ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA (19)

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

202519

(11) (B2)

(51) Int. Cl.[3]
A 01 N ~~9/22~~
43/64 opr.

/22/ Přihlášeno 16 01 79
/21/ /PV 347-79/
/32//31//33/ Právo přednosti
od 20 01 78 /P 28 02 488.6/
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 15 04 83

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

(72) Autor vynálezu SASSE KLAUS, BERG.-GLADBACH, GAUSS WALTER, KOELN, FROHBERGER PAUL-ERNST, LEVERKUSEN, KRAUS PETER, KOELN a PAUL VOLKER, SOLINGEN /NSR/

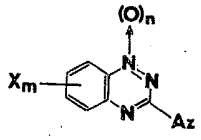
(73) Majitel patentu BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN /NSR/

(54) Fungicidní a baktericidní prostředek k potírání chorob rostlin

Vynález se týká fungicidního a baktericidního prostředku k potírání chorob rostlin, který obsahuje jako účinnou složku alespoň jeden nový 3-azolylbenzotriazin a -benzotriazin-1-oxid. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových účinných látek.

Bylo již známo, že benzo-1,2,4-triazin-1-oxidy s halogenem, aminoskupinou, hydrazinoskupinou, alkoxyskupinou a alkylmerkaptoskupinou jako substituentem v poloze 3, mají fungicidní, herbicidní a akaricidní vlastnosti (srov. NDR - patentní spis č. 83 869). Fungicidní vlastnosti byly však (in vitro) zjištěny pouze u sloučenin s chlorem jako substituentem v poloze 3. Praktický význam tyto látky nenabyly. Dále je známo (srov. DOS 2 538 179), že 3-alkoxybenzo-1,2,4-triaziny s přídavným substituentem v poloze 7 jsou fungicidně a baktericidně účinné. Spektrum jejich účinku je však relativně omezeno. Těžiště jejich účinku spočívá na schopnosti potírat druhy Helminthosporium a choroby typu rzí. Baktericidní účinek proti druhům Xanthomonas však u těchto látek není dostačující pro praktické použití.

Nyní bylo zjištěno, že nové sloučeniny, tj. 3-azolylbenzo-1,2,4-triaziny a -benzo-1,2,4-triazin-1-oxidy obecného vzorce I



(I)

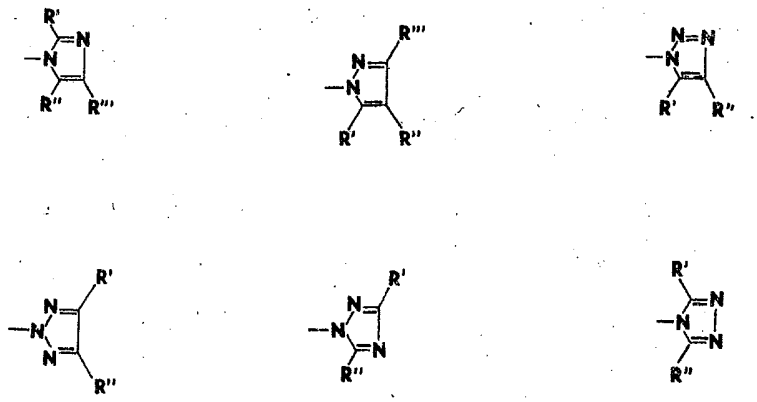
v němž

X znamená chlor, brom, methylovou skupinu, methoxyskupinu, methylmerkaptoskupinu, nitroskupinu nebo trifluormethylovou skupinu,

m znamená celá čísla od 0 do 3,

n znamená celá čísla 0 nebo 1 a

Az znamená skupinu vzorce



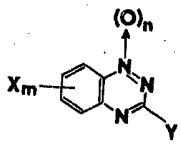
v nichž

R′, R″ a R‴ znamenají vodík, alkylovou skupinu nebo alkoxyskupinu vždy s 1 až 5 atomy uhlíku, methylmerkaptoskupinu, chlor, brom, dále fenylovou skupinu a benzylovou skupinu, aminoskupinu, methylaminoskupinu a dimethylaminoskupinu, dále výhodně methoxy- a ethoxykarbonylovou skupinu, acetylaminoskupinu a kyanoskupinu,

mají silné fungicidní a baktericidní vlastnosti.

Dále bylo zjištěno, že 3-azolylbenzo-1,2,4-triaziny popřípadě -benzo-1,2,4-triazin-1--oxidy obecného vzorce I lze vyrábět tím, že se

a) 3-substituované benzo-1,2,4-triaziny, popřípadě benzo-1,2,4-triazin-1-oxidy obecného vzorce II



(II)

v němž

X, m a n mají shora uvedený význam a

Y znamená halogen, hydroxyskupinu nebo sulfoskupinu,

uvádějí v reakci s případně substituovanou 5člennou heteroaromatickou cyklickou sloučeninou (azolem) obecného vzorce III

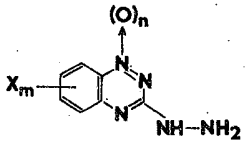
H —— Az (III)

v němž

Az má shora uvedený význam a uvedený atom vodíku je vázán na atom dusíku 5členného heterocyklického kruhového systému,

a přitom získané reakční produkty se popřípadě podrobují následující redukci v poloze 1, nebo

b) v případě přípravy pyrazolylderivátů (Az ve vzorci I znamená pak popřípadě substituovaný pyrazolylový zbytek) se 3-hydrazinobenzo-1,2,4-triaziny popřípadě -1-oxidy obecného vzorce IV



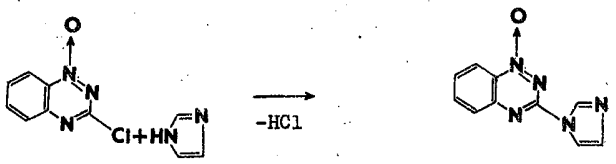
(IV)

v němž
X, m a n mají shora uvedený význam,

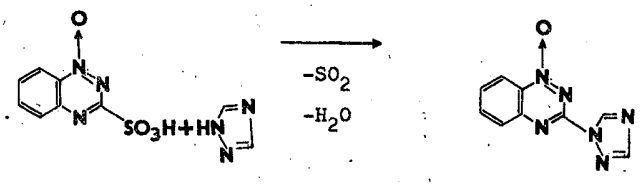
uvádějí v reakci s 1,3-dikarbonylderiváty popřípadě deriváty beta-oxokarboxylové kyseliny takových sloučenin, které jsou schopny v průběhu reakce uvolňovat 1,3-dikarbonylové deriváty popřípadě beta-oxokarboxylové kyseliny, a reakční produkty se popřípadě podrobí následující redukci v poloze 1.

Ve srovnání se shora uvedenými látkami příbuznými pouze v širším smyslu, mají sloučeniny podle vynálezu zřetelně širší spektrum fungicidních a baktericidních účinků vůči původcům fytopatogenních chorob. Zvláště nutno zdůraznit jejich vynikající baktericidní vlastnosti, například proti druhům Xanthomonas, k jejichž potírání dosud nebyly k dispozici uspokojující prostředky. Účinné látky podle vynálezu tak představují cenné obohacení stavu techniky.

