

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

203955
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 16 03 79
(21) [PV 1773-79]
(32) (31) (33) Právo přednosti od 17 03 78
(2931/78-6) Švýcarsko
(40) Zveřejněno 30 05 80
(45) Vydáno 15 10 83

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/50
A 01 N 43/82

(72)
Autor vynálezu FRICK WILLY dr., PFEFFINGEN a
HUBELE ADOLF dr., MAGDEN (Švýcarsko)

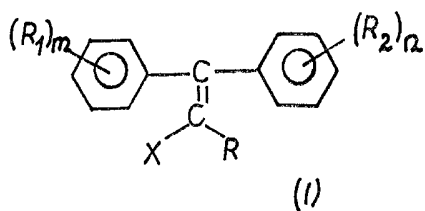
(73)
Majitel patentu CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

1

Vynález se týká fungicidních prostředků, které obsahují jako účinnou složku nové deriváty 1,1-difenylethenu. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových účinných látek použitelných k potírání hub a jako fungicidních prostředků.

Nové sloučeniny odpovídají obecnému vzorci I



v němž znamenají

X fluor nebo chlor,

R popřípadě methylovou skupinou substituívaný zbytek 1,2,4-triazol-1-ylový nebo zbytek 1-imidazolylový,

R₁ a R₂ nezávisle na sobě číslem m, popřípadě n určený počet stejných nebo různých substituentů ze skupiny tvořené halogenem, alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinou nebo kyanoskupinou, a

m a n nezávisle na sobě číslo 0, 1, 2 nebo 3.

2

Sloučeniny vzorce I se dají označit jako 1,1-difenyl-2-halogenetheny a představují vždy podle heterocyklu R 1,1-difenyl-2-halogen-2-(1,2,4-triazol-1-yl)etheny a 1,1-difenyl-2-halogen-2-(imidazol-1-yl)etheny.

Pod sloučeniny vzorce I spadají rovněž jejich soli s anorganickými nebo organickými kyselinami, jakož i odpovídající komplexní soli s kovy s Cu-, Mn-, Zn-, Fe- a dalšími solemi, kteréžto soli jsou snášeny rostlinami.

Sloučeniny vzorce I se ve velkém počtu odvozují strukturně od chemické skupiny analogů DDT, nemají však insekticidní účinek a za přirozených podmínek se snadno odbourávají.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že sloučeniny se strukturou vzorce I mají pro praktické požadavky velmi příznivé fungicidní spektrum k ochraně kulturních rostlin, aniž tyto rostliny nepříznivě ovlivňují nežádoucími vedlejšími účinky. Kulturními rostlinami jsou v rámci vynálezu například obiloviny (pšenice, ječmen, žito, oves, čirok), kukuřice, rýže, zelenina, cukrová řepa, sója, podzemnice olejná, ovocné stromy, okrasné rostliny, vinná réva, chmel, tykvovité rostliny (okurky, dýně, melouny), lilkovité rostliny, jako brambory, tabák a rajská jablíčka, jakož i banánovníky, kakaovníky a kaučovníky.

Pomocí účinných látek vzorce I se mohou na rostlinách nebo na částech rostlin (plody, listy, květy, stonky, hlízy, kořeny) těchto a příbuzných užitkových rostlin potlačovat nebo ničit vyskytující se houby, přičemž zůstávají chráněny i později vzrostlé části rostlin před takovými houbami. Účinné látky jsou účinné proti fytopatogenním houbám náležejícím do následujících tříd: Phycomycetes, jako jsou druhy Oomycetes, Basidiomycetes, jako jsou především houby typu rzí (například *Puccinia*), *Fungi imperfecti* (například *Verticillium*, *Piricularia*, *Cercospora*), dále pak zejména proti původcům druhů pravého padlí, náležejícím do třídy Ascomycetes, jako jsou *Erysiphe* a *Podosphaera*, jakož i proti druhu *Venturia* a další. Kromě toho jsou sloučeniny vzorce I účinné také systemicky. Mohou se používat také jako mořidla k ošetřování osiva (plodů, hlíz, zrn) a semenáčků rostlin k ochraně před houbovými infekcemi, jakož i proti fytopatogenním houbám, které se vyskytují v půdě.

Jako fungicidy k ochraně rostlin jsou výhodné takové sloučeniny vzorce I, v němž X znamená fluor. Tyto sloučeniny jsou označovány jako podskupina Ia.

Dále jsou výhodné sloučeniny vzorce I, v němž substituenty R₁ a R₂ zaujímají ortho- nebo para-polohy fenylových kruhů.

Pokud se odvozují od podskupiny Ia, označují se takové sloučeniny jako podskupina Ib.

Zvláště výhodné jsou takové sloučeniny vzorce I, v němž R znamená nesubstituovaný 1,2,4-triazol-1-ylový zbytek, především takové, které se odvozují od podskupiny Ib a které zde budou označovány jako podskupina Ic.

V podskupině Ic jsou zvláště výhodné takové účinné látky, u nichž alespoň ve dvou ze čtyřech poloh 2,4 a 2',4' obou fenylových kruhů jsou 2 atomy halogenu ze skupiny fluoru a chloru a v 6 polohách 3,5,6 a 3',5',6' jsou atomy vodíku. Tato zvláště výhodná podskupina je označována jako Id.

