



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

247200

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 43/653

(22) Přihlášeno 18 05 84
(21) PV 5782-85
(32) (31) (33) Právo přednosti od 19 05 83
(2730/83-7) Švýcarsko

(40) Zveřejněno 17 04 86

(45) Vydáno 16 05 88

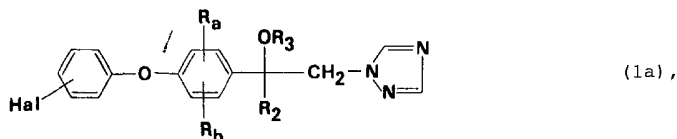
(72) Autor vynálezu NYFELEER ROBERT dr., BASILEJ, ZONDLER HELMUT dr., BOTTMINGEN,
STURM ELMAR dr., AESCH (Švýcarsko)
(73) Majitel patentu CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Mikrobicidní prostředek k ochraně rostlin

Mikrobicidní prostředek k ochraně rostlin vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce Ia v němž obecné symboly mají dále uvedený význam.

Předložený vynález se týká mikrobicidního prostředku k ochraně rostlin vhodného k potírání fytopathogenních mikroorganismů, který obsahuje jako účinnou složku dále definované deriváty 1-triazolyletyléteru.

Bylo zjištěno, že deriváty 1-triazolyletyléteru obecného vzorce Ia



v němž

- Hal znamená atom halogenu,
- R_a a R_b znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, atom chloru, halogenalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, halogenalkoxyskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxy- skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nitro- skupinu nebo/a kyanoskupinu,
- R_2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, alkoxy- skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku nebo cykloalkylovou skupinou se 3 až 8 atomy uhlíku substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku, popřípadě jednou až třikrát halogenem, halogenalkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, halogenalkoxyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxy- skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, alkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, fenoxyskupinou, halogen- fenoxyskupinou, fenylovou skupinou, benzylovou skupinou, halogenbenzylovou skupinou, nitroskupinou nebo/a kyanoskupinou substituovanou fenylovou skupinu nebo popřípadě jednou až třikrát halogenem, halogenalkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxy- skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, alkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, nitroskupinou nebo/a kyanoskupinou substituovanou benzylovou skupinu a
- R_3 znamená popřípadě alkoxy- skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, benzylovou skupinu nebo halogen- benzylovou skupinu,

mají pro praktické použití příznivé spektrum mikrobicidních účinků, především pak mají účinnost vůči fytopathogenním houbám.

"Alkylovou skupinou" samotnou nebo jako součástí jiného substituentu, jako alkoxy- skupiny, halogenalkylové skupiny, halogenalkoxyskupiny atd. se rozumí podle počtu uvedených atomů uhlíku například následující přímé nebo rozvětvené skupiny, metylová skupina, etylová skupina, propylová skupina, butylová skupina, pentylová skupina, hexylová skupina, heptylová skupina, oktylová skupina, nonylová skupina, decylová skupina, undecylová skupina, dodecylová skupina atd., jakož i jejich isomery, například isopropylová skupina, isobutylová skupina, terc.butylová skupina, isopentylová skupina atd.

"Halogen" ve významu substituentu znamená zde i v další části, že tento substituent se může vyskytovat jednou až do perhalogenovaného stavu. Halogen znamená fluor, chlor, brom nebo jod. Halogenalkylová skupina je tudíž představována monohalogenovanou až perhalogenovanou alkylovou skupinou, jako je například CHCl_2 , CH_2F , CCl_3 , CH_2Cl , CHF_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, C_2Cl_5 , CHBr_2 , CHBrCl atd., výhodně trifluormetylovou skupinou.

"Alkenylová skupina" znamená například 1-propenylovou skupinu, allylovou skupinu, 1-butenylovou skupinu, 2-butenylovou skupinu nebo 3-butenylovou skupinu.

"Cykloalkylovou skupinou" se vždy podle počtu uvedených atomů uhlíku rozumí například cyklopropylová skupina, cyklobutylová skupina, cyklopentylová skupina, cyklohexylová skupina, cykloheptylová skupina, cyklooktylová skupina atd.

Předmětem předloženého vynálezu je mikrobicidní prostředek k ochraně rostlin, který se vyznačuje tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden derivát 1-triazolyletyl-éteru shora uvedeného a definovaného obecného vzorce Ia.

Ze sloučenin obecného vzorce Ia jsou vzhledem ke svým výrazným mikrobicidním účinkům při ochraně rostlin, zejména fungicidním účinkům při ochraně rostlin, výhodné ty sloučeniny obecného vzorce Ia,

v němž

Hal	znamená fluor, chlor nebo/a brom,
R _a a R _b	znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, atom chloru, halogenalkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, výhodně trifluormetylovou skupinu, dále halogenalkoxyskupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, výhodně trifluormetoxyskupinu, alkokyskupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, výhodně metylovou skupinu nebo etylovou skupinu, nitroskupinu nebo/a kyanoskupinu,
R ₂	znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a
R ₃	znamená popřípadě alkokyskupinu s 1 až 3 atomy uhlíku substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, výhodně alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, výhodně allylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo halogenbenzylovou skupinu.

