



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.06.79 (P. 216553)

Pierwszeństwo: 26.06.78 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 10.03.80

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1983

Int. Cl.² A01N 9/12

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający jako substancję czynną nowe sulfenylowane karbamoilotriazolilo-O,N-acetale.

Wiadomo, że trytylo-triazole, np. trójfenylo-(1,2,4-triazolilo-1)-metan wykazują dobre działanie grzybobójcze (opis patentowy RFN DOS 1 795 249). Ponadto wiadomo, że dobre działanie grzybobójcze wykazują acylowane triazolilo-O,N-acetale, zwłaszcza 2-acyloksy-3,3-dwumetylo-1-fenyloksy-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butany podstawione w rodniku fenylovym (opis patentowy RFN DOS nr 2 600 799).

Jednak działanie tych związków, zwłaszcza w niższych dawkach i stężeniach, nie zawsze jest zadowalające.

Stwierdzono, że nowe sulfenylowane karbamoilotriazolilo-O,N-acetale o wzorze ogólnym 1, w którym R¹ oznacza rodnik alkilowy lub ewentualnie podstawiony rodnik fenylovym, R² oznacza rodnik chlorowcoalkilowy, X oznacza atom wodoru lub chlorowca, Y oznacza atom wodoru lub chlorowca, Z oznacza atom chlorowca, rodnik alkilowy, cykloalkilowy, grupę alkoksylową, alkilatio, chlorowcoalkilową, alkoksylkarbonylową, ewentualnie podstawiony rodnik fenylovym, fenoksylowy i fenyloalkilowy, grupę cyjanową lub grupę nitrową i n oznacza liczby całkowite 0—5 oraz ich fizjologicznie tolerowane sole addycyjne z kwasami i sole metalokompleksowe wykazują silne działanie grzybobójcze.

Związki o wzorze 1 mają dwa asymetryczne atomy węgla, a zatem mogą istnieć w formach erytro i treo.

2

W obu przypadkach przeważnie występują jako racematy.

Nowe sulfenylowane karbamoilotriazolilo-O,N-acetale o wzorze 1 otrzymuje się przez reakcję alkoholów 2-hydroksy-1-fenoksy-1-triazolilo-butanów o wzorze 2, w którym X, Y, Z i n mają wyżej podane znaczenie i M oznacza atom metalu alkalicznego, czwartorzędową grupę amoniową lub fosfoniową, z sulfenylowanymi fluorkami karbamoilów o wzorze 3, w którym R¹ i R² mają wyżej podane znaczenie, w środowisku rozcieńczonego.

Następnie tak otrzymane sulfenylowane karbamoilotriazolilo-O,N-acetale o wzorze 1 można przeprowadzić w sole przez reakcję z kwasami lub przez reakcję z solami metali w odpowiednie sole metalokompleksowe.

Sulfenylowane karbamoilotriazolilo-O,N-acetale działają grzybobójczo znacznie skuteczniej, zwłaszcza na patogeny rdzy i mączniaków, niż znane ze stanu techniki acylowane triazolilo-O,N-acetale będące substancjami zbliżonymi chemicznie o takim samym kierunku działania i trójfenylo-(1,2,4-triazolilo-1)-metan o takim samym kierunku działania. Wzbogacają one zatem stan techniki.

Korzystne są związki o wzorze 1, w którym R¹ oznacza prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla i rodnik fenylovym ewentualnie podstawiony korzystnie atomami chlorowca, rodnikiem alkilowym 1—2 atomach węgla, grupą cyjanową lub nitrową, R² oznacza grupę chlorowcoalkilową zawierającą 1—2 atomy

mów węgla i do 5 atomów chlorowca, zwłaszcza fluoru i chloru, X i Y oznacza atomy wodoru lub chlorowca i w tym zakresie znaczeń mają takie same lub różne znaczenia, Z oznacza atom chlorowca, grupę cyjanową nitrową, prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy zawierający do 4 atomów węgla, rodnik cykloalkilowy o 5—7 atomach węgla, rodnik chlorowcoalkilowy zawierający do 2 atomów węgla i do 5 atomów węgla, zwłaszcza fluoru i chloru, grupę alkoksycarbonylową zawierającą ogółem do 5 atomów węgla, grupę alkosylową lub alkilotio do 2 atomów węgla, ewentualnie podstawiony rodnik fenyłowy, fenoksyłowy i fenyloalkilowy o 1—2 atomach węgla w części alkilowej, przy czym podstawnikami części fenyłowej są: atomy chlorowca, grupa aminowa, cyjanowa, nitrowa lub rodnik alkilowy o 1—2 atomach węgla, a części alkilowej korzystnie grupa alkilokarbonyloksylowa zawierająca do 3 atomów węgla i n oznacza liczbę 0—3.