Velmi silně účinnými fungicidy pro ochranu rostlin jsou kromě jiného následující jednotlivé sloučeniny:

a) α,α -bis(4-chlorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-1-yl)ethen,

b) α,α -bis(2-chlorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-1-yl)ethen,

c) α -fenyl- α -(2,4-dichlorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-1-yl)ethen,

d) α -(4-fluorfenyl)- α -(2,4-dichlorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-1-yl)ethen,

e) α,α -bis(4-fluorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-1-yl)ethen,

f) α -(4-chlorfenyl)- α -(2,4-dichlorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-1-yl)ethen,

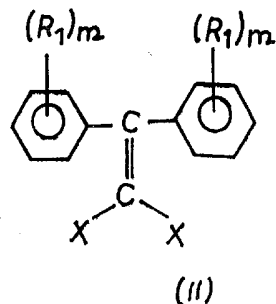
g) α,α -bis(2,4-dichlorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-1-yl)ethen,

h) α,α -bis(2-chlor-4-fluorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-1-yl)ethen.

Tyto sloučeniny mají zvláště silný účinek při potírání druhů pravého padlí. Sloučeniny vzorce I jsou v množstvích obvykle používaných pro aplikaci fungicidů snášeny rostlinami a nezpůsobují také žádné změny při růstu rostlin.

Sloučeniny vzorce I se vyrábějí v prvním stupni stejným nebo podobným způsobem jako DDT a jeho analoga (srov. německý patentový spis č. 547 871).

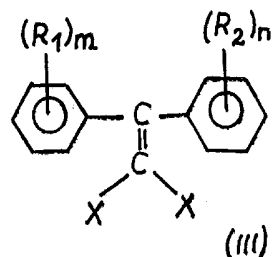
Jeden z možných způsobů výroby derivátů symetrických difenylethenů spočívá v kondenzaci příslušně substituovaného derivátu benzenu s fluoralem (nebo chloralem) za vzniku analoga DDT, z něhož se působením báze odštěpí jeden mol HX za vzniku analogu DDE vzorce II,



kde

X = F nebo Cl.

Pro výrobu nesymetrických meziproduktů vzorce III,

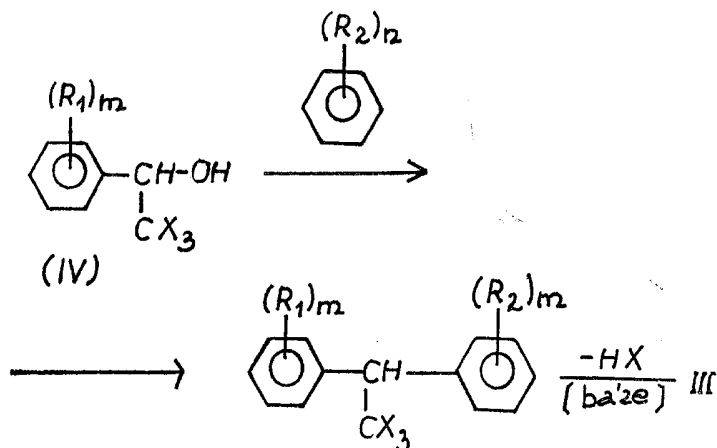


v němž

R₁ a R₂, popřípadě m a n mají rozdílný význam, se postupuje analogickým způsobem a kon-

denzuje se molární množství fluoralu (popřípadě chloralu) za vzniku meziprojektu vzorce IV, který se kondenzuje s dalším de-

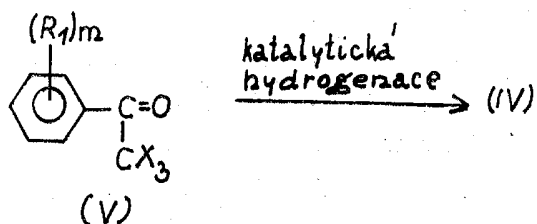
rivátem benzenu a potom se odštěpí jeden mol sloučeniny HX, jak je patrné z následujícího reakčního schématu:



K získání sloučenin vzorce I se dá při použití ekvimolárních množství jeden z obou atomů halogenu na dvojně vazbě meziprojektů vzorce II, popřípadě III vyměnit za heterocyklus R, přičemž se současně odštěpí 1 mol HX. Reakce se dá často zjednodušit také tak, že se odštěpení HX za vzniku meziprojektů II nebo III provádí již v přítomnosti heterocyklického zbytku R, takže sloučenina vzorce II nebo III reaguje in statu nascendi s 1,2,4-triazolem, popřípadě imidazolem.

Meziprojektů vzorce IV se dají získat jak známo také Grignardovou reakcí příslušně substituentem R₁ (popřípadě R₂) substituovaného derivátu benzenu a další reakcí vzniklého derivátu fenylnatriumbromidu libovolně s

— fluorem, popřípadě chlorem, nebo
— trifluoroctovou kyselinou, popřípadě trichloroctovou kyselinou, výhodně ve formě příslušné soli s alkalickým kovem, a následující katalytickou hydrogenací (vodíkem v přítomnosti paládia) vzniklého trihalogenacetofenonu vzorce V.



Sloučenina vzorce V se dá místo katalyticky hydrogenovat na karbinol vzorce IV také působením natriumborhydridu nebo lithiualuminiumhydridu.

Existuje řada dalších způsobů přípravy z větší části známých derivátů α,α -difenylethenu, popřípadě α,α -difenylethanu, které mohou při postupu podle vynálezu sloužit jako meziprojektů.

Vynález se týká způsobu výroby sloučenin vzorce I reakcí α,α -difenyl- β,β -dihalo-genethenu vzorce III s popřípadě methy-

lem substituovaným imidazolem, popřípadě s 1,2,4-triazolem.