Zvláště výhodnými sloučeninami ze sloučenin obecného vzorce Ia jsou například následující sloučeniny:

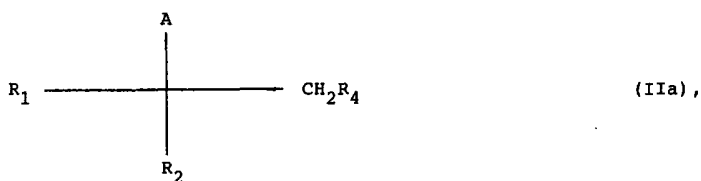
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)fenyl]butan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2-[4-(4-fluorfenoxy)fenyl]butan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2-[4-(2,4-dichlorfenoxy)fenyl]butan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)fenyl]propan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-chlorfenyl]butan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)fenyl]-3-metylbutan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-allyloxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-chlorfenyl]pentan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-chlorfenyl]pentan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-allyloxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-chlorfenyl]butan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2-metylallyloxy)-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-chlorfenyl]butan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-allyloxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-chlorfenyl]propan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-chlorfenyl]propan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-metylfenyl]propan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-allyloxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-metylfenyl]propan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-metylfenyl]butan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2-metylpropoxy)-[4-(4-chlorfenoxy)-2-chlorfenyl]butan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-allyloxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-metylfenyl]pentan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-metylfenyl]butan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-allyloxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-metylfenyl]butan,
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-propoxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-chlorfenyl]pentan.

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-n-propoxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-chlorfenyl]butan, .
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-n-propoxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-chlorfenyl]propan, .
 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-n-propoxy-2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-metylfenyl]propan. .

Sloučeniny vzorce Ia jsou při teplotě místnosti pevnými látkami, oleji nebo převážně pryskyřicemi, které se vyznačují velmi cennými mikrobicidními vlastnostmi. Tyto sloučeniny se dají používat v zemědělství nebo v příbuzných oborech preventivně a kurativně k boji proti mikroorganismům, které poškozují rostliny. Účinné látky vzorce Ia se vyznačují velmi dobrým mikrobicidním účinkem a při jejich aplikaci nejsou žádné problémy.

Sloučeniny obecného vzorce Ia jsou novými sloučeninami. Tyto nové sloučeniny se připravují způsobem popsaným v čs. patentovém spisu č. 247 179 pro přípravu tam uváděných sloučenin obecného vzorce I.

Kromě toho se mohou sloučeniny obecného vzorce Ia vyrábět také tím, že se na sloučeninu obecného vzorce IIa



v němž

R_1, R_2

a R_4 mají význam definovaný pod vzorcem Ia, a

A znamená hydroxylovou skupinu, skupinu -OM nebo obvyklou odštěpitelnou skupinu, přičemž M znamená atom alkalického kovu nebo atom kovu alkalické zeminy,

působí sloučeninou obecného vzorce IIIa



v němž

R_3

má význam uvedený pod vzorcem Ia a

W

znamená hydroxylovou skupinu, skupinu -OM nebo obvyklou odštěpitelnou skupinu, přičemž M znamená atom alkalického kovu nebo atom kovu alkalické zeminy,

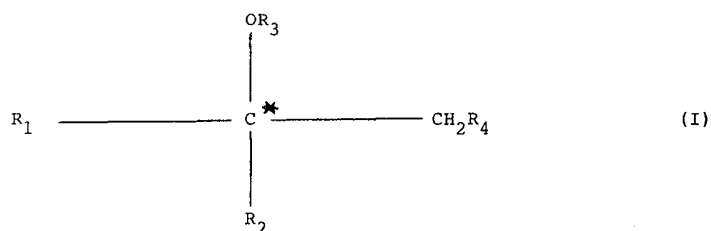
s tím, že se reakční složky obecného vzorce IIa a IIIa volí vždy tak, aby mohla reagovat buď funkce MO- nebo HO- s odštěpitelnou skupinou nebo dvě hydroxylové skupiny navzájem.

Obvyklou odštěpitelnou skupinou se rozumí shora popsané odštěpitelné skupiny.

Pokud se jedná o alkoholy nebo alkokidy obecného vzorce IIa ($\text{A} = \text{OH}$ nebo OM), vyrábějí se sloučeniny obecného vzorce Ia v praxi obvyklou eterifikací působením sloučeniny obecného vzorce IIIa, v němž W znamená halogenidový, výhodně chloridový nebo bromidový iont. Přitom se pracuje v rozmezí teplot od 0°C do 150°C buď bez rozpouštědla, výhodně však v atropních rozpouštědlech, jako jsou aromatické a alifatické uhlovodíky, étery a éterické sloučeniny (dietyléter, dioxan, tetrahydrofuran atd.), acetonitril, dimetylformamid a další, tj. v rozpouštědlech, která jsou odborníkovi při eterifikačních reakcích běžná. Doporučit lze také výrobu postupem za použití fázového přenosu.