Szczególnie korzystne są związki o wzorze 1, w którym R¹ oznacza rodnik metylowy lub rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony atomem chloru lub rodnikiem metylowym, R² oznacza rodnik trójfluorometyłowy, chloro-dwufluoro-metyłowy, dwuchloro-fluoro-metyłowy i trójchlorometyłowy, X i Y oznaczają atomy wodoru lub fluoru, chloru lub bromu i w tym zakresie znaczeń mają takie same lub różne znaczenia, Z oznacza atom fluoru, chloru, bromu, rodnik metylowy, etylowy, cykloheksylowy, grupę metoksyłową, metylotio, trójfluorometyłową, metoksykarbonyłową, cyjanową, nitrową lub ewentualnie podstawiony atomem chloru lub rodnikiem metylowym rodnik fenyłowy, fenoksyłowy lub benzylowy i n oznacza liczbę 0,1 lub 2.

Przykładami związków o wzorze 1, oprócz podanych w przykładach wytwarzania są związki zestawione w tabeli 1.

Tabela 1
Związki o wzorze 1

R ¹	R ²	X	X	Zn
1	2	3	4	5
CH ₃	C Cl ₃	H	H	—
CH ₃	C Cl ₃	H	H	4—Br
CH ₃	C Cl ₃	H	H	4—F
CH ₃	C Cl ₃	H	H	2,4—Cl ₂
CH ₃	C Cl ₃	H	H	2—CH ₃ , 4—Cl
CH ₃	C Cl ₃	H	H	wzór 4
wzór 5	C Cl ₃	H	H	—
wzór 5	C Cl ₃	H	H	4—Cl
wzór 5	C Cl ₃	H	H	wzór 6
wzór 5	C Cl ₃	H	H	wzór 4
wzór 5	C Cl ₃	H	H	4—Br
wzór 5	C Cl ₃	H	H	4—F
wzór 5	C Cl ₃	H	H	2,4—Cl ₂
wzór 5	C Cl ₃	H	H	2—CH ₃ , 4—Cl
CH ₃	C Cl ₂ F	H	H	—
CH ₃	C Cl ₂ F	H	H	4—Br
CH ₃	C Cl ₂ F	H	H	4—F
CH ₃	C Cl ₂ F	H	H	2,4—Cl ₂
CH ₃	C Cl ₂ F	H	H	2—CH ₃ , 4—Cl
CH ₃	C Cl ₂ F	H	H	wzór 4
wzór 5	C Cl ₂ F	H	H	—
wzór 5	C Cl ₂ F	H	H	4—Cl
wzór 5	C Cl ₂ F	H	H	wzór 6
wzór 5	C Cl ₂ F	H	H	wzór 4

1	2	3	4	5
wzór 5	C Cl ₂ F	H	H	4—Br
wzór 5	C Cl ₂ F	H	H	4—F
wzór 5	C Cl ₂ F	H	H	2,4—Cl ₂
wzór 5	C Cl ₂ F	H	H	2—CH ₃ , 4—Cl
CH ₃	C Cl ₃	Cl	H	—
CH ₃	C Cl ₃	Cl	H	4—Cl
CH ₃	C Cl ₃	Cl	H	wzór 6
CH ₃	C Cl ₃	Cl	H	wzór 4
CH ₃	C Cl ₃	Cl	H	4—Br
CH ₃	C Cl ₃	Cl	H	4—F
CH ₃	C Cl ₃	Cl	H	2,4—Cl ₂
CH ₃	C Cl ₃	Cl	H	2—CH ₃ , 4—4
wzór 5	C Cl ₃	Cl	H	—
wzór 5	C Cl ₃	Cl	H	4—Cl
wzór 5	C Cl ₃	Cl	H	wzór 6
wzór 5	C Cl ₃	Cl	H	wzór 4
wzór 5	C Cl ₃	Cl	H	4—Br
wzór 5	C Cl ₃	Cl	H	4—F
wzór 5	C Cl ₃	Cl	H	2,4—Cl ₂
wzór 5	C Cl ₃	Cl	H	2—CH ₃ , 4—Cl
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	H	—
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	H	4—Cl
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	H	wzór 6
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	H	wzór 2
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	H	4—Br
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	H	4—F
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	H	2,4—Cl ₂
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	H	2—CH ₃ , 4—Cl
wzór 5	C Cl ₂ F	Cl	H	—
wzór 5	C Cl ₂ F	Cl	H	4—Cl
wzór 5	C Cl ₂ F	Cl	H	wzór 4
wzór 5	C Cl ₂ F	Cl	H	4—Br
wzór 5	C Cl ₂ F	Cl	H	4—F
wzór 5	C Cl ₂ F	Cl	H	2,4—Cl ₂
wzór 5	C Cl ₂ F	Cl	H	2—CH ₃ , 4—Cl
wzór 5	C Cl ₂ F	Cl	H	—
CH ₃	C Cl ₃	Cl	Cl	4—Cl
CH ₃	C Cl ₃	Cl	Cl	wzór 6
CH ₃	C Cl ₃	Cl	Cl	wzór 4
CH ₃	C Cl ₃	Cl	Cl	—
CH ₃	C Cl ₃	Cl	Cl	4—Br
CH ₃	C Cl ₃	Cl	Cl	4—F
CH ₃	C Cl ₃	Cl	Cl	2,4—Cl ₂
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	Cl	2—CH ₃ , 4—Cl
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	Cl	—
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	Cl	wzór 6
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	Cl	wzór 4
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	Cl	4—Br
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	Cl	4—F
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	Cl	2,4—Cl ₂
CH ₃	C Cl ₂ F	Cl	Cl	2—CH ₃ , 4—Cl
CH ₃	C Cl ₃	Br	H	—
CH ₃	C Cl ₃	Br	H	4—Cl
CH ₃	C Cl ₃	Br	H	wzór 6
CH ₃	C Cl ₃	Br	H	wzór 4
CH ₃	C Cl ₃	Br	H	4—Br
CH ₃	C Cl ₃	Br	H	4—F
CH ₃	C Cl ₃	Br	H	2,4—Cl ₂
CH ₃	C Cl ₃	Br	H	2—CH ₃ , 4—Cl

