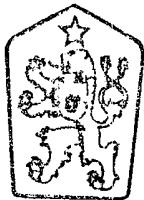


POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

213390
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 20 07 79

(21) (PV 5108-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 07 78
(P 28 32 234.1)

Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

(51) Int. Cl.³

A 01 N 43/50

A 01 N 43/64

//C 07 D 233/60

//C 07 D 249/08

(72)

Autor vynálezu

KRANZ ECKART dr., KRÄMER WOLFGANG dr., BÜCHEL KARL HEINZ
prof. dr., WUPPERTAL, BRANDES WILHELM dr., LEICHLINGEN,
FROHBERGER PAUL-ERNST dr., LEVERKUSEN (NSR)

(73)

Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

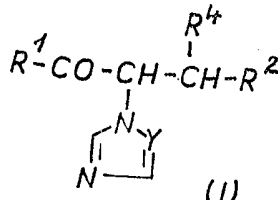
(54) Fungicidní prostředek

1

Vynález se týká α -azolylyketoderivátů, způsobu jejich výroby a jejich použití jako fungicidů.

Je již známo, že substituované fenoxetri-azolylyketo-, popřípadě -hydroxyderiváty obecně vykazují dobré fungicidní vlastnosti (viz DAS č. 2 201 063, popřípadě DOS č. 2 324 010). Účinek těchto látek však, zejména při jejich aplikaci v nižších množstvích a koncentracích, není v některých aplikačních oblastech vždy zcela uspokojivý.

Nyní byly nalezeny nové α -azolylyketoderiváty obecného vzorce I,



ve kterém

R^1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou halogenem nebo/a metylsulfonyloxyskupinou, fenylovou skupinu nebo halogenfenylovou skupinu,

R^2 představuje seskupení

2

$CX^1X^2R^3$

kde

každý ze symbolů X^1 a X^2 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená vždy atom vodíku nebo atom halogenu a

R^3 představuje atom halogenu nebo halogenalkylovou skupinu obsahující do 4 atomů uhlíku a do 3 atomů halogenů,

R^4 znamená alkylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, dialkylaminoskupinu obsahující v každé alkylové části vždy nejvýše 4 atomy uhlíku, fenylaminoskupinu, popřípadě substituovanou halogenem, atom halogenu, seskupení $-O-CO-R^5$ nebo $-O(S)-R^6$, kde

R^5 představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu obsahující do 4 atomů uhlíku a do 5 atomů halogenů, fenylaminoskupinu, popřípadě halogensubstituovanou, nebo alkylaminoskupinu obsahující v alkylové části do 4 atomů uhlíku a

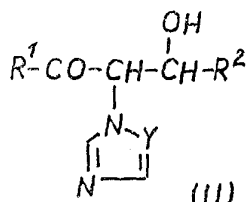
R^6 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo halogenfenylovou skupinu, a

Y představuje atom dusíku nebo skupinu CH_3 , a jejich fyziologicky snášitelné adiční soli s kyselinami a komplexy se solemi kovů.

Shora uvedené sloučeniny mají silné fungicidní, zejména systemické fungicidní vlastnosti.

Sloučeniny obecného vzorce I obsahují dva asymetrické atomy uhlíku a mohou se proto vyskytovat v erythro- a v threo-formě. V obou těchto případech jde převážně o racemáty.

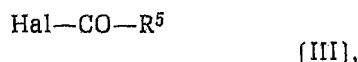
α -Azolyketoderiváty shora uvedeného obecného vzorce I se získají tak, že se α -azoly- β -hydroxyketony obecného vzorce II,



ve kterém

R^1 , R^2 a Y mají shora uvedený význam, nechají reagovat

a) s halogenidy kyselin obecného vzorce III,

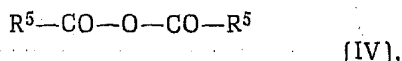


ve kterém

R^5 má shora uvedený význam a

Hal představuje atom halogenu, zejména chloru nebo bromu, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla a popřípadě v přítomnosti činidla vázícího kyselinu, nebo

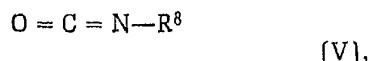
b) s anhydridy kyselin obecného vzorce IV,



ve kterém

R^5 má shora uvedený význam, v přítomnosti rozpouštědla a popřípadě v přítomnosti katalyzátoru, nebo

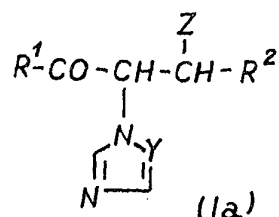
c) s isokyanáty obecného vzorce V,



ve kterém

R^6 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo popřípadě halogensubstituovanou fenylovou skupinu, v přítomnosti rozpouštědla a popřípadě v přítomnosti katalyzátoru, nebo

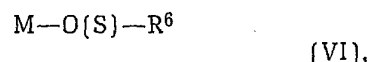
d) s halogenačními činidly, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla, načež se popřípadě takto získané α -azoly- β -halogenketony obecného vzorce Ia,



ve kterém

R^1 , R^2 a Y mají shora uvedený význam a Z představuje atom halogenu, podrobí reakci

e) s (thio)alkoholy obecného vzorce VI,

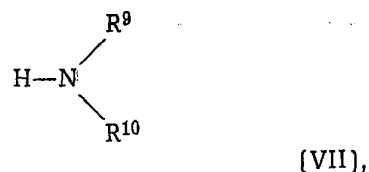


ve kterém

R^6 má shora uvedený význam a

M představuje alkalický kov nebo amoniový iont, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla, nebo

f) s aminy obecného vzorce VII,

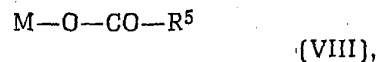


ve kterém

R^9 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

R^{10} představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo popřípadě halogensubstituovanou fenylovou skupinu, v přítomnosti rozpouštědla a v přítomnosti činidla vázícího kyselinu, nebo

g) se solemi vzorce VIII,



kde

R^5 a M mají shora uvedený význam, v přítomnosti rozpouštědla.