Alkoholy typu vzorce IIa ($A = OH$) jsou z literatury známé nebo se mohou vyrábět analogicky podle metod, které jsou popsány v literatuře.

Ve všech případech, ve kterých jsou substituenty R_1 a R_2 ve sloučeninách obecného vzorce Ia různé, mají sloučeniny vzorce I v sousedství ke kyslíkové funkci střed asymetrie (*)



a mohou se tudíž vyskytovat ve dvou enantiomerních formách. Obecně vzniká při výrobě těchto látek směs obou enantiomerních forem. Tato směs se dá obvyklými metodami dělení enantiomerů, například frakční krystalizací směsi diastereomerních solí, působením opticky aktivní silné kyseliny, nebo sloupcovou chromatografií na opticky aktivním nosiči a za použití opticky aktivního elučního činidla rozštěpit na optické antipódy. Oba antipódy vykazují rozdílnou mikrobicidní účinnost. Pokud to není zvláště uvedeno, míní se při označení sloučenina vzorce Ia vždy směs obou enantiomerních forem.

S překvapením bylo zjištěno, že účinné látky vzorce Ia popřípadě odpovídající prostředky mají pro praktické požadavky velmi příznivé mikrobicidní spektrum především vůči fytopathogenním houbám. Tak mají sloučeniny vzorce Ia velmi příznivý kurativní, preventivní a systemický účinek k ochraně rostlin, zejména kulturních rostlin, aniž by tyto rostliny nějakým způsobem nevýhodně ovlivňovaly.

Pomocí účinných látek vzorce Ia se mohou na rostlinách nebo částech rostlin (plodech, květech, stoncích, hlízách, kořenech) různých užitkových rostlin potlačovat nebo ničit vyskytující se mikroorganismy, přičemž pak zůstávají před takovými mikroorganismy chráněny i později vyrostlé části rostlin.

Účinné látky vzorce Ia jsou účinné proti fytopathogenním houbám, které náležejí do následujících tříd:

Fungi imperfecti (například Botrytis, Helminthosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora a Alternaria);

Basidiomycetes (jako například čeledi Hemileia, Rhizoctonia, Puccinia);

Zvláště účinné jsou proti houbám ze třídy Ascomycetes (například Venturia, Podosphaera, Erysiphe, Monilinia, Uncinula).

Kromě toho působí sloučeniny vzorce Ia také systemicky.

Sloučeniny vzorce Ia se mohou dále používat jako mořidla k ošetřování osiva (plodů, hlíz, zrní) a k ošetřování semenáčů rostlin k ochraně proti houbovým infekcím, jakož i proti fytopathogenním houbám, které se vyskytují v půdě.

Předložený vynález se týká také prostředků, které obsahují jako účinnou složku alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce Ia, jakož i použití těchto prostředků nebo samotných účinných látek k potírání mikroorganismů nebo/a k zabránění napadení těmito organismy při ochraně rostlin.

Jako kulturní rostliny, pro které platí shora uvedené oblasti aplikace, přicházejí v rámci tohoto vynálezu v úvahu například následující druhy rostlin: obiloviny (pšenice, ječmen, žito, oves, rýže široká a příbuzné rostliny); řepy (cukrová řepa a krmné řepy); ovocné stromy rodící plody s jádry, peckami a bobuloviny (jabloň, hrušeň, švestka, broskvoň, mandlovník, třešeň, jahodník, maliník a ostružiník); luskoviny (fazol, čočka, hrách, sója); olejníky (řepka, hořčice, mák, olivovník, slunečnice, kokosovník, skopec, kakaovník, podzemnice olejná); tykvovité rostliny (dyně, okurky, melouny); vlákniny (bavlník, len, konopí, juta); citrusovníky (oranžovník, citrónovník, citrónovník největší, mandarinka); různé druhy zeleniny (špenát, salát, chřest, hlávkové zelí, mrkev, cibule, rajská jablčka, brambory, paprika); vavřínovité rostliny (avokádo, skořicovník, kafrovník) nebo další rostliny jako kukuřice, tabák, ořešák, kávovník, cukrová třtina, čajovník, vinná réva, chmel, banánovník a kaučukovník.

Rostlinami jsou v rámci předloženého vynálezu však také všechny druhy dalších zelených porostů, ať už se jedná o okrasné rostliny (Compositae), travnaté plochy, náspy nebo obecně o nízké rostliny, které se používají ke krytí půdy (cover crops).

Účinné látky vzorce Ia se používají obvykle ve formě prostředků a mohou se aplikovat na ošetřované plochy nebo na rostliny současně nebo postupně s dalšími účinnými látkami. Těmito dalšími účinnými látkami mohou být jak hnojiva, prostředky obsahující stopové prvky nebo další přípravky, které ovlivňují růst rostlin. Mohou jimi být také selektivní herbicidy, insekticidy, fungicidy, baktericidy, nematocidy, moluskicidy nebo směsi těchto přípravků společně s případně dalšími nosnými látkami, tensidy nebo dalšími přísadami podporujícími aplikaci, které se používají při přípravě takovýchto prostředků.