W przypadku stosowania alkanolanu sodowego 1-(4-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo)-(—bu-

4-Chloro-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(2,4-dwu-chlorofenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan
tanolu-2 i fluorku N-metylo-N-trójklorometyliotiokarbo-
molu, jako związków wyjściowych, przebieg reakcji
przedstawia podany schemat.

Alkoholany 2-hydroksy-1-fenoksy-1-triazolilobutanów
stosowane jako związki wyjściowe przedstawia ogólnie
wzór 2. We wzorze tym M oznacza korzystnie atomy
metali alkalicznych litu, sodu i potasu M oznacza po-
nadto korzystnie czwartorzędowe grupy amoniowe:
czterobutyloamoniową, N-benzylo-N,N,N-trójmetyloamo-
niową, heksadecylotrójmetyloamoniową, 2-hydroksyety-
lo-trójmetyloamoniową, cztero-n-propyloamoniową, (cyklopropy-
lometylo)-trójmetyloamoniową, metylotrioktyloamoniową,
N-fenyl-N,N,N-trójmetyloamoniową, N-(4-metylobenzy-
lo)-N,N,N-trójmetyloamoniową, N-benzylo-N,N,-dwi-
metyloamoniową, benzylodwumetylo-n-heksadecylo-
amoniową, benzylodwumetylotetradecyloamoniową, ben-
zylotrójbutyloamoniową, benzylotrójetyloamoniową, bu-
tylotrójpropyloamoniową, oktadecylotrójmetyloamoniową,
tetraheksyloamoniową, tetraoktyloamoniową, tetrapenty-
loamoniową, trójkeprylametyloamoniową i heksadecy-
lopirydyniową oraz korzystnie następujące grupy fos-
foniowe: czterofenylfosfoniową heksadecylotrójbutylo-
fosfoniową, etylotrójfenylfosfoniową, lub metylotrójfe-
nylofosfoniową X, Y, Z i n mają korzystne znaczenie
podane przy związkach o wzorze 1.

Alkoholany o wzorze 2 są nowe. Otrzymuje się je
przez reakcję odpowiednich 2-hydroksy-1-fenoksy-1-tria-
zoliobutanów z odpowiednimi mocnymi zasadami tak-
imi jak amidki i wodoroki metali alkalicznych, czwarto-
rzędowe wodorotlenki amoniowe lub fosfoniowe, w obo-
jętnym rozpuszczalniku. Wymienione 2-hydroksy-1-fe-
noksy-1-triazoliobutany są znane
(DE-OS 2324 010 [LeA 14971]; DE-OS 2 632 603 [LeA
17273]).

Przykładami 2-hydroksy-1-fenoksy-1-triazoliobutanów
służących do otrzymywania ich alkoholów o wzorze
2 są niżej podane związki.

- 2-Hydroksy-3,3-dwumetylo-1-fenoksy-1-(1,2,4-triazolilo-
-1)-butan
- 2-Hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-chlorofenoksy)-1-(1,2,4-
-triazolilo-1)-butan
- 2-Hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(2,4-dwuchlorofenoksy)-1-
-(1,2,4-triazolilo-1)-butan
- 2-Hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-bromofenoksy)-1-(1,2,4-
-triazolilo-1)-butan
- 2-Hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-bifenyliloksy)-1-(1,2,4-
-triazolilo-1)-butan
- 2-Hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(2-bifenyliloksy)-1-(1,2,4-
-triazolilo-1)-butan
- 2-Hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4'-chloro-4-bifenylilo-
ksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan
- 2-Hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-fenoksyfenoksy)-1-
-(1,2,4-triazolilo-1)-butan
- 2-Hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4'-chloro-4-fenoksy-
fenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan
- 2-Hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-bromofenoksy)-1-
-(1,2,4-triazolilo-1)-butan
- 2-Hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-fluorofenoksy)-1-
-(1,2,4-triazolilo-1)-butan
- 2-Hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-chloro-2-metylofenoksy)-
-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan
- 4-Chloro-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-fenoksy-1-
-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Chloro-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-chloro-
fenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Chloro-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-bromo-
fenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

5 4-Chloro-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-bifenylilo-
ksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Chloro-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(2-bifenylilo-
ksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

10 4-Chloro-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4'-chloro-
-4-bifenyliloksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Chloro-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-fenoksy-
fenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Chloro-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4'-chloro-4-
-fenoksyfenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

15 4-Chloro-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-fluoro-
fenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Chloro-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-chloro-2-
-metylofenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

20 4-Bromo-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-fenoksy-1-(1,2,4-
-triazolilo-1)-butan

4-Bromo-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-chlorofeno-
ksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Bromo-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(2,4-dwuchloro-
fenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