Dále je možno α -azolyketoderiváty obecného vzorce I, získané shora popsaným způsobem, převádět reakcí s kyselinami na soli, popřípadě reakcí se solemi kovů na odpovídající komplexy se solemi kovů.

α -Azolyketoderiváty podle vynálezu překvapivě vykazují značně vyšší fungicidní účinnost, zejména při systemické aplikaci, proti strupovitostem a padlí, než substituované fenoxotriazolyketony, popřípadě hydroxyderiváty známé z dosavadního stavu

techniky, kteréžto sloučeniny představují z chemického hlediska a z hlediska účinnosti nejbližší příbuzné látky. Sloučeniny podle vynálezu představují tudíž obohacení dosavadního stavu techniky.

Shora zmíněné alkylové skupiny a alkylové části složitějších skupin mohou být přímé nebo rozvětvené.

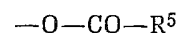
Nejvýhodnější jsou ty sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

R¹ znamená terc.butylovou, sek.butylovou, isopropylovou, chlor-terc.butylovou, brom-terc.butylovou, fluor-terc.butylovou, 1,3-dichlor-2-methyl-2-propylovou, methylsulfonyl-oxy-terc.butylovou, fenylovou, chlorfenylovou, dichlorfenylovou nebo bromfenylovou skupinu,

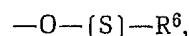
R² představuje trichlormethylovou, dichlorfluormethylovou, dichlormethylovou, chlormethylovou, 1,1,2-tribrommethylovou nebo 1,1,2-trichlor-1-propylovou skupinu,

R⁴ znamená atom chloru, atom bromu, dimethylaminoskupinu, ethylmethylaminoskupinu, diethylaminoskupinu, dipropylaminoskupinu, methylaminoskupinu, ethylamino-

skupinu, propylaminoskupinu, isopropylaminoskupinu, fenylaminoskupinu, chlorfenylaminoskupinu nebo seskupení vzorce



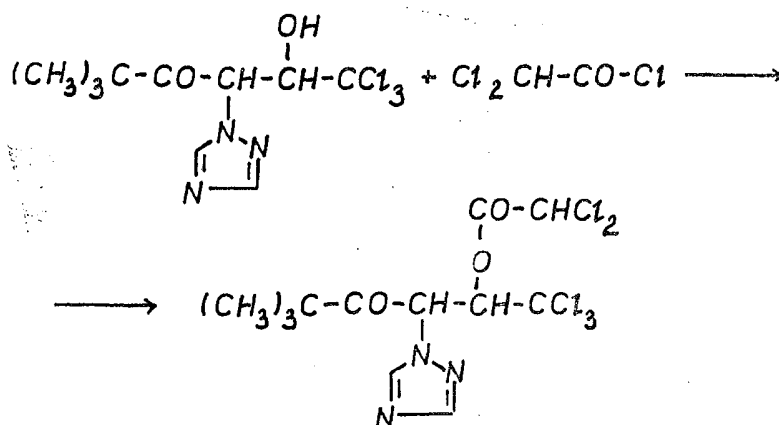
nebo



R⁵ a R⁶ znamenají vždy methylovou, ethylovou, n-propylovou, isopropylovou, n-butylovou, isobutylovou, terc.butylovou nebo sek.butylovou skupinu a R⁵ může mimoto znamenat ještě chlormethylovou skupinu, dichlormethylovou skupinu, methylaminoskupinu, ethylaminoskupinu, fenylaminoskupinu nebo chlorfenylaminoskupinu, a

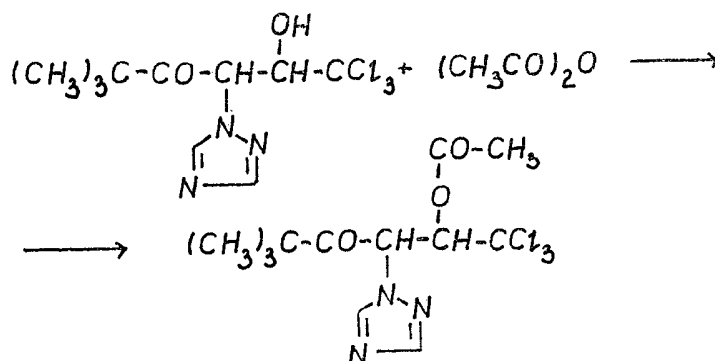
Y představuje atom dusíku nebo skupinu CH.

