



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

252836

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 43/647

(22) Přihlášeno 18 11 85
(21) PV 8316-85
(32) (31) (33) Právo přednosti od 20 11 84
(8429307) Velká Británie

(40) Zveřejněno 15 01 87

(45) Vydáno 15 07 88

(72) Autor vynálezu

MANSURI MUZAMMIL MANSOOR, FAYETTEVILLE, N. Y. (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu

Mc ARTHUR ALASDAIR, LONDÝN (Velká Británie)

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V., HAAG (Nizozemí)

(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

1

Vynález se týká prostředku pro hubení nežádoucích rostlin, způsobu tohoto hubení a sloučenin, které se v tomto prostředku a při tomto způsobu používají jako účinné látky.

3-fenoxy-2,5-difenyl- a 3-fenoxy-4,5-difenyl-1,2,4-triazoly jsou popsány v Chem. Abs. 57, 12473c a 64, 8171e. Rovněž v publikované japonské přihlášce vynálezu č. 56049371 (Nihon Noyaku) jsou popsány určité N-fenyl-1,2,4-triazoly velmi specificky substituované na fenylovém kruhu, a jejich použití k potírání houbových chorob rostlin. Ve shora uvedených pracích není nikde zmínky o tom, že by N-fenyl-C-fenoxytriazoly vykazovaly jakoukoli herbicidní účinnost, přičemž popis aplikací k ochraně rostlin ve shora citované japonské přihlášce vynálezu čtenáře přímo odvádí od možných úvah o herbicidní účinnosti těchto látek.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že určité N-aryltriazoly ve skutečnosti mají užitečné herbicidní vlastnosti. V souladu s tím popisuje vynález herbicidní prostředek, který obsahuje nosič a jako účinnou látku N-aryltriazol obecného vzorce I



ve kterém

dva ze symbolů X_1 , X_2 a X_3 znamenají atom dusíku a třetí představuje skupinu C-R₂,

Z znamená kovalentní vazbu, methylenovou skupinu, iminoskupinu, atom kyslíku nebo atom síry,

252836

- R_1 znamená alkylovou či halogenalkylovou skupinu obsahující do 4 atomů uhlíku, cykloalkylovou nebo cykloalkenylovou skupinu s 5 až 8 atomy uhlíku, pyridylovou skupinu, naftylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou atomem fluoru, chloru či bromu, kyanoskupinou, metylovou skupinou, trifluormetylovou skupinou nebo metoxyskupinou,
- R_2 představuje atom vodíku nebo halogenu, nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a
- Ar znamená fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenalkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.

Výhodnými alkylovými skupinami ve významu shora uvedených obecných symbolů jsou metylová, etylová a propylová skupina, výhodnými cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami pak cyklohexylová, metylcyklohexylová a cyklohexenylová skupina.

Je pochopitelné, že alternativní významy symbolů X_1 , X_2 a X_3 odpovídají různým isomerním formám N-substituovaného triazolového kruhu, přičemž ze tří možných isomerních konfigurací je výhodná konfigurace 1, 2, 4 nebo 1, 2, 3 (tzn. případ, kdy X_2 resp. X_1 představuje skupinu CR_2), zejména pak konfigurace prvně jmenovaná.

S výhodou představuje Z atom kyslíku, R_1 znamená skupinu metylovou, propylovou, fluorpropylovou nebo fluorbutylovou, skupinu cyklohexylovou, metylcyklohexylovou nebo cyklohexenylovou, pyridylovou či naftylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou atomem fluoru, chloru či bromu, kyanoskupinou, metylovou skupinou, trifluormetylovou skupinou nebo metoxyskupinou, R_2 představuje atom vodíku nebo chloru, metylovou nebo fenylovou skupinu a Ar znamená fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou trifluormetylovou skupinou, s výhodou navázanou v poloze 3.

Shora uvedené účinné látky podle vynálezu jsou nové.

Do rozsahu vynálezu rovněž spadá způsob výroby sloučenin shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém Z představuje atom kyslíku nebo síry, vyznačující se tím, že halogentriazol obecného vzorce II



ve kterém

X_1 , X_2 , X_3 a Ar mají shora uvedený význam a
 Hal představuje atom halogenu, s výhodou atom chloru nebo bromu,
 nechá reagovat s alkoholem či merkaptanem obecného vzorce



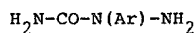
ve kterém

R_1 a Z mají shora uvedený význam,

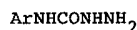
nebo se solí tohoto alkoholu či merkaptanu s alkalickým kovem.

Tato reakce se účelně provádí v organickém rozpouštědle, zejména v polárním rozpouštědle, jako v dimethylformamidu, a s výhodou v přítomnosti báze, jako alkoxidu alkalického kovu, například terc.butoxidu draselného, nebo uhličitanu draselného.

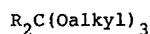
Výchozí halogentriazol je možno připravovat vhodnou úpravou obvyklých syntetických metod. Tyto úpravy se liší v závislosti na odlišných isomerních formách triazolového kruhu. Tak 1-aryl- a 4-aryl-1,2,4-halogentriazoly je možno připravit reakcí semikarbazidu obecného vzorce



nebo

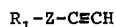


s alkyl-ortoformiátem obecného vzorce



s následující halogenací, účelně oxyhalogenidem fosforu, jako oxychloridem fosforečným. Alternativní cesta k získání 1,2,4-halogentriazolů spočívá v tom, že se rozpustí kyanurchlorid v dimethylformamidu a pak se provede reakce s arylhydrazinem obecného vzorce ArNHNH_2 a N-bromsukcinimidem.