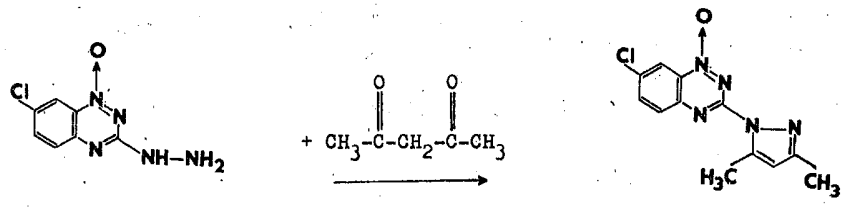
Použije-li se při variantě postupu a) 3-chlorbenzo-1,2,4-triazin-1-oxidu a imidazolu popřípadě benzo-1,2,4-triazin-1-oxid-3-sulfonové kyseliny a 1,2,4-triazolu jako výchozích látek, pak lze průběh reakce znázornit následujícími reakčními rovnicemi:

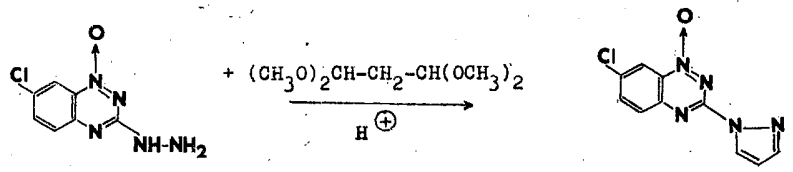


popřípadě

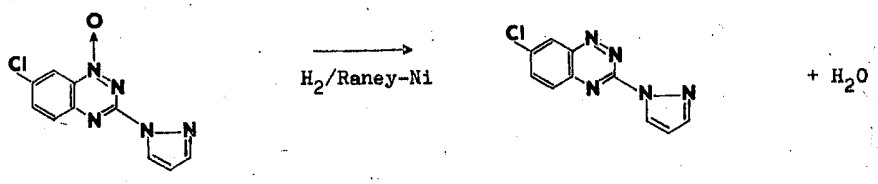


Použije-li se při variantě postupu b) 7-chlor-3-hydrazinobenzotriazin-1-oxidu a acetylacetonu popřípadě 1,1,3,3-tetramethoxypropanu jako výchozích látek, pak lze reakci znázornit následujícím schématem:

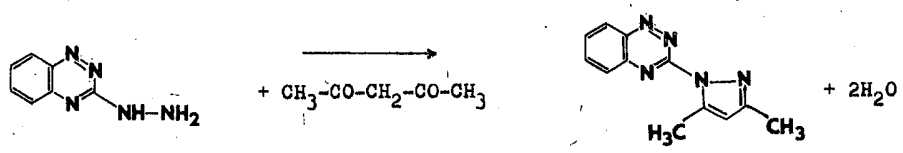




Provádí-li se v návaznosti na postupy a) nebo b) ještě redukce N-oxidů, pak lze takovou reakci znázornit následujícím způsobem, přičemž je jako příklad uvedena reakce 7-chlor-3-pyrazolylbenzo-1,2,4-triazin-1-oxidu s katalyticky aktivovaným vodíkem:



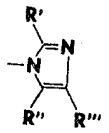
K 3-pyrazol-1-yl-benzotriazinům podle varianty postupu b), které v poloze 1 neobsahují kyslík, lze dospět také tím, že se místo 3-hydrazinobenzotriazin-1-oxidů používají k reakci 3-hydrazinobenzotriaziny (ve vzorci IV znamená n číslo 0), přičemž se tyto sloučeniny uvádějí v reakci s 1,3-dikarbonylderiváty, popřípadě jejich deriváty. Za použití 3-hydrazinobenzotriazinu a acetylacetonu jako výchozích látek má reakce například následující průběh:



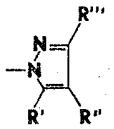
Praktický význam mají s ohledem na dobrou dostupnost zejména ty sloučeniny obecného vzorce I, v němž index n znamená číslo 1.

Benzo-1,2,4-triaziny, popřípadě benzo-1,2,4-triazin-1-oxidy substituované v poloze 3, které jsou potřebné jako výchozí látky pro reakci podle vynálezu podle postupu a), jsou obecně definovány vzorcem II. V tomto vzorci znamená symbol X výhodně chlor nebo brom, dále výhodně methylovou nebo trifluormethylovou skupinu, methoxyskupinu nebo methylmerkaptoskupinu, a konečně výhodně nitroskupinu. Index n znamená výhodně celé číslo od 0 do 3 a index n má významy výhodně ty, které jsou uvedeny pod obecným vzorcem I. Zbytek Y znamená výhodně chlor, brom, hydroxyskupinu nebo sulfoskupinu (SO_3H). Sloučeniny vzorce II jsou principiálně známé. Získávají se například působením oxyhalogenidů fosforečných na 3-hydroxy-benzotriazin-1-oxidy [viz například J. Chem. Soc. 1957, 3186; J. Org. Chem. 24, 813 (1959)]. Pokud 3-chlorbenzotriazin-1-oxidy příslušně substituované v benzenovém jádře nebyly dosud popsány, pak se mohou tyto sloučeniny připravit zcela analogickým způsobem. Benzotriazin-1-oxid-3-sulfonové kyseliny se mohou, jak bylo rovněž zásadně popsáno, vyrobit oxidací 3-merkaptotriazin-1-oxidů podle příslušných údajů literatury.

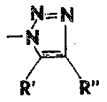
Azoly, které jsou dále nutné jako výchozí látky pro postup a), jsou definovány obecným vzorcem III. U těchto pětičlenných heteroaromatických sloučenin se 2 nebo 3 atomy dusíku v kruhu znamená symbol Az výhodně následující skupiny:



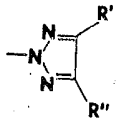
1-imidazolyl



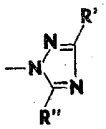
1-pyrazolyl



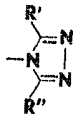
1,2,3-triazol-1-yl



1,2,3-triazol-2-yl



1,2,4-triazol-1-yl



1,2,4-triazol-4-yl

Znázorněné azolylové zbytky mohou být substituovány následujícím způsobem:
R´, R" a R" znamenají vodík, alkylovou skupinu nebo alkoxyskupinu vždy s 1 až 5 atomy uhlíku, methylmerkaptoskupinu, chlor, brom, dále fenylovou skupinu a benzylovou skupinu, aminoskupinu, methylaminoskupinu a dimethylaminoskupinu, dále výhodně methoxy- a ethoxykarbonylovou skupinu, acetylaminoskupinu a kyanoskupinu.

Jako příklady sloučenin vzorce III lze uvést:
pyrazol,
3-methylpyrazol,
4-methylpyrazol,
3-ethylpyrazol,
4-ethylpyrazol,
4-propylpyrazol,
4-isopropylpyrazol,
4-butylpyrazol,
4-pentylpyrazol,
4-fenylpyrazol,
4-benzylpyrazol,
3,4-dimethylpyrazol,
3,5-dimethylpyrazol,
3,4-diethylpyrazol,
3,5-diethylpyrazol,
4-chlorpyrazol,
4-brompyrazol,
3,5-dimethyl-4-chlorpyrazol,
3,5-dimethyl-4-brompyrazol,
4-methoxypyrazol,
4-ethoxypyrazol,
4-propoxypyrazol,
4-isopropoxypyrazol,
4-methoxyethoxypyrazol,
imidazol,
2-methylimidazol,
2-butylimidazol,
2,4,5-trimethylimidazol,
2-methoxyimidazol,

2-methylmerkaptoimidazol,
4,5-dichlorimidazol,
2-acetaminoimidazol,
methylester 4,5-dichlorimidazol-2-karboxylové kyseliny,
dimethylamid 4,5-dichlorimidazol-2-karboxylové kyseliny,
4,5-dichlor-2-kyanimidazol,
1,2,3-triazol,
4,5-dimethyl-1,2,3-triazol,
4-fenyl-1,2,3-triazol,
4,5-difenyl-1,2,3-triazol,
ethylester 1,2,3-triazol-4-karboxylové kyseliny,
diethylester 1,2,3-triazol-4,5-dikarboxylové kyseliny,
1,2,4-triazol,
3-methyl-1,2,4-triazol,
3-methylmerkapto-1,2,4-triazol a
3-amino-1,2,4-triazol.

3-hydrazinobenzo-1,2,4-triaziny popřípadě 3-hydrazinobenzo-1,2,4-triazin-1-oxidy potřebné jako výchozí látky pro reakci podle vynálezu podle varianty b) jsou obecně definovány vzorcem IV. V tomto vzorci mají symboly X, m a n výhodné významy uvedené shora při popisu sloučenin vzorce II.

3-hydrazinobenzotriazin-1-oxidy znázorněné vzorcem IV jsou známými látkami (viz například J. Chem. Soc. 1957, 3186 a J. Org. Chem. 24, 813 (1959). Pokud tyto sloučeniny s žádanou substitucí v benzenovém jádře nebyly dosud popsány, dají se vyrobit známými metodami, například reakcí 3-chlorbenzotriazin-1-oxidů s hydrazinem. Známý je dále 3-hydrazinobenzo-1,2,4-triazin, který není oxidován v poloze 1 (srov. obě shora uvedené publikace). 3-hydrazinobenzotriaziny se substituenty v benzenovém jádře, které nebyly ještě popsány, se dají vyrobit zcela analogicky tím, že se 3-hydrazinobenzotriazin-1-oxidy podrobí redukci. Redukční podmínky jsou popsány ve značné míře a jsou zcela stejné jako pro příslušnou redukci 3-azolylbenzo-1,2,4-triazin-1-oxidů (vzorec I, n znamená číslo 1). Jako redukční činidla jsou zvláště vhodné například kyselé sirníky.

