



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

oprava k patentu.

(22) Přihlášeno 30 05 78

(21) (PV 3505-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 03 06 77
(P 27 25 214.8)

Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 15 06 83

199530

(11)

(52)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/64

(72)
Autor vynálezu

KRÄMER WOLFGANG dr., TIMMLER HELMUT dr.,
BÜCHEL KARL HEINZ prof. dr., WUPPERTAL, BRANDES WILHELM dr.,
LEICHLINGEN, FROHBERGER PAUL-ERNST dr.
a SCHEINPFLUG HANS dr., LEVERKUSEN (NSR)

(73)
Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Fungicidní prostředek o způsob výroby účinných látek

1

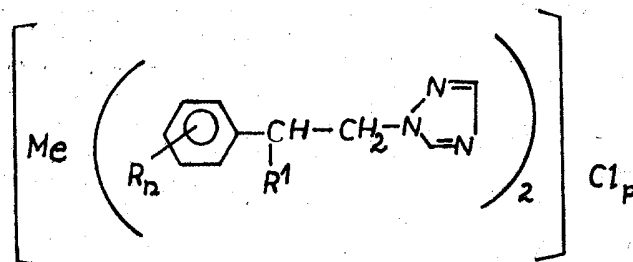
Vynález se týká nových komplexů 1-fenyl-2-triazolyethylderivátů s chloridy kovů, způsobu jejich výroby a jejich použití jako fungicidů.

Je již známo, že 1- $[\beta$ -aryl- β -(R-oxy)ethyl]-imidazoly, jako například 1- $[\beta$ -butoxy- β -(4'-chlorfenyl)ethyl]imidazol, a 1- $[\beta$ -aryl- β -(R-oxy)ethyl]triazoly, jako například 1- $[\beta$ -allyloxy- β -(4'-chlorfenyl)ethyl]-1,2,4-triazol, vykazují dobrou fungicidní účinnost (viz DOS č. 2 063 857 a 2 640 823). V určitých oblastech indikací však účinek těchto látek, zejména při jejich aplikaci v nižších množ-

2

stvích a koncentracích, není vždy zcela uspokojivý. Dále je již delší dobu obecně známo, že ethylen-1,2-bis-dithiokarbamat zinečnatý je dobrým prostředkem pro potírání houbových chorob rostlin [viz Phytopathology 33, 1113 (1963)]. Použití této látky jako mořidla osiva je však možné pouze v omezené míře, protože zmíněná sloučenina je při aplikaci v nižších množstvích a koncentracích málo účinná.

Nyní bylo zjištěno, že nové komplexy 1-fenyl-2-triazolyethylderivátů s chloridy kovů, obecného vzorce I



(I)

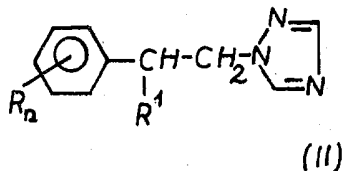
ve kterém

R znamená atom chloru nebo fenoxy-
skupinu,

R¹ představuje allyloxyskupinu nebo terc-
butylkarbonyloxyskupinu,

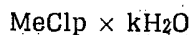
Me znamená kov vybraný ze skupiny zahrnující měď, mangan, zinek a cín,
 n je číslo o hodnotě 1 nebo 2 a
 p je číslo o hodnotě 2 nebo 4,
 mají silné fungicidní vlastnosti.

Dále bylo zjištěno, že nové kovové komplexy shora uvedeného obecného vzorce I se získají tak, že se 1-fenyl-2-triazolylethyl-deriváty obecného vzorce II

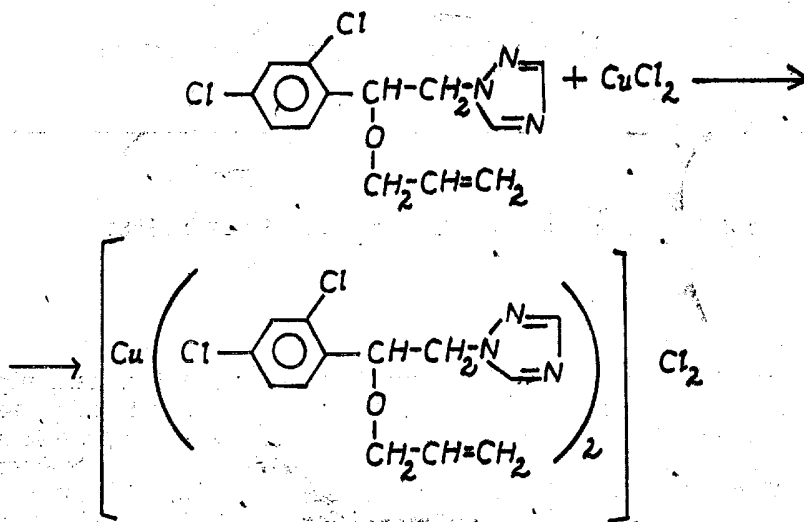


ve kterém

R, R¹ a n mají shora uvedený význam, nechají reagovat s chloridy kovů obecného vzorce III

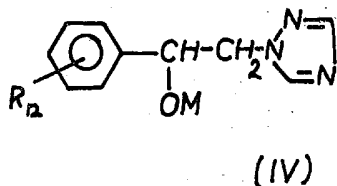


(III),



Výchozí látky obecného vzorce II jsou zčásti známé [viz DOS č. 25 47 953 a DOS č. 26 40 823]. Dosud neznámé výchozí látky obecného vzorce II je možno získat například některým z následujících postupů:

a) reakcí alkoxidů odvozených od derivátů 1-hydroxy-1-fenyl-2-triazolylethanu, obecného vzorce IV



ve kterém

R a n mají shora uvedený význam a
 M představuje alkalický kov, s výhodou lithiium, sodík nebo draslík, kvartérní amoniou nebo fosfoniovou skupinu, s halogenidem obecného vzorce V

ve kterém

Me a p mají shora uvedený význam a
 k je libovolné číslo o hodnotě 0 až 12, v přítomnosti rozpouštědla.