25 4-Bromo-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-bromofeno-
ksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Bromo-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(2-bifenyliloksy)-
-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

30 4-Bromo-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(2-bifenyliloksy)-
-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Bromo-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4'-chloro-4-bi-
fenyliloksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

35 4-Bromo-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-fenoksy-
fenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Bromo-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-fluorofeno-
ksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Bromo-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-(4-chloro-2-me-
tylofenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

40 4-Chloro-3-chlorometylo-2-hydroksy-3-metylo-1-fe-
noksy-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Chloro-3-chlorometylo-2-hydroksy-3-metylo-1-(4-
-chlorofenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

45 4-Chloro-3-chlorometylo-2-hydroksy-3-metylo-1-(2,4-
-dwuchlorofenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Chloro-3-chlorometylo-2-hydroksy-3-metylo-1-(4-
-bromofenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

50 4-Chloro-3-chlorometylo-2-hydroksy-3-metylo-1-(4-
-bifenyliloksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Chloro-3-chlorometylo-2-hydroksy-3-metylo-1-(2-bi-
fenyliloksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

55 4-Chloro-3-chlorometylo-2-hydroksy-3-metylo-1-(4'-
-chloro-4-fenyliloksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Chloro-3-chlorometylo-2-hydroksy-3-metylo-1-(fe-
noksyfenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Chloro-3-chlorometylo-2-hydroksy-3-metylo-1-(4'-
-chloro-4-fenoksyfenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

60 4-Chloro-3-chlorometylo-2-hydroksy-3-metylo-1-(4-
-fluorofenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan

4-Chloro-3-chlorometylo-2-hydroksy-3-metylo-1-(4-
-chloro-2-metylofenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan.

Sulfenylowane fluorki karbamoiłów stosowane również
jako związki wyjściowe przedstawia ogólnie wzór 3. We
wzorze tym R¹ i R² mają korzystne znaczenie podane

65

przy wzorze 1. Sulfenylowane fluorki karbamoiłów o wzorze 3 są znane (DE-PS 1 297 095 lub KS-PS 3 639 471 [LeA 10857] lub można je wytworzyć według znanych sposobów. Na przykład można je otrzymać przez reakcję odpowiednich fluorków kwasów karbaminowych z odpowiednimi chlorkami sulfenylów.

Przykładami związków wyjściowych o wzorze 3 są: fluorek N-metylo-N-tróchlorometylotioikarbamoilu, fluorek N-metylo-N-dwuchlorofluorometylotioikarbamoilu, fluorek N-metylo-N-chlorodwufluorometylotioikarbamoilu, fluorek N-metylo-N-trófluorometylotioikarbamoilu, fluorek N-fenilo-N-trófluorometylotioikarbamoilu, fluorek N-fenilo-N-trófluorometylotioikarbamoilu, fluorek N-fenilo-N-chlorodwufluorometylotioikarbamoilu, fluorek N-fenilo-N-dwuchlorofluorometylotioikarbamoilu, fluorek N-fenilo-N-tróchlorometylotioikarbamoilu.

Jako rozcieńczalniki stosuje się w reakcji rozpuszczalniki organiczne, korzystnie etery, np. czterowodorofuran i dioksan, benzen, i w niektórych przypadkach również chlorowane węglowodory, np. chloroform, chlorek metylenu lub czterochlorek węgla.

Reakcję prowadzi się w szerokim zakresie temperatur. Na ogół prowadzi się w temperaturze 20–150°C, korzystnie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, na przykład 60–100°C.

Przy przeprowadzeniu sposobu wytwarzania związku o wzorze 1 stosuje się ilości równomolowe. W celu wydzielania produktu końcowego usuwa się rozpuszczalnik z mieszaniny poreakcyjnej i do pozostałości dodaje się wodę i rozpuszczalnik organiczny. Fazę organiczną oddziela się, przerabia się w znany sposób i oczyszcza i ewentualnie wytwarza się sól lub sól metalokomplexową.

W korzystnej odmianie postępowania wychodzi się z pochodnej 2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-fenoksy-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butanu, którą w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym przeprowadza się za pomocą wodoru lub amidku metalu alkalicznego w alkohol metalu alkalicznego o wzorze 2, który bez wydzielania poddaje się reakcji z fluorkiem karbamoilu o wzorze 3, przy czym wydziela się fluorek metalu alkalicznego i otrzymuje się związki o wzorze 1 w jednej operacji.

W innej korzystnej odmianie postępowania reakcję pochodnej 2-hydroksy-3,3-dwumetylo-1-fenoksy-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butanu z fluorkiem karbamoilu o wzorze 3 prowadzi się bezpośrednio wobec fluorku potasu lub 4-dwumetyloaminopirydyny jako zasady, przy czym w przypadku stosowania pirydyny jako zasady wkrapla się ją do mieszaniny reakcyjnej, a nie wprowadza się na początku.