1,3-dikarbonylové sloučeniny popřípadě deriváty beta-oxokarboxylové kyseliny, potřebné jako výchozí látky pro postup b), jsou zásadně známými látkami. Jako příklady takových látek lze uvést:
malondialdehyd (1,3-propandion),
chlormalondialdehyd,
brommalondialdehyd,
2-methylpropan-1,3-dion,
1,3-butandion,
1,3-pentandion,
2,4-pentandion (acetylaceton),
3,5-heptandion,
3-dimethylaminoakrolein,
2-methyl-3-dimethylaminoakrolein,
2-ethyl-3-dimethylaminoakrolein,
2-propyl-3-dimethylaminoakrolein,
2-methoxy-3-dimethylaminoakrolein,
2-ethoxy-3-dimethylaminoakrolein,
2-propoxy-3-dimethylaminoakrolein,
2-isopropoxy-3-dimethylaminoakrolein,
1,1,3,3-tetramethoxypropan,
4,4-dimethoxy-2-butanon (dimethylacetal acetoacetaldehydu),
ethylester formyloctové kyseliny,
methylester acetoctové kyseliny,

ethylester acetoctové kyseliny,
diketen,
kyanaceton,
kyanacetofenon,
alfa-kyanfenylacetaldehyd,
ethylester ethoxymethylenkyanoctové kyseliny a
dinitril ethoxymethylenmalonové kyseliny.

Pracuje-li se podle varianty postupu a), pak se reakce provádí ve vhodném ředidle. Jako vhodná ředidla přicházejí v úvahu inertní rozpouštědla, jako například alifatické nebo aromatické uhlovodíky, halogenované uhlovodíky, ethery (jako diethylether, tetrahydrofuran, dioxan, glykoldimethylether), estery (ethylacetát), ketony (aceton, methylisobutylketon), dimethylformamid, dimethylsulfoxid nebo také jejich směsi s vodou.

Dále jsou při provádění postupu a) nutné jako pomocné látky činidla vázající kyselinu, jestliže se jako výchozí látky používají sloučeniny vzorce II, v nichž Y znamená halogen nebo sulfoskupinu. K vázání kyseliny uvolňující se při reakci je účelný přídavek alespoň ekvimolárního množství báze. Jako báze se mohou používat: kysličníky kovů alkalických zemin a hydroxidy kovů alkalických zemin, uhličitany a octany alkalických kovů a kovů alkalických zemin, terciární aminy nebo heterocyklické dusíkaté báze nebo také druhý mol azolu, který se používá jako reakční složka. Je však možno postupovat také tak, že se terciární amin používaný jako činidlo k vázání kyseliny (například pyridin) použije v nadbytku, a tím současně slouží jako rozpouštědlo. Dále se mohou za účelem úspory zvláštního činidla vázajícího kyselinu používat také deriváty azolů s kovy, například jejich deriváty s alkalickými kovy, halogenmagnesiumderiváty nebo také jejich N-trialkylsilylderiváty.

V případě použití takových sloučenin vzorce II, v němž Y znamená hydroxylovou skupinu, je potřebný přídavek činidla vázajícího vodu, jako kondenzační činidlo. Přitom se pro tento účel, jako upotřebitelný ukázal zejména oxychlorid fosforečný, který se musí používat v alespoň v ekvimolárním množství, přičemž inertní rozpouštědla, například alifatické a aromatické (chlorované) uhlovodíky, mohou sloužit jako ředidla. Účelné je však použití oxychloridu fosforečného v nadbytku, a sice v takovém množství, aby reakční směs zůstávala v kapalném stavu míchatelná.

Reakční teploty se mohou při postupu podle varianty a) měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi asi 0 a asi 130 °C, výhodně při 15 a 100 °C.

Při reakci benzo-1,2,4-triazin-1-oxidů vzorce II (přičemž n znamená číslo 1) s azoly vzorce III, podle varianty a) postupu podle vynálezu vznikají reakční produkty vzorce I, které obsahují v poloze 1 N-oxidové seskupení. Aby se tyto sloučeniny vzorce I popřípadě převedly na sloučeniny, ve kterých není poloha 1 oxidována, je zapotřebí následující redukce. Pro tento účel jsou vhodná různá redukční činidla, jako například nascentní vodík (ze zinku, cínu nebo železa a kyseliny) nebo katalyticky aktivovaný vodík za použití například Raneyova niklu jako katalyzátoru nebo kyseliny obsahující síru v nižších mocenstvích popřípadě jejich soli, například sirníky, dithioničitany, siřičitany atd. Tyto redukční reakce se provádějí výhodně v alkoholech, tetrahydrofuranu, dioxanu nebo dimethylformamidu, popřípadě ve směsi s vodou. Reakční teploty činí 0 až 100 °C, výhodně 10 až 70 °C.

Při provádění postupu podle vynálezu podle varianty a) se používají sloučeniny vzorce II a azoly vzorce III výhodně v ekvimolárním množství. Překročení tohoto množství nebo použití menšího množství o až asi 20 % nevede k žádným podstatným změnám ve výtěžku. Zpracování se může účelně provádět tak, že se hlavní podíl oddestiluje, zbytek se zředí vodou, v přítomnosti bází se přidá silně zředěná chlorovodíková kyselina, vyloučený produkt se odfiltruje a vysuší. Za účelem čištění se může surový produkt překrystalovat z vhodného rozpouštědla.

Jak již bylo uvedeno, může se za účelem výroby takových sloučenin vzorce I, v němž Az znamená zbytek pyrazolu, pracovat také podle varianty postupu b). Přitom se uvádí v reakci 3-hydrazinobenzo-1,2,4-triazin nebo -1,2,4-triazin-1-oxid vzorce IV s 1,3-dikarbonylovou sloučeninou nebo s derivátem beta-oxokarboxylové kyseliny. Místo derivátu beta-oxokarboxylové kyseliny popřípadě místo 1,3-dikarbonylových derivátů se mohou používat také takové látky, které jsou schopny uvolňovat 1,3-dikarbonylové sloučeniny, popřípadě deriváty beta-oxokarboxylových kyselin.

Reakce podle varianty postupu b) se dá provádět ve všech běžných ředidlech, která sama s hydrazinem nebo s karbonylovými sloučeninami nereagují. Jako taková jsou vhodné například: alifatické a aromatické (halogenované) uhlovodíky, ethery, jako diethylether, tetrahydrofuran nebo dioxan, alkoholy, dimethylformamid, dimethylsulfoxid apod., jakož i voda nebo směsi odpovídajících rozpouštědel s vodou.

Při postupu b) jsou často nutné pomocné látky. Používají-li se totiž acetaly popřípadě ketaly 1,3-dikarbonylových sloučenin, pak je zpravidla zapotřebí přídavek karboxylových kyselin nebo minerálních kyselin, například chlorovodíkové kyseliny, sírové kyseliny nebo octové kyseliny, aby se uvolnily sloučeniny s karbonylovými funkcemi. Pro tento účel postačí často katalytické množství těchto minerálních kyselin, například 1 molární %, avšak v jednotlivých případech může být také účelné používat tyto látky v ekvimolárním množství.

Reakční teploty se mohou při postupu b) měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi asi 0 a 100 °C, výhodně mezi 10 a 80 °C.

Při provádění postupu b) se používají hydrazinoderiváty vzorce IV a 1,3-dikarbonylové sloučeniny výhodně v ekvimolárním poměru, avšak je také možné a pro oddělování reakčních produktů neškodné, když se 1,3-dikarbonylové sloučeniny použijí v nadbytku (například až do jednoho dalšího mol). Zpracování reakční směsi se provádí jednoduše tím, že se reakční produkt většinou vysráží po ochlazení a může se bez dalšího odfiltrovat.