Pro výrobu sloučenin vzorce I, v němž X znamená chlor, jsou nutné vyšší teploty, až do 200 °C, zčásti se reakce musí provádět za tlaku. Sloučeniny vzorce I, v němž X znamená fluor, se dají získat za mírnějších podmínek, například při teplotě místnosti až nejvýše 100 °C.

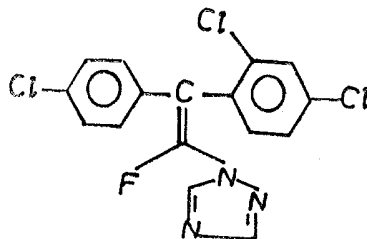
Pokud je to nutné, používají se inertní rozpouštědla. Výhodná jsou polární rozpouštědla, jako ethylenglykoldimethylether, dimethylsulfoxid, dimethylformamid, dioxan, voda a jiné. Vedle bazické reakční složky lze doporučit přídavek anorganické báze nebo terciárního aminu.

Při rozdílně substituovaných fenylových kruzích se získá směs cis/trans-isomerů vzorce I. Čisté antipody mají různý mikrobicidní účinek.

V následujících příkladech je ilustrována příprava sloučenin vzorce I. Teploty jsou udávány ve stupních Celsia.

Příklad 1

Příprava α -(4-chlorfenyl)- α -(2,4-dichlorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-1-yl)-ethenu (sloučenina 16)

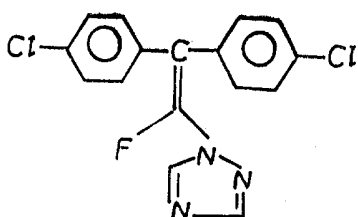


Předloží se 1 mol (339,5 g) α -(p-chlorfenyl)- α -(o,p-dichlorfenyl)- β,β -trifluor-ethanu v 1 litru ethylenglykoldimethyletheru a přidá se roztok 82 g triazolu (= 25% nadbytek). Při teplotě 80 až 85 °C se během jedné hodiny přikape 250 ml 60% roztoku hydroxidu draselného. Reakční směs se po-

tom udržuje 4 hodiny při teplotě 80 °C. Po ochlazení se obě fáze rozdělí a organická fáze se obvyklým způsobem vysuší síranem sodným a zahustí se. Po odpaření se získá světlý olej (320 g), který se destiluje ve vakuu (teplota varu: 180 až 185 °C/26,7 Pa). Představuje směs dvou možných cis-trans-isomerů. Pomocí etheru a cyklohexanu lze část oleje přivést ke krystalizaci. Krystalický produkt představuje jeden z obou isomerů (teplota tání: 94 až 95 °C).

Příklad 2

Příprava α,α -bis(4-chlorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-1-yl)ethenu (sloučenina 3)



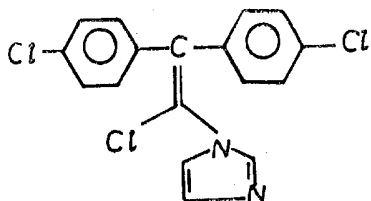
Reakce se provádí analogickým způsobem, jako je popsán v příkladu 1.

Vzhledem k tomu, že u této sloučeniny nejsou možné geometrické isomery, získá se produkt po odpaření organické fáze ihned v krystalickém stavu.

Po překrystalování z cyklohexanu a etheru se získá analyticky čistá sloučenina. Teplota tání 105 až 106 °C.

Příklad 3

Příprava α,α -bis(4-chlorfenyl)- β -chlor- β -(imidazol-1-yl)ethenu



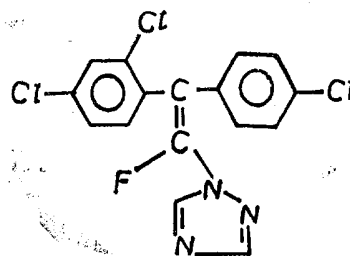
1 mol (318 g) „DDE“ [= 2,2-bis(p-chlorfenyl)-1,1-dichlorethen] se bez rozpouštědla zahřívá s 3 mol imidazolu (204 g) po dobu 20 hodin v tlakové trubici na 200 až 210 °C.

K reakční směsi se potom přidá asi 1,5 litru vody a provede se extrakce etherem. Při odpaření zbude z etherického roztoku velmi viskózní olej. Vysokovakuumovou destilací (teplota varu 170 až 180 °C/0,65 Pa) lze tento olej zbavit tmavých a obtížně těkavých podílů.

Překrystalováním z cyklohexanu lze získat sloučeninu v čistém stavu. Teplota tání 104 až 105 °C.

