



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.11.75 (P. 185009)

Pierwszeństwo: 27.11.74 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 25.09.76

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1978

MKP A01n 9/22
A01n 9/12

Int. Cl.² A01N 9/22
A01N 9/12

Twórca wynalazku: _____

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

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający jako substancję czynną częściowo nowe dwuaryloksy-triazolilo-0,N-acetale i ich sole.

Wiadomo, że triazolilo-0,N-acetale, na przykład 1-(p-chlorofenoksy)-1-[1,2,4-triazolilo-(1)]-3,3-dwumetylo-butanon-2, posiadają w zasadzie bardzo dobre działanie grzybobójcze (ogłoszony niemiecki opis patentowy nr 2 201 063). Ich działanie jednak nie jest w pełni zadowalające w pewnych zakresach działania, zwłaszcza przy stosowaniu niskich ilości i stężeń.

Stwierdzono, że częściowo nowe dwuaryloksy-triazolilo-0,N-acetale o wzorze ogólnym 1, w którym X i Y oznaczają atomy chlorowca i grupy nitrowe, a ponadto grupę alkilową, alkoksylową, chlorowcoalkilotio, grupę aminową, alkiloaminową, dwualkiloaminową lub N-alkilo-alkilosulfonyloaminową, Z oznacza bezpośrednie wiązanie, a ponadto oznacza atom tlenu lub siarki, grupę metylenową, alkoksymetylenową, sulfonylową lub ketonową, A oznacza grupę ketonową lub grupę -CH(OH)-, A₂ oznacza rodnik 1,2,4-triazolilowy-(1), 1,2,4-triazolilowy-(4) lub 1,2,3-triazolilowy-(1), natomiast a i b oznaczają liczby całkowite 0—3, oraz ich sole wykazują silne działanie grzybobójcze.

Niespodziewanie substancje czynne środka według wynalazku i ich sole wykazują znacznie silniejsze działanie grzybobójcze, niż znane triazolilo-0,N-acetale, takie jak 1-(p-chlorofenoksy)-1-[1,2,4-triazolilo-(1)]-3,3-dwumetylobutanon-2, które są najbardziej zbliżonymi substancjami czynnymi o takim samym kierunku działania. Szczególnie dobre działanie osiąga się w stosunku do fitopatogennych

2

grzybów z rodzaju Erysiphe. Środki według wynalazku stanowią więc wzbogacenie techniki.

Występujące w środku według wynalazku dwuaryloksy-triazolilo-0,N-acetale definiuje ogólnie wzór 1. We wzorze tym X i Y oznaczają korzystnie atom chlorowca, zwłaszcza atom fluoru, chloru lub bromu, grupę alkilową zawierającą do 4 atomów węgla, na przykład grupę metylową, etylową, izopropylową i III-rzęd. butylową, grupę alkoksylową zawierającą do 4, zwłaszcza do 2 atomów węgla, taką jak grupa metoksylowa, ponadto korzystnie grupę chlorowcoalkilotio zawierającą do 4 atomów węgla i do 5 atomów chlorowca, zwłaszcza do 2 atomów węgla i do 3 jednakowych lub różnych atomów chlorowca, przy czym atomy chlorowca oznaczają zwłaszcza atom fluoru lub chloru, na przykład grupę trójfluorometylotio, ponadto oznaczają korzystnie grupę nitrową, aminową, alkiloaminową, dwualkiloaminową i N-alkilo-alkilosulfonyloaminową, zawierającą do 4 atomów węgla, zwłaszcza do 2 atomów węgla w każdej grupie alkilowej, na przykład grupę etyloaminową, dwumetyloaminową i N-metylo-metylosulfonyloaminową. Symbole a i b oznaczają zwłaszcza liczby całkowite 0—2, Z oznacza zwłaszcza bezpośrednie wiązanie, atom tlenu, siarki, grupę metylenową, sulfonylową lub karbonylową, ponadto zwłaszcza grupę metoksy- lub etoksy-metylenową.

Związki o wzorze 1, w którym A oznacza grupę karbonylową, wytwarza się w ten sposób, że a) odpowiednie podstawione 1-aryloksy-1-chlorowco-3,3-dwumetylobutanony-2 poddaje się reakcji z triazolami, ewentualnie w obecności środka wiążącego kwas i ewentualnie w obecności rozcieńczalnika, zwłaszcza w temperaturze 60—120°C. Związki

wzorze 1, w którym mostek A oznacza grupę hydroksymetylenową, można wytworzyć w ten sposób, że b) związki ketonowe wytworzone według punktu a) redukuje się 1) za pomocą wodoru w obecności katalizatora i ewentualnie w obecności polarnych rozpuszczalników, zwłaszcza w temperaturze 20—40°C, albo 2) za pomocą izopropanolanu glinowego w obecności rozpuszczalnika, zwłaszcza w temperaturze 50—100°C, albo 3) za pomocą kompleksowych wodoroków, ewentualnie w obecności polarnego rozpuszczalnika, zwłaszcza w temperaturze 0—20°C, albo 4) za pomocą kwasu formamidynosulfonowego i wodorotlenku metalu alkalicznego, ewentualnie w obecności polarnego rozpuszczalnika, zwłaszcza w temperaturze 50—100°C.

Zredukowane związki o wzorze 1 posiadają dwa asymetryczne atomy węgla, mogą one więc występować zarówno w postaci erytro jak też treo. W obydwu przypadkach występują przeważnie jako racematy.

