitého prostředku k ošetřování osiva. Takový prostředek se připraví smísením účinné látky se směsí sestávající ze stejných dílů hmotnostních mastku a křemeliny za vzniku jemně práškovité směsi s žádanou koncentrací účinné látky.

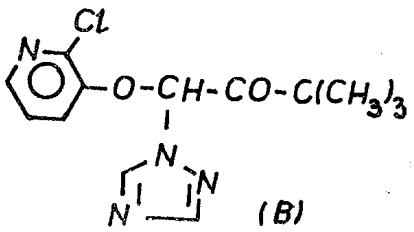
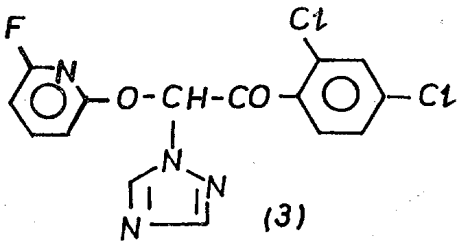
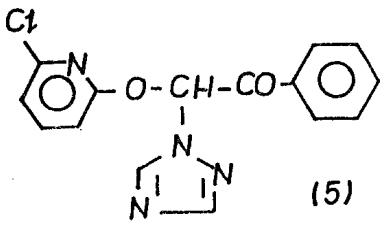
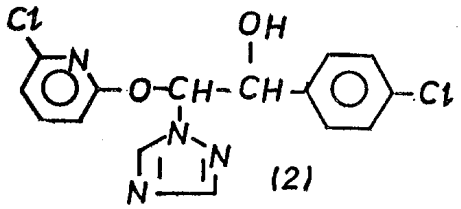
Za účelem ošetření osiva se osivo ječmene protřepává v uzavřené skleněné láhvi s účinným prostředkem. Toto osivo se potom v počtu 3 × 12 zrn zaseje do květináčů 2 cm hluboko do směsi jednoho dílu objemového rašelinové standardní půdy a jednoho dílu objemového křemenného písku. Klíčení a vzcházení probíhá za příznivých podmínek ve skleníku. 7 dnů po zasetí, kdy rostliny ječmene mají svůj první list, se rostlinky popráší čerstvými spórami Erysiphe graminis var. hordei a dále se kultivují při teplotě 21 až 22 °C a při 80 až 90% relativní vlhkosti vzduchu a při 16hodinovém osvětlování. Během 6 dnů se na listech vytvoří typické příznaky padlí.

Stupeň napadení se vyjádří v % napadení neošetřených kontrolních rostlin. Přitom znamená 0 % žádné napadení a 100 % znamená stejný stupeň napadení, jako u neošetřených kontrolních rostlin. Účinná látka je tím účinnější, čím nižší je napadení padlím.

Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce B:

Tabulka B

Systemický test na padlí Erysiphe graminis var hordei (houbová choroba výhonků obilovin) — ječmen

účinné látky	koncentrace účinné látky v mořidle v % hmotnost.	použité množství mořidla v g/kg osiva	napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
 (B)	25	2	66,3
(známá)			
 (3)	25	2	0,0
 (5)	25	2	3,8
 (2)	25	2	16,3

Příklad C

Protektivní test na strupovitost jabloní (Fusicladium dendriticum).

rozpouštědlo: 4,7 dílu hmotnostního acetonu
emulgátor: 0,3 dílu hmotnostního alkylaryl-polyglykoletheru
voda: 95,0 dílu hmotnostního

Účinná látka v množství nutném k dosažení požadované koncentrace v postřikové kapalině se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla a koncentrát se zředí uvedeným množstvím vody, která obsahuje uvedené přísady.

Postřikovou kapalinou se postříkají mladé jabloňové semenáčky, které se nacházejí ve stadiu 4 až 6 listů, přičemž se postřik provádí až do zvlhčení listů. Rostliny se ponechají 24 hodin při 20 °C a při relativní vlhkosti vzduchu 70 % ve skleníku. Potom se inokulují vodnou suspenzí konidií původce strupovitosti jabloní (Fusicladium dendriticum) a ponechají se 18 hodin ve vlhké komoře při teplotě 18 až 20 °C a při 100% relativní vlhkosti vzduchu za účelem inkubace.