Jako sloučeniny vzorce I lze jednotlivě uvést:
3-pyrazol-1-yl-benzotriazin-1-oxid,
3-pyrazol-1-benzotriazin,
3-imidazol-1-yl-benzotriazin-1-oxid,
3-imidazol-1-yl-benzotriazin,
3-triazol-1-yl-benzotriazin-1-oxid,
3-triazol-1-yl-benzotriazin,
3-pyrazol-1-yl-6-chlorbenzotriazin,
3-imidazol-1-yl-6-chlorbenzotriazin,
3-imidazol-1-yl-6-chlorbenzotriazin-1-oxid,
3-pyrazol-1-yl-7-chlorbenzotriazin-1-oxid,
3-pyrazol-1-yl-7-chlor-benzotriazin,
3-(3-methylpyrazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin,
3-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-7-chlor-benzotriazin,
3-(3,4,5-trimethylpyrazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin-1-oxid,
3-(4-ethylpyrazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin-1-oxid,
3-(4-chlorpyrazol-1-yl)-7-chlor-benzotriazin-1-oxid,
3-(4-methoxypyrazol-1-yl)-7-chlor-benzotriazin-1-oxid,
3-(4-isopropoxypyrazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin-1-oxid,
3-(5-amino-4-ethoxykarbonylpyrazol-1-yl)-7-chlor-benzotriazin-1-oxid,
3-(5-hydroxypyrazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin,
3-(3-methyl-5-hydroxypyrazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin-1-oxid,
3-(3-methyl-5-hydroxypyrazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin,
3-imidazol-1-yl-7-chlorbenzotriazin-1-oxid,
3-imidazol-1-yl-7-chlorbenzotriazin,
3-(2-methylimidazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin,

3-(2,4,5-trimethylimidazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin,
3-(2-methoxyimidazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin,
3-(2-methylmerkaptoimidazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin,
3-(4,5-dichlorimidazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin,
3-(2-acetaminoimidazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin,
3-(4,5-dichlor-2-kyanimidazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin,
3-(1,2,3-triazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin-1-oxid,
3-(1,2,3-triazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin,
3-(1,2,3-triazol-2-yl)-7-chlor-benzotriazin-1-oxid,
3-(1,2,3-triazol-2-yl)-7-chlorbenzotriazin,
3-(1,2,4-triazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin-1-oxid,
3-(1,2,4-triazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin,
3-(3-methyl-1,2,4-triazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin,
3-(3-methylmerkapto-1,2,4-triazol-1-yl)-7-chlorbenzotriazin,
3-(3-amino-1,2,4-triazol-1-yl)-7-chlor-benzotriazin,
3-pyrazol-1-yl-5,7-dichlorbenzotriazin,
3-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-5,7-dichlorbenzotriazin-1-oxid,
3-(4-ethylpyrazol-1-yl)-5,7-dichlorbenzotriazin,
3-(4-chlorpyrazol-1-yl)-5,7-dichlorbenzotriazin,
3-(4-methoxypyrazol-1-yl)-5,7-dichlorbenzotriazin,
3-imidazol-1-yl-5,7-dichlorbenzotriazin-1-oxid,
3-imidazol-1-yl-5,7-dichlorbenzotriazin,
3-triazol-1-yl-5,7-dichlorbenzotriazin-1-oxid,
3-triazol-1-yl-5,7-dichlorbenzotriazin,
3-pyrazol-1-yl-6,7-dichlorbenzotriazin,
3-imidazol-1-yl-6,7-dichlorbenzotriazin,
3-pyrazol-1-yl-5,7,8-trichlorbenzotriazin,
3-imidazol-1-yl-5,7,8-trichlorbenzotriazin,
3-pyrazol-1-yl-7-brombenzotriazin,
3-imidazol-1-yl-7-brombenzotriazin,
3-pyrazol-1-yl-7-methylbenzotriazin,
3-imidazol-1-yl-7-methylbenzotriazin,
3-pyrazol-1-yl-7-butylbenzotriazin,
3-pyrazol-1-yl-7-trifluormethylbenzotriazin,
3-imidazol-1-yl-7-trifluormethylbenzotriazin-1-oxid,
3-imidazol-1-yl-7-trifluormethylbenzotriazin,
3-pyrazol-1-yl-7-methoxybenzotriazin,
3-pyrazol-1-yl-7-butoxybenzotriazin,
3-imidazol-1-yl-7-methylmerkaptobenzotriazin,
3-imidazol-1-yl-7-butylmerkaptobenzotriazin,
3-imidazol-1-yl-7-methylsulfonylbenzotriazin,
3-imidazol-1-yl-7-nitrobenzotriazin-1-oxid a
3-triazol-1-yl-7-nitrobenzotriazin-1-oxid.

Účinné látky podle vynálezu mají silný fungicidní a baktericidní účinek. Zmíněné látky v koncentracích potřebných k potírání hub a bakterií nepoškozují kulturní rostliny. Z uvedených důvodů jsou tyto látky vhodné pro upotřebení jako prostředky k ochraně rostlin k potírání hub a bakterií. Fungicidní prostředky se při ochraně rostlin používají k potírání hub z tříd Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Baktericidní prostředky se při ochraně rostlin používají k potírání bakterií čeledi Pseudomonadaceae, například Pseudomonas solanacearum, Pseudomonas lachrymans, Pseudomonas syringae, Xanthomonas citri, Xanthomonas oryzae a Xanthomonas vesicatoria, čeledi Enterobacteriaceae, například Erwinia amylovora, popřípadě čeledi Corynebacteriaceae, dále čeledi Rhizobiaceae, například Agrobacterium tumefaciens.

Účinné látky se mohou používat k ošetřování nadzemních částí rostlin, k ošetřování osiva a k ošetřování půdy.

Účinné látky mají vysoký stupeň účinku a dále mají široké spektrum účinků. Jsou snadno k dispozici a mohou se používat pro praktické upotřebení k potírání nežádoucího růstu hub a bakterií.

Vzhledem k tomu, že jsou dobře snášeny rostlinami, mohou se používat proti houbovým chorobám rostlin ošetřováním kulturní rostliny nebo jejich jednotlivých částí nebo osiva nebo také ošetřováním půdy, ve které se kulturní rostliny pěstují. Účinné látky jsou zejména účinné proti mazlavé sněti pšeničné (Tilletia caries) a proti pruhovitosti ječmene (Helminthosporium gramineum popřípadě Drechslera graminea), dále také proti padlí jabloňovému (Podosphaera leucotricha).

Dobrý baktericidní účinek se projevuje zejména ve vysoké aktivitě proti druhům Xanthomonas.

Účinné látky se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, smáčitelné prášky, suspenze, prášky, popraše, pěny, pasty, rozpustné prášky, granuláty, aerosoly, koncentráty na bázi suspenzí a emulzí, prášky pro moření osiva, 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 rozptyl mlhou za studena nebo za tepla.

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

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

Dále mohou tyto prostředky obsahovat barviva, jako anorganické pigmenty, například kysličník železitý, kysličník titaničitý a ferrokyanidovou modř, a organická barviva, jako alizarinová barviva a kovová 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, 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 dalších ředěním připravených aplikačních forem, jako přímo použitelných roztoků, emulzí, suspenzí, prášků, past a granulátů. Aplikace se provádí obvyklým způsobem, například zálivkou, postřikem, poprášením, pohazováním, mořením za sucha, za vlhka, za mokra nebo v suspenzi, nebo inkrustací.

Při použití účinných látek jako listových fungicidů se mohou jejich koncentrace v aplikovaných prostředcích pohybovat v širokém rozmezí. Tyto koncentrace obecně leží mezi 0,5 a 0,0005 hmot. %, s výhodou mezi 0,2 a 0,001 hmot. %.

Při ošetřování osiva je obecně zapotřebí na každý kilogram osiva použít 0,01 až 50 g, s výhodou 0,5 až 5 g účinné látky.

K ošetření půdy je třeba použít na každý m^3 půdy 1 až 1.000 g, s výhodou 10 až 200 g účinné látky.