Použijí-li se jako výchozí látky například 1,1,1-trichlor-2-hydroxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-on a dichloracetylchlorid, je možno průběh reakce ve smyslu varianty a) popsat následujícím reakčním schématem:



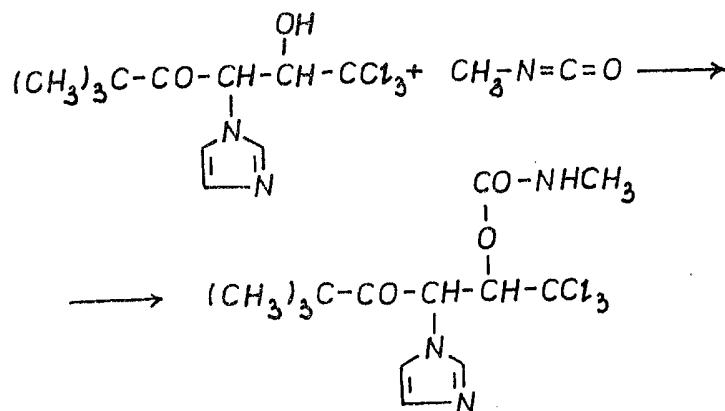
Použijí-li se jako výchozí látky například 1,1,1-trichlor-2-hydroxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-on a acethanhydrid,

je možno průběh reakce ve smyslu varianty b) popsat následujícím reakčním schématem



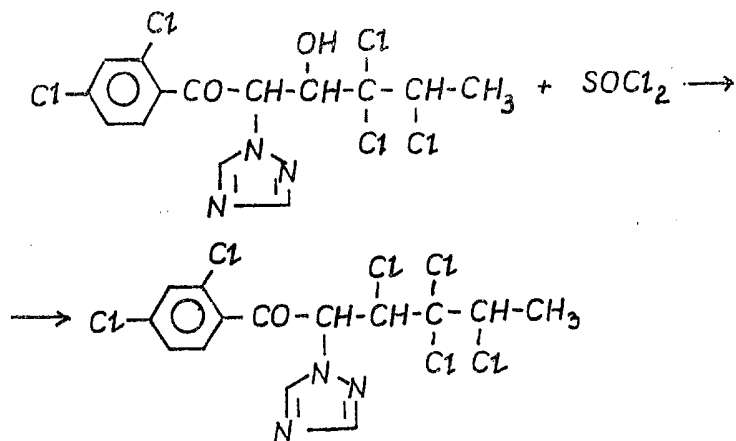
Použijí-li se jako výchozí látky například 1,1,1-trichlor-2-hydroxy-3-(1-imidazolyl)-5,5-dimethylhexan-4-on a methylisokyanát,

je možno průběh reakce ve smyslu varianty c) popsat následujícím reakčním schématem:



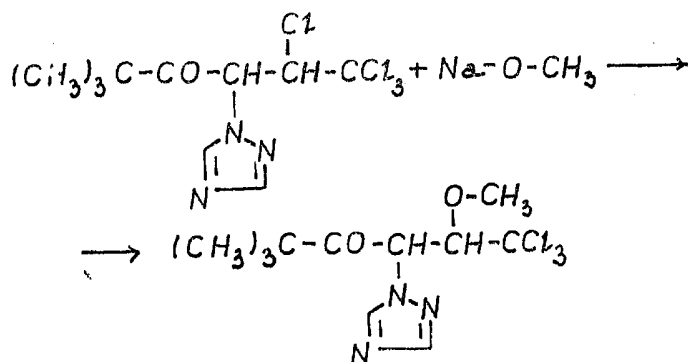
Použijí-li se jako výchozí látky například (2,4-dichlorfenyl)-[3,3,4-trichlor-2-hydroxy-1-(1,2,4-triazol-1-yl)pentyl]keton a thio-

nylchlorid, je možno průběh reakce ve smyslu varianty d) popsat následujícím reakčním schématem:



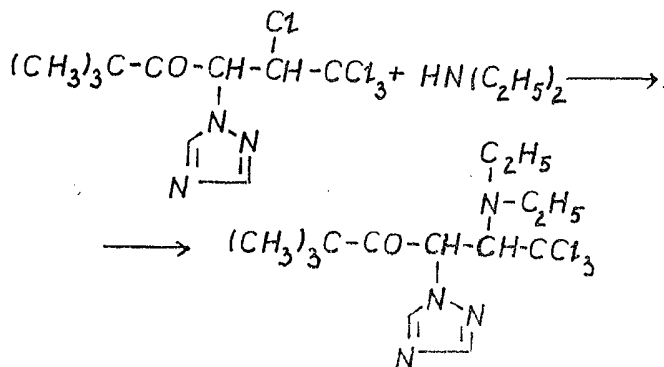
Použijí-li se jako výchozí látky například 1,1,1,2-tetrachlor-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-on a methoxid sodný, je

možno průběh reakce ve smyslu varianty e) popsat následujícím reakčním schématem:



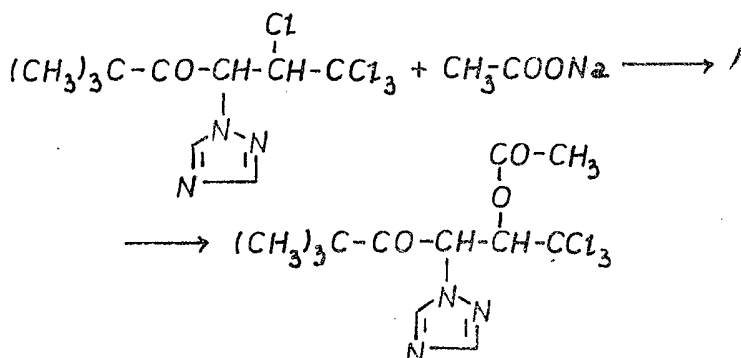
Použijí-li se jako výchozí látky například 1,1,1,2-tetrachlor-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-on a diethylamin, je mož-

no průběh reakce ve smyslu varianty f) popsat následujícím reakčním schématem:



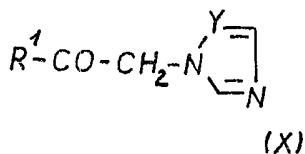
Použijí-li se jako výchozí látky například 1,1,1,2-tetrachlor-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-on a octan sodný, je mož-

no průběh reakce ve smyslu varianty g) popsat následujícím reakčním schématem:



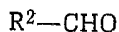
α -Azolyl- β -hydroxyketony, používané jako výchozí látky při práci ve smyslu variant a), b), c) a d), jsou shora uvedeným vzorcem II obecně definovány. V tomto obecném vzorci představují symboly R^1 , R^2 a Y s výhodou tytéž zbytky, které byly jako výhodné jmenovány již v souvislosti s popisem sloučenin obecného vzorce I.

α -Azolyl- β -hydroxyketony obecného vzorce II nejsou dosud známé, jsou však popsány v našem paralelním československém patentovém spisu č. 213 389 se stejným datem podání, jako má tento vynález, který tedy nespádá do známého stavu techniky. Tyto sloučeniny se získají tak, že se α -azolylketony obecného vzorce X,



ve kterém

R^1 a Y mají shora uvedený význam, nechají reagovat s aldehydy obecného vzorce XI,



(XI),

ve kterém

R^2 má shora uvedený význam, v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, například methylenchloridu nebo zejména

kyselin octové, a v přítomnosti katalyzátoru, například chloridu titaničitého nebo zejména octanu sodného, při teplotě mezi 20 a 100 °C (viz rovněž příklady provedení).

α -Azolylketony obecného vzorce X jsou zčásti známé (viz DOS č. 2 063 857 a DOS č. 2 431 407). Dosud neznámé sloučeniny tohoto typu je možno připravit postupy popsány mi ve shora citované literatuře, a to například tak, že se odpovídající α -halogenketony nechají reagovat s 1,2,4-triazolem nebo imidazolem v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, jako acetonu, a v přítomnosti činidla vážícího kyselinu, například uhličitanu sodného, s výhodou za varu (viz rovněž příklady provedení).

Halogenidy kyselin potřebné jako další výchozí látky pro přípravu sloučenin podle vynálezu postupem podle varianty a) jsou shora uvedeným vzorcem III obecně definovány. V tomto obecném vzorci představuje symbol R^5 s výhodou ty zbytky, které již byly jako výhodné uvedeny u popisu sloučenin obecného vzorce I.

Halogenidy kyselin obecného vzorce III jsou známé nebo je lze připravit běžnými postupy, například reakcí karboxylových kyselin, popřípadě jejich solí s alkalickými kovy, s halogenidy kyselin fosforu nebo síry. Tyto metody jsou známé z obecných učebnic organické chemie.

Anhydridy kyselin potřebné jako další výchozí látky pro přípravu sloučenin podle vynálezu postupem podle varianty b) jsou o-

becně definovány shora uvedeným vzorcem IV. V tomto obecném vzorci představuje symbol R^5 s výhodou ty zbytky, které již byly jako výhodné uvedeny u popisu sloučenin obecného vzorce I.

Anhydridy kyselin obecného vzorce IV jsou známy nebo je lze připravit o sobě známým postupem, například působením chloridů kyselin na soli karboxylových kyselin s alkalickými kovy. Takovéto postupy jsou obecně známy.

Isokyanáty potřebné jako další výchozí látky pro přípravu sloučenin podle vynálezu postupem podle varianty c) jsou obecně definovány shora uvedeným vzorcem V.

Isokyanáty obecného vzorce V jsou známy nebo je lze připravit běžnými známými postupy, například reakcí aminů s fosgenem a následujícím záhřevem.

Pro přípravu sloučenin podle vynálezu postupem podle varianty d) jsou potřebná halogenační činidla. Jako tato halogenační činidla je možno výhodně jmenovat halogenidy anorganických kyselin, jako chlorid fosforitý, bromid fosforitý, chlorid fosforečný, oxychlorid fosforečný, sulfonylchlorid a zejména thionylchlorid.

(Thio)alkoholáty potřebné pro přípravu sloučenin podle vynálezu postupem podle varianty e) jsou obecně definovány shora uvedeným vzorcem VI. V tomto obecném vzorci představuje symbol R^6 s výhodou ty zbytky, které již byly jako výhodně jmenovány u popisu sloučenin obecného vzorce I, a M představuje s výhodou sodík, draslík nebo amoniový iont.

Výchozí látky obecného vzorce VI jsou v organické chemii obecně známy sloučeniny.

Aminy potřebné jako další výchozí látky pro přípravu sloučenin podle vynálezu postupem podle varianty f) jsou shora uvedeným vzorcem VII obecně definovány.