Jako odpowiednio podstawione 1-aryloksy-1-chlorowco-3,3-dwumetylo-butanony-2, które za pomocą reakcji a) z triazolami można przeprowadzić w związki o wzorze 1, można wymienić:

1-bromo-1-[4'-(3"-metylofenylo)-fenoksy]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-bromo-1-[4'-(2"-chlorofenylo(—)3'-chlorofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-bromo-1-[4'-(2"-bromo-4"-chlorofenylo(—)2'-bromofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-chloro-1-[4'-(4"-nitrofenylo(—)2' 6' -dwuchlorofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-chloro-1-[4'-(4"-etoksyfenylo(—)2' -bromo-6' -chlorofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-chloro-1-[4'-(3"-aminofenylo(—)2' -metylofenylo)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-chloro-1-[4'-(2"-metylofenoksy(—)2' -chlorofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-chloro-1-[4'-(3"-chlorofenoksy)-fenoksy]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-chloro-1-[4' -fenoksy-2', 6' -dwubromofenoksy]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-bromo-1-[4'-(3"-nitrofenylo(—)2' -bromofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-bromo-1-[4'-(2"-metoksyfenylo(—)2' -chlorofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-bromo-1-[4'-(4"-bromofenylo(—)3' -chlorofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-bromo-1-[4'-(2"-chlorofenylosulfonylo) -fenoksy]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-bromo-1-[4'-(4"-etylofenylosulfonylo) -(2' 6' -dwuchlorofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-chloro-1-[4'-(2"-chlorofenylokarbonylo(—)2' -bromofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-chloro-1-[4'-(2", 6"-dwuchlorofenylokarbonylo(—)2' -chlorofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-chloro-1-[4'-(2"-nitrofenylokarbonylo) -fenoksy]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-chloro-1-[4'-(4"-bromobenzyl(—)3' -bromofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-chloro-1-[4'-(4"-trójfluorometylobenzyl(—)2' 3' -dwuchlorofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-chloro-1-[4'-(3", 5"-dwuchlorobenzyl(—)2' -metylofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-bromo-1-[4'-(4"-III-rzęd. butylobenzyl(—)fenoksy]-3,3-dwumetylobutanon-2,

1-bromo-1-[4'-(2"-etyloaminobenzyl(—)2' -nitrofenoksy)]-3,3-dwumetylobutanon-2,

[1-aryloksy-1-chlorowco-3,3-dwumetylo-butanony-2 - stosowane jako półprodukty nie są dotychczas opisane.

Można je wytworzyć w znany sposób, na przykład drogą „syntezy eterowej Williamsona”, poddając odpowiednie reagenty fenolowe reakcji z 1-chlorowco-3,3-dwumetylobutanonem-2 w obecności akceptora chlorowcowodoru i w kolejnej reakcji wymieniając pozostały aktywny atom wodoru w położeniu 1 w znany sposób na atom chlorowca.

Jako sole związków o wzorze 1 w rachubę wchodzi sole z fizjologicznie tolerowanymi kwasami. Do nich należą zwłaszcza kwasy chlorowcowodorowe, takie jak chlorowódór, bromowódór, ponadto kwas fosforowy, kwas azotowy, prócz tego jedno- i dwufunkcyjne kwasy karboksylowe i kwasy hydroksykarboksylowe, takie jak kwas octowy, kwas maleinowy, kwas bursztynowy, kwas furmarowy, kwas winowy, kwas cytrynowy, kwas salicylowy, kwas sorbowy i kwas mlekowy oraz kwasy sulfonowe, takie jak kwas 1,5-naftalenodwusulfonowy.

Sole związków o wzorze 1 można wytworzyć w prosty sposób drogą znanych sposobów wytwarzania soli, na przykład przez rozpuszczenie zasady w eterze, na przykład w eterze etylowym i dodanie kwasu, na przykład chlorowodoru, po czym w znany sposób, na przykład przez odsączenie, wyodrębnia się je i ewentualnie oczyszcza.

Środki według wynalazku wykazują silne działanie fungitoksyczne. Nie uszkadzają one roślin hodowlanych w stężeniach koniecznych do zwalczania grzybów. Z tych względów nadają się one do użycia jako środki ochrony roślin do zwalczania grzybów. Środki fungitoksyczne stosuje się w ochronie roślin do zwalczania *Archimycetes*, *Phycomycetes*, *Ascomycetes*, *Basidiomycetes* i *Fungi imperfecti*.

Środki według wynalazku posiadają szeroki zakres działania i można je stosować przeciw pasożytniczym grzybom, zakażającym nadziemne części roślin albo atakującym rośliny z gleby, jak również przeciw patogenom przenoszonym z nasionami. Szczególnie dobrą czynność wykazują one w stosunku do grzybów pasożytujących na nadziemnych częściach roślin, na przykład w stosunku do rodzajów *Erysiphe*, *Podosphaera* i *Venturia*, na przykład w stosunku do *Podosphaera leucotricha* i *Fusicladium dendriticum*. Wykazują one ponadto silne działanie w stosunku do chorób zbóż, na przykład mączniaka zbożowego i rdzy zbożowej.

Jako środki ochrony roślin można środki według wynalazku stosować do traktowania ziarna siewnego i do leczenia nadziemnych części roślin.

Środki według wynalazku są dobrze znoszone przez rośliny. Posiadają one jedynie nieznaczną toksyczność dla zwierząt ciepłokrwistych i dzięki swojemu nieznacznemu tylko zapachowi i dobrej tolerancji przez skórę ludzką, manipulowanie nimi nie jest przykre.