Vhodné nosné látky a přísady mohou být pevné nebo kapalné a odpovídají látkám, které se používají při přípravě takovýchto prostředků, jako jsou například přírodní nebo regenerované minerální látky, rozpouštědla, dispergátory, smáčedla, adheziva, zahušňovačidla, pojidla nebo hnojiva.

Sloučeniny vzorce Ia se používají při této aplikaci v nezměněné formě nebo výhodně společně s pomocnými látkami, které jsou obvyklé při přípravě takovýchto prostředků, a zpracovávají se tudíž například na emulzní koncentráty, pasty, které lze aplikovat natíráním, přímo rozstříkatelné roztoky nebo roztoky, které se dále dají ředit, zředěné emulze, smáčitelné prášky, rozpustné prášky, popraše, granuláty a na prostředky enkapsulované například do polymerních látek a to o sobě známým způsobem.

Aplikační postupy, jako je postřikování, zamlžování, poprašování, posypávání, natírání nebo zalévání se stejně jako druh prostředku volí v souladu s požadovanými cíli a s danými podmínkami. Příznivá aplikovaná množství se pohybují obecně v rozmezí od 10 g do 5 kg účinné látky a výhodně činí 100 g až 2 kg účinné látky/ha, zejména 200 g až 600 g účinné látky/ha.

Uvedené přípravky, tj. prostředky obsahující účinnou látku vzorce Ia a popřípadě pevnou nebo kapalnou přísadu, koncentráty nebo aplikační formy se připravují známým způsobem, například důkladným smísením nebo/a rozemletím účinných látek s nosnými látkami, jako například s rozpouštědly, pevnými nosnými látkami a popřípadě povrchově aktivními sloučeninami (tensidy). Tato opatření jsou pro odborníka běžná.

Jako rozpouštědla mohou přicházet v úvahu: aromatické uhlovodíky, výhodně frakce s 8 až 12 atomy uhlíku, jako například směsi xylenů nebo substituované naftaleny, estery kyseliny ftalové, jako dibutylftalát nebo dioktylftalát, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafiny, alkoholy a glykoly, jakož i jejich étery a estery, jako etanol, etylenglykol, etylenglykolmonometyléter nebo etylenglykolmonoethyléter, ketony, jako cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako N-metyl-2-pyrrolidon, dimetylsulfoxid nebo dimetylformamid, jakož i popřípadě epoxidované rostlinné oleje, jako epoxidovaný kokosový olej nebo sojový olej nebo voda.

Jako pevné nosné látky, například pro popraše a dispergovatelné prášky, se používají zpravidla přírodní kamenné moučky, jako vápenec, mastek, kaolin, montmorillonit nebo attapulgit. Ke zlepšení fyzikálních vlastností se může přidávat také vysocedisperzní kyselina křemičitá nebo vysoce disperzní savé polymery. Jako zrněné adsorptivní nosiče granulátu přicházejí v úvahu porézní typy, jako například pemza, cihlová drť, sepiolit nebo bentonit; jako nesorptivní nosné látky pak například vápenec nebo písek. Kromě toho se může používat celá řada předem granulovaných materiálů anorganického nebo organického původu, jako zejména dolomit nebo rozmělněné zbytky rostlin.

Jako povrchově aktivní sloučeniny přicházejí v úvahu podle druhu zpracovávané účinné látky vzorce Ia neionogenní, kationaktivní nebo/a anionaktivní tensidy s dobrými emulgačními, dispergačními a smáčecími vlastnostmi. Tensidy se rozumí také směsi tensidů.

Tensidy upotřebitelné při přípravě takovýchto prostředků se popisují kromě jiného v následujících publikacích:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" BC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981;

Helmuth Stache "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser-Verlag, München/Wien 1981;

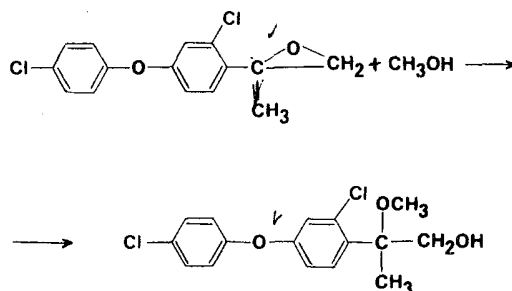
Mikrobicidní prostředky obsahují zpravidla 0,1 až 99 %, zejména 0,1 až 95 % účinné látky vzorce Ia, 99,9 až 1 %, zejména 99,8 až 5 % pevných nebo kapalných přísad a 0 až 25 %, zejména 0,1 až 25 % tensidu.

Zatímco na trhu jsou výhodné spíše koncentrované prostředky, používá konečný spotřebitel zpravidla zředěných prostředků.

Následující příklady slouží k bližšímu objasnění vynálezu, aniž by tento vynález nějakým způsobem omezovaly.

