

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

213389
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 20 07 79
(21) (PV 5107-79)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 07 78
(P 28 32 233.0)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 15 08 84

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/50
A 01 N 43/64
//C 07 D 233/60
//C 07 D 249/08

(72)
Autor vynálezu

KRANZ ECKART dr., KRÄMER WOLFGANG dr., BÜCHEL KARL HEINZ
prof. dr., WUPPERTAL, BRANDES WILHELM dr., LEICHLINGEN,
FROHBERGER PAUL-ERNST dr., LEVERKUSEN (NSR)

(73)
Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

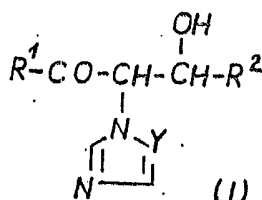
(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

1

Vynález se týká nových α -azolylyl- β -hydroxyketonů, způsobu jejich výroby a jejich použití jako fungicidů.

Je již známo, že substituované fenoxyltri-azolylylketon-, popřípadě -hydroxyderiváty obecně vykazují dobré fungicidní vlastnosti (viz DAS č. 2 201 063, popřípadě DOS číslo 2 324 010). Účinek těchto látek však, zejména při jejich aplikaci v nižších množstvích a koncentracích, není v některých speciálních oblastech použití vždy zcela uspokojivý.

Nyní byly nalezeny nové α -azolylyl- β -hydroxyketony obecného vzorce I,



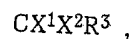
ve kterém

R¹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou halogenem, methylsulfonyloxyskupinou, tolylsulfonyloxyskupinou nebo/a acetoxyskupinou, nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem, methylovou skupi-

2

nou, fenylovou skupinou, fenoxyskupinou, halogenfenylovou skupinou nebo/a halogenfenoxyskupinou,

R² představuje alkoxykarbonylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo seskupení vzorce



kde

každý ze symbolů X¹ a X², které mohou být stejné nebo rozdílné, představuje vždy atom vodíku nebo halogenu, a

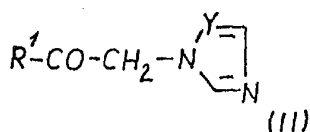
R³ znamená atom halogenu nebo halogenalkylovou skupinu obsahující do 4 atomů uhlíku a do 3 atomů halogenů, a

Y znamená atom dusíku nebo skupinu CH, a jejich fyziologicky snášitelné adiční soli s kyselinami a komplexy se solemi kovů.

Shora uvedené sloučeniny mají silné fungicidní, zejména systemické fungicidní vlastnosti.

Sloučeniny obecného vzorce I obsahují dva asymetrické atomy uhlíku a mohou se proto vyskytovat v erythro- a v threo-formě. V obou těchto případech jde převážně o racemáty.

V souhlase s vynálezem se α -azolylyl- β -hydroxyketony shora uvedeného obecného vzorce I vyrábějí tak, že se α -azolylylketony obecného vzorce II,



ve kterém

R^1 a Y mají shora uvedený význam, nechají reagovat s aldehydy obecného vzorce III,



ve kterém

R^2 má shora uvedený význam, v přítomnosti rozpouštědla a v přítomnosti katalyzátoru.

V četných případech je možno aldehydy obecného vzorce III nasazovat k reakci rovněž ve formě hydrátů nebo poloacetalů.

Dále je možno α -azolyl- β -hydroxyketony obecného vzorce I, získané způsobem podle vynálezu, převádět reakcí s kyselinami na soli, popřípadě reakcí se solemi kovů na odpovídající komplexy se solemi kovů.

α -azolyl- β -hydroxyketony podle vynálezu překvapivě vykazují značně vyšší fungicidní účinnost, zejména při systemické aplikaci proti strupovitostem a padlí, než substituované fenoxitriazolylketo-, popřípadě -hydroxyderiváty známé z dosavadního stavu techniky, kteréžto sloučeniny představují z che-

mického hlediska a z hlediska účinnosti nejblíže příbuzné látky. Sloučeniny podle vynálezu představují tudíž obohacení dosavadního stavu techniky.

Všechny shora uvedené alkylové skupiny a alkylové části skupin složitějších mohou být přímé nebo rozvětvené.