Komplexy 1-fenyl-2-triazolylethyl-derivátů s chloridy kovů, obecného vzorce I podle vynálezu překvapivě vykazují značně vyšší fungicidní účinnost, zejména proti různým druhům rzi a padlí, než z dosavadního stavu techniky známé 1-[β-aryl-β-(R-oxy)ethyl]imidazoly a -triazoly, například 1-[β-butoxy-β-(4'-chlorfenyl)ethyl]imidazol, které představují z chemického hlediska a z hlediska účinnosti příbuzné látky, a než ethylen-1,2-bis-dithiokarbamat zinečnatý, který je známou látkou stejného zaměření účinku. Účinné látky podle vynálezu představují tudíž obohacení dosavadního stavu techniky.

Použijí-li se jako výchozí látky [1-(2,4-dichlorfenyl)-2-([1,2,4-triazol-1-yl]ethyl)-allylether a chlorid měďnatý, je možno průběh reakce podle vynálezu popsat následujícím reakčním schématem:

2

Hal—R¹

(V),

ve kterém

R¹ má shora uvedený význam a
 Hal představuje chlor nebo brom, v přítomnosti organického rozpouštědla, například dioxanu nebo chloroformu, při teplotě mezi 20 a 120 °C.

K izolaci výsledného produktu se reakční směs zbaví rozpouštědla a zbytek se rozmíchá s vodou a organickým rozpouštědlem. Organická fáze se oddělí, obvyklým způsobem se zpracuje a vyčistí.

V souhlase s výhodným provedením se účelně postupuje tak, že se vyjde z derivátu 1-hydroxy-1-fenyl-2-triazolylethanu, ten se ve vhodném inertním rozpouštědle převede působením hydridu nebo amidu alkalického kovu na alkoxid alkalického kovu odpovídající shora uvedenému obecnému vzorci IV, který se pak bez izolace ihned podrobí reakci s halogenidem obecného vzorce

V, přičemž se za vzniku halogenidu alkalického kovu získají v jediném pracovním stupni sloučeniny obecného vzorce II.

Podle dalšího výhodného provedení se jak příprava alkoxidu obecného vzorce IV, tak reakce s halogenidem obecného vzorce V účelně provádí ve dvoufázovém systému, jako například ve směsi vodného louhu sodného či draselného a toluenu nebo methylenchloridu, za přídavku katalyzátoru fázového přenosu, jako například amoniové nebo fosfoniové sloučeniny.

Výchozí látky obecného vzorce II lze získat rovněž tak, že se

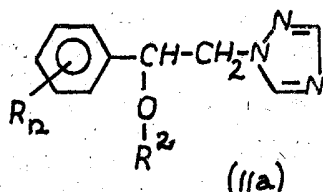
b) příslušné 1-hydroxy-1-fenyl-2-triazolyloethany odpovídající alkoxidům obecného vzorce IV, nechají reagovat s odpovídajícím

anhydridem kyseliny o sobě známým způsobem, například v molárním množství, v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, jako acetonu, nebo za použití nadbytku anhydridu kyseliny v přítomnosti kyselého nebo zásaditého katalyzátoru, například octanu sodného, při teplotě mezi 0 a 150 °C, načež se sloučeniny obecného vzorce II obvyklým způsobem izolují.

1-Hydroxy-1-fenyl-2-triazolyloethanové deriváty, od nichž se odvozují alkoxidy obecného vzorce IV, jsou známé (viz DOS č. 24 31 417 a DOS č. 25 47 953).

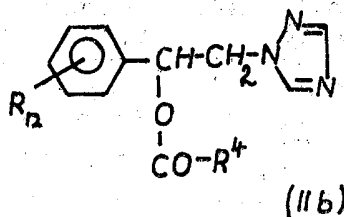
Jako příklady 1-fenyl-2-triazolyloethyl-derivátů obecného vzorce II, používaných při práci způsobem podle vynálezu jako výchozí látky, se uvádějí sloučeniny shrnuté v následujících tabulkách 1 a 2.

TABULKA 1



R_n	R^2	Teplota tání (°C) nebo index lomu
2,4-Cl ₂	—CH ₂ —CH = CH ₂	$n_D^{20} = 1,545$
4-O-C ₆ H ₄	—CH ₂ —CH = CH ₂	$n_D^{22} = 1,570$
4-Cl	—CH ₂ —CH = CH ₂	140 (× HCl)

TABULKA 2



R_n	R^4	Teplota tání (°C)
4-Cl	C(CH ₃) ₃	135—136
2,4-Cl ₂	C(CH ₃) ₃	149—151 (× HNO ₃)

Výchozí chloridy kovů obecného vzorce III jsou obecně známými, lehce dostupnými sloučeninami.

Jako ředidla pro práci způsobem podle vynálezu přicházejí v úvahu všechna inertní organická rozpouštědla, k nimž náleží s výhodou alkoholy, jako methanol a ethanol, ketony, jako aceton a methylethylketon, jakož i ethery, jako diethylether a dioxan.

Reakční teploty při práci způsobem podle

vynálezu se mohou pohybovat v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě mezi 0 a 40 °C, s výhodou při teplotě 15 až 30 °C.

Při práci způsobem podle vynálezu se na 1 mol soli kovu obecného vzorce III používá stechiometrické množství (vždy podle oxidačního stupně kovu) sloučeniny obecného vzorce II. Tento poměr je možno bez snížení výtěžku překročit až do 20 mol. %.

Reakční směs se zpracovává způsobem v organické chemii obvyklým, například odsátím vyloučeného komplexu a vyčištěním produktu překrystalováním, například z alkoholu.