P ř í k l a d 1

Výroba 2-[2-chlor-4-(4-chlorfenoxy)fenyl]-2-metoxypropan-1-olu



10,0 g (0,034 mol) 2-[2-chlor-4-(4-chlorfenoxy)fenyl]-1,2-epoxypropanu se rozpustí při teplotě místnosti ve 30 ml metanolu a přidáním 10 kapek roztoku 4,8 g bortrifluorid-eterátu v 10 ml metanolu se směs uvede v reakci. Chlazením ledem se teplota reakční směsi udržuje pod 25 °C. Již po 10 minutách nelze v chromatogramu na tenké vrstvě prokázat přítomnost epoxidu. Reakční směs se poté zpracuje extrakcí vodou a chloroformem, načež se provádí čištění sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití směsi 4 dílů petrol-éteru a 1 dílu etylacetátu jako elučního činidla. Získá se 9,37 g (84,5 % teorie) čistého produktu ve formě bezbarvého oleje.

^1H -NMR spektrum (60 MHz, deuterovaný chloroform):

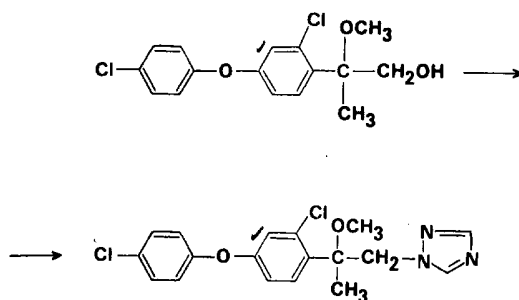
δ = 6,7 až 7,6 ppm (m, 7H, aromatický),
 3,7 až 4,2 ppm (m, 2H, OCH_2),
 3,2 ppm (s, 3H, OCH_3),
 2,1 až 2,4 ppm (t, 1H, OH),
 1,7 ppm (s, 3H, CH_3).

Analýza:

vypočteno: 58,73 % C 4,93 % H 21,67 % Cl,
 nalezeno: 59,36 % C 5,18 % H 21,04 % Cl.

P ř í k l a d 2

Výroba 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2-[2-chlor-4-(4-chlorfenoxy) fenyl]propanu



a) Výroba meziprodktu, tj. 1-(metylsulfonyloxy)-2-metoxy-2-[2-chlor-4-(4-chlorfenoxy)-fenyl]propanu

9,37 g (0,029 mol) alkoholu připraveného podle příkladu 1 se nechá reagovat v přítomnosti 3,33 g (0,033 mol) triethylaminu s 3,77 g (0,033 mol) metansulfochloridu ve 100 ml tetrahydrofuranu. Po odfiltrování triethylamin-hydrochloridu se filtrát zahustí na rotační odparce na 12,4 g olejovitého surového produktu. 7,91 g tohoto produktu se čistí sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití 2 dílů petroleteru a 1 dílu etylacetátu jako elučního činidla. Přitom se získá 6,89 g (93,1 % teorie) čistého mesylátu ve formě bezbarvého oleje.

^1H -NMR spektrum (60 MHz, deuterovaný chloroform):

δ = 6,8 až 7,7 ppm (m, 7H, aromatický),
 4,3 až 4,7 ppm (m, 2H, CH_2OS),
 3,23 ppm (s, 3H, OCH_3),
 2,96 ppm (s, 3H, OSO_2CH_3),
 1,78 ppm (s, 3H, C-CH_3).

Analýza:

vypočteno: 50,38 % C 4,48 % H 7,91 % S 17,50 % Cl,
 nalezeno: 50,58 % C 4,72 % H 7,65 % S 17,11 % Cl.

b) Výroba konečného produktu:

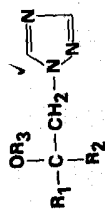
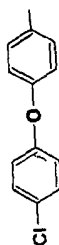
Z 0,46 g sodíku a 1,37 g triazolu v metanolu se shora popsaným způsobem vyrobí sodná sůl triazolu. Potom se přidá roztok 6,69 g (0,016 5 mol) mesylátu, který byl připraven postupem podle odstavce a), v 50 ml dimetylsulfoxidu a reakční směs se míchá 9 hodin při teplotě 120 °C. Extrakcí reakční směsi chloroformem a vodou se získá po odstranění rozpouštědla 6,87 g surového produktu, který se čistí sloupcovou chromatografií na silikagelu za použití 1 dílu petroléteru a 1 dílu etylacetátu jako elučního činidla. Získá se 3,23 g (51,8 % teorie) čistého produktu ve formě bezbarvého oleje.

¹H-NMR spektrum (60 MHz, deuterovaný chloroform):

δ = 8,00 a 7,82 ppm (2s, 2H, triazol),
6,7 až 7,5 ppm (m, 7H, aromatický),
4,6 ppm (s, 2H, CH₂N),
3,2 ppm (s, 3H, OCH₃),
1,7 ppm (s, 3H, C-CH₃).