V případě 1,2,3-triazolů shora uvedeného obecného vzorce I^{*} spočívá vhodný syntetický postup v přímé cyklizaci azidu obecného vzorce ArN_3 , kterou je možno účelně uskutečnit reakcí s acetylenickým derivátem obecného vzorce

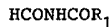


nebo reakcí s dialkyl-malomátem s následujícím působením halogenidu fosforečného, alkoholu nebo merkaptanu obecného vzorce R_1ZH a odštěpením esterové skupiny hydrolýzou a záhřevem.

Znamená-li Z kovalentní vazbu nebo metylenovou skupinu, je možno takovéto sloučeniny přímo připravit cyklizací vhodného hydrazinového prekursoru, jehož charakter závisí na tom, jakou isomerní formu má mít výsledný triazolový kruh. Tak 1,2,4-triazoly, v nichž Z představuje kovalentní vazbu nebo metylenový kruh, je možno připravit reakcí fenyhydrazinu obecného vzorce

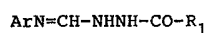


s N-formylamidem obecného vzorce



přičemž reakce se účelně uskutečňuje záhřevem (například na 100 °C) v kyselině, například ve 30% kyselině octové.

1,3,4-triazoly, v nichž Z představuje kovalentní vazbu nebo metylenovou skupinu, je možno připravit cyklizací fenyiminohydrazinu obecného vzorce



která se účelně provádí záhřevem v diethylen glykol-dimetyléteru v přítomnosti pyridinu. Tento iminohydrazinový prekursor lze účelně připravit reakcí alkyl-ortoformiátu s anilinem obecného vzorce



a pak s benzoylhydrazinem obecného vzorce



Bylo zjištěno, že sloučeniny obecného vzorce I vykazují zajímavou účinnost jako herbicidy. V souladu s tím, je předmětem vynálezu herbicidní prostředek obsahující shora definovanou sloučeninu obecného vzorce I v kombinaci s nejméně jedním nosičem. Dále vynález popisuje způsob výroby takovýchto prostředků, který spočívá v kombinování sloučeniny obecného vzorce I s alespoň jedním nosičem.

Dále vynález popisuje použití sloučenin nebo prostředků podle vynálezu jako herbicidů. Dále pak se popisuje způsob potírání nežádoucích rostlin na určitém místě, který spočívá v tom, že se na toto místo aplikuje sloučenina nebo prostředek podle vynálezu. Aplikaci na shora uvedené místo je možno provádět preemergentně nebo postemergentně. Používané dávkování účinné látky se může pohybovat například od 0,05 do 4 kg/ha.

Nosičem v prostředcích podle vynálezu může být libovolný materiál, s nímž se účinná látka kombinuje k usnadnění své aplikace na ošetřované místo, jímž může být například rostlina, semena rostlin nebo půda, nebo k usnadnění skladování, transportu nebo manipulace. Nosičem může být pevná látka nebo kapalina, včetně materiálů, které jsou za normálních podmínek plynné, které však stlačením zkapalní. K danému účelu je vhodný kterýkoli z nosičů běžně používaný při výrobě herbicidních prostředků. Výhodné prostředky podle vynálezu obsahují 0,5 až 95 % hmotnostních účinné látky.

Mezi vhodné pevné nosiče náleží přírodní a syntetické hlinky a silikáty, například přírodní formy oxidu křemičitého, jako jsou infusoriové hlinky, křemičitany hořečnaté, například mastky, křemičitany hořečnatohlinité, například attapulgit a vermikulity, křemičitany hlinité, například kaolinity, montmorillonity a slídy, uhličitan vápenatý, síran vápenatý, síran amonný, syntetické hydratované oxidy křemíku a syntetické křemičitany vápníku nebo hliníku, individuální prvky, jako jsou například uhlík a síra, přírodní a syntetické pryskyřice, například kumaronové pryskyřice, polyvinylchlorid a polymery a kopolymery styrenu, pevné polychlorfenoly, bitumen, vosky a pevná minerální hnojiva, například superfosfáty.

Mezi vhodné kapalné nosiče náleží voda, alkoholy například isopropanol a glykoly, ketony, například aceton, metyletylketon, metylisobutylketon a cyklohexanon, étery, aromatické nebo aralifatické uhlovodíky, například benzen, toluen a xylén, ropné frakce, například kerosen a lehké minerální oleje, chlorované uhlovodíky, například tetrachlormetan, perchloretylen a trichloreten. Často jsou vhodné směsi různých kapalných rozpouštědel.

Prostředky pro použití v zemědělství se často upravují a používají v koncentrované formě, která se pak před použitím ředí. Toto ředění usnadňuje přítomnost malých množství povrchově aktivních činidel v nosiči, resp. nosičů působících jako povrchově aktivní činidla. V prostředku podle vynálezu je tedy s výhodou alespoň jedním z nosičů povrchově aktivní činidlo. Tak například může prostředek podle vynálezu obsahovat nejméně dva nosiče, z nichž alespoň jeden je povrchově aktivním činidlem.