Výchozí látky obecného vzorce VII jsou v organické chemii obecně známy sloučeniny.

Soli potřebné jako výchozí látky pro přípravu sloučenin podle vynálezu postupem podle varianty g) jsou obecně definovány shora uvedeným vzorcem VIII. V tomto obecném vzorci představuje symbol R^5 s výhodou ty zbytky, které již byly jako výhodně jmenovány u popisu sloučenin obecného vzorce I, a M představuje s výhodou ty zbytky, které již byly jako výhodně jmenovány u popisu (thio)alkoholátů obecného vzorce VI.

Výchozí látky obecného vzorce VIII jsou v organické chemii obecně známy sloučeniny.

Jako rozpouštědla přicházejí při práci ve smyslu varianty a) s výhodou v úvahu inertní organická rozpouštědla, k nimž náležejí výhodně amidy, jako zejména dimethylformamid, jakož i sulfoxidy, jako zejména dimethylsulfoxid.

Reakční teploty při práci ve smyslu va-

rianty a) se mohou pohybovat v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě mezi 0 a 100 °C, s výhodou mezi 20 a 85 °C.

Reakci ve smyslu varianty a) je popřípadě možno provádět v přítomnosti činidel vázících kyselinu (akceptorů halogenovodíku). Jako tato činidla je možno použít všechna obvyklá činidla vázící kyselinu, k nimž náležejí organické báze, s výhodou terciární aminy, jako například triethylamin, jakož i pyridin nebo 4-dialkylaminopyridin, a dále anorganické báze, jako například uhličitany alkalických kovů.

Při práci ve smyslu varianty a) se reakční složky s výhodou používají v molárních množstvích. Izolace sloučenin obecného vzorce I se provádí obvyklým způsobem.

Jako rozpouštědla pro reakci ve smyslu varianty b) přicházejí s výhodou v úvahu ta rozpouštědla, která již byla jmenována u popisu reakce ve smyslu varianty a). Jako rozpouštědlo se používá zejména nadbytek výchozího anhydridu kyseliny.

Jako katalyzátory při práci ve smyslu varianty b) je s výhodou možno používat všechny obvyklé kyselé katalyzátory, jako například kyselinu sírovou, chlorovodík, bromovodík, fluorid boritý a chlorid zinečnatý.

Reakční teploty při práci ve smyslu varianty b) se mohou pohybovat v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě 0 a 150 °C, s výhodou mezi 80 a 120 °C.

Při reakci ve smyslu varianty b) se reakční složky s výhodou používají v molárních množstvích. Pro zjednodušení se může jako rozpouštědlo použít výchozí anhydrid kyseliny obecného vzorce IV, v kterémžto případě je ovšem třeba tento anhydrid nasazovat k reakci v příslušném nadbytku. Izolace sloučenin obecného vzorce I se provádí obvyklým způsobem.

Jako rozpouštědla pro reakci ve smyslu varianty c) přicházejí s výhodou v úvahu ta rozpouštědla, která již byla jmenována u popisu reakce ve smyslu varianty a). Účelně je možno jako rozpouštědlo použít rovněž nadbytek výchozího isokyanátu.

Jako katalyzátory je možno při práci postupem ve smyslu varianty c) s výhodou použít terciární báze, jako triethylamin a pyridin, nebo organické sloučeniny cínu, jako dibutylcindilaurát.

Reakční teploty při práci ve smyslu varianty c) se mohou pohybovat v širokých mezích. Obecně se pracuje při teplotě mezi 0 a 100 °C, s výhodou mezi 20 a 80 °C.

K reakci ve smyslu varianty c) se výchozí látky s výhodou nasazují v molárních množstvích. Pro zjednodušení se může jako rozpouštědlo použít výchozí isokyanát, v kterémžto případě je ovšem třeba tento isokyanát nasazovat k reakci v příslušném nadbytku. K izolaci sloučenin obecného vzorce I se rozpouštědlo oddestiluje a zbytek se zpracuje obvyklým postupem.

Jako rozpouštědla pro práci ve smyslu va-

rianty d) přicházejí s výhodou v úvahu ta rozpouštědla, která již byla jmenována u popisu reakce ve smyslu varianty a). Účelně je možno jako rozpouštědlo použít rovněž nadbytek výchozího halogenidu anorganické kyseliny.

Reakční teploty při práci ve smyslu varianty d) se mohou pohybovat v širokém rozsahu. Obecně se pracuje při teplotě 0 a 100 °C, výhodně 20 a 80 °C.

Reakční složky se při práci ve smyslu varianty d) s výhodou používají v molárních množstvích. Při zjednodušení se může jako rozpouštědlo použít rovněž výchozí halogenační činidlo, v kterémžto případě je ovšem třeba toto činidlo nasazovat k reakci v příslušném nadbytku. Izolace sloučenin obecného vzorce I se provádí tak, že se nadbytek halogenačního činidla odstraní, například destilací, k reakční směsi se přidá vodný roztok kyselého uhličitanu sodného a reakční produkt se vytřepe organickým rozpouštědlem.