Příklad 4

Příprava α -(4-fluorfenyl)- α -(2,4-dichlorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-1-yl)ethenu (sloučenina 23)



a) K 24 g hořčičku ve 200 ml diethyletheru se na špičce špachtle přidá jod a 175 g (1 mol) p-fluorchlorbenzenu v 800 ml diethyletheru se přikape tak, aby exotermně reagující směs vřela pod zpětným chladičem. Po 2 hodinách se reakční směs ochladí na 0 až 10 °C a přidá se 152 g (1 mol) vysušené draselné soli trifluoroctové kyseliny (CF_3COOK). Takto získaná disperze se míchá přes noc při teplotě místnosti, potom se ochladí a přidá se k ní 250 ml 20% kyseliny chlorovodíkové. Etherická fáze se oddělí, promyje se vodou do neutrální reakce a zahustí se. Po destilaci zbytku ve vakuu se získá 91 g (asi 50 %) p-fluortrifluoracetofenonu, teplota varu 50 až 52 °C/2000 Pa.

b) 212 g (1 mol) p-fluortrifluoracetofenonu se rozpustí v 1000 ml ethanolu, při 0 až 10 °C se přidá 20 g natriumborhydridu a směs se míchá 2 hodiny a potom se míchá další 4 hodiny při teplotě místnosti. Pomalu se přidá 500 ml vody a čirý roztok tvořící horní vrstvu se oddělí dekantací, načež se zahustí na rotační odparce. Zbytek se rozpustí v diethyletheru, potom se získaný roztok promyje vodou, vysuší se síranem sodným a zahustí se. Olejovitý zbytek se podrobí frakční destilaci. Získá se 171 g p-fluorfenyltrifluormethylkarbinolu, teplota varu 86 až 90 °C/2000 Pa.

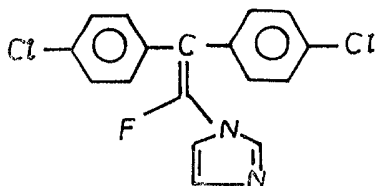
c) Předloží se 300 ml 1,3-dichlorbenzenu v 1000 ml koncentrované kyseliny sírové a při teplotě 0 až 10 °C se přikape 214 g (1 mol) karbinolu získaného podle odst. b). Směs se míchá přes noc při teplotě místnosti, potom se vylíje reakční směs na led a přidá se 300 ml methylenchloridu. Organická fáze se promyje vodou do neutrální reakce, vysuší se síranem sodným a zahustí se. Získá se 260 g α -(4-fluorfenyl)- α -(2,4-dichlorfenyl)- β,β,β -trifluorethanu o teplotě varu 95 až 105 °C/13 Pa.

d) 90,4 g (0,28 mol) meziproductu, který byl získán podle odst. c), se zahřívá v 300 ml ethylenglykoldimethyletheru s 21,3 g (0,31 mol) 1,2,4-triazolu na teplotu 80 °C (var pod zpětným chladičem). V průběhu jedné hodiny se přikape roztok 47 g hydroxidu draselného ve 100 ml vody. Potom se

směs zahřívá 6 hodin k varu pod zpětným chladičem. Po ochlazení se organická fáze promyje nasyceným roztokem chloridu sodného a odpaří se. Viskózní zbytek se destiluje ve vysokém vakuu. Teplota varu 200 °C / 1,5 Pa. Po překrystalování z hexanu se získá čistý konečný produkt o teplotě tání 70 až 72 °C.

Příklad 5

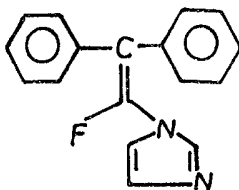
Příprava α,α -bis(4-chlorfenyl)- β -fluor- β -(imidazol-1-yl)ethenu (sloučenina 52)



1 mol (285 g) 2,2-bis(p-chlorfenyl)-1,1-difluorethylenu se rozpustí ve 2 litrech dimethylformamidu. Do tohoto roztoku se při teplotě 0 až 5 °C přidá 56 g jemně rozpráškovaného hydroxidu draselného. Potom se při teplotě od 0 do 5 °C během 2 hodin přikape 67 g imidazolu rozpuštěného v 500 ml dimethylformamidu. Reakční směs se udržuje ještě 3 hodiny při teplotě 0 až 5 °C a potom se ponechá v klidu při 20 °C 12 hodin. Poté se přidají 3 litry vody a provede se extrakce etherem. Po odpaření etheru zbude 210 g reakčního produktu ve formě pevného zbytku, který se může překrystalovat z ethanolu. Teplota tání 90 až 91 °C.

Příklad 6

Příprava α,α -difenyl- β -fluor- β -(imidazol-1-yl)ethenu (sloučenina 50)

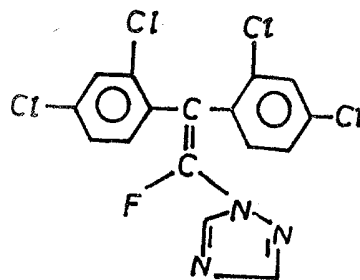


1 mol (236 g) trifluordifenylethanu se rozpustí v 1 litru bis(methoxyethyl)etheru. K tomuto roztoku se přidá 75 g imidazolu rozpuštěného ve 250 ml vody a 125 g hydroxidu draselného rozpuštěného v 250 ml vody. Směs se zahřívá za míchání 8 hodin na teplotu 100 až 110 °C. Za účelem zpracování se hlavní podíl rozpouštědla odpaří ve vakuu, ke zbytku se přidá 1 litr vody a provede se extrakce methylenchloridem. Methy-

lenchloridový roztok se vysuší síranem sodným a odpaří se. Zbytek se destiluje při 66,7 Pa. Přitom se jako přední frakce jímá asi 30 g výchozí látky. Hlavní množství (asi 200 g) destiluje při teplotě mezi 140 a 150 st. Celsia/66,7 Pa. Při míchání s hexanem a malým množstvím etheru se vyloučí látka v krystalickém stavu. Po vysušení ve vakuu se získá 180 g reakčního produktu. Teplota tání 48 až 50 °C.