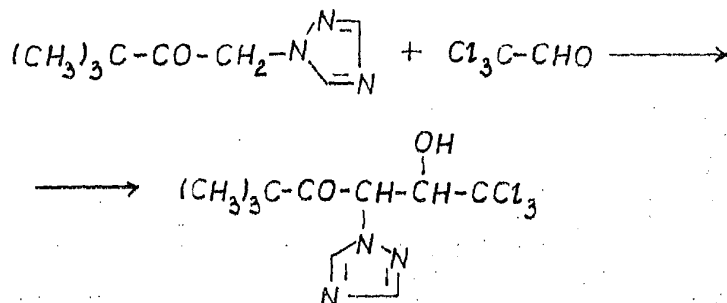
Nejvýhodnější jsou ty sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

R^1 znamená terc.butylovou, sek.butylovou, isopropylovou, chlor-terc.butylovou, brom-terc.butylovou, fluor-terc.butylovou, 1,3-dichlor-2-methyl-2-propylovou, methylsulfonyloxy-terc.butylovou, acetoxy-terc.butylovou, fenylovou, chlorfenylovou, dichlorfenylovou, chlor-methyl-fenylovou, bromfenylovou, bifenylovou, chlorbifenylovou, fenoxifyenylovou nebo chlorfenoxifyenylovou skupinu,

R^2 představuje trichlormethylovou, dichlorfluormethylovou, dichlormethylovou, chlormethylovou, 1,1,2-tribrommethylovou, 1,1-dichlor-1-ethylovou, 1,1,2-trichlor-1-propylovou, methoxykarbonylovou nebo ethoxykarbonylovou skupinu a

Y představuje atom dusíku nebo skupinu CH.

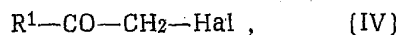
Použijí-li se jako výchozí látky například 3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-on a chloral, je možno průběh reakce podle vynálezu popsat následujícím reakčním schématem:



α -azolylketony, používané jako výchozí látky, jsou obecně definovány shora uvedeným vzorcem II. V tomto vzorci představují symboly R^1 a Y tytéž zbytky, které byly jako výhodné jmenovány již v souvislosti s popisem sloučenin obecného vzorce I.

α -azolylketony obecného vzorce II jsou zčásti známé (viz DOS č. 2 063 857 a DOS č. 2 431 407). Dosud neznámé sloučeniny tohoto typu je možno připravit postupy popsanými ve shora citované literatuře, a to například tak, že se

a) halogenketony obecného vzorce IV,



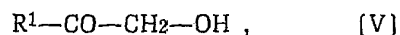
ve kterém

R^1 má shora uvedený význam, a

Hal představuje chlor nebo brom, nechají reagovat s 1,2,4-triazolem nebo imidazolem v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, jako acetonu, a v přítomnosti činidla vážícího kyselinu, například uhlíkatu sodného, s výhodou za varu (viz rovněž příklady provedení),

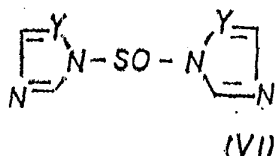
nebo že se

b) hydroxyketony obecného vzorce V,



ve kterém

R^1 má shora uvedený význam, nechají reagovat s thionyl-bisazoly obecného vzorce VI,



ve kterém

Y má shora uvedený význam, v přítomnosti polárního organického rozpouštědla, například acetonitrilu, s výhodou za varu.

Aldehydy používané jako další výchozí látky při práci způsobem podle vynálezu jsou shora uvedeným vzorcem III obecně definovány. V tomto obecném vzorci představuje R^2 s výhodou ty zbytky, které již byly jako výhodné jmenovány u popisu sloučenin obecného vzorce I.

Jako rozpouštědla přicházejí při práci způsobem podle vynálezu v úvahu s výhodou inertní organická rozpouštědla, k nimž náleží výhodně alkoholy, jako methanol a ethanol, jakož i jejich směsi s vodou, ethery, jako tetrahydrofuran a dioxan, nitrily, jako acetonitril a propionitril, halogenované alifatické a aromatické uhlovodíky, jako methylenchlorid, tetrachlormethan, chloroform, chlorbenzen a dichlorbenzen, jakož i ledová kyselina octová.

Reakce podle vynálezu se provádí v přítomnosti katalyzátoru. V daném případě je možno používat všechny obvykle používané kyselé a zejména bazické katalyzátory, k nimž náleží výhodně Lewisovy kyseliny, jako chlorid železitý, bromid železitý, fluorid boritý, chlorid boritý, chlorid cínčitý nebo chlorid titaničitý, hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, jako hydroxid draselný, hydroxid sodný, hydroxid vápenatý nebo hydroxid barnatý, soli alkalických kovů, jako uhličitán draselný, uhličitán sodný, kyanid draselný, sekundární fosforečnan sodný, octan sodný nebo siřičitan sodný, jakož i alkoxidy, jako methoxid sodný nebo methoxid draselný.

Reakční teploty při práci způsobem podle vynálezu se mohou pohybovat v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě mezi 0 a 100 °C, s výhodou při teplotě místnosti, popřípadě za varu použitého rozpouštědla.