Jako rozpouštědla pro práci ve smyslu varianty e) přicházejí v úvahu všechna inertní organická rozpouštědla, k nimž náleží výhodně ketony, jako diethylketon a zejména aceton, methylisobutylketon a methylethylketon, alkoholy, jako methanol, ethanol nebo isopropanol, nitrily, jako propionitril a zejména acetonitril, aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen nebo xylen, halogenované uhlovodíky, jako chloroform nebo methylenchlorid, jakož i formamidy, jako zejména dimethylformamid.

Reakční teploty při práci ve smyslu varianty e) se mohou pohybovat v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě mezi 0 a 120 °C, s výhodou mezi 20 a 100 °C.

K reakci ve smyslu varianty e) se reakční složky s výhodou používají v molárních množstvích. K izolaci sloučenin obecného vzorce I se reakční směs zfiltruje a reakční produkt se izoluje obvyklým způsobem.

Jako rozpouštědla pro práci ve smyslu varianty f) přicházejí v úvahu všechna inertní organická rozpouštědla, k nimž náleží výhodně rozpouštědla vyjmenovaná u popisu reakce ve smyslu varianty e).

Reakce ve smyslu varianty f) se provádí v přítomnosti činidla vázícího kyselinu. Jako tato činidla je možno používat všechny obvyklé akceptory kyseliny, k nimž náleží výhodně látky jmenované u popisu reakce ve smyslu varianty a). V daném případě je však možno použít i příslušný nadbytek výchozího aminu obecného vzorce VII.

Reakční teploty při práci ve smyslu varianty f) se mohou pohybovat v širokých mezích. Obecně se pracuje při teplotě 0 až 100 °C, s výhodou mezi 20 a 80 °C.

K reakci ve smyslu varianty f) se reakční složky s výhodou nasazují zhruba v molárních množstvích. K izolaci sloučenin obecného vzorce I se reakční směs zfiltruje a reakční produkt se obvyklým způsobem izoluje.

Jako rozpouštědla pro práci ve smyslu varianty g) přicházejí s výhodou v úvahu organické kyseliny, jako zejména kyselina octová, sulfonové kyseliny, jakož i inertní organická rozpouštědla mísitelná s vodou, jako ketony a alkoholy.

Reakční teploty při práci ve smyslu varianty g) se mohou pohybovat v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě 0 až 100 °C, s výhodou mezi 20 až 80 °C.

K reakci ve smyslu varianty g) se na 1 mol sloučeniny obecného vzorce I nasazuje zhruba 1 až 2 moly soli obecného vzorce VIII. Izolace sloučenin obecného vzorce I se provádí obvyklým způsobem.

V souhlase s výhodným provedením reakcí ve smyslu variant e) a g) se účelně postupuje tak, že se vyjme z (thio)alkoholu (v případě varianty e)), popřípadě z derivátu kyseliny (v případě varianty g)), tento výchozí materiál se ve vhodném inertním organickém rozpouštědle převede na (thio)alkoholát obecného vzorce VI, popřípadě na sůl obecného vzorce VIII, kterýžto meziprodukt se pak bez izolace nechá reagovat s halogenidem obecného vzorce Ia, čímž se v jediném pracovním stupni získají sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu.

V souhlase s dalším výhodným provedením se reakce ve smyslu variant e), f) a g) provádějí ve dvoufázovém systému, jako například ve vodném louhu sodném nebo draselném v kombinaci s toluenem nebo methylenchloridem, za přídavku 0,01 až 1 mol katalyzátoru fázového přenosu, jako například amoniové nebo fosfoniové sloučeniny.

K přípravě adičních solí sloučenin obecného vzorce I s kyselinami přicházejí v úvahu všechny fyziologicky snášitelné kyseliny, k nimž náleží výhodně halogenovodíkové kyseliny, jako například kyselina chlorovodíková a bromovodíková, zejména chlorovodíková, dále kyselina fosforečná, dusičná, sírová, jedno- a dvojsytné karboxylové a hydroxykarboxylové kyseliny, jako například kyselina octová, maleinová, jantarová, fumarová, vinná, citrónová, salicylová, sorbová a mléčná, jakož i sulfonové kyseliny, jako například kyselina p-toluensulfonová a 1,5-naftalendisulfonová.

Soli sloučenin obecného vzorce I je možno připravovat jednoduchým způsobem běžnými metodami přípravy solí, například rozpouštěním sloučeniny obecného vzorce I ve vhodném inertním rozpouštědle a přidáním kyseliny, například kyseliny chlorovodíkové, a lze je izolovat o sobě známým způsobem, například odfiltrováním, a popřípadě vyčistit promytím inertním organickým rozpouštědlem.

K přípravě komplexů sloučenin obecného vzorce I se solemi kovů přicházejí v úvahu s výhodou soli kovů II. až IV. hlavní skupiny a I. a II., jakož i IV. až VIII. vedlejší skupiny periodické soustavy prvků, přičemž jako příklady těchto kovů je možno jmenovat

měď, zinek, mangan, hořčík, cín, železo a nikl. Jako anionty solí přicházejí v úvahu anionty odvozené od fyziologicky snášitelných kyselin, k nimž náleží výhodně halogenovodíkové kyseliny, jako například kyselina chlorovodíková a bromovodíková, dále kyselina fosforečná, dusičná a sírová.