Způsobem popsaným ve shora uvedených příkladech se získají také dále uvedené sloučeniny vzorce I, které jsou uvedeny v tabulce I:

Tabulka I

Fyzikální konstanty (°C)
analýza (%)R₃R₂R₁sloučenina
číslo⁵⁰_D = 1,565 3CH₃CH₃

1

vypočteno nalezeno

C 63,8 64,3

H 5,6 5,7

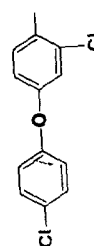
N 11,7 11,5

Cl 9,9 9,6

t.t. 58 až 60

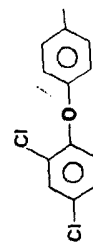
CH₃C₂H₅

3

CH₃C₂H₅

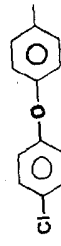
4

olej

CH₃C₂H₅

5

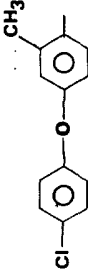
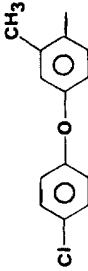
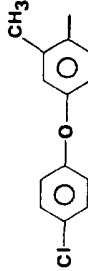
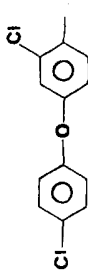
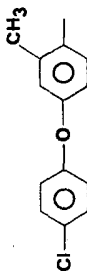
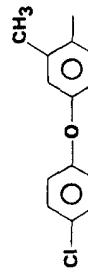
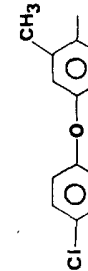
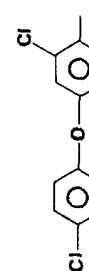
t.t. 142 až 143

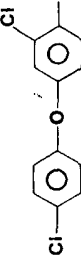
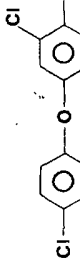
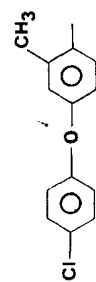
CH₃C₃H₇-i

6

T a b u l k a pokračování

Sloučenina číslo	R ₁	R ₂	R ₃	Fyzikální konstanty (°C) analýza (%)
7		C ₂ H ₅	CH ₃	olej
8		C ₃ H _{7-n}	CH ₂ CH=CH ₂	t. t. 89 až 90
9		C ₃ H _{7-n}	CH ₃	n _D ⁵⁰ = 1,559 5
10		C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	n _D ⁵⁰ = 1,566 2
11		C ₂ H ₅	CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂	n _D ⁵⁰ = 1,561 0
12		CH ₃	CH ₂ -CH ₂ =CH ₂	n _D ⁵⁰ = 1,568 9
13		CH ₃	CH ₃	n _D ⁵⁰ = 1,576 5

T a b u l k a I pokračování			Fyzikální konstanty (°C)	
Sloučenina číslo	R ₁	R ₂	R ₃	analýza (%)
14		CH ₃	CH ₃	n _D ⁵⁰ = 1,573 8
15		CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	n _D ⁵⁰ = 1,569 5
16		C ₂ H ₅	CH ₃	t. t. 91 až 92
17		C ₂ H ₅	CH ₂ C ₃ H ₇ -i	n _D ⁵⁰ = 1,550 4
18		C ₃ H ₇ -n	CH ₂ -CH=CH ₂	n _D ⁵⁰ = 1,559 4
19		C ₂ H ₅	CH ₃	n _D ⁵⁰ = 1,560 1
20		C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	n _D ⁵⁰ = 1,557 0
21		C ₃ H ₇ -n	C ₃ H ₇ -n	n _D ⁵⁰ = 1,554 0

T a b u l k a Sloučenina číslo	I pokračování R ₁	R ₂	R ₃	Fyzikální konstanty (°C) analýza (%)	
				n_D^{50}	n_D^{50}
22		C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n	$n_D^{50} = 1,551$	8
23		CH ₃	C ₃ H ₇ -n	$n_D^{50} = 1,559$	5
24		CH ₃	C ₃ H ₇ -n	t. t. 97 až 98	
25	C ₆ H ₄ (OC ₆ H ₅) (4)	C ₂ H ₅	CH ₃	olej	
26	C ₆ H ₄ (OC ₆ H ₅) (4)	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	olej	
27	C ₆ H ₄ (OC ₆ H ₅) (4)	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n	olej	

Příklady ilustrující složení a přípravu prostředků pro účinné látky vzorce Ia

(% = % hmotnostní)

P ř í k l a d 1.1

Emulzní koncentrát/smáčitelný prášek:

	a)	b)	c)
účinná látka z tabulky I	25 %	40 %	50 %
vápenatá sůl dodecylbenzensulfo- nové kyseliny	5 %	8 %	6 %
polyetylglykoléter ricinového oleje (36 mol etylenoxidu)	5 %	-	-
tributylfenylpolyetylglykol- éter (30 mol etylenoxidu)	-	12 %	4 %
cyklohexanon	-	15 %	20 %
směs xylenů	65 %	25 %	20 %

Z takovýchto koncentrátů se mohou vyrábět ředěním vodou emulze požadované koncentrace.

Smáčitelný prášek se získá tehdy, když se podíl xylenu nahradí podílem kyseliny křemičité nebo/a kaolinu.