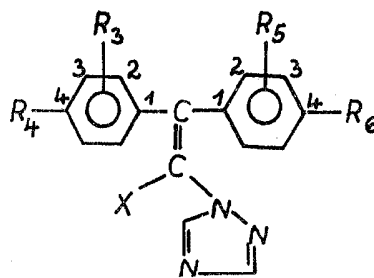
Příklad 7

Příprava α,α -bis(2,4-dichlorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-1-yl)ethenu (sloučenina 4)



1 mol (374 g) α,α -bis-(2,4-dichlorfenyl)- β,β,β -trifluorethanu [získaného kondenzací m-dichlorbenzenu s fluoralem v přítomnosti koncentrované kyseliny sírové] se rozpustí v 800 ml ethylenglykoldimethyletheru. Potom se za míchání přidá 80 g 1,2,4-triazolu a pak se při teplotě 80 až 85 °C přikape 250 ml 60% roztoku hydroxidu draselného. Reakční směs se vaří ještě asi 3 hodiny pod zpětným chladičem. Po ochlazení se vodná fáze oddělí a dá se stranou. Organická fáze se odpaří a zbytek se destiluje molekulární destilací ve vysokém vakuu. Při 180 °C a 13,3 Pa destiluje látka ve formě bezbarvého oleje, který při ochlazení ztuhne na pevnou pryskyřici. Výtěžek činí asi 76 %. Ze směsi cyklohexanu a methanolu lze tuto sloučeninu nechat vykristalovat. Teplota tání 84 až 86 °C.

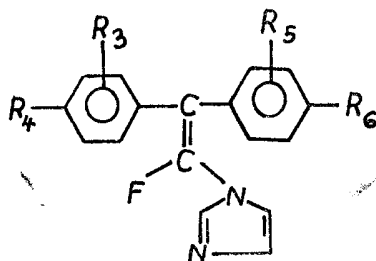
Tímto způsobem nebo podle některé ze shora uvedených metod se získají následující sloučeniny obecného vzorce:



Sloučenina č.	X	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Fyzikální konstanty
1	F	H	H	H	H	teplota tání 78—79 °C
2	F	2-Cl	H	2-Cl	H	teplota tání 80—82 °C
3	F	H	Cl	H	Cl	teplota tání 105—106 °C
4	F	2-Cl	Cl	2-Cl	Cl	teplota tání 84—86 °C
5	F	3-Cl	Cl	3-Cl	Cl	
6	F	2-CH ₃	Cl	2-CH ₃	Cl	
7	F	H	CH ₃	H	CH ₃	teplota varu 175 °C/13 Pa
8	F	3-CH ₃	Cl	3-CH ₃	Cl	
9	F	3-CF ₃	H	3-CF ₃	H	
10	F	3-CF ₃	Cl	3-CF ₃	Cl	
11	F	H	F	H	F	teplota tání 93—94 °C
12	F	H	Br	H	Br	
13	F	H	CN	H	CN	viskózní olej
14	F	2-Cl	CN	2-Cl	CN	
15	F	2-CH ₃	CN	2-CH ₃	CN	
16	F	H	Cl	2-Cl	Cl	teplota tání 94—95 °C
17	F	2-Cl	H	H	Cl	teplota tání 98—100 °C
18	F	H	Cl	2-CH ₃	CH ₃	teplota varu 200 °C/13 Pa
19	F	H	Cl	3-CH ₃	CH ₃	teplota tání 121—125 °C
20	F	H	Cl	H	H	teplota varu 170 °C/13 Pa
21	F	H	H	2-Cl	Cl	teplota tání 88—89 °C
22	F	H	CH ₃	2-Cl	Cl	teplota tání 143—144 °C
23	F	H	F	2-Cl	Cl	teplota tání 70—72 °C
24	F	H	iso-C ₃ H ₇	2-Cl	Cl	
25	F	2-C ₂ H ₅	Cl	2-C ₂ H ₅	Cl	
26	Cl	2-Cl	H	2-Cl	H	teplota tání 88—91 °C
27	Cl	H	Cl	H	Cl	teplota tání 111—113 °C
28	Cl	2-Cl	Cl	2-Cl	Cl	teplota varu 185 °C/13 Pa
29	Cl	3-Cl	Cl	3-Cl	Cl	
30	Cl	2-CH ₃	Cl	2-CH ₃	Cl	
31	Cl	3-CH ₃	Cl	3-CH ₃	Cl	
32	Cl	3-CF ₃	H	3-CF ₃	H	olej
33	Cl	3-CF ₃	Cl	3-CF ₃	Cl	olej
34	Cl	H	Br	H	Br	pryskyřice
35	Cl	H	Cl	2-Cl	Cl	
36	Cl	2-Cl	H	H	Cl	
37	Cl	H	H	2-Cl	Cl	olej
38	Cl	2-C ₂ H ₅	Cl	2-C ₂ H ₅	Cl	olej
39	F	2-Cl	F	2-Cl	F	teplota tání 82—85 °C
40	F	H	CF ₃	H	F	olej
41	F	2-Cl	F	H	F	teplota varu 190—197 °C/ /50 Pa