Komplexy sloučenin obecného vzorce I se solemi kovů je možno připravit jednoduchým způsobem běžným postupem, například rozpuštěním soli kovu v alkoholu, jako ethanolu, a přidáním sloučeniny obecného vzorce I. Komplexy se solemi kovů je možno izolovat známým způsobem, například odfiltrováním, a popřípadě vyčistit překrystalováním.

Účinné látky podle vynálezu vykazují silný mikrobicidní účinek a lze je používat v praxi k potírání nežádoucích mikroorganismů. Popisované účinné látky je možno upotřebit jako čidla k ochraně rostlin.

Fungicidní prostředky se při ochraně rostlin nasazují k potírání hub z tříd *Plasmodiophoromycetes*, *Oomycetes*, *Chytridiomycetes*, *Zygomycetes*, *Ascomycetes*, *Basidiomycetes* a *Deuteromycetes*.

Dobrá snášitelnost účinných látek v koncentracích potřebných k potírání chorob rostlin, umožňuje ošetřování nadzemních částí rostlin, sazenic, osiva a půdy těmito účinnými látkami.

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 sloučeniny proti parazitickým houbám na nadzemních částech rostlin.

Jako čidla k ochraně rostlin je možno účinné látky podle vynálezu se zvláště dobrými výsledky používat k potírání hub vyvolávajících pravé padlí, jako k potírání různých druhů *Erysiphe*, například proti původci padlí okurkového (*Erysiphe cichoracearum*) nebo proti původci padlí ječného nebo obilního (*Erysiphe graminis*), jakož i k potírání hub vyvolávajících strupovitost, například proti různým druhům *Venturia*, například proti původci strupovitosti jabloně (*Fusicladium dendriticum*). Dobrých účinků se dosahuje i proti houbám *Pyricularia* a *Pellicularia* na rýži. Zvláště výhodné je, že účinné látky podle vynálezu mají nejen protektivní účinek, ale zejména i systémický účinek, který umožňuje chránit rostliny proti napadení houbami přívodem účinné látky do nadzemních částí rostliny prostřednictvím půdy a kořenového systému nebo prostřednictvím semen.

Účinné látky se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, suspenze, prášky, pěny, pasty, granuláty, aerosoly, přírodní a syntetické látky impregnované účinnými látkami, malé částice obalené polymerními látkami a obalovací hmo-

ty pro osivo, dále na prostředky se zápalnými přísadami, jakou jsou kouřové patроны, kouřové dýzy, kouřové spirály apod., jakož i na prostředky ve formě koncentrátů účinné látky pro rozptýlení mlhou za studena nebo za tepla.

Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s plnidly, tedy kapalnými rozpouštědly, zkapalněnými plyny nacházejícími se pod tlakem nebo/a pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tedy emulgátorů nebo/a dispergátorů nebo/a zpěňovacích činidel. V případě použití vody jako plnidla je možno jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v podstatě v úvahu: aromáty, jako xylen, toluen nebo alkylnaftaleny, chlorované aromáty nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chlorethyleny nebo methylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafiny, například ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich ethery a estery, dále ketony, jako aceton, methyl-ethylketon, methylisobutylketon nebo cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako dimethylformamid a dimethylsulfoxid, jakož i voda. Zkapalněnými plynými plnidly nebo nosnými látkami se mívají takové kapaliny, které jsou za normální teploty a normálního tlaku plynné, například aerosolové propelanty, jako halogenované uhlovodíky, jakož i butan, propan, dusík a kyslík uhlíčitý. 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 hlinitý a křemičitany. Jako pevné nosné látky pro přípravu granulátů přicházejí v úvahu drcené a frakcionované přírodní kamenné materiály, jako vápenec, mramor, pemza, sepiolit a dolomit, jakož i syntetické granuláty z anorganických a organických mouček a granuláty z organického materiálu, jako z pilin, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných palic a tabákových stonků. Jako emulgátory nebo/a zpěňovací čidla přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyethylenestery mastných kyselin, polyoxyethylenethery mastných alkoholů, například alkylarylpolyglykolether, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfonáty a hydrolyzáty bílkovin, a jako dispergátory například lignin, sulfitové odpadní louhy a methylcelulóza.

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

Dále mohou tyto prostředky obsahovat barviva, jako anorganické pigmenty, napří-

klad kysličník železitý, kysličník titaničitý a ferrokyanidovou modř, a organická barviva, jako alizarinová barviva a kovová azo-ftalocyaninová barviva, jakož i stopové prvky, například soli železa, manganu, boru, mědi, kobaltu, molybdenu a zinku.

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

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

Účinné látky podle vynálezu je možno aplikovat jako takové, ve formě koncentrátů nebo z nich dalším ředěním připravených aplikčních forem, jako přímo použitelných roztoků, emulzí, suspenzí, prášků, past a granulátů. Aplikace se provádí obvyklým způsobem, například záhlvkou, namáčením, postřikem, zamlžováním, odpařováním, injkací, pomazáváním, poprášením, pohazováním, mořením za sucha, za vlhka, za mokra nebo v suspenzi, nebo inkrustací.

Při použití účinných látek k ošetřování nadzemních částí rostlin se mohou jejich koncentrace v aplikovaných prostředcích pohybovat v širokém rozmezí. Tyto koncentrace obecně leží mezi 1 a 0,0001 hmot. %, s výhodou mezi 0,5 a 0,001 hmot. %.