Związki o wzorze 1 można przeprowadzać w zwykłe stosowane preparaty, takie jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Wytwarza się je w znany sposób, na przykład przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, a więc ciekłymi rozpuszczalnikami, skroplonymi gazami znajdującymi się pod ciśnieniem i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie z zastosowaniem środków powierzchniowo-czynnych, a więc emulgatorów i/lub dyspersatorów i/lub środków pianotwórczych. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować na przykład również rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki

pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki w zasadzie w rachubę wchodzi związki aromatyczne, takie jak ksylen, toluen, benzen lub alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne, takie jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, takie jak cykloheksan lub parafiny, na przykład frakcje ropy naftowej, alkohole, takie jak butanol lub glikol, jak również ich estry i estery, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, silnie polarne rozpuszczalniki, takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy, jak również woda. Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki lub nośniki stosuje się ciecze, które w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem są gazami, na przykład gazy aerozolutwórcze, takie jak dwuchlorodwufuorometan lub tróchlorofluorometan. Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, takie jak kaoliny, glinki, talk, kreda, kwarc, attapulgit, montmorylonit lub ziemia okrzemkowa i syntetyczne mączki mineralne, takie jak kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinowy i krzemiany. Jako środki emulgujące stosuje się niejonotwórcze i anionowe emulgatory, takie jak estery polioksyetylenowe kwasów tłuszczowych, estry polioksyetylenowe alkoholi tłuszczowych, na przykład eter alkiloarylowy poliglikolu, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe i arylosulfoniany. Jako środki dyspergujące stosuje się na przykład ligninę, ługi posiarzynowe i metylocelulozę.

Środki według wynalazku mogą występować w preparatach w mieszaninie z innymi znanymi substancjami czynnymi, takimi jak środki grzybobójcze, owadobójcze, roztozobójcze, nicienobójcze, chwastobójcze, środki ochronne przeciw ptakom, środki wzrostowe, środki odżywcze dla roślin i środki poprawiające strukturę gleby.

Preparaty zawierają w zasadzie 0,1—95% wagowych substancji czynnej, zwłaszcza 0,5—90%.

Związki o wzorze I można stosować jako takie, w postaci koncentratów lub wytworzonych z nich przez dalsze rozcieńczanie form użytkowych, takich jak gotowe do użytku roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Stosuje się je w znany sposób, na przykład przez polewanie, opryskiwanie, rozpylanie, opylanie, posypywanie, bejcowanie na sucho, bejcowanie na wilgotno, bejcowanie na mokro, bejcowanie przez szlamowanie lub inkrustowanie.

Przy stosowaniu jako środek grzybobójczy do liści można zmieniać stężenie substancji czynnej w postaciach użytkowych w większym zakresie. W zasadzie stężenia wahają się od 0,1% do 0,00001% wagowych, zwłaszcza od 0,05% do 0,0001%.

Przy traktowaniu ziarna siewnego stosuje się w zasadzie ilości substancji czynnej 0,001—50 g na kilogram ziarna siewnego, zwłaszcza 0,01—10 g.

Przy nieco wyższych stężeniach występują również właściwości regulujące wzrost.

Wielostronne możliwości stosowania środka według wynalazku wynikają z poniższych przykładów.

Przykład I. Testowanie wzrostu grzybni.

Stosowana pożywka:

- 20 części wagowych agaru
- 200 części wagowych odwaru ziemniaczanego
- 5 części wagowych słoju
- 15 części wagowych dekstrozy
- 5 części wagowych peptonu

2 części wagowe kwaśnego fosforanu dwusodowego

0,3 części wagowe azotanu wapniowego

Stosunek mieszaniny rozpuszczalników do pożywki:

2 części wagowe mieszaniny rozpuszczalników

100 części wagowych pożywki agarowej

Skład mieszaniny rozpuszczalników:

0,19 części wagowych acetonu

0,01 części wagowych emulgatora (eter alkiloarylo-poli-glikolowy)

1,80 części wagowych wody

2 części wagowe mieszaniny rozpuszczalników

Miesza się ilość substancji czynnej potrzebną do uzyskania pożądanego stężenia substancji czynnej w pożywce z podaną ilością mieszaniny rozpuszczalników. Koncentrat miesza się dokładnie w podanym stosunku ilościowym z ciekłą, oziębioną do temperatury 42°C pożywką i wylewa do szalek Petriego o średnicy 9 cm. Przygotowuje się ponadto płytki kontrolne bez dodatku preparatu.

Po oziębieniu i zestaleniu się pożywki zaszczenia się płytki rodzajami grzybów podanymi w tablicy i inkubuje w temperaturze około 21°C.

Ocena następuje w zależności od szybkości wzrostu grzybów po upływie 4—10 dni. Przy ocenie porównuje się radialny wzrost grzybni na traktowanej pożywce ze wzrostem na pożywkach kontrolnych. Wzrost grzybów ocenia się za pomocą następujących wskaźników:

- 1 brak wzrostu grzybów
- do 3 — bardzo silne zahamowanie wzrostu
- do 5 — średnie zahamowanie wzrostu
- do 7 — słabe zahamowanie wzrostu
- 9 — wzrost równy nietraktowanej hodowli kontrolnej

Substancje czynne, stężenia substancji czynnych i uzyskane wyniki podano w następującej tablicy 1.

Przykład II. Test na traktowanie pędów (mączniak zbożowy — grzybica niszcząca liście) — działanie zapobiegawcze.

W celu wytworzenia odpowiedniego preparatu substancji czynnej, zadaje się 0,25 części wagowych substancji czynnej 25 częściami wagowymi dwumetyloformamidu i 0,06 częściami wagowymi emulgatora (eter alkiloarylowy poliglikolu) i dodaje 975 części wagowych wody. Koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia końcowego w cieczy do opryskiwania.

W celu zbadania działania zapobiegawczego spryskuje się do orosienia jednoliste pędy młodych roślin jęczmienia gatunku Amsel preparatem substancji czynnej. Po wyschnięciu opyla się jęczmień zarodnikami *Erysiphe graminis* var. *hordei*.

Po pozostawieniu roślin w ciągu 6 dni w temperaturze 21—22°C i przy wilgotności powietrza 80%—90% ocenia się inwazję roślin przez pustule *Erysiphe graminis*. Stopień inwazji wyraża się w procentach inwazji kontrolnych nietraktowanych roślin, przy czym 0% oznacza brak inwazji, a 100% wyraża taki sam stopień inwazji, jak u nietraktowanych roślin kontrolnych. Substancja czynna jest tym skuteczniejsza, im mniejsza jest inwazja *Erysiphe graminis*.