Při práci způsobem podle vynálezu se výchozí látky používají s výhodou v molárních množstvích, přičemž katalyzátor se k reakci nasazuje v katalytickém až molárním množství. Izolace sloučenin obecného vzorce I se provádí obvyklým způsobem (viz rovněž příklady provedení).

K přípravě adičních solí sloučenin obecného vzorce I s kyselinami přicházejí v úvahu všechny fyziologicky snášitelné kyseliny, k nimž náleží výhodně halogenovodíkové kyseliny, jako například kyselina chlorovodíková a bromovodíková, zejména chlorovodíková, dále kyselina fosforečná, dusičná, sírová, jedno- a dvojsytné karboxylové a hydroxykarboxylové kyseliny, jako například

kyselina octová, maleinová, jantarová, fumarová, vinná, citrónová, salicylová, sorbová a mléčná, jakož i sulfonové kyseliny, jako například kyselina p-toluensulfonová a 1,5-naftalendisulfonová.

Soli sloučenin obecného vzorce I je možno připravovat jednoduchým způsobem běžnými metodami přípravy solí, například rozpouštěním sloučeniny obecného vzorce I ve vhodném inertním rozpouštědle a přidáním kyseliny, například kyseliny chlorovodíkové, a lze je izolovat o sobě známým způsobem, například odfiltrováním, a popřípadě vyčistit promytím inertním organickým rozpouštědlem.

K přípravě komplexů sloučenin obecného vzorce I se solemi kovů přicházejí v úvahu s výhodou soli kovů II. až IV. hlavní skupiny a I. a II., jakož i IV. až VIII. vedlejší skupiny periodické soustavy prvků, přičemž jako příklady těchto kovů je možno jmenovat měď, zinek, mangan, hořčík, cín, železo a nikl. Jako anionty solí přicházejí v úvahu anionty odvozené od fyziologicky snášitelných kyselin, k nimž náleží výhodně halogenovodíkové kyseliny, jako například kyselina chlorovodíková a bromovodíková, dále kyselina fosforečná, dusičná a sírová.

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

Účinné látky podle vynálezu vykazují silný mikrobicidní účinek a lze je používat v praxi k potírání nežádoucích mikroorganismů. Popisované účinné látky je možno upotřebit jako činnidla k ochraně rostlin.

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

Dobrá snášitelnost účinných látek v koncentracích potřebných k potírání chorob rostlin umožňuje ošetřování nadzemních částí rostlin, sazenic, osiva a půdy těmito účinnými látkami.

Jako činnidla k ochraně rostlin je možno účinné látky podle vynálezu se zvlášť dobrými výsledky používat k potírání hub vyvolávajících pravé padlí, jako k potírání různých druhů Erysiphe, například proti původci padlí okurkového (Erysiphe cichoracearum) nebo proti původci padlí ječného nebo obilního (Erysiphe graminis), jakož i k potírání hub vyvolávajících strupovitost, například proti různým druhům Venturia, například proti původci strupovitosti jabloní (Fusicladium dendriticum). Zvlášť výhodné je, že účinné látky podle vynálezu mají nejen protektivní účinek, ale zejména i systémický účinek, který umožňuje chránit

rostliny proti napadení houbami přívodem účinné látky do nadzemních částí rostliny prostřednictvím půdy a kořenového systému nebo prostřednictvím semen.

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

Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s plnidly, tedy kapalnými rozpouštědly, zkapalněnými plyny nacházejícími se pod tlakem nebo/a pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tedy emulgátorů nebo/a dispergátorů nebo/a zpěňovacích činidel. V případě použití vody jako plnidla je možno jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v 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 estery 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 kyslíčník uhlíčitý. Jako pevné nosné látky přicházejí v úvahu: přírodní kamenné moučky, jako kaolín, alumin, mastek, křída, křemen, attapulgit, montmorillonit nebo křemelina, a syntetické kamenné moučky, jako vysoce disperzní kyselina křemičitá, kyslíčník hliníkový 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 alkylarylpolyglykol-ether, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfonáty a hydrolyzáty bílkovin, a jako dis-

pergátory 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 kyslíčník železitý, kyslíčník titaničitý a ferrokyanidovou modř, a organická barviva, jako alizarinová barviva a kovová azo-ftalocyaninová barviva, jakož i stopové prvky, například soli železa, manganu, boru, mědi, kobaltu, molybdenu a zinku.

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

Účinné látky podle vynálezu mohou být v příslušných prostředcích obsaženy ve směsi s jinými účinnými látkami, jako fungicidy, baktericidy, insekticidy, akaricidy, nematocidy, herbicidy, ochrannými látkami proti ožeru 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 zálivkou, namáčením, postřikem, zamlžováním, odpařováním, injikací, pomazáváním, poprášením, pohazováním mořením za sucha, za vlhka, za mokra nebo v suspenzi nebo inkrustací.