Povrchově aktivním činidlem může být emulgátor, dispergátor nebo smáčedlo, přičemž toto činidlo může být neionogenní nebo ionogenní. Jako příklady vhodných povrchově aktivních činidel lze uvést sodné nebo vápenaté soli polyakrylových kyselin a ligninsulfonových kyselin, kondenzační produkty mastných kyselin nebo alifatických aminů či amidů obsahujících v molekule nejméně 12 atomů uhlíku s etylenoxidem nebo/a propylenoxidem, estery glycerolu, sorbitolu, sacharosy nebo pentaerytritolu s mastnými kyselinami, kondenzační produkty těchto esterů s etylenoxidem nebo/a propylenoxidem, kondenzační produkty mastných alkoholů nebo alkylfenolů, například p-oktylfenolu či p-oktylkresolu, s etylenoxidem nebo/a propylenoxidem, sulfáty nebo sulfonáty těchto kondenzačních produktů, soli esterů sírové kyseliny nebo sulfonových kyselin obsahujících v molekule alespoň 10 atomů uhlíku, s alkalickými kovy nebo s kovy alkalických zemin, s výhodou sodné soli esterů kyseliny sírové nebo sulfonových kyselin, obsahujících v molekule alespoň 10 atomů uhlíku, například natrium-laurylsulfát, sodné soli hydrogenalkylsulfátů, sodné soli sulfonovaného ricínového oleje a natrium-alkylarylsulfonáty, jako dodecylbenzen-sulfonát, a polymery etylenoxidu, jakož i kopolymery etylenoxidu a propylenoxidu.

Prostředky podle vynálezu je možno upravovat například na smáčitelné prášky, popraše, granuláty, roztoky, emulgovatelné koncentráty, emulze, suspenzní koncentráty a aerosoly. Smáčitelné prášky obvykle obsahují 25, 50 nebo 75 % hmotnostních účinné látky a kromě pevného inertního nosiče obecně obsahují 3 až 10 % hmotnostních dispergátoru a v případech, kdy je to potřebné

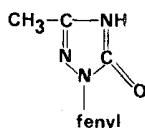
Popraše se obvykle vyrábějí ve formě koncentrátů majících obdobné složení jako smáčitelné prášky, ale bez dispergátoru, a přímo na poli se ředí dalším pevným nosičem na prostředek obsahující 0,5 až 10 % hmotnostních účinné látky. Granuláty, které lze připravovat aglomeračními nebo impregnačními technikami, se obvykle vyrábějí ve velikosti mezi 10 a 100 mesh (1,676 až 0,152 mm).

Do rozsahu vynálezu spadají rovněž vodné disperze a vodné emulze, například preparáty získané zředěním smáčitelného prášku nebo koncentrátu podle vynálezu vodou. Tyto emulze mohou být typu "voda v oleji" nebo "olej ve vodě" a mohou mít i hustou konzistenci jako má majonéza.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příprava 1-fenyl-3-methyl-5-fenoxy-1,2,4-triazolu přes semikarbazid

A) 6,95 g 2-fenylsemikarbazidu se nechá za míchání a varu pod zpětným chladičem, a za oddestilování etanolu reagovat se 7,45 g trietyl-ortoacetátu ve 20 ml 2-metoxyetanolu. Reakční směs se zahustí a produkt se vyčistí chromatografií. Získá se pevný materiál o teplotě tání 163 až 165 °C, s triazolinovou strukturou vzorce



B) 3,0 g triazolinonu připraveného v odstavci A) se v zatavené ampuli 2 hodiny zahřívá na 200 °C s 5 ml fosforylchloridu. Po ochlazení se reakční směs vnese do vody s ledem, surový produkt se odfiltruje a vyčistí se chromatografií. Získá se pevný 1-fenyl-3-methyl-5-chlor-1,2,4-triazol o teplotě tání 81 až 84 °C.

C) K míchanému roztoku 0,71 g fenolu v 15 ml suchého dimetylfornamidu se přidá 0,93 g terc. butoxidu draselného. Po rozpuštění všeho butoxidu se přidá roztok 1,45 g chlortriazolu připrave-

ného v odstavci B) v 10 ml suchého dimethylformamidu a směs se za míchání 2 hodiny zahřívá na 80 °C. Po ochlazení se reakční směs vylije do vody a extrahuje se éterem. Éterické extrakty se promyjí 5% vodným hydroxidem sodným a po vysušení se odpaří. Získá se žádaný produkt, který po překrystalování z petroléteru (40 až 60 °C) poskytne pevný materiál o teplotě tání 64 až 66 °C.

Analýza:

vypočteno	71,7 % C,	5,2 % H,	16,7 % N;
nalezeno	71,7 % C,	5,1 % H,	16,7 % N.

P ř í k l a d 2

Příprava 1-(3-trifluormethylfenyl)-5-fenoxy-1,2,4-triazolu přes kyanurchlorid

A) 36,8 g kyanurchloridu se rozpustí ve 120 ml dimethylformamidu a roztok se míchá při teplotě místnosti. Zhruba po 10 minutách začne probíhat exotermní reakce a vyloučí se sraženina. Teplota se udržuje na 50 až 60 °C, přičemž se sraženina postupně rozpouští za vývoje oxidu uhličitého. Po odeznění vývoje oxidu uhličitého se reakční směs ochladí, krystalický materiál se trituruje s acetonem, směs se zfiltruje a produkt se po promytí acetonem vysuší.