Mnohostranná použitelnost popisovaných sloučenin vyplývá z následujících příkladů:

P ř í k l a d A

Test účinku na růst mycelia

použitá živná půda:

20 hmotnostních dílů agar-agaru,
200 hmotnostních dílů bramborového vývaru,
5 hmotnostních dílů sladu,
15 hmotnostních dílů dextrózy,
5 hmotnostních dílů peptonu,
2 hmotnostní díly sekundárního fosforečnanu sodného a
0,3 hmotnostního dílu dusičnanu vápenatého.

poměr rozpouštědlové směsi k živné půdě:

2 hmotnostní díly rozpouštědlové směsi a
100 hmotnostních dílů agarové živné půdy.

složení rozpouštědlové směsi:

0,19 hmotnostního dílu dimethylformamidu nebo acetonu
0,01 hmotnostního dílu alkylarylpolyglykoletheru, jako emulgátoru
1,80 hmotnostního dílu vody
2 hmotnostní díly rozpouštědlové směsi.

Množství účinné látky, potřebné pro dosažení žádané koncentrace účinné látky v živné půdě, se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědlové směsi. Koncentrát se v uvedeném hmotnostním poměru důkladně promíchá s kapalnou živnou půdou ochlazenou na 42 °C a směs se rozlije do Petriho misek o průměru 9 cm. Dále se připraví kontrolní desky bez příměsi účinného preparátu.

Po vychladnutí a ztuhnutí živné půdy se desky naočkují jednotlivými druhy hub uvedenými v následující části a inkubují se při teplotě cca 21 °C.

Testovány byly houby druhu Sclerotinia sclerotiorum, Rhozoctonia solani, Pythium ultinum, Cochliobolus miyabeanus, Pyricularia oryzae, Helminthosporium gramineum, Pellicularia sasakii a bakterie Xanthomonas oryzae.

Vyhodnocení se provádí na základě rychlosti růstu hub po 4 až 10 dnech. Při vyhodnocování se srovnává radiální růst mycelia na ošetřených živných půdách s růstem na kontrolních živných půdách. Růst hub se hodnotí za pomoci následující stupnice:

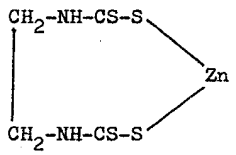
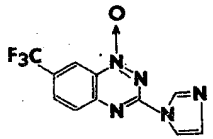
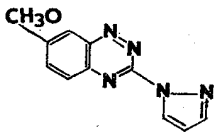
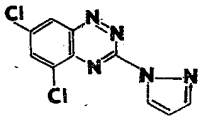
1	žádný růst houby
až 3	velmi silné potlačení růstu
až 5	středně silné zbrzdění růstu
až 7	mírné zbrzdění růstu
9	růst stejný jako u neošetřených kontrolních desek.

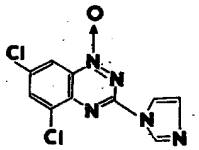
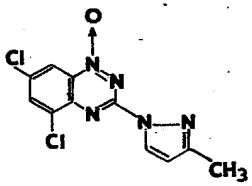
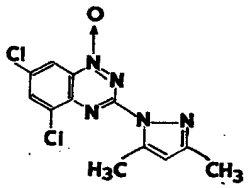
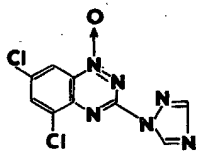
V tomto testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu velmi dobrý účinek, který je podstatně lepší než účinek sloučenin známých z dosavadního stavu techniky:

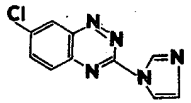
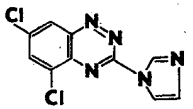
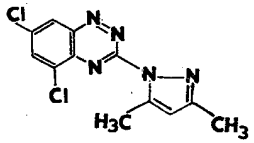
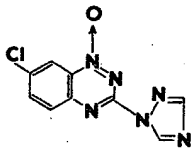
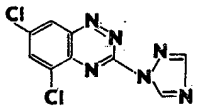
sloučeniny z příkladů č. 1, 27, 20, 9, 37, 38, 10, 16, 23, 22, 2, 24, 11, 17, 5 (viz tabulky A_1 a A_2):

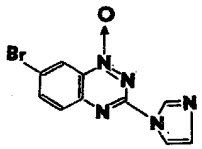
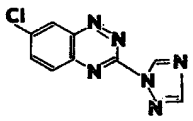
T a b u l k a A_1

Test účinku na růst mycelia (agarové desky)

účinné látky	koncentrace účinné látky (ppm)	Sclerotinia sclero-tiorum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Pyricularia oryzae	Helmintho-sporium gramineum	Pellicu-laria sasakii	Xanthomonas oryzae
 (známá)	10	9	9	5	9	9	5	9	9
	(1)	3	-	5	3	-	1	1	-
	(27)	5	1	3	3	2	1	3	-
	(20)	2	1	2	3	1	2	1	-

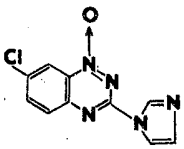
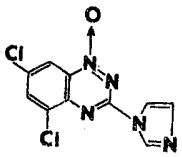
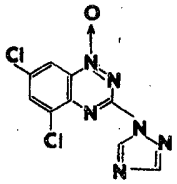
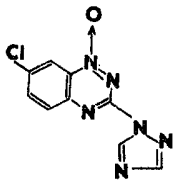
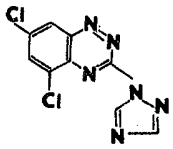
účinné látky		koncentrace účinné látky (ppm)	Sclerotinia sclero-tiorum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Pyricularia oryzae	Helmintho-sporium gramineum	Pellicu-laria sasakii	Xanthomonas oryzae
	(9)	10	3	1	2	1	1	2	1	1
	(37)		3	1	-	5	1	1	5	-
	(38)	10	3	1	-	5	1	2	3	-
	(10)	10	3	1	2	2	1	2	1	1

účinné látky		koncentrace účinné látky (ppm)	Sclerotinia sclero-tiorum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Pyricularia oryzae	Helmintho-sporium gramineum	Pellicu-laria sasakii	Xanthomonas oryzae
	(16)	10	3	2	2	2	1	2	1	1
	(23)	10	2	1	2	2	1	2	1	1
	(22)	10	–	1	5	–	1	5	1	–
	(2)	10	–	–	1	5	5	1	1	3
	(24)	10	3	1	1	1	1	1	1	1

účinné látky		koncentrace účinné látky (ppm)	Sclerotinia sclero-tiorum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Pyricularia oryzae	Helmintho-sporium gramineum	Pellicu-laria sasakii	Xanthomonas oryzae
	(11)	10	5	2	5	5	1	2	1	1
	(17)	10	3	1	2	5	3	2	1	1

Tabulka A_2

Test účinku na růst mycelia (agarové desky)

účinné látky		koncentrace účinné látky (ppm)	bakterie: Pseudomonas Lachrymans	Xanthomonas begoniae	Xanthomonas pelargonii	Erwinia carotovora	Erwinia mangiferae	Xanthomonas malvacearum
oxychlorid měďnatý $3\ Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2 \cdot xH_2O$ (známá)		50	5	9	9	9	5	9
	(5)	50	1	5	3	3	2	3
	(9)	50	2	3	3	3	2	3
	(10)	50	2	3	-	3	2	5
	(2)	50	2	3	3	3	3	-
	(24)	50	2	2	5	2	3	-

P ř í k l a d B

Test účinnosti proti bakteriím (bakterióza Xanthomonas oryzae)

rozpouštědlo: 11,75 hmotnostních dílů acetonu
dispergátor: 0,75 hmotnostních dílů alkylarylpolyglykoletheru
voda: 987,50 hmotnostních dílů

Množství účinné látky potřebné pro dosažení žádané koncentrace účinné látky v kapalném postřiku se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla a dispergátoru a koncentrát se zředí udaným množstvím vody.

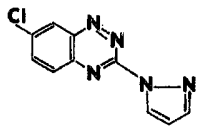
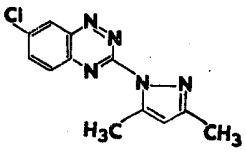
Kapalným postřikem se až do orosení postřikají rostliny rýže staré asi 40 dnů. Rostliny se až do oschnutí ponechají ve skleníku při teplotě 22 až 24 °C a při relativní vlhkosti vzduchu cca 70 %, načež se inokulují napíchnutím listů jehlou namočenou do vodné suspenze bakterie Xanthomonas oryzae. Po inokulaci se rostliny 24 hodiny udržují při 100% relativní vlhkosti vzduchu a pak se přemístí do komory, kde je teplota 26 až 28 °C a 80% relativní vlhkost vzduchu. Za 10 dnů po inokulaci se vyhodnotí stupeň napadení na všech listech rostlin předem ošetřených testovaným prostředkem, poškozených vpichem. Hodnocení se provádí za pomoci stupnice 1 až 9, kde 1 znamená 100% účinek, 3 dobrý účinek, 5 střední účinek a 9 žádný účinek.