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

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

Při ošetřování půdy je třeba účinnou látku aplikovat v koncentraci od 0,00001 do 0,01 hmot. %, s výhodou od 0,0001 do 0,02 hmot. %.

Některé možnosti upotřebení účinných látek podle vynálezu vyplývají z následujících příkladů.

Příklad A

Test na padlí (Erysiphe) — systemický účinek/okurky

Rozpouštědlo:

4,7 hmotnostního dílu acetonu.

Emulgátor:

0,3 hmotnostního dílu alkylarylpolyglykoletheru.

Voda:

95,0 hmotnostních dílů.

Množství účinné látky potřebné k dosažení žádané koncentrace účinné látky v kapalném zálivce se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla a koncentrát se zředí udaným množstvím vody, obsahující uvedené přísady.

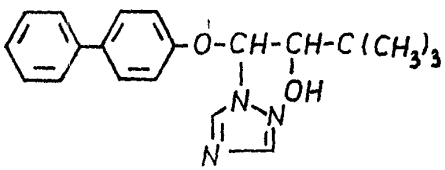
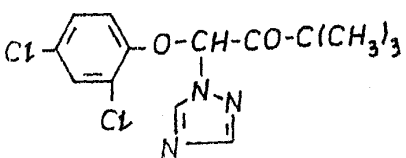
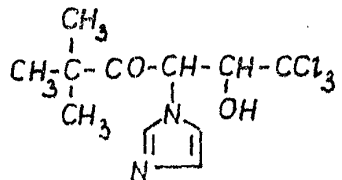
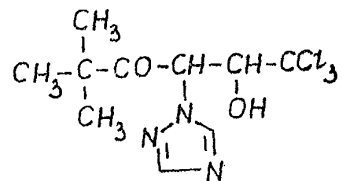
Rostliny okurek vysázené ve standardní půdě se ve stadiu 1 až 2 listů zalijí v průběhu 1 týdne třikrát vždy 10 ml kapalného zálivky o uvedené koncentraci účinné látky (vztaheno na 100 cm³ půdy).

Takto ošetřené rostliny se po ošetření inokulují sporami houby *Erysiphe cichoracearum*, načež se rostliny dále uchovávají ve skleníku při teplotě 23 až 24 °C a 70% relativní vlhkosti vzduchu. Po 12 dnech se zjistí napadení rostlin okurek, vyjadřované v procentech napadení neošetřených, ale stejně inokulovaných kontrolních rostlin.

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

TABULKA A

Test na padlí (*Erysiphe*) — systemický účinek/okurky

Účinná látka	Napadení v % při koncentraci účinné látky, 1 ppm
 [známá]	100
 [známá]	46
	41
	4

Příklad B

Test systemického účinku na štrupovitost jabloní (*Fusicladium*)

Rozpouštědlo:

4,7 hmotnostního dílu acetonu.

Emulgátor:

0,3 hmotnostního dílu alkylarylpolýglykoetheru.

Voda:

95,0 hmotnostních dílů.

Množství účinné látky potřebné k dosažení žádané koncentrace účinné látky v kapalném zálivce se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla a koncentrát se zředí udaným množstvím vody, obsahující shora uvedené přísady.

Jabloňové semenáčky ve stadiu 3 až 4 listů, zasazené v standardní půdě, se během 1 týdne jednou zalijí 10 ml zálivky o níže uvedené koncentraci účinné látky (vztaheno na 100 ccm půdy).

Rostliny se po ošetření inokulují vodnou suspenzí spor houby *Fusicladium dendriticum* Fuck. (štrupovitost jabloní), inkubují se 18 hodin ve vlhké komoře při teplotě 18 až 20 °C a 100% relativní vlhkosti vzduchu,

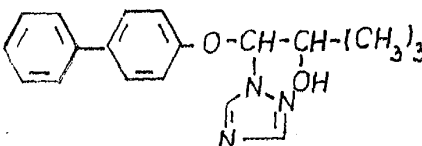
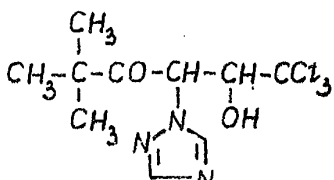
načež se znovu přenesou na 14 dnů do skle- 100 % znamená, že rostliny jsou úplně napadeny.