B) Směs 16,4 g dimetylamoniové soli připravené v odstavci A) a 3-trifluormethylhydrazinu se za míchání zahřívá na 60 °C. Začne probíhat exotermní reakce spojená s vývojem dimethylaminu. Teplota reakční směsi se udržuje na 90 °C až do odeznění vývoje dimethylaminu (cca 30 minut), pak se reakční směs ochladí, rozpustí se v éteru, roztok se promyje vodou, vysuší se a podrobí se chromatografickému čištění. Získá se 1-(3-trifluormethylfenyl)-1,2,4-triazol.

C) 8,52 g produktu připraveného v odstavci B) se ve 250 ml tetrachlormetanu smísí se 7,83 g N-bromsukcinimidu a cca 50 mg benzoylperoxidu a směs se 3 hodiny míchá za varu pod zpětným chladičem. Po ochlazení se reakční směs zfiltruje a filtrát se odpaří. Získá se žádaný brom-triazol, který se ve formě hnědého olejovitého produktu přímo používá v následujícím reakčním stupni.

D) K roztoku 0,75 g fenolu v suchém dimethylformamidu se v dusíkové atmosféře přidá 1,0 g terc.butoxidu draselného a po rozpuštění báze se k směsi přidá roztok 2,3 g bromtriazolu získaného ve stupni C) v 10 ml suchého dimethylformamidu. Reakční směs se 2 hodiny míchá při teplotě 70 až 80 °C, pak se ochladí a vylije se do vody s ledem. Výsledná směs se nechá stát, vyloučený produkt se z vodné směsi izoluje filtrací, načež se promyje a vysuší. Získá se žádaný produkt o teplotě tání 43 až 45 °C.

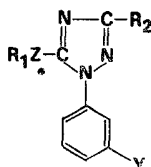
Stejná sloučenina se rovněž připraví postupem podle příkladu 1, za použití 2-(3-trifluormethylfenyl)semikarbazidu a trietyl-ortoformiátu jako výchozích látek. Tento produkt taje při 46 až 48 °C.

Analýza:

vypočteno	59,0 % C,	3,3 % H,	13,8 % N;
nalezeno	58,9 % C,	3,2 % H,	13,7 % N.

P ř í k l a d y 3 - 37

Analogickým způsobem jako v příkladech 1 a 2 se připraví další 1,2,4-triazoly, jejichž fyzikální vlastnosti a analýzy jsou uvedeny v následující tabulce 1. Sloučeniny uvedené v této tabulce odpovídají ohodnocení vzorci



Tabulka 1

Příklad č.	R ₁	Z	Y	R ₂	Teplota tání (°C)	A n a l ý z a					
						vypočteno			nalezeno		
						C	H	N	C	H	N
3	fenyl	O	H	H	48 až 50	70,9	4,6	17,7	70,0	4,7	17,7
4	fenyl	O	CF ₃	CH ₃	73 až 75	60,2	3,8	13,2	60,1	3,6	12,9
5	m-F-fenyl	O	CF ₃	H	53 až 54	55,7	2,8	13,0	55,8	3,0	13,0
6	p-F-fenyl	O	CF ₃	H	59 až 60	55,7	2,8	13,0	55,4	2,5	12,8
7	o-F-fenyl	O	CF ₃	H	41 až 43	55,7	2,8	13,0	55,7	3,0	13,0
8	m-Cl-fenyl	O	CF ₃	H	70 až 72	53,0	2,7	12,4	53,1	2,5	12,2
9	m-CH ₃ -fenyl	O	CF ₃	H	48 až 52	60,2	3,8	13,2	59,7	3,6	13,0
10	p-CH ₃ -fenyl	O	CF ₃	H	65 až 67	60,2	3,8	13,2	58,6	4,1	12,8
11	CH ₃	O	CF ₃	H	60 až 61	49,4	3,3	17,3	49,1	3,3	17,0
12	cyklohexyl	O	CF ₃	H	olej						
13	iso-C ₃ H ₇	O	CF ₃	H	olej	53,1	4,5	15,5	53,2	4,6	15,3
14	o-CH ₃ -fenyl	O	CF ₃	H	55 až 58	60,2	3,8	13,2	60,0	3,7	12,8
15	m-CF ₃ -fenyl	O	CF ₃	H	58 až 59	51,5	2,4	11,3	51,3	2,4	11,0
16	m-CN-fenyl	O	CF ₃	H	105 až 106	58,2	2,7	16,9	58,1	2,6	16,9
17	m-Br-fenyl	O	CF ₃	H	70 až 72	46,9	2,4	10,9	47,1	2,2	10,8
18	m-CH ₃ O-fenyl	O	CF ₃	H	45 až 47	57,3	3,6	12,5	57,4	3,3	12,6
19	3-pyridyl	O	CF ₃	H	52 až 53	54,9	2,9	18,3	54,7	2,9	18,1
20	2-naftyl	O	CF ₃	H	93 až 94	64,2	3,4	11,8	63,9	3,5	11,8
21	fenyl	S	CF ₃	H	84 až 85	56,1	3,1	13,1	56,3	3,1	13,1
22	fenyl	NH	CF ₃	H	67 až 72	59,2	3,6	18,4	59,9	4,1	17,7
23	fenyl (HCl)	NH	CF ₃	H		52,3	3,5	16,4	55,8	3,7	17,4
24	C ₃ H ₇ n	NH	CF ₃	H	olej	53,3	4,8	20,7	53,1	5,5	19,0
25	3-CH ₃ -cyklohe- xyl (cis)	O	CF ₃	H	olej	59,0	5,6	12,9	59,1	5,7	13,0
26	3-CH ₃ -cyklohexyl (trans)	O	CF ₃	H	olej	59,0	5,6	12,9	59,1	5,5	13,0
27	2-CH ₃ -cyklohexyl (trans)	O	CF ₃	H	olej	59,0	5,6	12,9	59,1	5,7	12,8
28	2-CH ₃ -cyklohexyl (cis)	O	CF ₃	H	olej	59,0	5,6	12,9	57,2	6,0	10,8
29	3,5-di-CH ₃ -cyklo- hexyl	O	CF ₃	H	olej	60,2	5,9	12,4	57,7	6,1	11,3
30	2-cyklohexenyl	O	CF ₃	H	82 až 83	58,2	4,5	13,6	58,2	4,7	13,4
31	(CF ₃) ₂ CH	O	CF ₃	H	41 až 43	38,0	1,6	11,1	38,5	1,6	10,2
32	C ₃ H ₇ CH ₂	O	CF ₃	H	olej	38,0	1,7	10,2	38,1	2,1	9,0
33	fenyl	O	CF ₃	Cl	65 až 66	61,9	3,7	15,5	61,8	3,7	15,8
34	fenyl	O	CF ₃	Cl	85 až 87	53,0	2,7	12,4	53,0	2,8	12,4