Účinné látky podle vynálezu vykazují silný fungitoxický účinek. Zmíněné látky v koncentracích potřebných k potírání hub nepoškozuji kulturní rostliny. Z uvedených důvodů jsou tyto látky vhodné k upotřebení jako činnidla k ochraně rostlin proti houbovým chorobám. Fungitoxické prostředky se při ochraně rostlin nasazují k potírání hub z tříd *Plasmodiophoromycetes*, *Oomycetes*, *Chytridiomycetes*, *Zygomycetes*, *Ascomycetes*, *Basidiomycetes* a *Deuteromycetes*.

Účinné látky podle vynálezu mají široké spektrum účinku a lze je používat proti parazitickým houbám napadajícím nadzemní části rostlin, napadajícím rostliny z půdy, jakož i proti původcům houbových chorob přenosným semenem. Zvláště dobrou účinnost vykazují popisované účinné látky proti parazitickým houbám na nadzemních částech rostlin.

Jako činnidla k ochraně rostlin je možno účinné látky podle vynálezu se zvláště dobrými výsledky používat k potírání různých druhů *Venturia*, jako proti původci strupovitosti jabloní (*Fusicladium dendriticum*), vädět na obvyklé prostředky, jako roztoky, nadzemních částí rostlin.

Zvláště výhodný je dílčí systemický účinek popisovaných sloučenin, který umožňuje chránit rostliny proti napadení houbami přívitostí jabloní (*Fusicladium dendriticum*), vädět na obvyklé prostředky, jako roztoky, nadzemních částí rostlin.

Účinné látky podle vynálezu je možno přetřování osiva nebo půdy, nebo k ošetřování vodou účinné látky do nadzemních částí rostlin prostřednictvím půdy a kořenů.

Jako činnidla k ochraně rostlin je možno účinné látky podle vynálezu používat k ošetřování, suspenze, prášky, pasty a granuláty. Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s plnidly, tedy kapalnými rozpouštědly, zkapalněnými plyny, nacházejícími se pod tlakem a/nebo pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činnidel, tedy emulgátorů a/nebo dispergátorů a/nebo zpeňovacích činnidel. V případě použití vody jako plnidla je možno jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v podstatě v úvahu: aromáty, jako xylol, toluen, benzen nebo alkylnaftaleny, chlorované aromáty nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chlorethyleny nebo methylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafiny, například ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich ethery a estery, dále ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisobutyl-

keton nebo cyklohexan, silně polární rozpouštědla, jako dimethylformamid a dimethylsulfoxid, jakož i voda. Zkapalněnými plynými plnidly nebo nosnými látkami se míní takové kapaliny, které jsou za normální teploty a normálního tlaku plynné, například aerosolové propelanty, například dichlordifluormethan nebo trichlorfluormethan. Jako pevné nosné látky přicházejí v úvahu: přírodní kamenné moučky, jako kaolín, alumin, mastek, křída, křemen, attapulgit, montmorillonit nebo křemelina, a syntetické kamenné moučky, jako vysoce disperzní kyselina křemičitá, kysličník hliníkový a křemičitany. Jako emulgátory přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyethylenestery mastných kyselin, polyoxyethylenethery mastných alkoholů, například alkylarylpolyglykoether, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfonáty a hydrolyzáty bílkovin, a jako dispergátory například lignin, sulfitové odpadní louhy a methylcelulóza.

Účinné látky podle vynálezu mohou být v příslušných prostředcích obsaženy ve směsi s jinými účinnými látkami, jako fungicidy, insekticidy, akaricidy, nematocidy, herbicidy, ochrannými látkami proti ožeru ptáky, růstovými látkami, živinami pro rostliny a činnidly zlepšujícími strukturu půdy.

Koncentráty podle vynálezu obsahují obecně mezi 0,1 a 95 % hmotnostními účinné látky, s výhodou mezi 0,5 a 90 % hmotnostními.

Účinné látky podle vynálezu je možno aplikovat jako takové, ve formě koncentrátů nebo z nich dalším ředěním připravovaných aplikačních forem, jako přímo použitelných roztoků, emulzí, suspenzí, prášků, past a granulátů. Aplikace se provádí obvyklým způsobem, například zálivkou, postříkem, poprášením, pohazováním, mořením za sucha, za vlhka, za mokra nebo v suspenzi, nebo inkrustací.

Při použití účinných látek jako listových fungicidů se mohou jejich koncentrace v aplikovaných prostředcích pohybovat v širokém rozmezí. Tyto koncentrace obecně leží mezi 0,1 a 0,00001 hmot. %, s výhodou mezi 0,05 a 0,0001 % hmot.

Při ošetřování osiva je obecně zapotřebí na každý kilogram osiva použít 0,001 až 50 g, s výhodou 0,01 až 10 g účinné látky.

K ošetření půdy je třeba použít na každý m³ půdy 1 až 1000 g, s výhodou 10 až 200 g účinné látky.

Mnohostranná použitelnost sloučenin podle vynálezu vyplývá z následujících příkladů.

Příklad A

Protektivní test na strupovitost jabloní (*Fusicladium*)

Rozpouštědlo:

4,7 hmotnostního dílu acetonu.

Emulgátor:

0,3 hmotnostního dílu alkylarylpolygly-
koletheru.

Voda:

95 hmotnostních dílů.

Množství účinné látky, potřebné pro do-
sažení žádané koncentrace účinné látky v
kapalném postřiku, se smísí s uvedeným
množstvím rozpouštědla a koncentrát se zře-
dí udaným množstvím vody, která obsahuje
shora uvedené přísady.

Postřikem se až do orosení postřikají mla-
dé jablonové semenáčky ve stadiu 4 až 6
listů. Rostliny se ponechají 24 hodiny ve
skleníku při 20 °C a relativní vlhkosti vzdu-

chu 70 %, načež se inokulují vodnou sus-
penzí spór houby *Fusicladium dendriticum*
(strupovitost jabloní) a inkubují se 18 ho-
din ve vlhké komoře při teplotě 18 až 20 °
Celsia a 100% relativní vlhkosti vzduchu.

Rostliny se pak znovu přenesou na 14 dnů
do skleníku.