15 dnů po inokulaci se zjistí napadení semenáčků, které se přepočte na napadení v procentech. 0 % znamená žádné napadení,

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

TABULKA B

Test systemického účinku na strupovitost jableň (Fusicladium)

Účinná látka	Napadení v % při koncentraci účinné látky, 10 ppm
 (známá)	61
	0

Příklad C

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

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

Ke stanovení protektivního účinku se mladé rostliny ječmene (druh Amsel) ve stadiu jednoho listu postříkají do zvlhčení přípra-

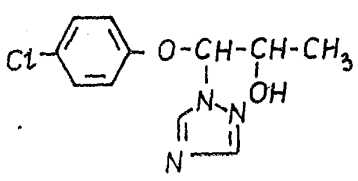
veným účinným prostředkem a po oschnutí se popráší sporami Erysiphe graminis var. hordei.

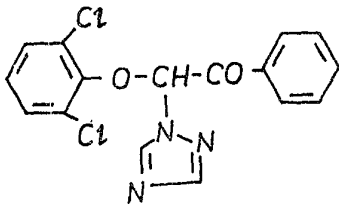
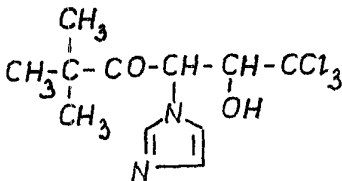
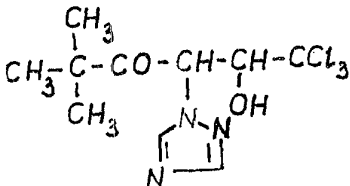
Po šesti dnech, kdy se rostliny pěstují při teplotě 21 až 22 °C a 80 až 90% vlhkosti vzduchu, se vyhodnotí rozsah choroby na rostlinách. Stupeň napadení se vyjadřuje v procentech napadení neošetřených kontrolních rostlin, přičemž 0 % znamená žádné napadení a 100 % stejné napadení jako u neošetřených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

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

TABULKA C

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

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v postřiku (hmot. %)	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
 (známá)	0,01	100

účinná látka	Koncentrace účinné látky v postřiku (hmot. %)	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
 (známá)	0,01	91,3
	0,01	20,0
	0,01	40,0

Příklad D

Test systemického účinku na padlí
(*Erysiphe graminis* var. *hordei*) — houbová
choroba výhonků obilí

Účinná látka se používá ve formě práškového mořidla osiva. Toto mořidlo se připraví tak, že se příslušná účinná látka promísí se směsí stejných hmotnostních dílů mastku a křemeliny na jemně práškovou směs, obsahující účinnou látku v žádané koncentraci.

Ječmenné osivo se ošetří protřepáním s připraveným mořidlem v uzavřené skleněné nádobě. Osivo se pak zasije (3 × 12 zrn) 2 centimetry hluboko do květináčů obsahujících směs jednoho objemového dílu standardní rašelinné půdy a 1 objemového dílu křemenného písku. Klíčení a vzcházejí rost-

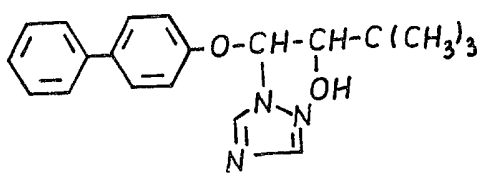
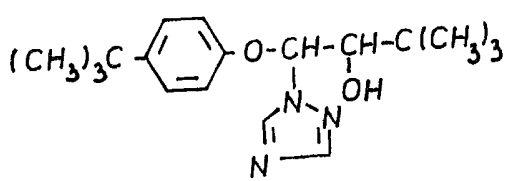
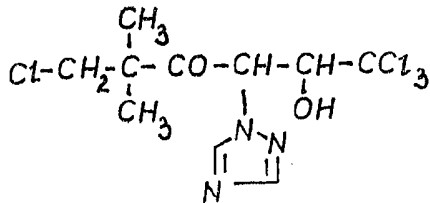
lin se uskutečňuje za příznivých podmínek ve skleníku. 7 dnů po zasetí, kdy rostliny ječmene rozvinou svůj první list, se popráší čerstvými sporami houby *Erysiphe graminis* var. *hordei* a dále se kultivují při teplotě 21 až 22 °C a 80 až 90 % relativní vlhkosti vzduchu při šestnáctihodinovém osvětlování denně. Během 6 dnů se na listech rostlin vytvoří typické skvrny padlí.

Stupeň napadení se vyjadřuje v procentech napadení neošetřených kontrolních rostlin, přičemž 0 % znamená žádné napadení a 100 % stejné napadení jako u neošetřených kontrolních rostlin. Účinná látka je tím účinnější, čím nižší je rozsah choroby.