P ř í k l a d 35

Příprava 1-fenyl-5-fenoxy-1,2,3-triazolu z fenoxyacetylenu

Směs 2,6 g fenylazidu a 2,36 g fenoxyacetylenu ve 20 ml benzenu se přes noc míchá za varu pod zpětným chladičem. Z reakční směsi se pak chromatograficky izoluje žádaný produkt ve formě pevné látky o teplotě tání 96 až 98 °C.

Analýza:

vypočteno 70,9 % C, 4,6 % H, 17,7 % N;
nalezeno 71,0 % C, 4,5 % H, 17,6 % N.

P ř í k l a d 36

Analogickým postupem jako v příkladu 25 se za použití 3-trifluormetylfenylazidu získá 1-(3-trifluormetylfenyl)-fenoxy-1,2,3-triazol ve formě oleje.

Analýza:

vypočteno 59,0 % C, 2,3 % H, 13,8 % N;
nalezeno 59,5 % C, 3,6 % H, 13,6 % N.

P ř í k l a d 37

Příprava 1-fenyl-5-fenoxy-1,2,3-triazolu z dietylmalonátu a fenylazidu

A) K roztoku etoxidu sodného, připravenému z 4,6 g sodíku a 80 ml etanolu, se za míchání přidá 32 g dietylmalonátu. Za chlazení se pak přikape 23,8 g fenylazidu, načež se reakční směs 30 minut zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Po ochlazení se vzniklá sodná sůl enolesteru odfiltruje, rozpustí se ve vodě, vodný roztok se promyje éterem a okyselí se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Vyloučený žlutý olej poskytne po překrystalování 1-fenyl-4-etoxykarbonyl-5-hydroxy-1,2,3-triazol o teplotě tání 72 až 74 °C.

B) 11,65 g hydroxyesteru připraveného v odstavci A) se smísí s chloridem fosforečným a směs se pomalu zahřeje na cca 70 °C, kdy proběhne bouřlivá reakce. Po odeznění této reakce se v zahřívání pokračuje až do ukončení vývoje chlorovodíku (cca 1 hodinu), načež se fosforylchlorid odpaří ve vakuu a zbytek se vyčistí chromatografií. Získá se 1-fenyl-4-etoxykarbonyl-5-chlor-1,2,3-triazol o teplotě tání 80 až 81 °C.

C) K roztoku 1,9 g fenolu ve 45 ml suchého dimethylformamidu se za míchání přidá 2,5 g terc.-butoxidů sodných. K vzniklému roztoku fenoxidu se přidá roztok 5,0 g chloresteru připraveného v odstavci B) ve 40 ml suchého dimethylformamidu a výsledná směs se 2 hodiny zahřívá za míchání na 80 °C. Po ochlazení se reakční směs vylije do vody, pevný produkt se odfiltruje, promyje se vodou a chromatograficky se vyčistí. Získá se žádaný 5-fenoxyderivát o teplotě tání 91 až 94 °C.

D) 4 g esteru připraveného v odstavci C) se hydrolýzují působením nadbytku 1,25M hydroxidu sodného a výsledný produkt se okyselí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Získá se 1-fenyl-4-karbonyl-5-fenoxy-1,2,3-triazol.

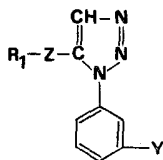
E) 1-fenyl-4-karbonyl-5-fenoxy-1,2,3-triazol připravený v odstavci D) se zahřívá až do ukončení vývoje oxidu uhličitého a žádaný produkt se vyčistí chromatografií. Získá se sloučenina uvedená v názvu, o teplotě tání 96 až 98 °C.

Analýza:

vypočteno 70,9 % C, 4,6 % H, 17,7 % N;
nalezeno 70,9 % C, 4,5 % H, 17,5 % N.