Substancje czynne, stężenia substancji czynnych w cieczy do opryskiwania i stopień inwazji wynikają z tablicy 2.

Tablica 1

Testowanie wzrostu grzybni przy stężeniu substancji czynnej 10 ppm

Substancja czynna	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeae	Rhizoctonia dolani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinerea	Verticillium albostrum	Pyricularia oryzae	Phialophora cinereascens	Helminthosporium gramineum	Mycosphaerella musicola	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii
Związek o wzorze 2 (znany)	9	9	9	9	5	9	9	9	5	9	9	9	5	9	5
Związek o wzorze 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	2	1	2
Związek o wzorze 4	—	—	—	5	3	5	5	3	—	1	1	1	2	—	—
Związek o wzorze 5	5	5	—	—	—	—	5	—	—	—	—	5	1	5	3
Związek o wzorze 6	2	5	3	1	5	3	1	3	3	1	1	1	1	5	1
Związek o wzorze 7	3	—	3	3	5	3	1	5	3	1	3	1	1	3	1
Związek o wzorze 8	3	—	3	1	5	3	1	5	3	1	2	1	1	—	1
Związek o wzorze 9	3	—	5	5	—	5	1	5	5	1	5	1	1	—	1
Związek o wzorze 10	3	—	3	3	—	5	1	5	3	1	5	1	1	—	1
Związek o wzorze 11	—	—	—	5	5	5	5	—	—	5	—	2	1	—	5

Tablica 2

Testowanie pędów (mączniak zbożowy) — działanie zapobiegawcze

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w cieczy do opryskiwa- nia w % wagowych	Inwazja w % nietrak- towanej próby kontrolnej
1	2	3
próba nietraktowana	—	100
związek o wzorze 12 (znany)	0,01 0,001	91,3 91,3
związek o wzorze 13 (znany)	0,01 0,001	55,0 100
związek o wzorze 14 (znany)	0,01 0,001	33,8 66,3
związek o wzorze 15 (znany)	0,01 0,005 0,001	60,0 90,0 100
związek o wzorze 16 (znany)	0,01 0,001	82,5 100
związek o wzorze 17	0,01	3,8
związek o wzorze 18	0,01 0,001	21,3 27,5
związek o wzorze 19	0,01 0,001 0,0001	18,8 18,8 25,0
związek o wzorze 20	0,01	0,0
związek o wzorze 3	0,01	15,0
związek o wzorze 4	0,01	3,8
związek o wzorze 21	0,01 0,001	0,0 0,0
związek o wzorze 7	0,01 0,001	0,0 0,0
związek o wzorze 8	0,01 0,001	0,0 0,0
związek o wzorze 9	0,01 0,001	0,0 0,0
związek o wzorze 10	0,01 0,001	0,0 0,0

Przykład III. Test na traktowanie pędów (rdza zbożowa — grzybica niszcząca liście) — działanie zapobiegawcze.

25 W celu wytworzenia korzystnego preparatu substancji czynnej zadaje się 0,25 części wagowych substancji czynnej 25 częściami wagowymi dwumetyloformamidu i 0,06 częściami wagowymi emulgatora (eter alkiloarylowy poliglikolu) i dodaje 975 części wagowych wody. Koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia końcowego w cieczy do opryskiwania.

W celu zbadania działania zapobiegawczego zakaża się jednoliste młode rośliny pszenicy gatunku Michigan Amber zawieszoną uredosporów Puccinia recondita w 0,1 % wodnym agarze. Po podsuszeniu zawiesiny zarodników spryskuje się rośliny pszenicy do oroszenia preparatem substancji czynnej i pozostawia do inkubacji w ciągu 24 godzin w szklarni w temperaturze około 20°C i przy wilgotności powietrza 100 %.

40 Po pozostawieniu roślin w ciągu 10 dni w temperaturze 20°C i przy wilgotności powietrza 80—90% ocenia się inwazję roślin przez pustule Puccinia recondita. Stopień inwazji wyraża się w procentach inwazji nietraktowanych roślin kontrolnych, przy czym 0 % oznacza brak inwazji, a 100 % oznacza taki sam stopień inwazji, jak u nietraktowanych roślin kontrolnych. Substancja czynna jest tym skuteczniejsza, im mniejsza jest inwazja rdzy zbożowej.

50 Substancje czynne, stężenie substancji czynnych w cieczy do rozpylania i stopień inwazji podano w tablicy 3.

Tablica 3

Testowanie pędów (rdza zbożowa) — działanie zapobiegawcze

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w cieczy do opryskiwa- nia w % wagowych	Inwazja w % nietrak- towanych roślin kontrolnych
1	2	3
próba nietraktowana	—	100
związek o wzorze 22	0,025	90,0

Tablica 3 c.d.

1	2	3
(znany)	0,01	90,0
związek o wzorze 23	0,025	100
(znany)	0,01	100
związek o wzorze 24	0,025	82,5
(znany)	0,01	100
związek o wzorze 25	0,025	86,3
(znany)	0,01	86,3
związek o wzorze 26	0,025	88,8
(znany)	0,01	100
związek o wzorze 27	0,025	75,0
(znany)	0,01	75,0
związek o wzorze 28	0,025	90,0
(znany)	0,01	90,0
związek o wzorze 29	0,025	100
(znany)	0,01	100
związek o wzorze 30	0,025	70,0
(znany)	0,01	85,0
związek o wzorze 31	0,025	100
(znany)	0,01	90,0
związek o wzorze 17	0,025	21,3
związek o wzorze 21	0,025	25,0
	0,01	50,0

Przykład IV. Testowanie Erysiphe.

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu

Emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkioloarylowego poliglikolu

Woda: 95 części wagowych

Miesza się substancję czynną w ilości potrzebnej do uzyskania żadanego stężenia substancji czynnej w cieczy do opryskiwania z podaną ilością rozpuszczalnika i rozcieńcza koncentrat podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki.