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

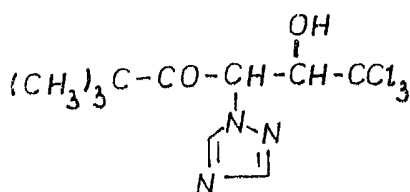
TABULKA D

Test systemického účinku na *Erysiphe graminis* var. *hordei*

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v mořidle (hmot. %)	Spotřeba mořidla (g/kg osiva)	Napadení v % napadení ne- ošetřených kontrolních rostlin
 (známá)	25	10	100
 (známá)	25	10	100
	25	10	0

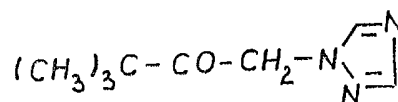
Způsob výroby účinných látek podle vynálezu ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1



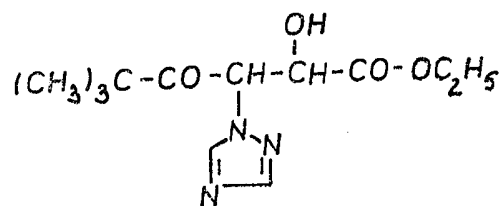
33,4 g (0,2 molu) 3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-onu se rozpustí ve 150 ml methylenchloridu, roztok se ochladí na -5°C a pomalu se k němu přikape nejprve 19 g (0,1 molu) chloridu titaničitého a pak 29,5 g (0,2 molu) chloralu. Během přidávání se teplota reakční směsi má konstantně udržovat na -5°C . Výsledná směs se pozvolna zahřeje k varu pod zpětným chladičem, 3 hodiny se míchá, pak se vylíje na led a vyloučená bílá sýrovitá sraženina se odsaje. Po rozvaření s 250 ml methanolu a následujícím vysušením se získá 19,9 g (32 % teorie) 1,1,1-trichlor-2-hydroxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu o teplotě tání 220 až 222°C .

Příprava výchozí látky:



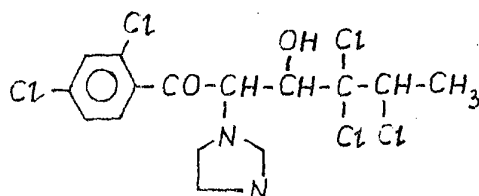
138 g (2 moly) 1,2,4-triazolu se při teplotě místnosti po částech přidá k 276,4 g (2 moly) rozemletého uhličitanu draselného a 269,2 g (2 moly) α -chlorpinakolinu v 500 ml acetonu, přičemž teplota reakční směsi vystoupí až k varu. Výsledná směs se 5 hodin míchá za varu pod zpětným chladičem, pak se ochladí na teplotu místnosti, zfiltruje se a z filtrátu se oddestiluje ve vakuu rozpouštědlo. Olejovitý zbytek zkrystaluje po přidání benzínu. Získá se 240,8 g (72 % teorie) 3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-onu o teplotě tání 62 až 64°C .

Příklad 2

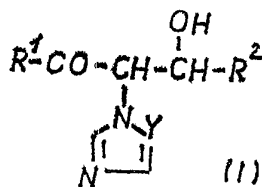


16,7 g (0,1 molu) 3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-onu se rozpustí ve 400 ml vody, k roztoku se přidá roztok 29,6 g (0,2 molu) ethylpoloacetalu glyoxylové kyseliny ve 100 ml methanolu a pak se k němu při teplotě místnosti přikape 28 ml 10% louhu sodného. Reakční směs se míchá ještě 48 hodin, pak se extrahuje třikrát vždy 200 ml ethylacetátu a spojené organické fáze se vysuší síranem sodným. Po oddestilování rozpouštědla ve vakuu se získá žlutý olejovitý zbytek, který pozvolna krystaluje a po tritraci s 50 ml diethyletheru poskytne 6,1 g (23 % teorie) ethylesteru 5,5-dimethyl-2-hydroxy-4-oxo-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-hexankarboxylové kyseliny o teplotě tání 102 až 109 °C.

Příklad 3



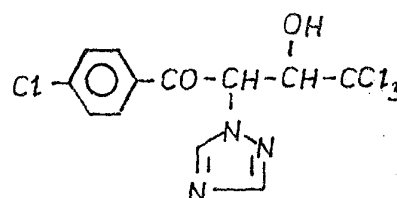
Směs 31,6 g (0,124 molu) ω -imidazol-1-yl-2,4-dichloracetofenonu, 2,06 g (0,025 molu) bezvodého octanu sodného, 18 g (0,3 molu) ledové kyseliny octové a 19,3 g (0,1 molu) 2,2,3-trichlorbutyraldehydu se 15 hodin míchá při teplotě místnosti, pak se ledová kyselina octová oddestiluje ve vakuu a zbytek