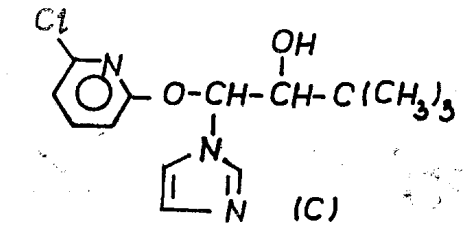
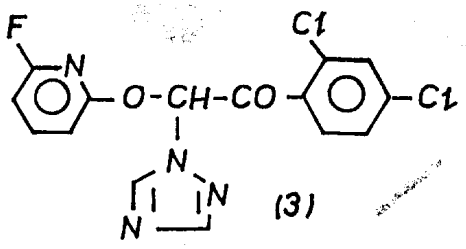
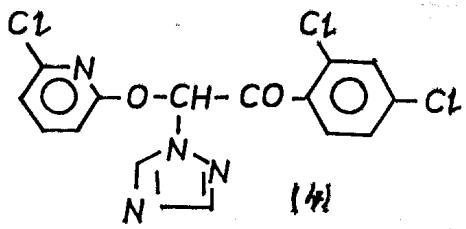
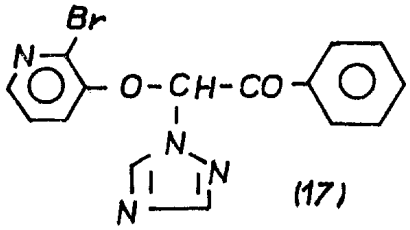
Rostliny se potom znovu umístí na 14 dnů do skleníku.

15 dnů po inokulaci se určí napadení semenáčků. Získané hodnoty se vyjádří v % napadení. 0 % znamená žádné napadení, 100 % znamená, že rostliny jsou úplně napadeny.

Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce C:

Tabulka C

Protektivní test na strupovitost jabloní (Fusicladium dendriticum)

účinná látka	napadení v % při koncentraci účinné látky 0,01 %
 (C) (známá)	36
 (3)	0
 (4)	16
 (17)	27

Příklad D

Protektivní test na padlí jabloňové (Podosphaera)

rozpouštědlo: 4,7 dílu hmotnostního acetonu
emulgátor: 0,3 dílu hmotnostního alkylarylpolyglykoletheru
voda: 95,0 dílu hmotnostního

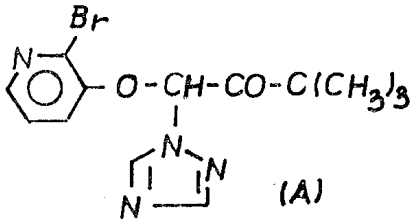
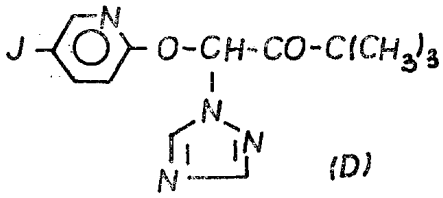
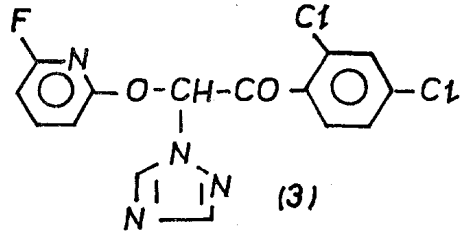
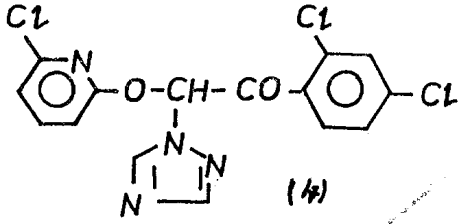
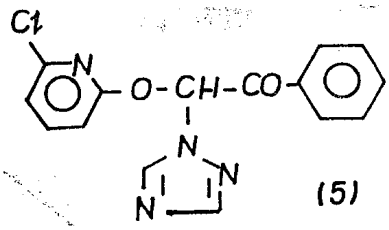
Účinná látka v množství nutném k dosažení požadované koncentrace v postřikové kapalině se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla a koncentrát se zředí uvedeným množstvím vody, která obsahuje uvedené přísady.