Do wytworzenia soli addycyjnych z kwasami związków o wzorze 1 stosuje wszystkie tolerowane fizjologicznie kwasy. Do nich należą korzystne kwasy chlorowodorowe np. kwas chlorowodorowy i bromowodorowy, ponadto kwas fosforowy, azotowy, siarkowy, jedno- i dwufunkcyjne kwasy karboksylowe i hydroksykarboksylowe, np. kwas octowy, maleinowy, bursztynowy, fumarowy, winowy, cytrynowy, salicylowy, sorbinowy, mlekowy oraz kwasy sulfonowe, np. kwas p-toluenosulfonowy i 1,5-naftalenodwusulfonowy.

Sole związków o wzorze 1 można wytworzyć w znany sposób. Na przykład rozpuszcza się związek o wzorze 1 w odpowiednim obojętnym rozpuszczalniku i dodaje kwas, np. chlorowodorowy, następnie odsącza się

i ewentualnie w celu oczyszczenia przemycia się obojętnym rozpuszczalnikiem organicznym.

Do wytworzenia soli metalokomplexowych związków o wzorze 1 stosuje się korzystnie sole metali I–IV grup głównych i I i II oraz IV–VIII grup bocznych, korzystnie miedzi, cynku, magnezu, manganu, cyny, żelaza i niklu. Aniony tych soli winny pochodzić od kwasów fizjologicznie tolerowanych. Do nich należą korzystnie kwasy chlorowodorowe, np. kwas chlorowodorowy i bromowodorowy, ponadto fosforowy, azotowy i siarkowy.

Sole metalokomplexowe związków o wzorze 1 można otrzymać łatwo w znany sposób. Na przykład rozpuszcza się sól metalu w alkoholu, np. etanolu i wprowadza do związku o wzorze 1. Sole metalokomplexowe można wyodrębnić w znany sposób, np. przez odsączenie i ewentualnie oczyścić przez przekrystalizowanie.

Substancje czynne wykazują silne działanie mikrobójcze, a zatem można je użyć do zwalczania niepożądanych mikroorganizmów, zwłaszcza w postaci środków ochrony roślin.

Środki grzybobójcze w ochronie roślin stosuje się do zwalczania *Plasmodiophoromycetes*, *Oomycetes*, *Chytridiomycetes*, *Zygomycetes*, *Ascomycetes*, *Basidiomycetes* i *Deuteromycetes*.

Dobra tolerancja przez rośliny substancji czynnych w stężeniach potrzebnych do leczenia chorób roślin umożliwia ich stosowanie do traktowania nadziemnych części roślin, nasion oraz gleby.

Substancje czynne w postaci środków ochrony roślin można stosować ze szczególnie dobrym wynikiem do zwalczania grzybów wywołujących choroby mączniakowe do zwalczania gatunków *Podosphaera* np. patogena mączniaka jabłoniowego (*Podosphaera leucotricha*), gatunków *Erysiphe* np. patogena mączniaka ogórkowego (*Erysiphe cichoracearum*) lub mączniaka jęczmienia lub zbóż (*Erysiphe graminis*) oraz zwalczania innych chorób zbóż, np. rdzy zbożowej.

Substancje czynne wykazują nie tylko działanie zapobiegawcze lecz również częściowo systemiczne.

Można zatem chronić rośliny przed grzybicą doprowadzając substancję czynną do nadziemnych części roślin przez glebę i korzenie lub nasiona.

Substancje czynne można przeprowadzić w zwykłe preparaty w postaci roztworów, emulsji, proszków zwilżalnych, zawiesin, proszków pylistych, pianek, past, proszków rozpuszczalnych, granulatów, aerozoli, koncentratów zawieszinowo-emulsyjnych, proszków do zaprawiania nasion, wprowadzać do substancji naturalnych i sztucznych impregnowanych substancją czynną, mikrootoczek w substancjach polimerycznych, otoczek nasion, do preparatów do odymiania takich jak ładunki i świece dymne, oraz preparatów stosowanych w sposobie ULV.

Preparaty otrzymuje się w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozrzedzalnikami to jest ciekłymi rozpuszczalnikami, skroplonymi pod ciśnieniem gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie stosując substancje powierzchniowo czynne, takie jak emulgatory i/lub dyspergatory i/lub środki pianotwórcze. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować np. rozpuszczalniki organiczne służące jako rozpuszczalniki pomocnicze.

Jako ciekłe rozpuszczalniki można stosować zasadniczo: związki aromatyczne, np. ksylen, toluen, benzen

lub alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne, takie jak chlorobenzeny, lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, takie jak cykloheksan lub parafiny np. frakcja ropy naftowej, alkohole, takie jak butanol lub glikol oraz jego estry i ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon, lub cykloheksanon, rozpuszczalniki o dużej polarności, takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz wodę; przy czym skroplonymi gazowymi rozcieńczalnikami lub nośnikami są ciecze, które w normalnej temperaturze i normalnym ciśnieniu są gazami, np. gazy aerozolitwórcze takie jak chlorowcowęglowodory, oraz butan, propan, azot i dwutlenek węgla.

Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, takie jak kaoliny, tlenki glinu, talk, kreda, kwarc atapu'git, montmerylonit lub diatomit i syntetyczne mączki nieorganiczne, takie jak kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu i krzemiany.