P ř í k l a d 1.2

Roztoky:

	a)	b)	c)	d)
účinná látka z tabulky I	80 %	10 %	5 %	95 %
etylglykolmonometyléter	20 %	-	-	-
polyetylglykol (molekulová hmotnost 400)	-	70 %	-	-
N-metyl-2-pyrrolidon	-	20 %	-	-
epoxidovaný kokosový olej	-	-	1 %	5 %
benzin (rozsah teplot varu 160 až 190 °C)	-	-	94 %	-

Tyto roztoky se hodí pro aplikace ve formě minimálních kapek.

P ř í k l a d 1.3

Granulát:

	a)	b)
účinná látka z tabulky I	5 %	10 %
kaolin	94 %	-
vysocedisperzní kyselina kře- mičitá	1 %	-
attapulgit	-	90 %

Účinná látka se rozpustí v metylenchloridu, roztok se nastříká na nosnou látku a roz-
pouštědlo se potom odpaří ve vakuu.

Ve srovnání s neošetřenými, avšak infikovanými rostlinami (počet a velikost skvrn = 100 %), vykazují rostliny podzemnice olejné, které byly ošetřeny účinnými látkami z tabulky I silně snížené napadení houbou *Cercospora*. Tak zabraňují sloučeniny č. 1 až 14 ve shora uvedeném pokusu téměř úplně výskytu skvrn (napadení 0 až 10 %).

P ř í k l a d 2.3

Účinek proti padlí travnímu (*Erysiphe graminis*) na ječmeni:

a) Reziiduálně-protektivní účinek

Asi 8 cm vysoké rostliny ječmene se postříkají suspenzí vyrobenou ze smáčitelného prášku účinné látky (0,002 % účinné látky). Po 3 až 4 hodinách se ošetřené rostliny popráší konidii houby. Takto infikované rostliny ječmene se umístí do skleníku při teplotě asi 22 °C a posoudí se napadení houbou po 10 dnech.

b) Systemický účinek

Asi 8 cm vysoké rostliny ječmene se zalijí suspenzí vyrobenou ze smáčitelného prášku účinné látky (0,000 6 % účinné látky vztaheno na objem půdy). Přitom se dbá na to, aby suspenze nepřišla do styku s nadzemními částmi rostlin. Po 48 hodinách se ošetřené rostliny popráší konidii houby. Infikované rostliny ječmene se umístí do skleníku při teplotě asi 22 °C a po 10 dnech se posoudí napadení houbou.

Sloučeniny vzorce Ia vykazují dobrý účinek proti padlí travnímu (*Erysiphe graminis*). Neošetřené, avšak infikované kontrolní rostliny vykazují 100% napadení houbou *Erysiphe*. Kromě jiných sloučenin z tabulky I potlačují napadení houbou na ječmeni na 0 až 5 % sloučeniny č. 1 až 14. Zvláště účinné (žádné napadení) jsou sloučeniny č. 3 a 4.

P ř í k l a d 2.4

Reziiduálně-protektivní účinek proti strupovitosti jabloní (*Venturia inaequalis*) na výhoncích jabloní

Jabloňové semenáčky s čerstvými výhonky o délce 10 až 20 cm se postříkají suspenzí vyrobenou ze smáčitelného prášku účinné látky (0,006 % účinné látky). Po 24 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí konidii houby. Rostliny se potom po dobu 5 dnů inkubují při 90 až 100% relativní vlhkosti vzduchu a po dobu dalších 10 dnů se umístí do skleníku při teplotě 20 až 24 °C. Napadení strupovitostí se posoudí 15 dnů po infekci. Při tomto testu vykazují kontrolní neošetřené rostliny 100% napadení. Sloučeniny č. 1 až 14 potlačují napadení chorobou na méně než 10 %. Při ošetření účinnými látkami č. 3, 4, 8, 10, 13, 14 a 20 nedochází vůbec k žádnému napadení.

P ř í k l a d 2.5

Účinek proti plísni šedé (*Botrytis cinerea*) na jabloních

Reziiduálně-protektivní účinek

Uměle poraněná jablka se ošetří tak, že se na poraněná místa nakape suspenze účinné látky o koncentraci 0,02 % účinné látky. Suspenze se připraví ze smáčitelného prášku příslušné účinné látky. Ošetřené plody se potom inokulují suspenzí spór plísňe šedé (*Botrytis cinerea*) a inkubují se po dobu 1 týdne při vysoké vlhkosti vzduchu a při teplotě asi 20 °C.

P ř í k l a d 1.4

Popraš:	a)	b)
účinná látka z tabulky I	2 %	5 %
vysocedisperzní kyselina křemi- čitá	1 %	5 %
mastek	97 %	-
kaolin	-	90 %

Důkladným smísením nosných látek s účinnou látkou se získá přímo upotřebitelná popraš.