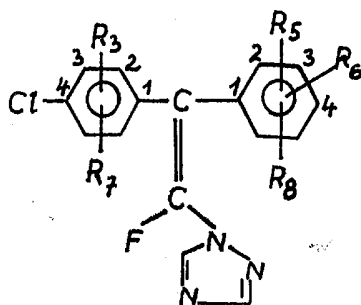
Sloučenina č.	X	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Fyzikální konstanty
42	F	2-CF ₃	Cl	H	F	viskózní produkt
43	F	H	Cl	H	CF ₃	teplota tání 99—102 °C
44	F	2-Cl	Cl	H	CF ₃	teplota varu 161—163 °C/ /66 Pa
45	F	2-Cl	Cl	H	CN	teplota varu 157—160 °C/ /66 Pa
46	F	2-F	Cl	2-F	Cl	teplota tání 90—93 °C
47	F	H	Cl	H	F	teplota tání 73—77 °C
48	F	2-Cl	Cl	2-Cl	F	teplota tání 61—64 °C
49	F	2-Cl	Cl	2-F	F	viskózní produkt

Analogicky se vyrobí také následující sloučeniny vzorce



Sloučenina č.	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Fyzikální konstanty
50	H	H	H	H	teplota tání 48—50 °C
51	2-Cl	H	2-Cl	H	teplota tání 65—66 °C
52	H	Cl	H	Cl	teplota tání 90—91 °C
53	2-Cl	Cl	2-Cl	Cl	teplota tání 78—80 °C
54	3-Cl	Cl	3-Cl	Cl	teplota tání 105—107 °C
55	2-CH ₃	Cl	2-CH ₃	Cl	teplota varu 145—148 °C/ /13 Pa
56	H	CH ₃	H	H	
57	3-CH ₃	Cl	3-CH ₃	Cl	teplota tání 98—104 °C
58	3-CF ₃	H	3-CF ₃	H	
59	3-CF ₃	Cl	3-CF ₃	Cl	
60	H	F	H	F	
61	H	Br	H	Br	pryskyřice
62	H	CN	H	CN	
63	2-Cl	CN	2-Cl	CN	
64	2-CH ₃	CN	2-CH ₃	CN	
65	H	Cl	2-Cl	Cl	teplota tání 84—85 °C
66	2-Cl	H	H	Cl	
67	H	Cl	2-CH ₃	CH ₃	teplota tání 67—69 °C
68	H	Cl	3-CH ₃	CH ₃	
69	H	Cl	H	H	
70	H	H	2-Cl	Cl	teplota varu 140—150 °C/ /25 Pa olej
71	H	CH ₃	2-Cl	Cl	
72	2-CH ₃	H	H	H	
73	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	

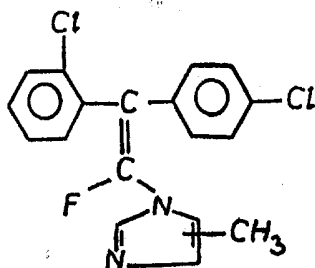
Podle některé z metod shora uvedených se vyrobí také následující vícenásobně substituované sloučeniny vzorce:



Sloučenina č.	R ₃	R ₇	R ₅	R ₆	R ₈	Fyzikální konstanty
74	2-Cl	6-CH ₃	2-Cl	4-Cl	6-CH ₃	pryskyřice
75	2-Cl	6-Cl	2-Cl	4-Cl	6-Cl	
76	2-F	6-F	2-F	4-Cl	6-F	olej
77	2-CH ₃	6-CH ₃	2-CH ₃	4-Cl	6-CH ₃	olej
78	2-CN	6-Cl	2-CN	4-Cl	6-Cl	
79	2-Cl	6-C ₂ H ₅	2-Cl	4-Cl	6-C ₂ H ₅	
80	2-Cl	H	2-CH ₃	4-CH ₃	6-CH ₃	viskózní produkt
81	H	H	2-CH ₃	4-CH ₃	6-CH ₃	
82	H	H	2-Cl	4-Cl	5-Cl	teplota varu 240 °C/55 Pa

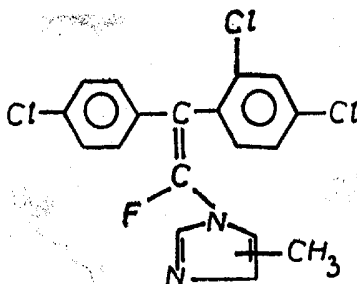
jakož i sloučeniny

č. 83



teplota tání 87—90 °C

č. 84



teplota varu 150—160 °C/
/66 Pa

Sloučeniny vzorce I se mohou používat samotné nebo spolu s vhodnými nosnými látkami nebo/a dalšími přísadami. Vhodné nosné látky a přísady mohou být pevné nebo kapalné a odpovídají látkám obvykle používaným při přípravě takovýchto prostředků, jako jsou například přírodní nebo regenerované minerální látky, rozpouštědla, dispergátory, smáčedla, adhezíva, zahušťovadla, pojidla nebo hnojiva.

Obsah účinné látky v prostředcích běžných na trhu je 0,1 až 90 %.

Za účelem aplikace se mohou sloučeniny vzorce I vyskytovat v následujících zpra-

covatelských formách (přičemž údaje hmotnostních % v závorkách představují výhodná množství účinné látky):

pevné formy zpracování: popraše a posypy (až do 10 %), granuláty, obalované granuláty, impregnované granuláty a homogenizované granuláty, peletky (zrna) (1 až 80 %), kapalné formy zpracování:

a) ve vodě dispergovatelné koncentráty účinné látky:

smáčitelné prášky a pasty

[25 až 90 % v balení používaném na trhu, 0,01 až 15 % v upotřebitelném roztoku],

emulzní koncentráty a koncentrované roztoky (10 až 50 %), 0,01 až 15 % v přímo upotřebitelném roztoku),

b) roztoky (0,1 až 20 %), aerosoly.