Cieczą do opryskiwania spryskuje się do orosienia młode rośliny ogórka w stadium około trzech liści. Rośliny ogórka pozostawia się do wyschnięcia w ciągu 24 godzin w szklarni. Celem inokulacji opyla się je konidiami grzyba Erysiphe cichoracearum. Następnie umieszcza się rośliny w szklarni w temperaturze 23—24°C przy wilgotności względnej powietrza około 75%.

Po upływie 12 dni oznacza się stan inwazji roślin ogórka w procentach nietraktowanych, lecz również inokulowanych roślin kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak inwazji, a 100% oznacza, że inwazja nastąpiła w takim samym stopniu, jak u roślin kontrolnych.

Substancje czynne, stężenia substancji czynnych i wyniki podano w tablicy 4.

Tablica 4
Testowanie Erysiphe

Substancja czynna	Inwazja w % zakażenia nietraktowanych roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej w %	
	0,00019	0,000125
związek o wzorze 2 (znany)	19	—
związek o wzorze 19	—	6
związek o wzorze 4	—	12

Przykład V. Testowanie Podosphaera — działanie zapobiegawcze

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu

Emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkioloarylowego poliglikolu

Woda: 95 części wagowych

Miesza się substancję czynną w ilości potrzebnej do uzyskania pożądanego stężenia substancji czynnej w cieczy do opryskiwania z podaną ilością rozpuszczalnika i rozcieńcza koncentrat podaną ilością wody, zawierającą wymienione dodatki.

Cieczą do opryskiwania spryskuje się do orosienia młode siewki jabłoni znajdujące się w stadium 4—6 liści. Rośliny pozostawia się w szklarni w ciągu 24 godzin w temperaturze 20°C i przy względnej wilgotności powietrza 70%. Następnie inokuluje się je przez opylenie konidiami Podosphaera leucotricha i umieszcza w szklarni w temperaturze 21—23°C i o wilgotności względnej powietrza około 70%.

W ciągu 10 dni po inokulacji oznacza się inwazję siewek w % nietraktowanych, lecz również inokulowanych roślin kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak inwazji, a 100% oznacza inwazję w takim samym stopniu, jak u roślin kontrolnych.

Substancje czynne, stężenia substancji czynnych i wyniki podano w tablicy 5.

Tablica 5

Testowanie Podosphaera — działanie zapobiegawcze

Substancja czynna	Inwazja w % inwazji nietraktowanych roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej w %	
	0,00078	0,00062
związek o wzorze 2 (znany)	26	—
związek o wzorze 19	—	24

Przykład VI. Testowanie Uromyces — działanie zapobiegawcze

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu

Emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkioloarylowego poliglikolu

Woda: 95 części wagowych

Miesza się substancję czynną w ilości potrzebnej do uzyskania żadanego stężenia substancji czynnej w cieczy do opryskiwania z podaną ilością rozpuszczalnika i rozcieńcza koncentrat podaną ilością wody zawierającą wymienione dodatki.

Cieczą do opryskiwania spryskuje się do orosienia młode rośliny fasoli znajdujące się w stadium 2 liści. Rośliny pozostawia się do wyschnięcia w szklarni w ciągu 24 godzin w temperaturze 20—22°C i przy względnej wilgotności powietrza 70%. Następnie inokuluje się je wodną zawiesiną uredosporów Uromyces phaseoli i inkubuje w ciągu 24 godzin w ciemnej wilgotnej komorze w temperaturze 20—22°C i przy względnej wilgotności powietrza 100%.

Następnie umieszcza się rośliny w szklarni przy intensywnym naświetlaniu w ciągu 9 dni w temperaturze 20—22°C i przy względnej wilgotności powietrza 70—80%.

Po upływie 10 dni po inokulacji oznacza się inwazję roślin w % nietraktowanych, lecz również inokulowanych roślin kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak inwazji,

a 100 % oznacza, że inwazja jest taka sama, jak u roślin kontrolnych.

Substancje czynne, stężenia substancji czynnych i uzyskane wyniki podano w tablicy 6.

Tablica 6
Testowanie Uromyces — działanie zapobiegawcze

Substancja czynna	Inwazja w % inwazji nietraktowanych roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej
	0,00156 %
związek o wzorze 2 (znany)	91
związek o wzorze 19	50
związek o wzorze 4	35
związek o wzorze 32	82
związek o wzorze 11	0

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład VII. 76,2 g (0,2 mola) surowego 1-bromo-1-[4'-(4''-chlorofenyl)-fenoksy]-3,3-dwumetylobutanonu-2 rozpuszcza się w 500 ml acetonitrylu. Dodaje się 48 g (0,6 mola) 1,2,4-triazolu i ogrzewa w ciągu 48 godzin do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie zagęszcza się przez oddestylowanie rozpuszczalnika. Pozostałość zadaje się 200 ml wody i wytrząsa trzy razy z porcjami po 100 ml chlorku metylenu. Łączy się warstwy organiczne, suszy nad siarczanem sodowym i zagęszcza pod ciśnieniem zmniejszonym za pomocą pompki wodnej. Pozostałość zadaje się 100 ml ligroiny i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z 50 ml octanu etylu. Otrzymaną jako pozostałość stałą substancję sączy się na gorąco. Otrzymuje się jako produkt uboczny 8,6 g (11 % wydajności teoretycznej) 1-[4'-(4''-chlorofenyl)-fenoksy]-1-[1,2,4-triazolilo-(4)]-3,3-dwumetylobutanonu-2 o temperaturze topnienia 210–212°C. Przesącz zagęszcza się przez oddestylowanie rozpuszczalnika pod ciśnieniem zmniejszonym za pomocą pompki wodnej. Pozostałość przekrystalizowuje się z ligroiny. Otrzymuje się 52,8 g (72 % wydajności teoretycznej) 1-[4'-(4''-chlorofenyl)-fenoksy]-1-[1,2,4-triazolilo-(1)]-3,3-dwumetylo-

butanon-2 o wzorze 18 (nr kodowy 1) o temperaturze topnienia 116–118°C.