15 dnů po inokulaci se zjistí napadení
ošetřených semenáčků. Získané hodnoty se
přepočtou na napadení v %.

0 % znamená žádné napadení, 100 % před-
stavuje úplné napadení rostlin.

Účinné látky, koncentrace účinných látek
a dosažené výsledky jsou uvedeny v násle-
dující tabulce:

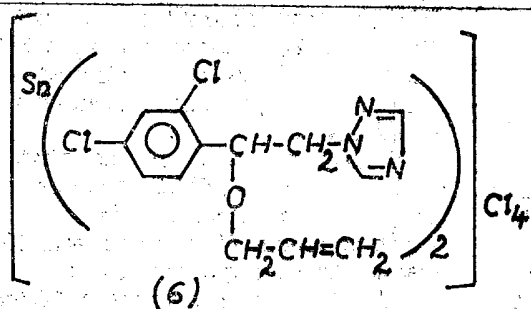
TABULKA A

Protektivní test na strupovitost jabloní (*Fusicladium*)

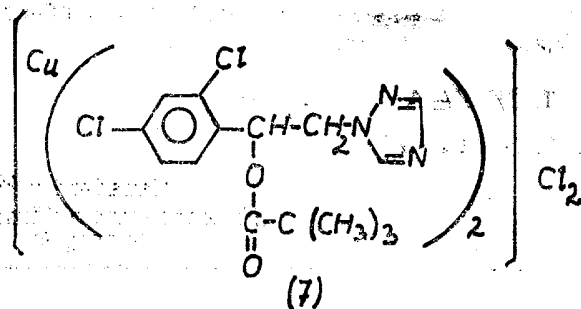
Účinná látka

Napadení v %
při koncentraci účinné látky
0,0025 %

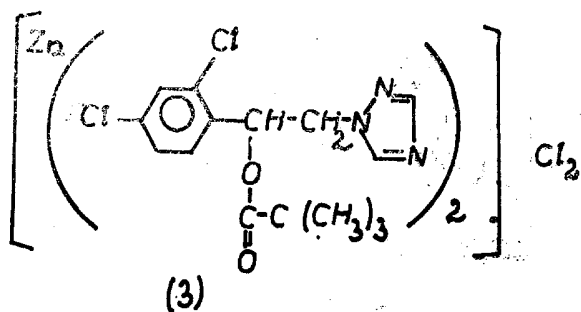
(známá)	x 1/2		51
(4)			26
(2)			34
(5)			30



34

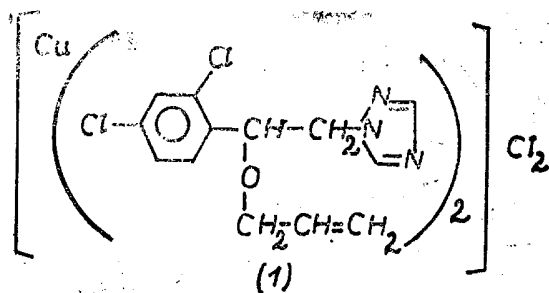


11

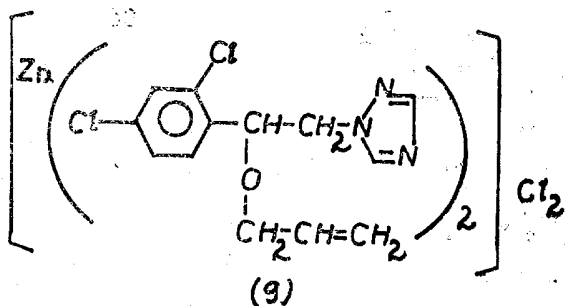


21

× 4 HO



15



16

Příklad B

Protektivní test na padlí jabloňové
(Podosphaera)

Rozpouštědlo:

4,7 hmotnostního dílu acetonu.

Emulgátor:

0,3 hmotnostního dílu alkylarylpolygly-
koletheru.

Voda:

95,0 hmotnostních dílů.

Množství účinné látky, potřebné pro do-
sažení žádané koncentrace účinné látky v
postřiku, se smísí s uvedeným množstvím
rozpouštědla a koncentrát se zředí udaným
množstvím vody, která obsahuje shora uve-
dené přísady.

Postřikem se až do orosení postřikají mla-
dé jabloňové semenáčky mající 4 až 6 listů.
Rostliny se ponechají 24 hodiny ve sklenku
při 20 °C a relativní vlhkosti vzduchu 70 %, načež se inokulují poprášením spórami hou-
by Podosphaera leucotricha (padlí jabloňo-
vé) a umístí se do skleníku s teplotou 21
až 23 °C a relativní vlhkostí vzduchu asi 70
procent.

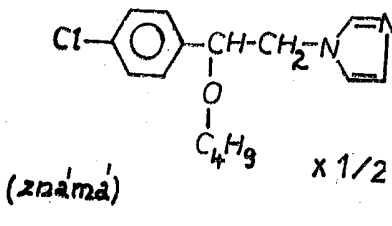
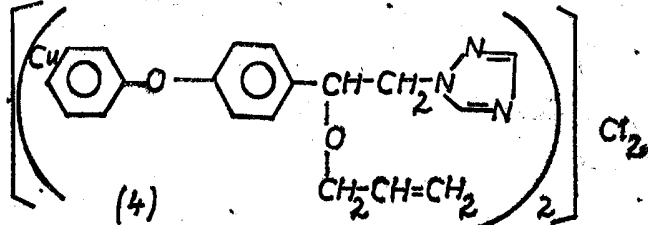
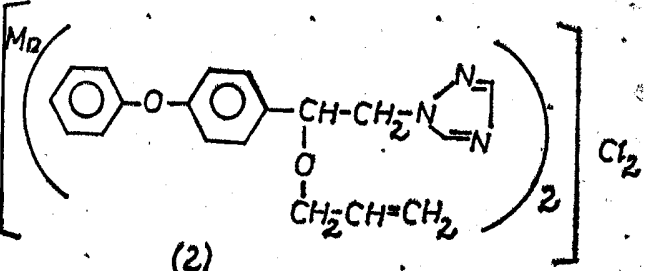
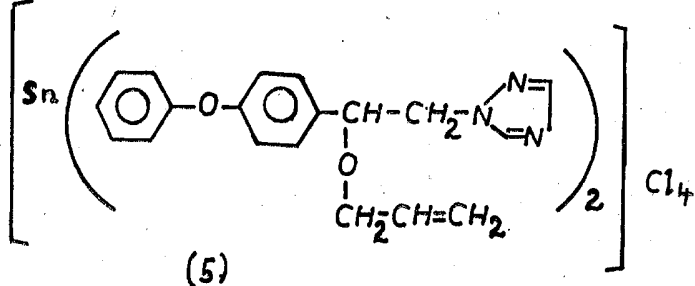
10 dnů po inokulaci se určí napadení oše-
třených semenáčků. Získané hodnoty se pře-
počtou na napadení v %.