Příklady 38 až 43

Analogickými postupy jako v příkladech 38 až 40 se připraví další 1,2,3-triazolové deriváty, jejichž fyzikální charakteristiky a teploty tání jsou uvedeny v následující tabulce 2. Produkty odpovídají obecnému vzorci



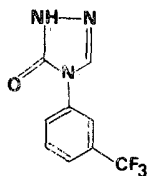
Tabulka 2

Příklad č.	R ₁	Z	Y	R ₂	Teplota tání (°C)	Analýza					
						vypočteno			nalezeno		
						C	H	N	C	H	N
38	2-OH-fenyl	O	CF ₃	H	147 až 148	56,1	3,1	13,1	56,0	3,2	13,2
39	3-F-fenyl	O	CF ₂	H	olej	55,7	2,8	13,0	55,7	3,0	13,1
40	3-Br-fenyl	O	CF ₃	H	olej	46,9	2,4	10,9	46,2	2,6	8,9
41	4-F-fenyl	O	CF ₃	H	63 až 65	55,7	2,8	13,0	55,6	2,8	12,9
42	2-F-fenyl	O	CF ₃	H		55,7	2,8	13,0	55,7	2,9	13,1
43	fenyl	S	CF ₃	H	olej	56,1	3,1	13,1	56,2	3,4	11,5

Příklad 44

Příprava 4-(3-(trifluormethylfenyl)-5-fenoxyl)-1,2,4-triazolu

38 g (0,95 g) 3-(3-(trifluormethylfenyl)-semikarbazidu a 7,4 g triethyl-ortoformátu ve 20 ml 2-methoxyethanolu se míchá za varu pod zpětným chladičem, přičemž se kontinuálně oddestilovává vznikající etanol. Zhruba po 4 hodinách se reakční směs ochladí, zahustí se ve vakuu a zbytek se překrystaluje. Získá se triazolinon odpovídající vzorci



ve formě žluté látky o teplotě tání 145 až 147 °C.

38) 6,0 g produktu připraveného v odstavci A) se 45 minut zahřívá k varu pod zpětným chladičem se 30 ml fosforylchloridu. Reakční směs se vylíje na led, vodná směs se extrahuje chloroformem, extrakt se promyje roztokem hydroxidu sodného a odpaří se. Získá se 4-(3-(trifluormethylfenyl)-5-chloro-1,2,4-triazol ve formě zbarveného oleje.

C) K roztoku 0,53 g fenolu v 10 ml suchého dimethylformamidu se přidá 0,8 g terc.butoxidu draselného. Po rozpuštění všeho butoxidu se přidá roztok 1,4 g chlortriazolu připraveného v odstavci C) v 10 ml suchého dimethylformamidu a výsledná směs se 90 minut zahřívá na 75 °C. Reakční směs se vylije do velkého nadbytku vody s ledem, pevný produkt se odfiltruje a překrystaluje se ze směsi hexanu a ethylacetátu. Získá se žádaný produkt ve formě pevné látky o teplotě tání 83 až 85 °C.

Analýza:

vypočteno: 59,0 % C, 3,3 % H, 13,8 % N;
nalezeno 58,9 % C, 3,4 % H, 13,8 % N.

P ř í k l a d 45

Příprava 1-(3-trifluormetylfenyl)-5-fenyl-1,2,4-triazolu

K roztoku 4,7 g 3-triflurometylfenylhydrazinu ve 120 ml 30% kyseliny octové se přidají 4 g N-formylbenzamidů a směs se zahřívá na vodní lázni. Po třicetiminutovém zahřívání se reakční směs ochladí, zředí se na trojnásobný objem vodou a extrahuje se petroéterem (teplota varu 40 až 60 °C). Extrakt se odpaří a pevný zbytek se překrystaluje. Získá se žádaný produkt o teplotě tání 78 až 79 °C.

Analýza:

vypočteno 62,3 % C, 3,5 % H, 14,5 % N;
nalezeno 62,3 % C, 3,5 % H, 14,3 % N.

P ř í k l a d 46

Příprava 4-(3-trifluormetylfenyl)-3-fenyl-1,2,4-triazolu

A) Směs 16,1 g 3-aminobenzotrifluoridu a 35,5 g trietyl-ortoformiátu se za míchání zahřívá zhruba na 120 °C, přičemž se oddestilovává vznikající etanol. Když již žádný další etanol nepřečází, ochladí se směs na teplotu místnosti, zředí se 250 ml ethanolu a přidá se k ní 27,2 g benzoylhydrazidu. Reakční směs se za míchání přes noc zahřívá k varu pod zpětným chladičem, načež se ochladí na teplotu místnosti, přičemž se z ní vysráží žádaný intermediární fenyeliminohydrazin.

B) 6,14 g meziprojektu připraveného v odstavci A) se v 86 ml dietylglykol-dimetyléteru zahřívá na 120 °C. Po rozpuštění všeho výchozího materiálu se přidá 5 ml pyridinu a směs se 20 hodin zahřívá za míchání k varu pod zpětným chladičem. Při teplotě 140 °C za částečně sníženého tlaku se oddestiluje směs pyridinu, vody a dietylglykol-dimetyléteru (cca 70 ml), zbytek se ochladí a trituruje se 600 ml hexanu. Získá se žádaný produkt ve formě pevné látky o teplotě tání 123 až 125 °C.

Analýza:

vypočteno 62,3 % C, 3,5 % H, 14,5 % N;
nalezeno 62,6 % C, 3,6 % H, 14,6 % N.