Produkt wyjściowy wytwarza się w sposób następujący: 204,5 g (1 mol) 4-(4'-chlorofenyl)-fenolu) wytworzonego przez chlorowcowanie p-fenylofenoksyoctanu) rozpuszcza się w 1 litrze metyloetyloketonu i dodaje 140 g (1 mol) węglanu potasowego. Ogrzewa się do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną i następnie powoli wkrapla 134,5 g (1 mol) 1-chloropinakolonu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 6 godzin pod chłodnicą zwrotną i następnie usuwa stałą pozostałość. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostałość przekrystalizowuje się z 600 ml ligroiny. Otrzymuje się 240 g (79 % wydajności teoretycznej) 1-[4'-(4''-chlorofenyl)-fenoksy]-3,3-dwumetylobutanonu-2 o temperaturze topnienia 90°C.

60,5 g (0,2 mola) tego związku rozpuszcza się w czterochlorku węgla. W temperaturze pokojowej wkrapla się 10,2 ml (0,2 mola) bromu w ten sposób, aby uległ on ciągłemu zużyciu. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się surowy 1-bromo-1-[4'-(4''-chlorofenyl)-fenoksy]-3,3-dwumetylobutanonu-2 który można użyć bezpośrednio do wyżej podanej syntezy

Przykład VIII. Do 18,5 g (0,05 mola) 1-[4'-(4''-chlorofenyl)-fenoksy]-1-[1,2,4-triazolilo-(1)]-3,3-dwumetylobutanonu-2 rozpuszczonego w 200 ml metanolu dodaje się w temperaturze 5–10°C 2,5 g (0,075 mola) borowodoru sodowego. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej. Po zakwaszeniu za pomocą 20 ml stężonego kwasu solnego pozostawia się mieszaninę na okres 15 godzin i następnie wprowadza, mieszając, do 500 ml nasyconego roztworu kwaśnego węglanu sodowego. Następnie wytrząsa się trzy razy z porcjami po 100 ml chlorku metylenu. Z połączonych warstw organicznych oddestylowuje się rozpuszczalnik pod ciśnieniem zmniejszonym za pomocą pompki wodnej, a pozostałość zadaje 100 ml eteru naftowego. Wytrącone kryształy odsącza się. Otrzymuje się 16,8 g (90% wydajności teoretycznej) białych kryształów 1-[4'-(4''-chlorofenyl)-fenoksy]-1-[1,2,4-triazolilo-(1)]-3,3-dwumetylobutanolu-2 o wzorze 19 (nr kodowy 2) (postać erytro i treo) o temperaturze topnienia 135–146°C.

W analogiczny sposób można wytwarzać również związki o wzorze 1 zebrane w tablicy 7.

Tablica 7

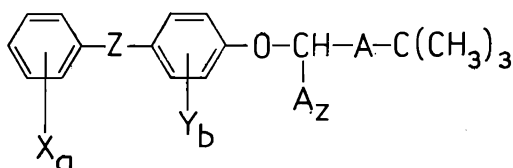
Nr kodowy związku	X	a	Y	b	Z	Az	A	Temperatura topnienia (°C)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	—	0	2-Cl	1	—	1,2,4-triazolil-(1)	CO	107
4	—	0	2,6-Cl ₂	2	—	„	CO	149–150
5	—	0	—	0	-O-	„	CO	98
6	—	0	—	0	-SO ₂ -	„	CO	150
7	—	0	—	0	-CH ₂ -	„	CO	95–99
8	4-Br	0	2,6-Cl ₂	2	—	„	CO	150–152
9	wzór 34	1	—	0	—	„	CO	171–173
10	4-OCH ₃	1	—	0	—	„	CO	108–109
11	4-Br	1	2-Br, 6-Cl	2	—	„	CO	148–150
12	4-Cl	1	2-Cl	1	—	„	CO	101–102
13	—	0	—	0	-CO-	„	CO	125–126
14	—	0	—	0	—	„	CO	124–126 (x3H ₃ PO ₄)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
15	—	0	—	0	—	1,2,4-triazolil-(1)	CHOH	135—140 (xH ₂ SO ₄)
16	—	0	—	0	—	„	CHOH	132—134 (xCH ₃ SO ₃ H)
17	—	0	—	0	—	„	CHOH	170—177 (xwzór 33)
18	—	0	—	0	—	„	CHOH	152—165 (xHNO ₃)
19	—	0	—	0	—	„	CHOH	75—82 (x HCl)
20	—	0	—	0	-CH ₂	„	CHOH	93—106
21	4-Cl	1	2-Cl	1	—	1,2,4-triazolil-(1)	CHOH	88—95
22	—	0	—	0	wzór 35	„	CHOH	103—109
23	4-Br	1	2-Br, 6-Cl	2	—	1,2,4-triazolil-(4)	CO	186—188
24	4-Cl	1	—	0	—	„	CO	210—212
25	—	0	—	0	-SO ₂ -	„	CHOH	198—202
26	—	0	—	0	—	1,2,3-triazolil-(1)	CO	107—108

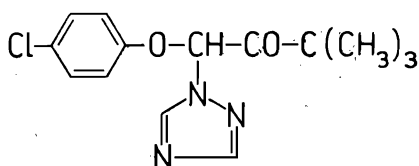
Zastrzeżenie patentowe

Środek grzybobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera przynajmniej jeden dwuaryloksy-triazolo-0,N-acetal o wzorze 1, w którym X i Y oznaczają atomy chlorowca i grupy nitrowe, grupy alkilowe, alkoksyłowe, chlorowcoalkiloto, aminowe, alkiloaminowe, dwualkilo-