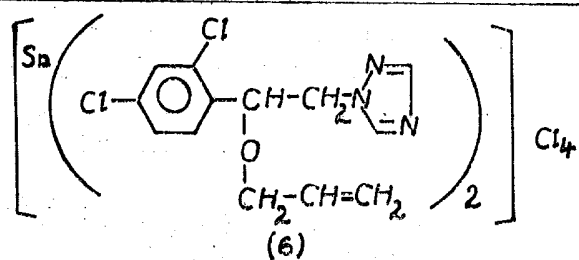
0 % znamená, že nedošlo k napadení, 100
procent představuje úplné napadení rostlin.

Účinné látky, koncentrace účinných lá-
tek, jakož i dosažené výsledky vyplývají
z následující tabulky:

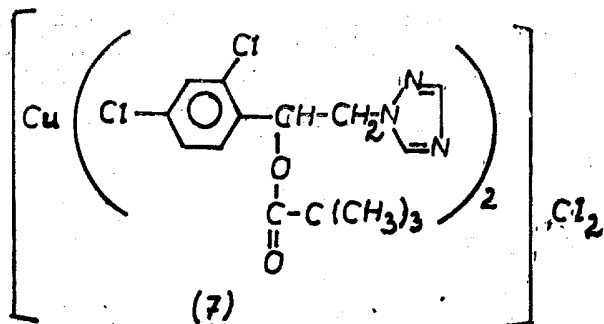
TABULKA B

Protektivní test na padlí jabloňové (Podosphaera)

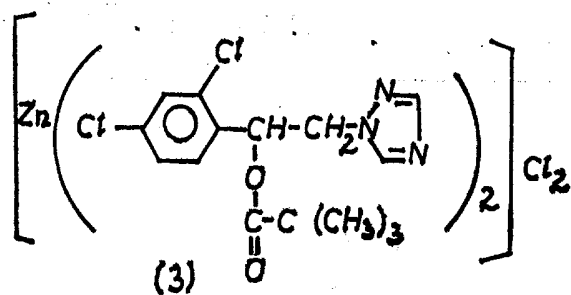
Účinná látka	Napadení v % při koncentraci účinné látky 0,0025 %
 (známá)	48
 (4) Cl₂	22
 (2) Cl₂	29
 (5) Cl₄	7



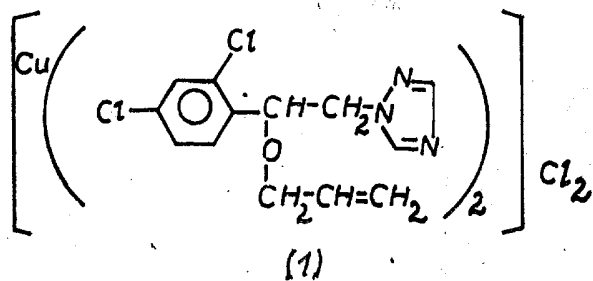
0



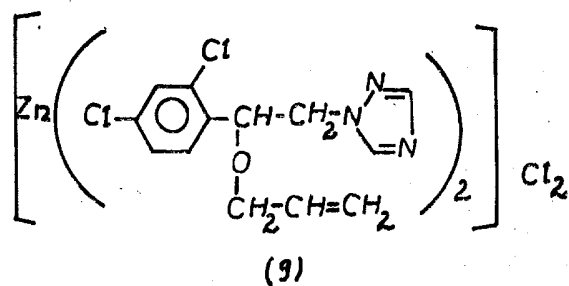
0



0



1



0

Příklad C

Protektivní test (ošetření výhonků)
na *Erysiphe graminis* var. *hordei*
(mykóza ničící listy)

K přípravě vhodného účinného prostředku se 0,25 hmotnostního dílu účinné látky rozmíchá ve 25 hmotnostních dílech dimethylformamidu a 0,06 hmotnostního dílu alkylarylpolyglykoetheru jako emulgátoru a přidá se 975 hmotnostních dílů vody. Získaný koncentrát se pak zředí vodou na žádanou konečnou koncentraci.

Ke stanovení protektivního účinku se mladé rostlinky ječmene (druh Amsel) ve stadiu jednoho listu postříkají do zvlhčení při-

praveným účinným prostředkem a po oschnutí se popráší spóry *Erysiphe graminis* var. *hordei*.

Po šesti dnech, kdy se rostliny pěstují při teplotě 21 až 22 °C a 80 až 90 % vlhkosti vzduchu, se vyhodnotí rozsah choroby na rostlinách. Stupeň napadení se vyjadřuje v procentech napadení neošetřených kontrolních rostlin, přičemž 0 % znamená žádné napadení a 100 % stejné napadení jako u neošetřených kontrolních rostlin. Testovaná látka je tím účinnější, čím nižší je stupeň napadení.