Účinné látky vzorce I podle vynálezu se mohou používat jako účinné složky prostředků, které se například formulují následujícím způsobem:

Popraš

K přípravě a) 5% a b) 2% popraše se použije následujících látek:

a)

5 dílů účinné látky,
95 dílů mastku,

b)

2 dílů účinné látky,
1 dílu vysoce dispergovatelné kyseliny křemičité,
97 dílů mastku,

Účinné látky se smísí s nosnými látkami a směs se rozemele. V této formě se může aplikovat poprašováním.

Granulát

Pro přípravu 5% granulátu se použije následujících látek:

5 dílů účinné látky
0,25 dílu epichlorhydrinu,
0,25 dílu cetylpolýglykoletheru,
3,50 dílu polyethylenglykolu,
91 dílů kaolinu (velikost částic 0,3 až 0,8 mm).

Účinná látka se smísí s epichlorhydrinem a tato směs se rozpustí v 6 dílech acetonu, načež se přidá polyethylenglykol a cetylpolýglykolether. Takto získaný roztok se nastříká na kaolin a potom se aceton odpaří ve vakuu. Takovýto mikrogranulát se používá výhodně k potírání hub, které se vyskytují v půdě.

Smáčitelný prášek

Pro přípravu a) 70%, b) 40%, c) a d) 25% a e) 10% smáčitelného prášku se použije následujících složek:

a)

70 dílů účinné látky,
5 dílů natriumdibutylsulfonátu,
3 dílu kondenzačního produktu naftylensulfonových kyselin, fenolsulfonových kyselin a formaldehydu (3:2:1),
10 dílů kaolinu,
12 dílů křídý (prov. Champagne),

b)

40 dílů účinné látky,
5 dílů sodné soli kyseliny ligninsulfonové,

1 díl sodné soli dibutylsulfonové kyseliny,
54 dílů kyseliny křemičité,

c)

25 dílů účinné látky,
4,5 dílu vápenaté soli ligninsulfonové kyseliny,
1,9 dílu směsi křídý (prov. Champagne a hydroxyethylcelulózy (1:1),
1,5 dílu sodné soli dibutylsulfonové kyseliny,
19,5 dílu kyseliny křemičité,
19,5 dílu křídý (prov. Champagne),
28,1 dílu kaolinu,

d)

25 dílů účinné látky,
2,5 dílu isooktylfenoxypolyoxyethylenethanolu,
1,7 dílu směsi křídý (prov. Champagne) a hydroxyethylcelulózy (1:1),
8,3 dílu křemičitanu hlinitosodného,
16,5 dílu křemeliny,
46 dílů kaolinu,

e)

10 dílů účinné látky,
3 dílu směsi sodných solí nasycených sulfatovaných mastných alkoholů,
5 dílu kondenzačního produktu naftalensulfonové kyseliny a formaldehydu,
82 dílů kaolinu.

Účinné látky se důkladně smísí ve vhodných mísičích s přísadami a směs se rozemele na příslušných mlýnech a válkách. Získá se smáčitelný prášek o výtečné smáčitelnosti a suspendovatelnosti, který se ředí vodou na suspenze požadované koncentrace a dá se používat zejména k aplikaci na listy rostlin.

Emulgovatelné koncentráty:

Pro přípravu 25% emulgovatelného koncentrátu se použije následujících látek:

25 dílů účinné látky,
2,5 dílu epoxidovaného rostlinného oleje,
10 dílů směsi alkylarylsulfonátu a polyglykoletheru mastného alkoholu,
5 dílů dimethylformamidu,
57,5 dílu xylenu.

Z takovýchto koncentrátů se mohou ředěním vodou vyrábět emulze požadované koncentrace, které jsou zvláště vhodné k aplikaci na listy rostlin.

V následujících příkladech, ilustrujících biologickou účinnost, jsou koncentrace účinných látek uváděny v ppm (100 ppm = 0,01 proc.).

Příklad 8

Účinek proti *Cercospora personata* (= *C. arachidicola*) na rostlinách podzemnice olejné

Rostliny podzemnice olejné staré 3 týdny se postříkají suspenzí (200 ppm účinné látky), která byla připravena ze smáčitelného prášku. Asi po 12 hodinách se ošetřené rostliny popráší konidii houby ve formě suspenze. Infikované rostliny se potom inkubují asi 24 hodin při relativní vlhkosti vzduchu vyšší než 90 % a potom se umístí do skleníku asi při 22 °C. Napadení houby se vyhodnotí po 12 dnech.

Ve srovnání s neošetřenou kontrolou vykazují rostliny, které byly ošetřeny účinnými látkami vzorce I, menší napadení nebo nevykazují žádné napadení. Sloučeniny č. 18, 21, 23, 39 a 41 zcela zabraňují napadení houbou i v koncentraci 60 ppm.

Příklad 9

Účinek proti padlí travnímu (*Erysiphe graminis*) na ječmeni (reziduální protektivní účinek)

Asi 8 cm vysoké rostliny ječmene se postříkají suspenzí (s obsahem 20 ppm účinné látky), která byla připravena ze smáčitelného prášku. Po 48 hodinách se ošetřené rostliny popráší konidii houby. Infikované rostliny ječmene se umístí do skleníku asi při 22 °C a napadení houbou se posoudí po 10 dnech.

Sloučeniny vzorce I dosahují zpravidla silné účinnosti proti padlí travnímu na ječmeni. Sloučeninami č. 1, 2, 3, 4, 7, 11, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 39, 41, 82 bylo napadení padlím zcela zabráněno.