P ř í k l a d 47

Herbicidní účinnost

K stanovení herbicidní účinnosti se testují účinky sloučenin podle vynálezu proti následujícímu reprezentativnímu souboru pokusných rostlin:

kukuřice (<i>Zea mays</i>)	(Mz)
rýže (<i>Oryza sativa</i>)	(R)
ježatka kuří noha (<i>Echinochloa crusgalli</i>)	(BG)
oves setý (<i>Avena sativa</i>)	(O)
len setý (<i>Linum usitatissimum</i>)	(L)
hořčice bílá (<i>Sinapis alba</i>)	(M)
řepa cukrová (<i>Beta vulgaris</i>)	(SB)
sója (<i>Glycine max</i>)	(S)

Provádějí se dva druhy testů _ preemergentní a postemergentní. Při preemergentních testech se kapalným prostředkem obsahujícím testovanou sloučeninu postřiká půda, do které již byla zaseta semena shora zmíněných druhů rostlin. Postemergentní testy se provádějí dvojím způsobem podle způsobu aplikace, a to jednak zálivkou půdy a jednak postřikem na list. Při aplikaci zálivkou půdy se testy provádějí tak, že se půda, v níž rostou již vyklíčené rostliny shora uvedených druhů, zalije kapalným prostředkem obsahujícím sloučeninu podle vynálezu, při aplikaci postřikem na list se postupuje tak, že se vzešlé rostliny postřikají testovaným prostředkem.

Jako půdní substrát se při testech používá připravená zahradnická hlinitá půda.

Prostředky používané v těchto testech se připravují z roztoků testovaných sloučenin v acetonu, obsahujících 0,4 % hmotnostního kondenzačního produktu etylenoxidu s alkylní fenolem, nacházejícího se na trhu pod názvem TRITON X-155. Tyto acetonové roztoky se ředí vodou a vzniklé prostředky se aplikují při postřiku půdy a postřiku na list v dávce odpovídající 5 kg nebo 1 kg účinné látky na hektar, v objemu odpovídajícím 600 litrům na hektar, a při zálivce půdy v dávce odpovídající 10 kg účinné látky na hektar v objemu odpovídajícím zhruba 3 000 litrům na hektar.

Jako kontrola se při preemergentních testech používá neošetřená setá půda a při postemergentních testech neošetřená půda s neošetřenými vyklíčenými rostlinami.

Herbicidní účinky testovaných sloučenin se vyhodnocují vizuálně za 12 dnů po postřiku listů a půdy, a za 13 dnů po zálivce půdy. Výsledky se vyjadřují za pomoci stupnice 0 až 9, kde 0 znamená stejný růst jako u neošetřených kontrolních rostlin a 9 představuje zničení rostlin. Zvýšení o jednu jednotku na této lineární stupnici představuje zhruba 10 % zvýšení účinnosti.

Dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 3 .

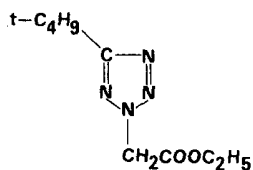
T a b u l k a 3 - pokračování

Sloučenina z příkladu č.	závlivka řády (10 kg/ha)						Dávka (kg/ha)	Postřik na list						Preemergentní test													
	Mz	R	B	G	O	L		M	SB	S	Mz	R	B	G	O	L	M	SB	S								
13							5			4	3	5	3	4	3			4									
							1			2	3			2	2			2									
45							5			6		4	3	5	5	6	5	5	4			8		3	3	3	3
							1			3				2	3	4	5					3			1		
15							5			5	3	8	5	7	7	7	6	6	4	4	4	9	7	5	7	5	
							1			3	2	6	3	6	6	5	6	6	3	3	2	8	5	2	6	3	
16							5			6		6	3	7	7	4	7	4	4	4	3	7	6	6	8	5	2
							1			4		4	2	6	7		6	6	2	2	2	7	4	4	7	5	
18							5			8	5	8	5	7	8	8	8	8	4	4	5	7	7	4	6	6	2
							1			5	4	7	3	5	6	7	7	7	2	4	4	5	2	6	5	1	
19							5			4	1	5	4	7	6	7	7	7	2	0	4	4	4	5	4	7	
							1			2		2	2	5	5	6	6	6			4	2	5	4	5		
20							5			6		6	3	3	4	3	4	4									
							1			4		3	1	3	3	2	4	4									
21							5			5	0	4		4	6	5	5										
							1			2		2			3	4	3										
23							5			2	2	6	2	5	6	5	5	5	0	2	8	3	5	8	7	2	
							1			2	2	6	1	4	5	4	5	5	0	0	3	0	2	6	3	0	
22							5			4	2	7	3	6	6	6	5	5	3	3	8	4	4	8	8	4	
							1			4	1	6	2	5	4	6	5	5	0	0	4	1	4	4	2	1	
24							5			3	0	2	2	4	5	5	6	6	0	0	0	3	3	6	4	2	
							1			3	0	1	2	3	3	3	4	4	0	0	0	1	0	3	2	1	
25							5			5	4	6	5	6	6	7	6	6	4	4	8	6	5	6	3	0	
							1			3	2	4	3	5	5	5	4	4	3	2	7	2	0	5	0	0	
26							5			4	3	4	4	6	4	0	3	3	2	0	5	0	0	2	0	0	
							1			2	0	0	2	4	2	0	1	1	1	0	1	0	0	1	0	0	
29							5			4	2	4	5	5	5	6	6	6	0	0	0	0	0	0	0	0	
							1			2	1	2	2	1	3	4	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	