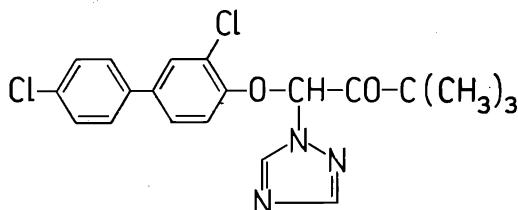
aminowe lub N-alkilo-alkilosulfonyloaminowe, Z oznacza bezpośrednio wiązanie, atom tlenu lub siarki, ponadto grupę metylenową, alkoksymetylenową, sulfonylową lub ketonową, A oznacza grupę ketonową lub grupę -CH(OH)-, A_z oznacza rodnik 1,2,4-triazolilowy-(1), rodnik 1,2,4-triazolilowy-(4) lub 1,2,3-triazolilowy-(1), natomiast a i b oznaczają liczby całkowite 0—3, lub sól tego związku.



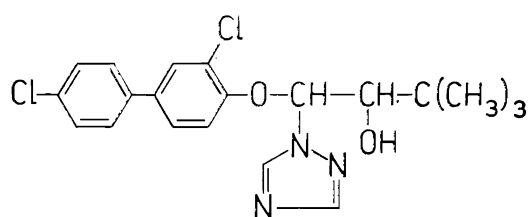
WZÓR 1



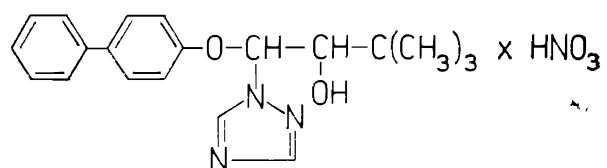
WZÓR 2



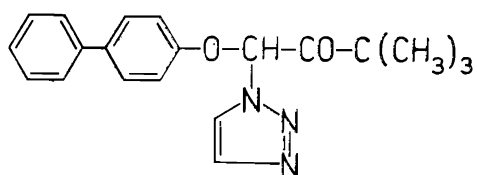
WZÓR 3



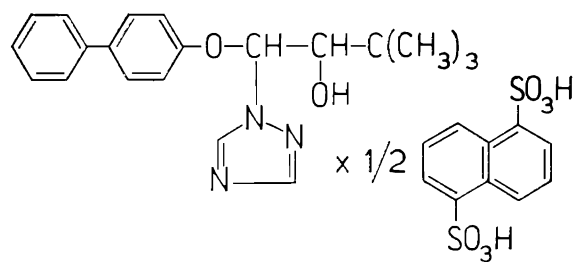
WZÓR 4



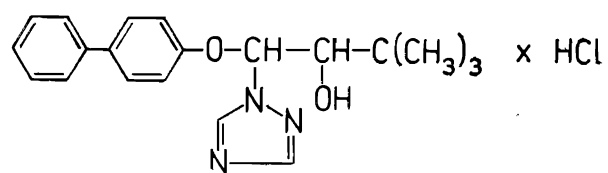
WZÓR 7



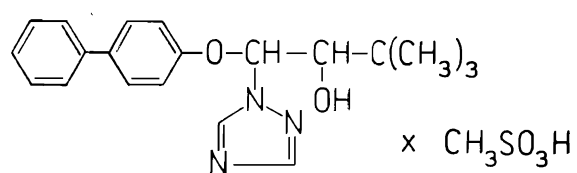
WZÓR 5



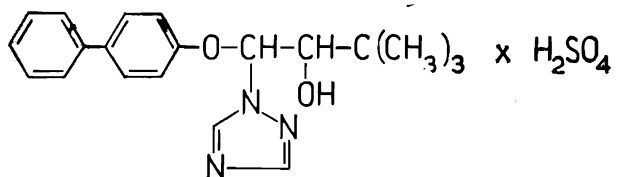
WZÓR 8



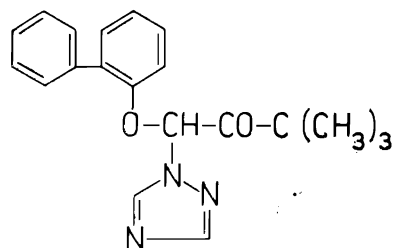
WZÓR 6



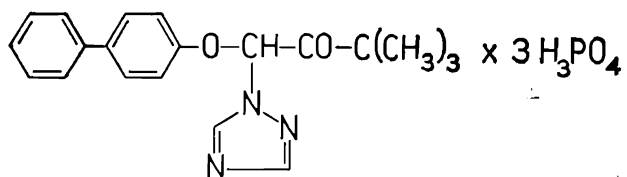
WZÓR 9



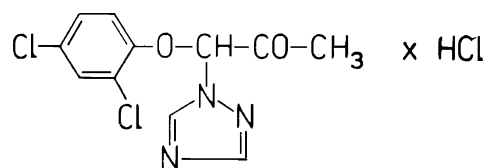
WZÓR 10



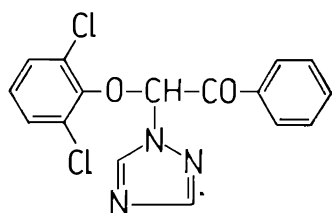
WZÓR 13



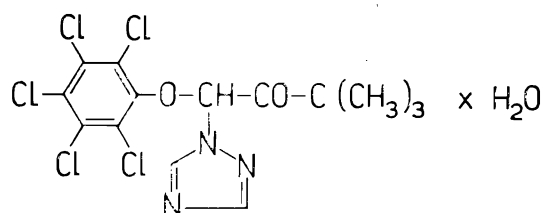
WZÓR 11