Účinné látky, koncentrace účinných látek v postřiku a rozsah choroby vyplývají z následující tabulky:

TABULKA C

Protektivní test (ošetření výhonků) na *Erysiphe graminis* var. *hordei*

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v postřiku (hmot. %)	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
neošetřeno	—	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{Zn}$	0,025	100
$\left[\text{Cu} \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-N} \\ \text{O} \\ \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_2$ (4)	0,025	12,5
$\left[\text{Mn} \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-N} \\ \text{O} \\ \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_2$ (2)	0,025	8,8
$\left[\text{Sn} \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-N} \\ \text{O} \\ \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_4$ (5)	0,025	3,8

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v postřiku (hmot. %)	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
$\left[\text{Sn} \left(\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \end{array} \right) \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Cl}_4$ (6)	0,025	0,0
$\left[\text{Cu} \left(\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \end{array} \right) \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right)_2 \text{Cl}_2$ (7)	0,025	0,0
$\left[\text{Zn} \left(\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \end{array} \right) \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right)_2 \text{Cl}_2$ (3)	0,025	0,0
$\left[\text{Mn} \left(\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \end{array} \right) \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Cl}_2$ (8)	0,025	0,0
x 4 H ₂ O		
$\left[\text{Cu} \left(\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \end{array} \right) \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Cl}_2$ (1)	0,025	0,0
$\left[\text{Zn} \left(\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \end{array} \right) \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Cl}_2$ (9)	0,025	0,0

Příklad D

Test systemického účinku na padlí
(*Erysiphe graminis* var. *hordei*) — houbová
choroba výhonků obilí

Účinná látka se používá ve formě práškového mořidla osiva. Toto mořidlo se připraví tak, že se příslušná účinná látka promísí se směsí stejných hmotnostních dílů mastku a křemeliny na jemně práškovou koncentraci.

Ječmenné osivo se ošetří protřepáním s připraveným mořidlem v uzavřené skleněné nádobě. Osivo se pak zasije (3 × 12 zrn) 2 cm hluboko do květináčů obsahujících směs jednoho objemového dílu standardní rašelinné půdy a 1 objemového dílu křemenného písku. Klíčení a vzcházení rostlin se uskutečňuje za příznivých podmínek ve

sklenku. 7 dnů po zasetí, kdy rostliny ječmene rozvinou svůj první list, popráší se čerstvými spórami houby *Erysiphe graminis* var. *hordei* a dále se kultivují při teplotě 21 až 22 °C a 80 až 90 % relativní vlhkosti vzduchu při šestnáctihodinovém osvětlení denně. Během 6 dnů se na listech rostlin vytvoří typické skvrny padlí.

Stupeň napadení se vyjadřuje v procentech napadení neošetřených kontrolních rostlin, přičemž 0 % znamená žádné napadení a 100 % stejné napadení jako u neošetřených kontrolních rostlin. Účinná látka je tím účinnější, čím nižší je rozsah choroby.

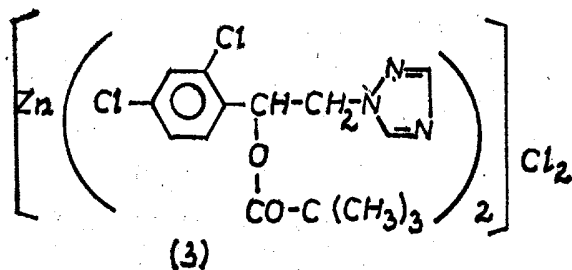
Účinné látky, koncentrace účinných látek v mořidlech, spotřeby mořidel a procenticky vyjádřený rozsah choroby jsou uvedeny v následující tabulce:

TABULKA D

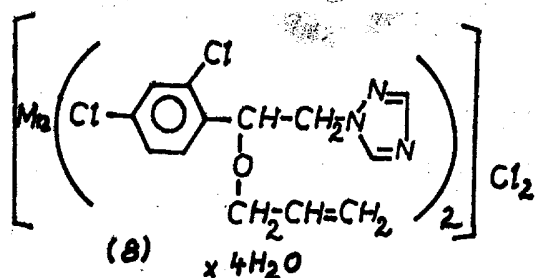
Test systemického účinku na padlí *Erysiphe graminis* var. *hordei*

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v mořidle (hmot. %)	Spotřeba mořidla (v g/kg osiva)	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
nemořeno	—	—	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} \backslash \\ \quad \quad \quad \text{Zn} \\ \quad \quad \quad / \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} / \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$ (zrna/m²)	25	10	100
$\left[\text{Sn} \left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \\ \\ \text{CH-CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_4$ (6)	25	10	0,0
$\left[\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \\ \\ \text{CH-CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CO-C(CH}_3)_3 \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_2$ (7)	25	10	0,0

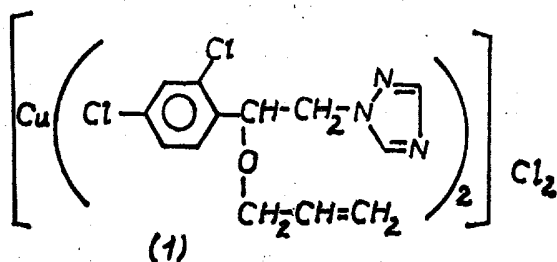
Koncen- trace účinné látky v mořidle (hmot. %)	Spotřeba mořidla (v g/kg osiva)	Napadení v % napa- dení ne- ošetření kontrol- ních rostlin
---	--	--



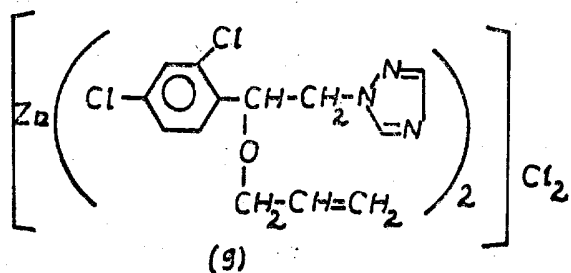
25	10	0,0
----	----	-----



25	10	0,0
----	----	-----



25	10	0,0
----	----	-----



25	10	0,0
----	----	-----

Příklad E

Test účinku na růst mycelia

Použitá živná půda:

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

Poměr rozpouštědlové směsi k živné půdě:

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

Složení rozpouštědlové směsi:

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

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

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

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

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

Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce. Jednotlivé pokusné houby jsou v tabulce označovány římskými čísly s následujícím významem:

I = *Colletotrichum coffeanum*
II = *Botritis cinerea*
III = *Verticillium alboatrum*
IV = *Phytophthora cactorum*
V = *Pyricularia oryzae*
VI = *Helminthosporium gramineum*

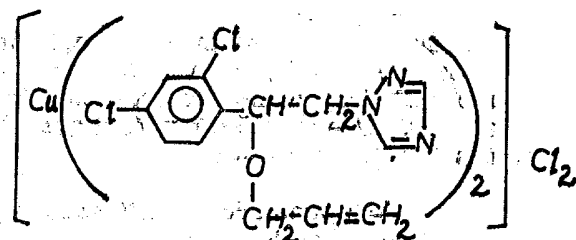
TABULKA E

Test účinku na růst mycelia (koncentrace účinné látky 10 ppm)

Účinná látka	Pokusné houby					
	I	II	III	IV	V	VI
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array}$ (222'nd)	9	5	5	9	5	5
$\left[\text{Cu} \left(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_2$ (1)	3	—	2	2	1	2
$\left[3n \left(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_4$ (6)	—	3	1	—	1	2
$\left[\text{Zn} \left(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_2$ (9)	5	—	1	1	1	2

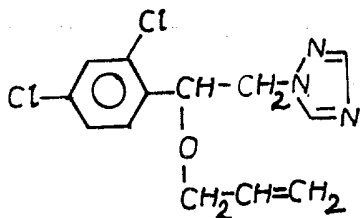
Přípravu účinných látek podle vynálezu ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1



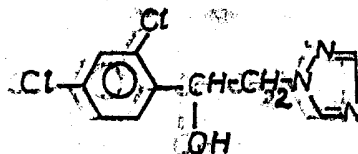
4,25 g (0,025 molu) dihydrátu chloridu měďnatého se rozpustí ve 40 ml vody a roztok se za míchání přikape k roztoku 14,9 g (0,05 molu) [1-(2,4-dichlorfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethyl]allyletheru ve 100 ml ethanolu. Po tříhodinovém míchání při teplotě místnosti se pevný materiál odsaje a po promytí diethyletherem se vysuší. Získá se 13,5 g (75 % teorie) komplexu bis-[1-(2,4-dichlorfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethyl]-allylether-chlorid měďnatý o teplotě tání 158 až 160 °C.

Příprava výchozích látek

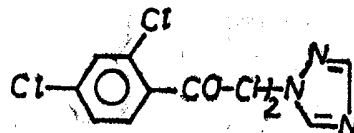


25,7 g (0,1 molu) 1-hydroxy-1-(2,4-dichlorfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanu se rozpustí ve 125 ml dioxanu a za míchání se přikape k suspenzi 4 g 80% natriumhydridu ve 150 ml dioxanu. Směs se 1 hodinu vaří pod zpětným chladičem a po ochlazení na teplotu místnosti se k takto získané sodné soli přidá 22,1 g (0,1 molu) allylbromidu. Reakční směs se 8 hodin vaří pod zpětným chladičem, pak se nechá vychladnout a rozpouštědlo se oddestiluje. Ke zbytku se přidá voda a methylenchlorid, organická fáze se oddělí a po vysušení síranem sodným se

odpaří. Jako zbytek se získá 29,3 g [1-(2,4-dichlorfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethyl]-allyletheru o indexu lomu $n_D^{22} = 1,545$, což odpovídá prakticky kvantitativnímu výťažku.

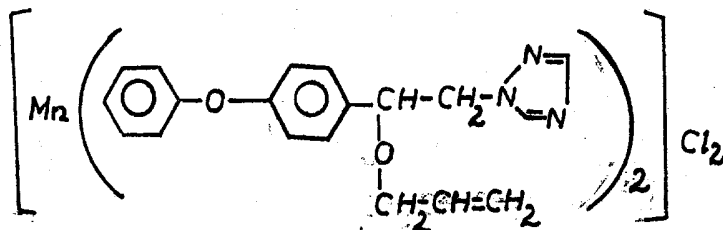


25,6 g (0,1 molu) ω -(1,2,4-triazol-1-yl)-2,4-dichloracetofenonu se rozpustí ve 300 ml methanolu a k roztoku se při teplotě 5 až 10 °C za míchání po částech přidá 4 g (0,1 molu) natriumborohydridu. Směs se ještě 1 hodinu míchá při teplotě místnosti, pak se 1 hodinu zahřívá k varu, rozpouštědlo se oddestiluje a zbytek se krátce zahřeje s 200 ml vody a 40 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Po zalkalizování reakční směsi dothem sodným lze možno pevný reakční produkt odfiltrovat. Po překrystalování ze směsi ligroinu a isopropanolu se získá 21,3 g (82 % teorie) 1-hydroxy-1-(2,4-dichlorfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanu o teplotě tání 90 °C.



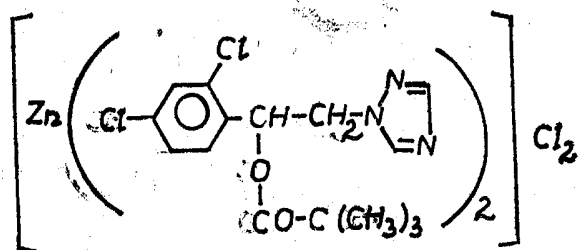
269 g (1 mol) ω -brom-2,4-dichloracetofenonu se rozpustí ve 250 ml acetonitrilu a získaný roztok se přikape k suspenzi 69 g (1 mol) 1,2,4-triazolu a 150 g uhlíkatu draselného ve 2 litrech acetonitrilu, vroucí pod zpětným chladičem. Po dvacetihodinové zahřevu k varu pod zpětným chladičem se ochlazená suspenze zfiltruje, z filtrátu se odpaří rozpouštědlo, zbytek se vyjme ethylacetátem, roztok se promyje vodou a po vysušení síranem sodným se rozpouštědlo odpaří. Zbytek po odpaření ethylacetátu zkrystaluje po přidání isopropanolu. Po překrystalování ze směsi ligroinu a isopropanolu se získá 154 g (60 % teorie) ω -(1,2,4-triazol-1-yl)-2,4-dichloracetofenonu o teplotě tání 117 °C.