Jako stałe nośniki dla granulatów stosuje się kruszone frakcjonowane naturalne minerały takie jak kalcyt, marmur, pumeks, sepiolit, dolomit oraz syntetyczne granulaty z mączek nieorganicznych i organicznych oraz granulaty z materiału organicznego np. opitek tartacznych, łusek orzecha kokosowego, kolb kukurydzy i łodyg tytoniu.

Jako emulgatory i/lub substancje pianotwórcze stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe takie jak estry polilitenu etylenu i kwasów tłuszczowych, estry polilitenu etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. estry alkiloarylopoglikolowe, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe, arylosulfoniany oraz hydrolizaty białka.

Jako dyspergatory stosuje się np. ligninę, ługi posiarzynowe i metylocelulozę.

Preparaty mogą zawierać środki przyczepne takie jak karboksymetylocelulozę, polimery naturalne i syntetyczne, sproszkowane i ziarniste lub w postaci lateksów takie jak guma arabska, alkohol poliwinylowy, polioctan winylu. Można stosować barwniki takie jak pigmenty nieorganiczne, np. tlenek żelaza, tlenek tytanu, błękit pruski i barwniki organiczne, np. barwniki alizarynowe, azowe, metaloftalocyjaninowe i substancje śladowe takie jak sole żelaza, manganu, boru, miedzi, kobaltu, molibdenu i cynku. Preparaty zawierają przeważnie 0,1—95%, korzystnie 0,5—90% wagowych substancji czynnych.

Zestawy substancji czynnych lub ich preparaty robocze mogą zawierać domieszki innych substancji czynnych takich jak fungicydy, bakteriocydy, insektycydy, akarocydy, nematocydy, herbicydy, substancje odstraszające ptaki żerujące, substancje wzrostowe, odżyvky roślin i substancje poprawiające strukturę gleby.

Substancje czynne można stosować same lub w postaci ich preparatów lub przygotowanych z nich przez rozcieńczenie preparatów roboczych takich jak gotowe do zużycia roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Stosowanie odbywa się w znany sposób, np. przez podlewanie, zanurzanie, opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, parowanie, wstrzykiwanie, opylanie, rozsypywanie, rozsiewanie, zaprawianie metodą suchą, półsuchą, w zawieszynie i mokrej i inkrustowanie.

Stężenie substancji czynnych w preparatach roboczych stosowanych do traktowania roślin wahają się w szerokich granicach. Na ogół wynoszą 0,0001—1%, korzystnie 0,001—0,5%.

Do obróbki nasion stosuje się na ogół 0,001—50 g,

korzystnie 0,01—10 g substancji czynnej na kilogram nasion.

Do obróbki gleby stosuje się stężenie substancji czynnych w miejscu działania wynoszące 0,00001—0,1, korzystnie 0,0001—0,02% wagowych.

Podane przykłady objaśniają zakres stosowania substancji czynnych.

Przykład I. Traktowanie pędów (mączniak właściwy zboża) zapobiegawczo (grzybica nieszczęca liście).

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej rozpuszcza się 0,25 części wagowej substancji czynnej w 25 częściach wagowych dwumetyloformamidu i 0,06 części wagowej eteru alkiloarylopoglikolowego i dodaje się 975 części wagowych wody. Koncentrat rozcieńcza się wodą do potrzebnego stężenia końcowego w cieczy do opryskiwania.

Dla sprawdzenia działania zapobiegawczego otrzymanych preparatem opryskuje się do orosienia jednoliściowe pędy jęczmienia gatunku Amsel. Po oschnięciu opyla się jęczmień zarodnikami *Erysiphe graminis* var. *hordei*. Po 6-dniowym przebywaniu roślin w temperaturze 21—22°C i wilgotności powietrza wynoszącej 30—90% ustala się rozwój ognisk mączniaka.

Stopień porażenia wyraża się w procentach w stosunku do nieleczonych roślin kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100% porażenie takie jak w grupie roślin kontrolnych. Substancje czynne są tym skuteczniejsze im mniejsze jest porażenie mączniakami.

Ustala się substancję czynną, stężenia substancji czynnych w cieczy do opryskiwania oraz stopień porażenia.

Z testu wynika, że związek otrzymania według przykładów wytwarzania VII, VIII, IX i VI wykazują doskonałe działanie, przewyższające działanie związków znanych ze stanu techniki.

Przykład II. Mączniak jęczmienia (*Erysiphe graminis* var. *hordei* działanie systemiczne) grzybice pędów jęczmienia.

Stosowanie substancji czynnej odbywa się w postaci proszku do zaprawiania nasion. Otrzymuje się go przez rozrzedzenie substancji czynnej mieszaniną równych części wagowych talku i ziemi okrzemkowej uzyskując sproszkowaną mieszaninę o żądanym stężeniu substancji czynnej. Nasiona jęczmienia zaprawia się przez wytrząsanie w butelce szklanej w rozrzedzonej substancji czynnej. Nasiona w ilości 3×12 ziaren wysiewa się w doniczkach kwiatowych na głębokości 2 cm do mieszaniny składającej się z 1 części objętościowej ziemi standardowej Fruhstorffex i 1 części objętościowej piasku kwarcowego. Kiełkowanie i wejście następuje w dogodnych warunkach w szklarni.