Příklad číslo	R ¹	R ²	Y	Teplota tání (°C)
5	(CH ₃) ₃ C—	—CO—OC ₂ H ₅	N	146—149 { čistý isomer }
6	(CH ₃) ₃ C—	—CCl ₂ —CHCl—CH ₃	N	198—204
7	ClCH ₂ —C(CH ₃) ₂ —	—CCl ₃	N	171—172
8	BrCH ₂ —C(CH ₃) ₂ —	—CCl ₃	N	169—171
9		—CCl ₃	N	195—197
10		—CCl ₂ —CHCl—CH ₃	N	170—172
11		—CCl ₃	N	167—169
12		—CCl ₂ —CHCl—CH ₃	N	158—162

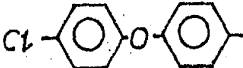
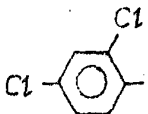
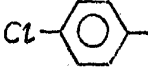
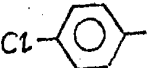
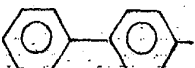
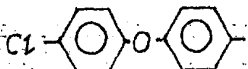
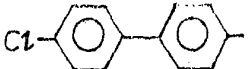
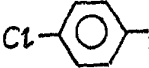
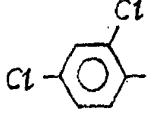
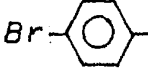
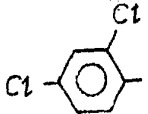
se rozmíchá s 200 ml diethyletheru a 200 ml vody. Krystalický reakční produkt, který se vylučuje mezi oběma fázemi, se odsaje a vysuší. Získá se 32,3 g {75 % teorie} [2,4-dichlorfenyl]-[(2,3,3-trichlor-4-hydroxy-5-imidazol-1-yl)-5-pentyl]hexanu o teplotě tání 138 až 140 °C.

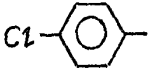
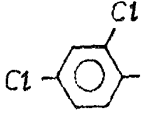
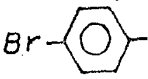
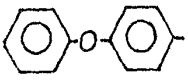
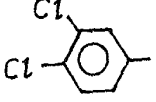
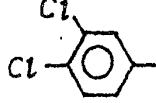
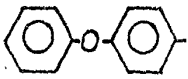
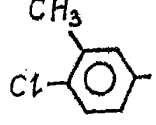
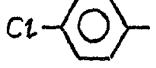
Příklad 4



14,76 g (0,1 molu) chloralu se za míchání při teplotě místnosti přikape ke směsi 22,2 g (0,1 molu) ω -(1,2,4-triazol-1-yl)-4-chloracetofenonu, 5,1 g (0,063 molu) bezvodého octanu sodného a 45,4 g (0,68 molu) ledové kyseliny octové. Reakční směs se ještě 20 hodin míchá při teplotě 100 °C, pak se vyloučená sraženina odsaje, promyje se 100 ml diethyletheru, rozmíchá se se 150 ml methanolu a vysuší se. Získá se 22,1 g {60 % teorie} [4-chlorfenyl]-[1,1,1-trichlor-2-hydroxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)propyl]ketonu o teplotě tání 173 až 174 °C.

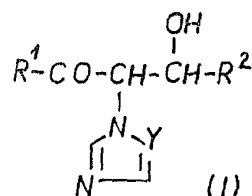
Analogickým způsobem se připraví rovněž sloučeniny v následujících příkladech, shrnutých do níže uvedené tabulky:

Příklad číslo	R ¹	R ²	Y	Teplota tání (°C)
13		-CCl ₃	N	184—186
14	[CH ₃] ₃ C—	-CCl ₃	CH	135—138
15	[CH ₃] ₃ C—	-CCl ₂ —CHCl—CH ₃	CH	165—166
16	BrCH ₂ —C(CH ₃) ₂ —	-CCl ₃	CH	132—134
17		-CCl ₃	CH	151—152
18		-CCl ₂ —CHCl—CH ₃	CH	140—141
19		-CO—OC ₂ H ₅	CH	160—162
20		-CCl ₃	CH	141—142
21		-CCl ₃	CH	145—147
22		-CCl ₂ —CHCl—CH ₃	CH	129—131
23		-CCl ₃	CH	145—149
24		-Cl ₃	CH	147—149
25	BrCH ₂ —C(CH ₃) ₂ —	-CCl ₂ —CHCl—CH ₃	CH	138—139
26	[CH ₃] ₃ C—	-CCl ₃	N	155—156 { x CuCl ₂ }
27	[CH ₃] ₃ C—	-CCl ₃	CH	108—112 { x 1/2 CuCl ₂ }
28		-CCl ₃	CH	233—236
29		-CCl ₃	CH	118—120 { x 1/2 CuCl ₂ }
30		-CCl ₂ —CHCl—CH ₃	CH	116—120 { x 1/2 CuCl ₂ }
31		-CO—OC ₂ H ₅	CH	102—108 { x 1/2 CuCl ₂ }
32		-CCl ₂ —CHCl—CH ₃	CH	96—98 { x 1/2 CuCl ₂ }
33		-CCl ₃	CH	151—153
34	ClCH ₂ —C(CH ₃) ₂ —	-CCl ₃	N	145—150 { x CuCl ₂ }
35		-CCl ₂ —CHCl—CH ₃	N	161—163 { x CuCl ₂ }