Příklad 2



1,7 g (0,0083 molu) chloridu manganatého se rozpustí ve 40 ml vody a roztok se za míchání přikape k roztoku 5,3 g (0,0166 molu) [1-(4-fenoxyfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethyl]allyletheru ve 100 ml ethanolu. Směs se 1,5 hodiny míchá při teplotě místnosti, pak se vyloučený olej oddekantuje a trituruje se s petroletherem, přičemž zkrystaluje. Odsátím a vysušením pevného materiálu se získá 5,5 g (87 % teorie) komplexu bis[[1-(4-fenoxyfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethyl]allylether]-chlorid manganatý o teplotě tání 180 až 200 °C.

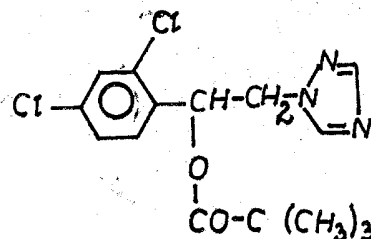
Příklad 3



3,5 g (0,025 molu) chloridu zinečnatého se rozpustí ve 40 ml vody a roztok se za míchání přikape k roztoku 17 g (0,05 molu) [1-(2,4-dichlorfenyl)-1-trimethylacetoxyl]-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanu ve 100 ml ethanolu. Po tříhodinovém míchání při teplotě místnosti se pevný produkt odsaje a vysuší. Získá se 13,1 g (72 % teorie) komplexu bis[[1-(2,4-dichlorfenyl)-1-trimethylacetoxyl]-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethan]-chlorid zinečnatý o teplotě tání 180 až 200 °C.

-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethan]-chlorid zinečnatý o teplotě tání 180 °C.

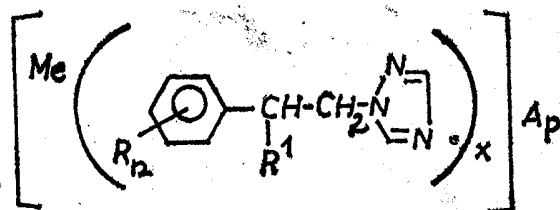
Příprava výchozí látky



25,8 g (0,1 molu) 1-(2,4-dichlorfenyl)-1-hydroxy-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanu se rozpustí ve 200 ml dioxanu a roztok se za míchání přikape ke směsi 6 g 80% natriumhydridu a 100 ml dioxanu. Výsledná směs se cca 0,5 hodiny zahřívá k varu, pod zpětným chladičem, pak se ochladí na teplotu místnosti a k takto získané sodné soli se přikape 24 g (0,2 molu) chloridu trimethylacetové kyseliny ve 100 ml dioxanu. Reakční směs se přes noc míchá, při teplotě místnosti, náčež se rozpouštědlo oddestiluje ve vakuu a zbytek se vyjme chloroformem. Chloroformový roztok se promyje vodou, vysuší se síranem sodným a znovu se odpaří. Odparek je možno přímo používat k další reakci.

Analogickým postupem jako v příkladech 1 až 3 je možno připravit rovněž sloučeniny shrnuté do následující tabulky 4:

TABULKA 4

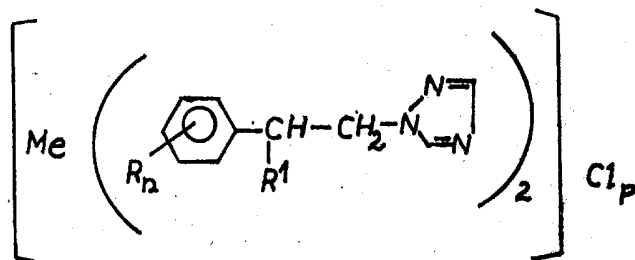


Příklad číslo	Me	R ₂	R ₁	x	A _p	Teplota tání [°C]
4	Cu	4-O-	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	2	Cl ₂	90—100
5	Sn	4-O-	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	2	Cl ₄	139—142
6	Sn	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	2	Cl ₄	126—131
7	Cu	2,4-Cl ₂	-O-CO-C(CH ₃) ₃	2	Cl ₂	190—198
8	Mn	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	2	Cl ₂	148—152
9	Zn	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	2	Cl ₂	(× 4 H ₂ O) 128—130

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň

jeden kovový komplex 1-fenyl-2-triazoly-ethylderivátu obecného vzorce I



(I)

ve kterém

R znamená atom chloru nebo fenoxyskupinu,

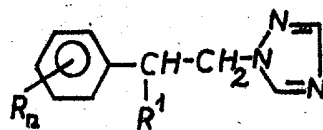
R¹ představuje allyloxyskupinu nebo terc.-butylkarbonyloxyskupinu,

Me znamená kov vybraný ze skupiny zahrnující měď, mangan, zinek a cín,

n je číslo o hodnotě 1 nebo 2, a

p je číslo o hodnotě 2 nebo 4.

2. Způsob výroby účinných látek podle bodu 1, vyznačující se tím, že se 1-fenyl-2-triazolyethylderiváty obecného vzorce II



(II)

ve kterém

R, R¹ a n mají shora uvedený význam, nechají reagovat s chloridy kovů obecného vzorce III



ve kterém

Me a p mají shora uvedený význam, a k je libovolné číslo o hodnotě 0 až 12, v přítomnosti rozpouštědla.