Po 7 dniach od wysiania gdy rośliny rozwinęły pierwszy liść opyla się je świeżymi zarodnikami *Erysiphe graminis* var. *hordei* i hoduje się w temperaturze 21—22°C, przy względnej wilgotności powietrza 80—90%, naświetlając po 16 godzin. W ciągu 6 dni na liściach tworzą się typowe ogniska mączniaka. Stopień porażenia wyraża się w stosunku procentowym do porażenia roślin kontrolnych, przy czym przez 0% oznacza się brak porażenia, a przez 100% porażenie równe porażeniu nieleczonych roślin kontrolnych. Substancja czynna jest tym skuteczniejsza im mniejsze jest porażenie mączniakiem.

Ustala się substancje czynne, stężenia substancji czynnych w preparatach do zaprawiania nasion, dawki substancji czynnych oraz procentowe porażenie mączniakiem.

Z testu wynika, że substancje czynne z przykładów wytwarzania VII, VIII, i VI są znacznie skuteczniejsze od związków ze stanu techniki.

Przykład III. Traktowanie pędów (rdza zbożowa) — zapobiegawczo (grzybica niszcząca liście).

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu substancji czynnej rozpuszcza się 0,25 części wagowej substancji czynnej w 25 częściach wagowych dwumetyloformidu i 0,06 częściach wagowych alkioloaryloglikolowego i dodaje 975 części wagowych wody. Koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia końcowego i cieczy do opryskiwań.

W celu sprawdzenia działania zapobiegawczego inokuluje się jednoliściowe pędy pszenicy gatunku Michigan Amber zawieszoną uredosporów *Puccinia recondita* w 0,1% agarze wodnym. Po oschnięciu zawiesziny zarodników opryskuje się pszenicę do orosienia preparatem substancji czynnej w celu inkubacji pozostawia się w szklarni przez 24 godziny w około 20°C przy wilgotności powietrza 100%.

Po 10 dniowym przebywaniu roślin w temperaturze 20°C i wilgotności powietrza 80—90% ustala się porażenie roślin ogniskami rdzy. Stopień porażenia wyraża się w %, porażenia nietraktowanych roślin kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100% porażenia takie jak roślin kontrolnych. Substancja czynna jest tym aktywniejsza im mniejsze jest porażenie rdzą.

Ustala się substancje czynne, stężenie substancji czynnych w cieczy do opryskiwań i stopień porażenia. Z testu wynika, że związki otrzymane według przykładów wytwarzania VII, VIII, IX i VI wykazują dobre działanie przewyższające działanie związków znanych w stanie techniki.

Przykład IV. Testowanie *Erysiphe* (ogórki) zapobiegawczo.

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu.

Emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkioloarylopoliglikolowego.

Woda: 95 części wagowych.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żądanym stężeniu substancji czynnej miesza się potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki.

Cieczą do opryskiwań opryskuje się do orosienia młode pędy ogórków o około trzech liściach asymilacyjnych. Rośliny pozostawia się w szklarni przez 24

godziny do oschnięcia. W celu zakażenia opyla się konidiami grzybka *Erysiphe cichoracearum*.

Następnie rośliny ustawia się w szklarni w 23—24°C i względnej wilgotności powietrza około 75%.

Po 12 dniach ustala się porażenie ogórków. Otrzymane liczby bonitacyjne przelicza się na porażenie w %, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100% całkowite porażenie roślin.

Ustala się substancje czynne, stężenie substancji czynnych i wyniki. Z testu wynika, że związki otrzymane według przykładów wytwarzania VII i VIII są znacznie skuteczniejsze od związków znanych ze stanu techniki.

Przykład V. Testowanie *Podosphaera* (jabłoni) zapobiegawczo.

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu.

Emulgator: 0,4 części wagowej eteru alkioloarylopoliglikolowego

Woda: 95,0 części wagowych.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żądanym stężeniu substancji czynnej miesza się potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki. Otrzymaną cieczą opryskuje się do zwilżenia młode siewki jabłoni w 4 do 6 liściowym stadium rozwoju. Rośliny pozostają w szklarni przez 24 godziny w temperaturze 20°C przy względnej wilgotności powietrza 70%.

Następnie zakaża się je przez opylenie konidiami patogena mączniaka jabłoni (*Podosphaera leucotricha*) i pozostawia się w szklarni w temperaturze 21—23°C i przy względnej wilgotności powietrza około 70%. Po 10 dniach od zakażenia ustala się porażenie siewek. Otrzymane wartości bonitacyjne przelicza się w porażeniu w %, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100% całkowite porażenie roślin. Ustala się substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz uzyskane wyniki. Z testu wynika, że związki otrzymane według przykładów wytwarzania VI i VIII wykazują bardzo dobre działanie przewyższające działanie znanych związków.

Przykłady wytwarzania

Przykład VI. Rozpuszcza się 22,3 g (0,075 mola) 1-(4-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butanolu-2 w postaci czystego diastereoizomeru w 200 ml czterowodorofuranu i mieszając wkrapla się w temperaturze pokojowej do 2,3 g 80%-owego wodoroku sodu w 150 ml czterowodorofuranu.