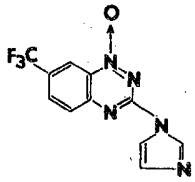
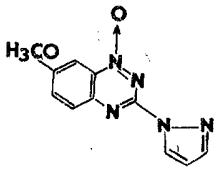
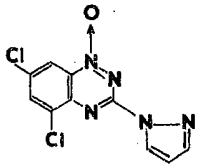
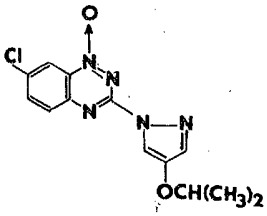
Při to testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu vyšší účinek oproti sloučeninám známým ze stavu techniky:

sloučeniny z příkladů č. 12, 15, 1, 43, 36 a 35.

T a b u l k a B

Test účinnosti proti bakteriím (Xanthomonas oryzae)

účinná látka		napadení při koncentraci účinné látky v %	
		0,025	0,05
oxychlorid měďnatý $3\ Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2 \times H_2O$ (známý)		7	5
	(12)	2	-
	(15)	3	-

účinná látka		napadení při koncentraci účinné látky v %	
		0,025	0,05
	(1)	3	-
	(43)	-	3
	(36)	3	-
	(35)	3	-

P ř í k l a d C

Test moření osiva - mazlavá sněť pšeničná (mykóza přenosná semenem)

K přípravě vhodného suchého mořidla se účinná látka promísí se směsí stejných hmotnostních dílů mastku a křemeliny na jemně práškovou směs o žádané koncentraci účinné látky.

Pšeničné osivo se kontaminuje chlamydosporami houby Tilletia caries v poměru 5 g spor/kg osiva. Osivo se pak namoří tak, že se v uzavřené skleněné nádobě protřepe s mořidlem. Semena se pak položí na vlhkou hlínu, přikryjí se jednou vrstvou mulu a 2 cm středně vlhké kompostové půdy a na 10 dnů se umístí do chladičky při teplotě 10 °C (optimální podmínky pro vyklíčení spor).

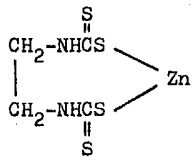
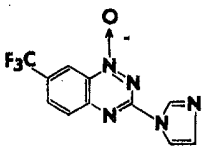
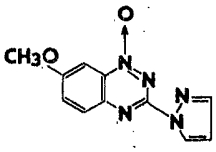
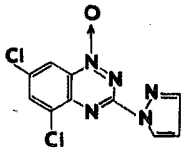
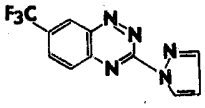
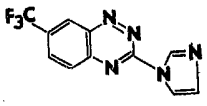
Vyklíčení spor na zrnkách pšenice (z nichž každé nese asi 100 000 spor), se pak zjišťuje mikroskopicky. Účinná látka je tím účinnější, čím méně spor vyklíčí.

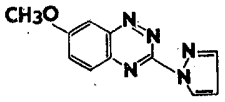
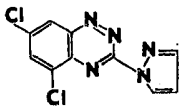
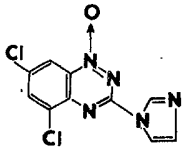
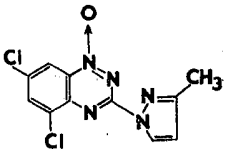
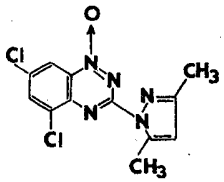
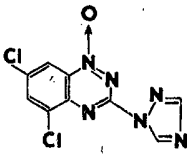
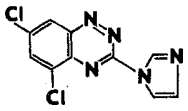
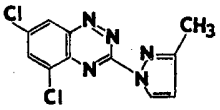
Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu vyšší účinek oproti sloučeninám známým ze stavu techniky:

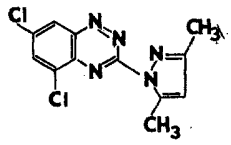
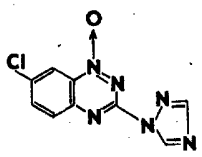
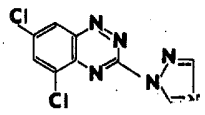
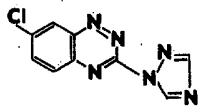
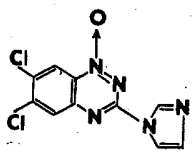
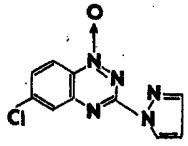
sloučeniny z příkladů č. 1, 43, 36, 25, 26, 27, 20, 9, 37, 38, 10, 23, 21, 22, 2, 24, 11, 17, 6, 31, 18 a 19.

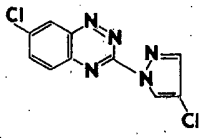
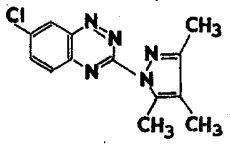
T a b u l k a C

Test moření osiva (mazlavá sněť pšeničná)

účinné látky	koncentrace účinné látky v mořidle (hmotn. %)	použité množství mořidla (g/kg osiva)	klíčení spór v %
nemořeno	-	-	> 10
 (známá)	10	1	0,5
 (1)	10	1	0,000
 (43)	10	1	0,05
 (36)	10	1	0,05
 (25)	10	1	0,05
 (26)	10	1	0,005

účinné látky	koncentrace účinné látky v mořidle (hmotn. %)	použité množství mořidla (g/kg osiva)	klíčení spór v %
 (27)	10	1	0,05
 (20)	10	1	0,05
 (9)	10	1	0,005
 (37)	10	1	0,005
 (38)	10	1	0,005
 (10)	10	1	0,005
 (23)	10	1	0,000
 (21)	10	1	0,05

účinné látky		koncentrace účinné látky v mořidle (hmotn. %)	použité množství mořidla (g/kg osiva)	klíčení spór v %
	(22)	10	1	0,005
	(2)	10	1	0,000
	(24)	10	1	0,000
	(11)	10	1	0,000
	(17)	10	1	0,000
	(6)	10	1	0,05
	(31)	10	1	0,05

účinné látky	koncentrace účinné látky v mořidle (hmotn. %)	použité množství mořidla (g/kg osiva)	klíčení spór v %
 (18)	10	1	0,05
 (19)	10	1	0,005

P ř í k l a d D

Test moření osiva - pruhovitost ječmene (mykóza přenosná semenem)

K přípravě vhodného suchého mořidla se účinná látka promísí se směsí stejných hmotnostních dílů mastku a křemeliny na jemnou práškovou směs o žádané koncentraci účinné látky.

Ječmenné osivo přirozeným způsobem infikované Helminthosporium gramineum (pruhovitost ječmene - nyní Drechslera graminea) se namoří protřepáním s mořidlem v uzavřené skleněné nádobě. Osivo se pak rozloží na navlhčený kruhový filtrační papír a v uzavřených Petriho miskách se ponechá 10 dnů v chladničce při teplotě 4 °C, přičemž ječmen a popřípadě i spóry houby vyklíčí. Naklíčené ječmenné osivo se pak zasije 2 cm hluboko do standardní rašelinné půdy předložené ve výsevních skříních (vždy 2 x 50 zrn) a kultivuje se ve skleníku při teplotě 18 °C, přičemž se skříně vystavují denně vždy na 16 hodin světlu. Během 3 až 4 týdnů se vyvinou typické symptomy pruhovitosti.

Po této době se zjistí počet nemocných rostlin a vyjádří se v procentech celkem vzešlých rostlin. Testovaná látka je tím účinnější, čím méně rostlin onemocní.