T a b u l k a 3 - pokračování

Sloučenina z příkladu č.	závlivka půdy (10 kg/ha)						Dávka (kg/ha)						Postřik na list						Preemergentní test					
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
30	0	0	0	0	0	0	0	0	5	4	0	4	2	0	4	5	1	0	0	0	0	0	0	0
31	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	2	1	0	2	3	1	0	0	0	0	0	0	0
33	0	0	0	0	0	0	0	0	5	2	3	3	3	0	4	4	4	0	0	0	0	0	0	0
34	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4	0	4	3	5	8	6	5	0	0	0	0	0	0	0
39	4	3	4	3	5	3	3	4	5	1	3	1	5	3	6	8	8	4	3	9	7	7	8	9
40	0	0	1	1	2	1	1	1	1	5	4	0	5	5	8	6	6	0	0	6	4	3	7	6
41	0	0	3	2	2	1	2	0	1	2	0	2	3	4	7	5	4	0	0	2	0	0	3	6
42	0	0	0	0	0	0	4	2	5	0	0	2	2	4	6	6	4	0	0	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0	0	0	0	1	3	2	3	2	5	5	5	3	0	0	0	0	0	0	0
									5	4	0	4	3	4	4	4	4	0	1	0	0	3	2	0
									1	2	0	2	1	2	2	2	2	0	0	0	0	1	1	0

Analogickým způsobem jako v příkladu 47 byla pro srovnávací účely testována herbicidní účinnost komerčního N-substituovaného tetrazolu vzorce



K testům se používají tytéž pokusné rostliny a výsledky se vyjadřují za použití stejné stupnice jako v příkladu 47.

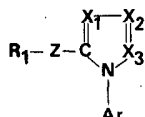
Dosažené výsledky jsou shrnuty do následujícího přehledu:

Dávka (kg/ha)	Typ testu	Pokusné rostliny							
		Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
10	zálivka půdy	0	0	0	0	0	0	0	0
5	postřik na list	0	0	0	0	0	0	0	4
1	postřik na list	0	0	0	0	0	0	0	4
5	preemergentní test	0	0	0	0	0	0	0	0
1	preemergentní test	0	0	0	0	0	0	0	0

Z porovnání výsledků tohoto srovnávacího testu s výsledky dosaženými při aplikaci sloučenin podle vynálezu jednoznačně vyplývá mnohem vyšší účinnost látek podle vynálezu.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje nosič a jako účinnou látku N-aryltriazol obecného vzorce I



(I)

ve kterém

dva ze symbolů X_1 , X_2 a X_3 znamenají atom dusíku a třetí představuje skupinu C- R_2 ,

Z znamená kovalentní vazbu, metylenovou skupinu, iminoskupinu, atom kyslíku nebo atom síry,

R_1 znamená alkylovou či halogenalkylovou skupinu obsahující do 4 atomů uhlíku, cykloalkylovou nebo cykloalkenylovou skupinu s 5 až 8 atomy uhlíku, pyridylovou skupinu, naftylovou skupinu, nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou atomem fluoru, chloru či bromu, kyanoskupinou, metylovou skupinou, trifluormetylovou skupinou nebo metoxyskupinou,

R_2 představuje atom vodíku nebo halogenu, nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

Ar znamená fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenalkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém

- R_1 znamená alkylovou skupinu obsahující do 4 atomů uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 8 atomy uhlíku, pyridylovou skupinu, naftylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou atomem fluoru, chloru či bromu, kyanoskupinou, metylovou skupinou, trifluormetylovou skupinou nebo metoxyskupinou,
 R_2 představuje atom vodíku nebo halogenu, nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
 Ar znamená fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenalkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a
 zbývající obecné symboly mají význam jako v bodu 1.

3. Prostředek podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém Z znamená atom kyslíku a zbývající obecné symboly mají význam jako v bodu 2.

4. Prostředek podle bodu 2 nebo 3, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém X_1 a X_3 znamenají atomy dusíku a X_2 představuje skupinu $C-R_2$, kde R_2 znamená atom vodíku nebo metylovou skupinu a zbývající obecné symboly mají význam jako v bodu 2 nebo 3.

5. Prostředek podle bodu 2, 3 nebo 4 vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém Ar představuje fenylovou nebo 3-trifluormetylfenylovou skupinu a zbývající obecné symboly mají význam jako v bodu 2, 3 nebo 4.

6. Způsob výroby účinných látek definovaných v bodu 2, v nichž Z znamená kyslík nebo síru, vyznačující se tím, že halogentriazol obecného vzorce II



ve kterém

X_1 , X_2 , X_3 a Ar mají význam jako v bodu 2 a

Hal představuje atom halogenu,

nechá reagovat s alkoholem či merkaptanem obecného vzorce



ve kterém

Z znamená kyslík nebo síru a

R má význam jako v bodu 2,

nebo se solí tohoto alkoholu s alkalickým kovem.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se jako výchozí halogentriazol, obecného vzorce II použije odpovídající chlortriazol, v němž Hal znamená atom chloru, a reakce se provádí v organickém rozpouštědle a v přítomnosti báze.