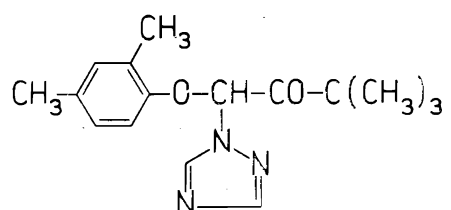
WZÓR 14



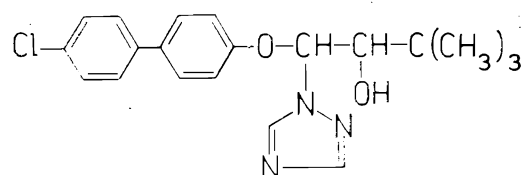
WZÓR 12



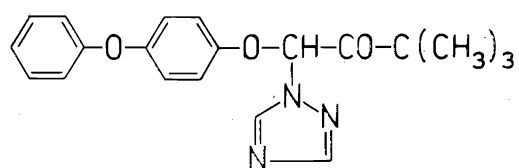
WZÓR 15



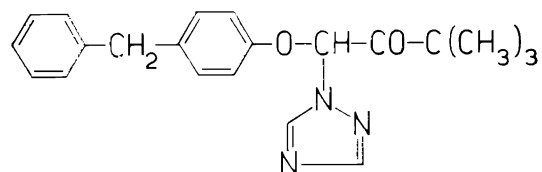
WZÓR 16



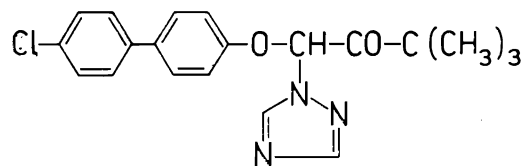
WZÓR 19



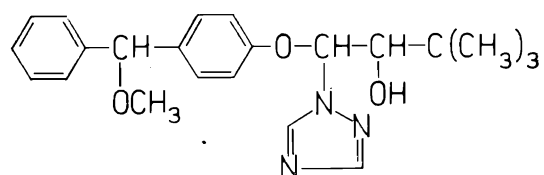
WZÓR 17



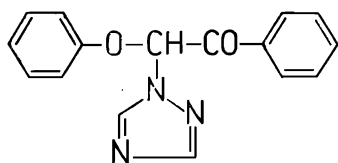
WZÓR 20



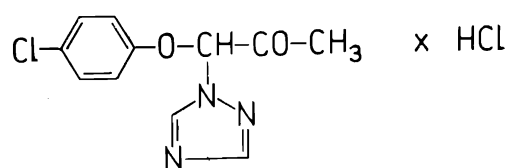
WZÓR 18



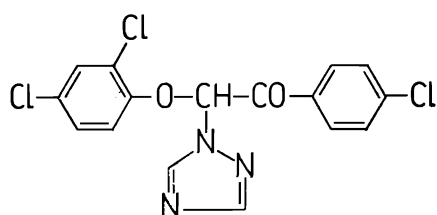
WZÓR 21



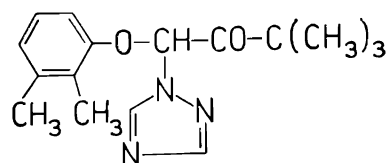
WZÓR 22



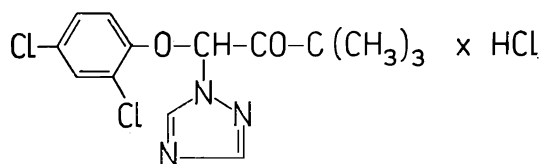
WZÓR 25



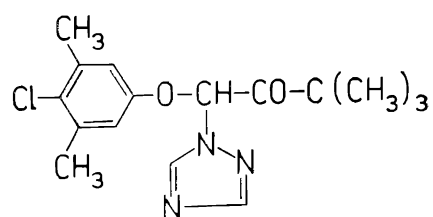
WZÓR 23



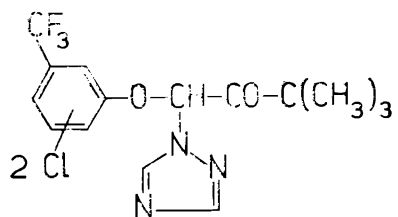
WZÓR 26



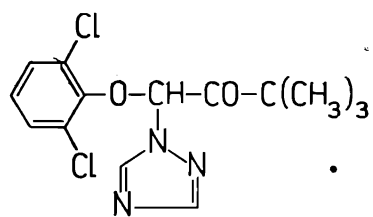
WZÓR 24



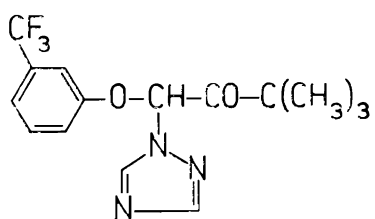
WZÓR 27



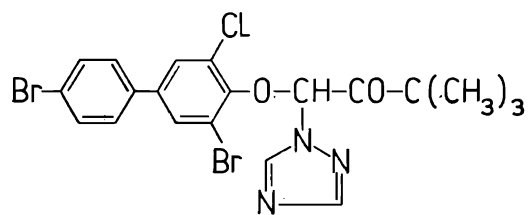
WZÓR 28



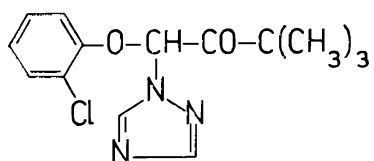
WZÓR 31



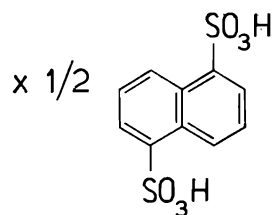
WZÓR 29



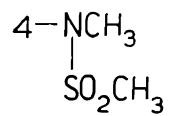
WZÓR 32



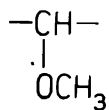
WZÓR 30



WZÓR 33



WZÓR 34



WZÓR 35