Příklady ilustrující biologickou účinnost:

P ř í k l a d 2.1

Účinek proti rzi travní (*Puccinia graminis*) na pšenici

a) Reziduálně-protektivní účinek

Rostliny pšenice se 6 dnů po zasetí postříkají suspenzí vyrobenou ze smáčitelného prášku účinné látky (koncentrace 0,002 %). Po 24 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí uredospór rzi travní. Po inkubaci trvající 48 hodin při teplotě asi 20 °C a při 95 až 100% relativní vlhkosti vzduchu se infikované rostliny umístí do skleníku při teplotě asi 22 °C. Posouzení vývoje kupek rzi se provádí 12 dnů po infekci.

b) Systemický účinek:

Rostliny pšenice se 5 dnů po zasetí zalijí suspenzí vyrobenou ze smáčitelného prášku účinné látky (0,000 6 % účinné látky vztaženo na objem půdy). Po 48 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí uredospór houby. Po inkubaci trvající 48 hodin při 95 až 100% relativní vlhkosti vzduchu a při teplotě asi 20 °C se infikované rostliny umístí do skleníku při teplotě asi 22 °C. Posouzení vývoje kupek rzi se provádí 12 dnů po infekci.

Sloučeniny z tabulky I vykazují dobrý účinek proti rzi travní (*Puccinia graminis*). Neošetřené, avšak infikované kontrolní rostliny vykazují 100% napadení rzí travní (*Puccinia graminis*). Kromě jiných sloučenin potlačují napadení houbou na 0 až 5 % sloučeniny číslo 1 až 4, jakož sloučeniny číslo 5 až 14.

P ř í k l a d 2.2

Účinek proti *Cercospora arachidicola* na rostlinách podzemnice olejné

Reziduálně-protektivní účinek

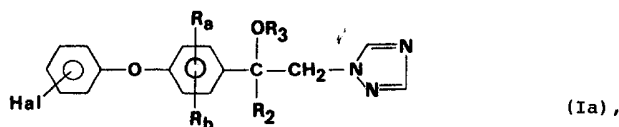
10 až 15 cm vysoké rostliny podzemnice olejné se postříkají suspenzí vyrobenou ze smáčitelného prášku účinné látky (0,006 % účinné látky) a po 48 hodinách se rostliny infikují suspenzí konidií houby. Infikované rostliny se inkubují po dobu 72 hodin při teplotě asi 21 °C a při vysoké vlhkosti vzduchu a potom se umístí do skleníku až do výskytu typických skvrn na listech.

Posouzení fungicidního účinku se provádí 12 dnů po infekci na základě počtu a velikosti vyskytujících se skvrn.

Fungicidní účinnost se vyhodnocuje na základě přítomnosti a velikosti hnilobných míst na plodu. Při ošetření sloučeninami č. 1 až 14 nebyla pozorována vůbec žádná nebo téměř žádná hnilobná místa (napadení 0 až 5 %).

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Mikrobicidní prostředek k ochraně rostlin, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce Ia



v němž

- Hal znamená atom halogenu,
- R_a a R_b znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, atom chloru, halogenalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, halogenalkoxyskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nitro skupinu nebo/a kyanoskupinu,
- R_2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku nebo cykloalkylovou skupinou se 3 až 8 atomy uhlíku substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku, popřípadě jednou až třikrát halogenem, halogenalkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, halogenalkoxyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, alkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, fenoxyskupinou, halogenfenoxyskupinou, fenylovou skupinou, benzylovou skupinou, halogénbenzylovou skupinou, nitroskupinou nebo/a kyanoskupinou substituovanou fenylovou skupinu, nebo popřípadě jednou až třikrát halogenem, halogenalkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, alkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, nitroskupinou nebo/a kyanoskupinou substituovanou benzylovou skupinu, a
- R_3 znamená popřípadě alkoxy skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, benzylovou skupinu nebo halogenbenzylovou skupinu.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce Ia,

v němž

- Hal znamená atom fluoru, chloru nebo/a bromu,
- R_a a R_b znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, chloru, halogenalkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, halogenalkoxyskupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, nitro skupinu nebo/a kyanoskupinu,
- R_2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a
- R_3 znamená popřípadě alkoxy skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, benzylovou skupinu nebo halogenbenzylovou skupinu.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu zvolenou ze skupiny, která je tvořena

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl) butanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2- 4-(4-fluorfenoxifenyl) butanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2- 4-(2,4-dichlorfenoxifenyl) butanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl) propanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-chlorfenyl butanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl) -3-metylbutanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-allyloxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-chlorfenyl pentanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-chlorfenyl pentanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-allyloxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-chlorfenyl butanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2-metylallyloxy)-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-chlorfenyl butanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-allyloxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-chlorfenyl propanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-chlorfenyl propanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-metylfenyl propanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-allyloxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-metylfenyl propanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-metylfenyl butanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2-metylpropoxy)- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-chlorfenyl butanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-allyloxy-2-[4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-metylfenyl] pentanem,
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-metoxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-metylfenyl butanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-allyloxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-metylfenyl butanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-propoxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-chlorfenyl pentanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-n-propoxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-chlorfenyl butanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-n-propoxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-chlorfenyl propanem, .
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-n-propoxy-2- 4-(4-chlorfenoxifenyl)-2-metylfenyl propanem. .