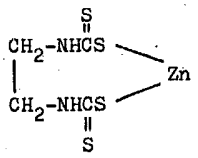
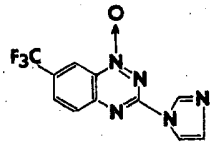
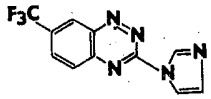
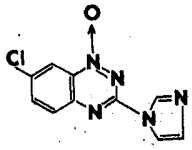
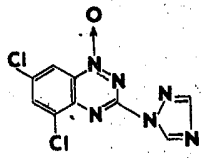
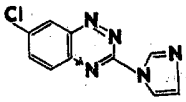
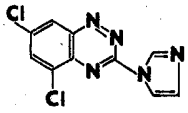
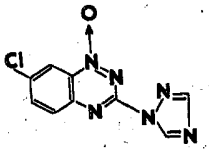
Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu vyšší účinek oproti sloučeninám známým ze stavu techniky:

sloučeniny z příkladů č. 1, 26, 5, 10, 16, 23, 2.

T a b u l k a D

Test moření osiva (pruhovitost ječmene)

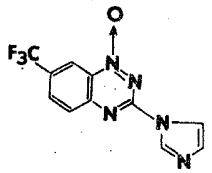
účinná látka	koncentrace účinné látky v mořidle (v hmotn. %)	použité množství mořidla (g/kg osiva)	počet rostlin chorobných pruhovitostí v % z celkem vzešlých rostlin
nemořeno	-	-	53,3

účinná látka	koncentrace účinné látky v mořidle (v hmotn. %)		použité množství mořidla (g/kg osiva)	počet rostlin chorobných pruhovitostí v % z celkem vzešlých rostlin
 (známá)		25	2	27,8
	(1)	25	2	0,0
	(26)	25	2	0,0
	(5)	25	2	0,0
	(10)	25	2	11,3
	(16)	25	2	0,0
	(23)	25	2	4,6
	(2)	25	2	0,0

Příklady ilustrují způsob výroby účinných látek

P ř í k l a d 1

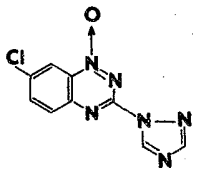
postup a)



K roztoku 25 g (0,1 mol) 3-chlor-7-trifluormethylbenzo-1,2,4-triazin-1-oxidu ve 100 ml dioxanu se přikape při teplotě místnosti směs 7 g (0,103 mol) imidazolu, 10,1 g (0,1 mol) triethylaminu a 50 ml dioxanu. Reakční směs se pozvolna zahřívá k varu a 5 hodin se vaří pod zpětným chladičem. Po ochlazení se přidá trojnásobné množství (objemově) vody, reakční produkt se odfiltruje a vysuší se. Získá se 17 g 3-imidazol-1-yl-7-trifluormethylbenzo--1,2,4-triazin-1-oxidu o teplotě tání 128 °C (po přesrážení z benzinu na praní), což je 60,5 % teorie.

P ř í k l a d 2

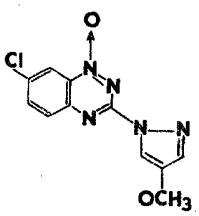
postup a)



Do roztoku 6,9 g (0,1 mol) triazolu v 50 ml pyridinu se při teplotě místnosti za míchání po částech přidá 21,6 g (0,1 mol) 3,7-dichlorbenzo-1,2,4-triazin-1-oxidu. Směs se míchá 1 hodinu při teplotě místnosti a potom se vaří 3 hodiny pod zpětným chladičem. Pyridin se oddestiluje ve vakuu, zbytek se rozmíchá se silně zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, produkt se odfiltruje, promyje se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou a vysuší se. Získá se 18 g 4-(1,2,4-triazol-1-yl)-7-chlorbenzo-1,2,4-triazin-1-oxidu o teplotě tání 204 až 205 °C (po překrystalování z butanolu), což představuje 72,6 % teorie.

P ř í k l a d 3

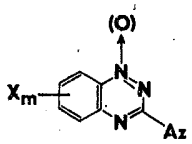
postup a)

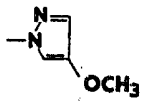


Do roztoku 12,6 g (0,13 mol) 4-methoxypyrazolu ve 100 ml absolutního dimethylformamidu se přidá při teplotě místnosti 3,45 (0,115 mol) 80% hydridu sodného a reakční směs se krátce zahřívá na 60 °C. Směs ochlazená na teplotu místnosti se potom smísí s 21,6 g (0,1 mol) 3,7--dichlorbenzo-1,2,4-triazin-1-oxidu, který se přidává po částech. Po odeznění exotermní re-

akce se reakční směs míchá ještě 3 hodiny při teplotě 30 až 40 °C a potom se reakční produkt vysráží vodou. Reakční produkt se odfiltruje, rozmíchá se ve 150 ml methanolu, znovu se odfiltruje a vysuší se. Získá se 17,3 g 3-(4-methoxypyrazol-1-yl)-7-chlorbenzo-1,2,4--triazin-1-oxidu o teplotě tání 253 až 255 °C (za rozkladu), což odpovídá 62,3 % teorie. Tato sloučenina se dá překrystalovat z dimethylformamidu.

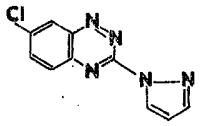
Odpovídajícím způsobem se získají následující sloučeniny obecného vzorce



příklad č.	X_m	Az	teplota tání (°C)
4	7-Cl		268 až 270 (rozklad)
5	7-Cl		172
6	6-Cl, 7-Cl		200
7	5-Cl, 7-Cl		210 až 211
8	5-Cl, 7-Cl		224 až 225
9	5-Cl, 7-Cl		144
10	5-Cl, 7-Cl		206
11	7-Br		160

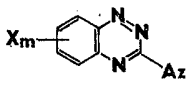
P ř í k l a d 1 2

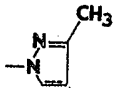
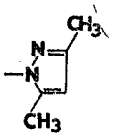
redukce

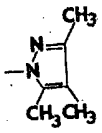
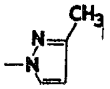
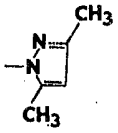


24,8 g (0,1 mol) 3-pyrazol-1-yl-7-chlorbenzo-1,2,4-triazin-1-oxidu se hydrogenuje ve 150 ml ethanolu při teplotě 25 až 30 °C v přítomnosti Raneyova niklu za tlaku vodíku 5,0 MPa až do konstantní hodnoty tlaku. Katalyzátor se odfiltruje a roztok se odpaří ve vakuu. V prakticky kvantitativním výtěžku se získá 3-pyrazol-1-yl-7-chlorbenzo-1,2,4-triazin o teplotě tání 188 °C. Tato sloučenina se dá překrystalovat z toluenu.

Odpovídajícím způsobem se získají následující sloučeniny obecného vzorce:

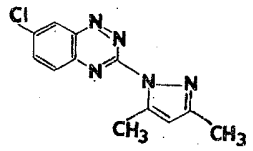


příklad č.	X_m	Az	teplota tání (°C)
13	6-Cl		110
14	7-Cl		168
15	7-Cl		174
16	7-Cl		158
17	7-Cl		194
18	7-Cl		228,5 až 229,5

příklad č.	X_m	Az	teplota tání (°C)
19	7-Cl		194 až 195
20	5-Cl, 7-Cl		> 250
21	5-Cl, 7-Cl		176
22	5-Cl, 7-Cl		124
23	5-Cl, 7-Cl		184
24	5-Cl, 7-Cl		150
25	7-CF_3		210
26	7-CF_3		130
27	7-OCH_3		174

P ř í k l a d 1 5 a

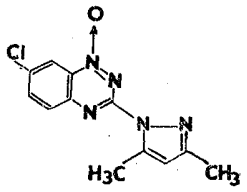
(postup b), další výroba jako v příkladu 15)



19,5 g (0,1 mol) 3-hydrazino-7-chlorbenzo-1,2,4-triazinu a 10 g (0,1 mol) acetylacetonu se vaří ve 125 ml ethanolu 5 hodin pod zpětným chladičem. Zbytek získaný po oddestilování rozpouštědla se překrystaluje z benzinu na praní. Získá se 22,3 g 3-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-7-chlorbenzo-1,2,4-triazinu o teplotě tání 174 °C (86 % teorie).