Příklad 10

Účinnost proti *Podosphaera leucotricha* na výhoncích jabloní (reziduální protektivní účinek)

Jabloňové semenáčky s čerstvými výhonky asi 15 cm dlouhými se postříkají (200 ppm účinné látky), která byla připravena ze smáčitelného prášku. Po 24 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí konidii houby a umístí se v klimatizované komoře při 70% relativní vlhkosti vzduchu a při teplotě 20 °C. Posouzení napadení houbou se provádí 12 dnů po infekci. Účinnými látkami č. 2, 4, 16, 18, 21, 23, 39 a 41 se napadení houbou zcela zabránilo.

Příklad 11

Účinek proti *Venturia inaequalis* na jabloňových výhoncích (reziduální protektivní účinek)

Jabloňové semenáčky s 10 až 20 cm dlouhými čerstvými výhonky se postříkají sus-

penzí (200 ppm účinné látky), která byla vyrobena ze smáčitelného prášku. Po 24 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí konidii houby. Rostliny se potom po dobu 5 dnů inkubují při 90 až 100% relativní vlhkosti vzduchu a potom se umístí po dobu 10 dalších dnů do skleníku při 20 až 24 °C. Napadení houbou se hodnotí 15 dnů po infekci.

Pomocí účinných látek č. 21, 23, 39 a 41 bylo napadení houbou zcela zamezeno.

Příklad 12

Testování vůči houbám přenosných semenem na obilí

Účinek proti *Helminthosporium gramineum*

Zrna pšenice se kontaminují suspenzí spor houby a znovu se vysuší. Kontaminovaná zrna se namoří suspenzí testované látky vyrobené ze smáčitelného prášku (600 ppm účinné látky, vztaženo na hmotnost semen). Po dvou dnech se zrna vyloží na vhodné misky s agarem a po dalších čtyřech dnech se posoudí vývin kolonií houby v okolí zrn. Počet a velikost kolonií houby se použije jako měřítko k posouzení účinnosti testovaných látek.

Pomocí sloučenin č. 11, 16, 21, 23 a 39 bylo zcela zabráněno růstu houby.

Příklad 13

Účinek proti *Puccinia graminis* f. sp. *secalis* na žitu (reziduální protektivní účinek)

Rostliny žita se 4 dny po zasetí postříkají suspenzí (200 ppm účinné látky), která byla připravena ze smáčitelného prášku. Po 24 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí uredospor houby. Po inkubaci se při 95 až 100% relativní vlhkosti vzduchu a teplotě asi 20 °C vystaví infikované rostliny ve skleníku po dobu 48 hodin. Posouzení vývoje rzi se provádí 12 dnů po infekci. Ve srovnání s neošetřenými, avšak infikovanými kontrolními rostlinami, bylo pomocí sloučenin vzorce I napadení houbou (rzi) silně potlačeno nebo zcela zamezeno.

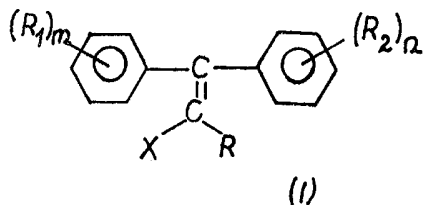
Rostliny, které byly ošetřeny účinnými látkami č. 11, 21, 23, 39 nebo 41, nevykazují žádné napadení chorobou.

Na základě širokého fungicidního účinku nutno v této souvislosti zvláště vyzvednout sloučeniny shora uvedené podskupiny Id, jako například účinné látky č. 21, 23 a 39.

Sloučeniny vzorce I se za účelem rozšíření účinnostního spektra mohou používat spolu s dalšími známými fungicidy, baktericidy, dále také s herbicidy, akaricidy, nematocidy, regulátory růstu rostlin nebo hnojivy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I,



v němž

X znamená fluor nebo chlor,

R znamená popřípadě methylovou skupinou substituovaný 1,2,4-triazol-1-ylový zbytek nebo 1-imidazolylový zbytek,

R₁ a R₂ znamenají nezávisle na sobě indexy m, popřípadě n určený počet stejných nebo různých substituentů ze skupiny vybrané z halogenu, alkylové skupiny s 1 až 3 atomy uhlíku, trifluormethylové skupiny nebo kyanoskupiny, a

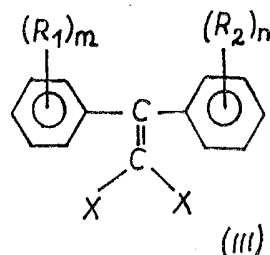
m a n znamenají nezávisle na sobě číslo 0, 1, 2 nebo 3, spolu s nosnými látkami nebo/a povrchově aktivními přísadami.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje α -fenyl- α -(2,4-dichlorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-1-yl)ethen.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje α -(4-fluorfenyl)- α -(2,4-dichlorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-2-yl)ethen.

4. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje α , α -bis-(2-chlor-4-fluorfenyl)- β -fluor- β -(1,2,4-triazol-1-yl)ethen.

5. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se na α , α -difenyl- β , β -dihalogenethen obecného vzorce III,



v němž

R₁, R₂, X, m a n mají shora uvedené významy, působí nesubstituovaným nebo popřípadě methylem substituovaným 1,2,4-triazolem, popřípadě nesubstituovaným nebo popřípadě methylem substituovaným imidazolem.