Następnie miesza się przez 12 godzin w temperaturze 50°C. Po ochłodzeniu do otrzymanej soli sodowej wkrapla się 17 g (0,075 mola) fluorku N-metylo-N-trójchlorometylotio karbamoilu, przy czym temperatura wzrasta do około 35°C.

Tabela II

Związki o wzorze 1

Przykład nr	R ¹	R ²	X	Y	Zn	Temperatura topnienia °C
VII	CH ₃	C Cl ₃	H	H	wzór 6	127—129 postać A
VIII	CH ₃	—C Cl ₂ F	H	H	wzór 6	99—101 postać B
IX	CH ₃	—C Cl ₂ F	H	H	4—Cl	84—89 postać A
X	CH ₃	C Cl ₃	H	H	4—Br	112
XI	wzór 7	—C Cl ₂ F	H	H	4—Br	211(X 1/2 NDS) postać A
XII	wzór 7	—C Cl ₂ F	H	H	2,4—Cl ₂	250(X 1/2 NDS) postać A

NDS = kwas naftalenodwusulfonowy postać A i B = każdorazowo jeden z możliwych izomerów geometrycznych

Następnie ogrzewa się przez 16 godzin pod chłodnicą zwrotną, ochładza się, zatęża przez oddestylowanie rozpuszczalnika. Oleistą pozostałość rozpuszcza się w 500 ml chlorku metylenu, przemywa się dwukrotnie wodą po 1000 ml, osusza siarczanem sodu i zatęża. Pozostały olej rozpuszcza się w 300 ml eteru izopropylowego, przy czym olej krystalizuje. Otrzymuje się 14,5 g (37% wydajności teoretycznej) 1-(4-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-

-2-(N-metylo-N-trójklorometyliotio-karbamoiłoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butanu o wzorze 8 w postaci czystego diastereoizomeru o temperaturze topnienia 110—120°C.

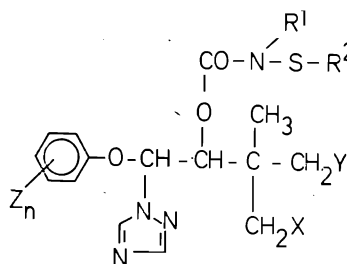
Według przykładu VI otrzymuje się związki zestawione w tabeli II.

Zastrzeżenie patentowe

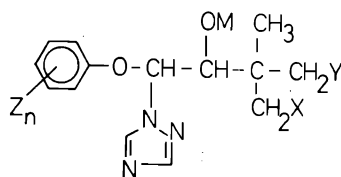
Środek grzybobójczy zawierający substancję czynną,

znane nośniki i/lub związki powierzchniowo czynne, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera sulfenylowane karbamoiłotriazolilo-O,N-acetale o wzorze ogólnym 1, w którym R¹ oznacza rodnik alkilowy lub ewentualnie podstawiony rodnik fenyłowy, R² oznacza rodnik chlorowcoalkilowy, X oznacza atom wodoru lub chlorowca, Y oznacza atom wodoru lub chlorowca, Z oznacza atom chlorowca, rodnik alkilowy, cykloalkilowy, grupę alkoksylową, alkilatlo, chlorowcoalkilową, alkoksylkarbonylową, ewentualnie podstawiony rodnik fenyłowy, fenoksyłowy i fenyloalkilowy, grupę cyjanową lub nitrową i n oznacza liczbę całkowitą 0—5 oraz ich fizjologicznie tolerowane sole addycyjne z kwasami i sole metalo-

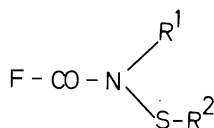
kompleksowe.



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4



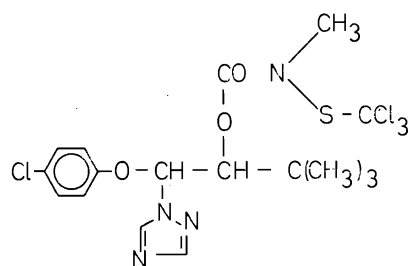
WZÓR 5



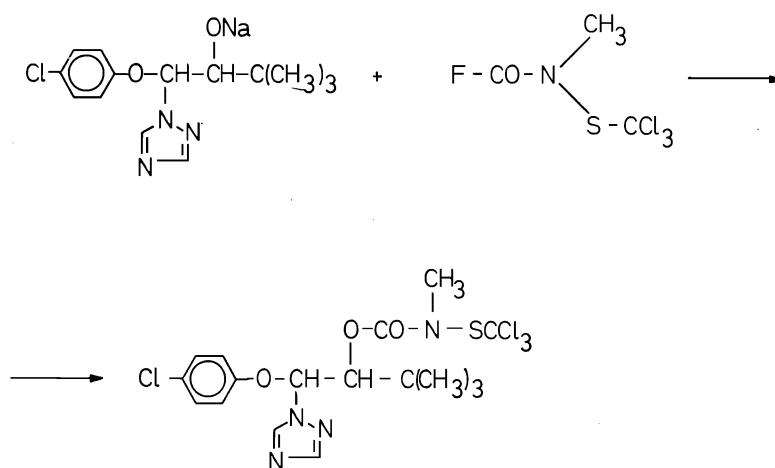
WZÓR 6



WZÓR 7



WZÓR 8



SCHEMAT