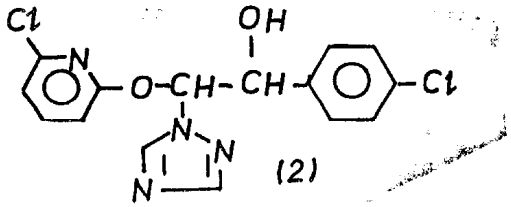
Postřikovou kapalinou se postříkají mladé jabloňové semenáčky, které se nacházejí ve stadiu 4 až 5 listů, přičemž se postřik provádí až do zvlhčení listů. Rostliny se ponechají 24 hodin při 20 °C a při relativní vlhkosti vzduchu 70 % ve skleníku. Potom se inokulují poprášením konidiemi původce padlí jabloňového (Podosphaera leucotricha) a umístí se do skleníku při teplotě 21 až 23 °C a při relativní vlhkosti vzduchu asi 70 %.

10 dnů po inokulaci se určí napadení semenáčků. Získané hodnoty se přepočtou na % napadení. 0 % znamená žádné napadení, 100 % znamená, že rostliny jsou úplně napadeny.

Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce D:

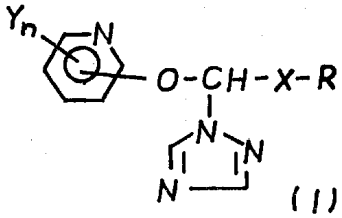
Tabulka D

účinná látka	napadení v % při koncentraci účinné látky 0,001 %
 (A)	44
(známá)  (D)	54
(známá)  (3)	0
 (4)	0
 (5)	29

účinná látka	napadení v % při koncentraci účinné látky 0,001 %
 (2)	4

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden derivát triazolylfenacylpyridyletheru obecného vzorce I

 (I)

v němž

R znamená popřípadě halogenem substituovanou fenylovou skupinu,

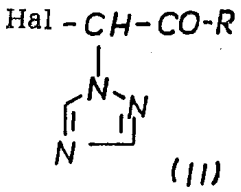
X znamená ketoskupinu nebo skupinu CH(OH),

Y znamená halogen, methylovou skupinu nebo kyanoskupinu a

n znamená čísla 0, 1, 2, 3 nebo 4,

nebo jejich fyziologicky snášitelnou adiční sůl s kyselinou.

2. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se uvádějí v reakci triazolylhalogenketony obecného vzorce II

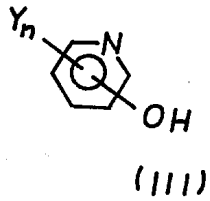
 (II)

v němž

R má význam uvedený v bodě 1 a

Hal znamená chlor nebo brom,

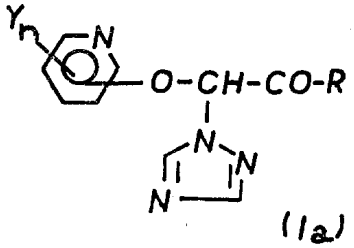
s pyridinoly obecného vzorce III

 (III)

v němž

Y a n mají význam uvedený v bodě 1,

v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu a v přítomnosti inertního organického rozpouštědla při teplotách 20 až 150 °C, načež se za účelem výroby sloučenin obecného vzorce I, v němž X znamená skupinu CH(OH), získané ketoderiváty obecného vzorce Ia

 (Ia)

v němž

R, Y a n mají význam uvedený v bodě 1, redukují, výhodně reakcí s komplexními hydridy za případné přítomnosti ředidel, načež se získané sloučeniny obecného vzorce I popřípadě převedou působením kyseliny na adiční soli s kyselinou.

Severografia, n. p., závod 7 Most

Cena 2,40 Kčs