Příklad číslo	R ¹	R ²	Y	Teplota tání (°C)
36		-CCl ₃	N	89—93 { x CuCl ₂ }
37	(CH ₃) ₃ C—	-CCl ₂ -CHCl-CH ₃	N	100—105 { x CuCl ₂ }
38	BrCH ₂ -C(CH ₃) ₂ —	-CCl ₃	N	143—145 { x CuCl ₂ }
39		-CCl ₃	N	96—104 { x CuCl ₂ }
40	FCH ₂ -C(CH ₃) ₂ —	-CCl ₃	N	121—124 { x CuCl ₂ }
41	FCH ₂ -C(CH ₃) ₂ —	-CHCl ₂	N	121—123 { x CuCl ₂ }
42	(CH ₃) ₃ C—	-CCl ₂ -CH ₂ Cl	N	
43	ClCH ₂ -C(CH ₃) ₂ —	-CCl ₃	CH	141—143
44	ClCH ₂ -C(CH ₃) ₂ —	-CCl ₂ -CHCl-CH ₃	CH	146—147
45		-CCl ₂ -CHCl-CH ₃	CH	145—147
46		-CCl ₃	CH	161—164
47		-CCl ₃	CH	155—156
48		-CCl ₂ -CHCl-CH ₃	CH	136—137
49	(CH ₃) ₃ C—	-CCl ₂ -CHCl-CH ₃	N	204—210
50	(CH ₃) ₃ C—	-CF ₃	N	179—180
51	(CH ₃) ₃ C—	-CCl(CH ₃) ₂	N	165—166
52	(CH ₃) ₃ C—	-CHCl ₂	N	188—190
53	(CH ₃) ₃ C—	-CO-OCH ₃	N	150—155
54	(CH ₃) ₃ C—	-CO-OC ₄ H ₉	N	110—114 { čistý isomer }
55	(CH ₃) ₃ C—	-CO-OC ₄ H ₉	N	107—108
56	(CH ₃) ₃ C—	CHCl ₂	N	164—165 { čistý isomer }
57	ClCH ₂ -C(CH ₃) ₂ —	CHCl ₂	N	172—174
58	ClCH ₂ -C(CH ₃) ₂ —	-CCl ₂ -CHCl-CH ₃	N	169—173
59	FCH ₂ -C(CH ₃) ₂ —	-CCl ₃	N	195—196
60	FCH ₂ -C(CH ₃) ₂ —	CHCl ₂	N	173—174
61		-CCl ₃	N	198—203
62		-CCl ₃	N	160—163
63		-CCl ₂ -CH ₂ Cl	N	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

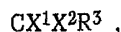
1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden α -azolyl- β -hydroxyketon obecného vzorce I,



ve kterém

R^1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou halogenem, methylsulfonyloxyskupinou, tolyl-sulfonyloxyskupinou nebo/a acetoxyskupinou, nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem, methylovou skupinou, fenylovou skupinou, fenoxyskupinou, halogenfenylovou skupinou nebo/a halogen-fenoxyskupinou,

R^2 představuje alkoxykarbonylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo seskupení vzorce



kde

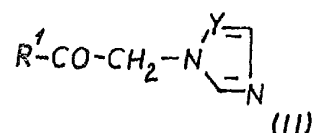
každý ze symbolů X^1 a X^2 , které mohou

být stejné nebo rozdílné, představuje vždy atom vodíku nebo halogenu a

R^3 znamená atom halogenu nebo halogen-alkylovou skupinu obsahující do 4 atomů uhlíku a do 3 atomů halogenů, a

Y znamená atom dusíku nebo skupinu CH , nebo jeho fyziologicky snášitelnou adiční sůl s kyselinou nebo komplex se solí kovu.

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



ve kterém

R^1 a Y mají shora uvedený význam, nechají reagovat s aldehydy obecného vzorce III,



ve kterém

R^2 má shora uvedený význam, v přítomnosti rozpouštědla a v přítomnosti katalyzátoru, načež se popřípadě takto získané α -azolyl- β -hydroxyketony převedou reakcí s kyselinami na odpovídající soli, popřípadě reakcí se solemi kovů na odpovídající komplexy se solemi kovů.