P ř í k l a d 2 8

postup b)



21,2 g (0,1 mol) 7-chlor-3-hydrazinobenzo-1,2,4-triazin-1-oxidu se vaří s 10 g (0,1 mol) acetylacetonu ve 200 ml ethanolu 5 hodin pod zpětným chladičem. Po ochlazení se vyloučený reakční produkt odfiltruje, promyje se ethanolem a vysuší se. Získá se 20,2 g 3-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-7-chlorbenzo-1,2,4-triazin-1-oxidu o teplotě tání 198 až 200 °C (z dimethylformamidu). Výtěžek odpovídá 73 % teorie.

Příprava výchozích látek:

3-hydrazinobenzo-1,2,4-triazin-1-oxidy (mezistupeň A)

Do směsi 200 g (4 mol) hydrazinhydrátu a 1,2 litru dioxanu se přidá při teplotě místnosti za míchání během 1 hodiny po částech 1 mol 3-chlorbenzo-1,2,4-triazin-1-oxidu. Po odeznění slabě exotermní reakce se reakční směs míchá ještě 3 hodiny při teplotě 50 až 60 °C. Po ochlazení na 15 až 20 °C se vyloučený reakční produkt odfiltruje, promyje se malým množstvím dioxanu, potom vodou a vysuší se. Další množství reakčního produktu lze získat zahuštěním roztoku v dioxanu nebo (méně čistého) vysrážením vodou.

Tímto způsobem se ve výtěžcích dosahujících více než 85 % teorie získají následující 3-hydrazinobenzo-1,2,4-triazin-1-oxidy:

	teplota tání (°C)
6-chlor-3-hydrazinobenzotriazin-1-oxid	178 až 180
7-chlor-3-hydrazinobenzotriazin-1-oxid	198 až 200 (z dimethylformamidu)
5,7-dichlor-3-hydrazinobenzotriazin-1-oxid	210
6,7-dichlor-3-hydrazinobenzotriazin-1-oxid	205 (z glykolmonomethyletheru)
7-brom-3-hydrazinobenzotriazin-1-oxid	217

	teplota tání (°C)
7-trifluormethyl-3-hydrazinobenzotriazin-1-oxid	164 až 166
7-methoxy-3-hydrazinobenzotriazin-1-oxid	170 až 172

3-hydrazinobenzo-1,2,4-triaziny (mezistupeň B)

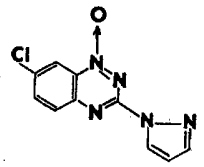
Do směsi 17,1 g (0,3 mol) kyselého sirníku sodného v 80 ml vody a 250 ml dioxanu se přidá při teplotě místnosti za míchání po částech 0,1 mol 3-hydrazinobenzo-1,2,4-triazin-1--oxidu (mezistupeň A). Směs se dále míchá 1 hodinu při teplotě místnosti a ještě 3 hodiny při 50 °C. Potom se dioxan oddestiluje ve vakuu a zbytek se rozmíchá s 200 ml vody. Nerozpustný reakční produkt se odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se. Malé množství současně vyloučené síry se může odstranit promýváním sirovodíkem.

Tímto způsobem se získají například následující sloučeniny:

	teplota tání (°C)
7-chlor-3-hydrazinobenzo-1,2,4-triazin	190 až 192 (z dimethylformamidu) ve výtěžku 72 %
5,7-dichlor-3-hydrazinobenzo-1,2,4-triazin	236 až 238 (z butanolu) ve výtěžku 67 %

P ř í k l a d 2 9

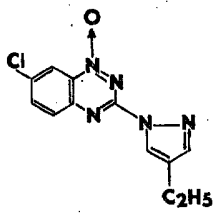
postup b)



21,2 g (0,1 mol) 7-chlor-3-hydrazinobenzo-1,2,4-triazin-1-oxidu se společně s 20 g (0,12 mol) 1,1,3,3-tetramethoxypropanu zahřívá ve 160 ml ethanolu za přídavku 10 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové 5 hodin k varu pod zpětným chladičem. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti, reakční produkt se odfiltruje, promyje se ethanolem a vysuší se. Získá se 18 g 3-pyrazol-1-yl-7-chlorbenzo-1,2,4-triazin-1-oxidu o teplotě tání 210 °C (po překrystalování z butanolu).

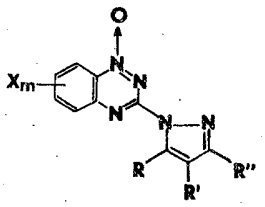
P ř í k l a d 3 0

postup b)



Ke směsi sestávající z 21,15 g (0,1 mol) 3-hydrazino-7-chlorbenzo-1,2,4-triazin-1-oxidu, 30 ml methanolu a 125 ml (0,25 mol) 2 N kyseliny chlorovodíkové se přidá při teplotě 60 °C 15,24 g (0,12 mol) 2-ethyl-3-dimethylaminoakroleinu, přičemž teplota vystoupí na 68 °C. Směs se míchá po dobu 8 hodin při 60 °C, potom se ochladí na teplotu místnosti a produkt se odfiltruje. Zbytek na filtru se promyje vodou a methanolem a vysuší se při 110 °C. Získá se 13 g 3-(4-ethylpyrazol-1-yl)-7-chlorbenzo-1,2,4-triazin-1-oxidu o teplotě tání 228,5 až 230 °C (po překrystalování z toluenu), což odpovídá 47,2 % teorie.

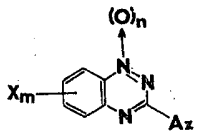
Odpovídajícím způsobem se získají následující sloučeniny vzorce:



příklad číslo	reakční složka	X_m	R	R′	R″	teplota tání (°C)
31	1,1,3,3-tetramethoxypropan	6-Cl	H	H	H	200
32	4,4-dimethoxybutan-2-on	7-Cl	H	H	CH_3	112
33	ethylester ethoxymethylenkyanoctové kyseliny	7-Cl	NH_2	$CO-OC_2H_5$	H	269 až 274 (rozklad)
34	3-methylpentan-2,4-dion	7-Cl	CH_3	CH_3	CH_3	228 až 231
35	2-isopropoxy-3-dimethylaminoakrolein	7-Cl	H	$OCH(CH_3)_2$	H	195 až 196
36	1,1,3,3-tetramethoxypropan	5-Cl, 7-Cl	H	H	H	160
37	4,4-dimethoxybutan-2-on	5-Cl, 7-Cl	H	H	CH_3	170
38	acetylaceton	5-Cl, 7-Cl	CH_3	H	CH_3	174
39	3-methylpentan-2,4-dion	5-Cl, 7-Cl	CH_3	CH_3	CH_3	198 až 202
40	2-ethyl-3-dimethylaminoakrolein	5-Cl, 7-Cl	H	C_2H_5	H	
41	1,1,3,3-tetramethoxypropan	7-Br	H	H	H	220
42	1,1,3,3-tetramethoxypropan	$7-CF_3$	H	H	H	230
43	1,1,3,3-tetramethoxypropan	$7-OCH_3$	H	H	H	168

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Fungicidní a baktericidní prostředek k potírání chorob rostlin, vyznačující se tím, že obsahuje jako účinnou složku alespoň jeden 3-azolylbenzo-1,2,4-triazin nebo -benzo-1,2,4--triazin-1-oxid obecného vzorce I



(I)

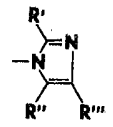
v němž

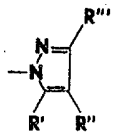
X znamená chlor, brom, methylovou skupinu, methoxyskupinu, methylmerkaptoskupinu, nitroskupinu nebo trifluormethylovou skupinu,

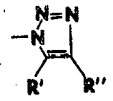
m znamená celá čísla od 0 do 3,

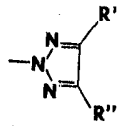
n znamená celá čísla 0 nebo 1 a

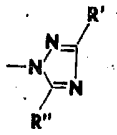
Az znamená skupinu vzorce

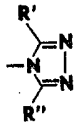












v nichž

R´, R" a R‴ znamenají vodík, alkylovou skupinu nebo alkoxyskupinu vždy s 1 až 5 atomy uhlíku, methylmerkaptoskupinu, chlor, brom, dále fenylovou skupinu a benzylovou skupinu, aminoskupinu, methylaminoskupinu a dimethylaminoskupinu, dále výhodně methoxy- a ethoxykarbonylovou skupinu, acetylaminoskupinu a kyanoskupinu.

Severografia, n. p., závod 7, Most