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

Při ošetřování půdy je třeba účinnou látku aplikovat v koncentraci od 0,00001 do 0,01 hmot. %, s výhodou od 0,0001 do 0,02 hmot. procent.

V příslušných aplikovaných koncentracích vykazují sloučeniny podle vynálezu rovněž akaricidní účinek.

Některé možnosti upotřebení účinných látek podle vynálezu vyplývají z následujících příkladů.

Příklad A

Test na padlí (Erysiphe) — systemický účinek/okurky

rozpouštědlo: 4,7 hmotnostního dílu acetonu
emulgátor: 0,3 hmotnostního dílu alkylaryl-polyglykoletheru

voda: 95,0 hmotnostních dílů

Množství účinné látky potřebné k dosažení žádané koncentrace účinné látky v kapalně zálivce se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla a koncentrát se zředí udaným množstvím vody, obsahující uvedené přísady.

Rostliny okurek vysázené ve standardní půdě se ve stadiu 1 — 2 listů zalijí v průběhu 1 týdne třikrát vždy 10 ml kapalně zálivky o níže uvedené koncentraci účinné látky (vztaheno na 100 cm³ půdy).

Takto ošetřené rostliny se po ošetření inokulují sporami houby Erysiphe cichoracearum, načež se rostliny dále uchovávají ve skleníku při teplotě 23 až 24 °C a 70% relativní vlhkosti vzduchu. Po 12 dnech se zjistí napadení rostlin okurek, vyjadřované v procentech napadení neošetřených, ale stejně inokulovaných kontrolních rostlin.

0 % znamená žádné napadení, 100 % znamená, že rostliny jsou úplně napadeny.

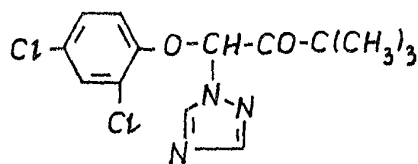
Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce A.

TABULKA A

Test na padlí (Erysiphe) — systemický účinek/okurky

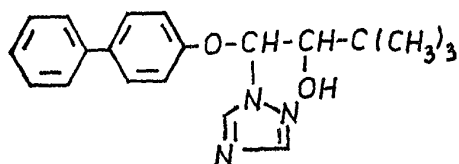
účinná látka

napadení v % při koncentraci účinné látky
1 ppm



46

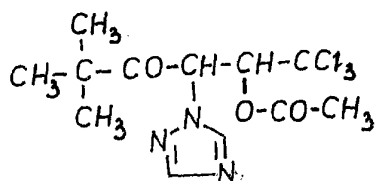
{známá}



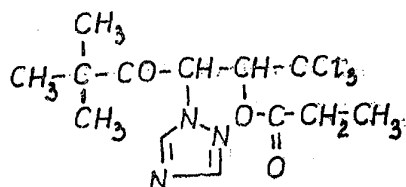
100

{známá}

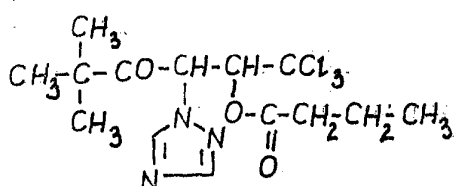
účinná látka

napadení v % při koncentraci účinné látky
1 ppm

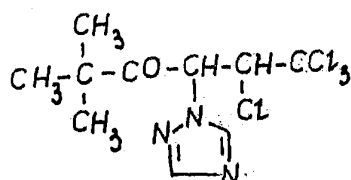
0



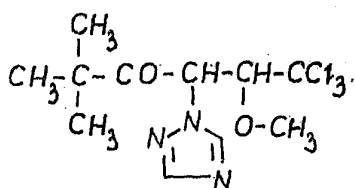
0



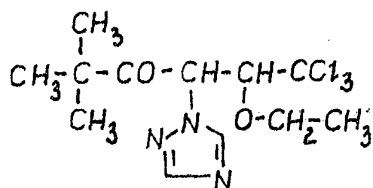
0



37



0



6

Příklad B

**Test systemického účinku na strupovitost
jabloní (*Fusicladium*)**

rozpuštědlo: 4,7 hmotnostního dílu acetonu
emulgátor: 0,3 hmotnostního dílu alkylaryl-
polyglykoletheru
voda: 95,0 hmotnostních dílů

Množství účinné látky potřebné k dosažení žádané koncentrace účinné látky v kapalné zálivce se smísí s uvedeným množstvím rozpuštědla a koncentrát se zředí udaným množstvím vody, obsahující shora uvedené přísady.

Jabloňové semenáčky ve stadiu 3 až 4 listů, zasazené v standardní půdě, se během 1 týdne jednou zalijí 10 ml zálivky o níže uvedené koncentraci účinné látky (vztaženo na 100 ccm půdy).

Rostliny se po ošetření inokulují vodnou suspenzí spor houby *Fusicladium dendriticum* Fuck. (strupovitost jabloní), inkubují se 18 hodin ve vlhké komoře při teplotě 18 až 20 °C a 100% relativní vlhkosti vzduchu, načež se znovu přenesou na 14 dnů do skleňíku.

15 dnů po inokulaci se zjistí napadení semenáčků, které se přepočte na napadení

v procentech. 0 % znamená žádné napadení, 100 % znamená, že rostliny jsou úplně napadeny.

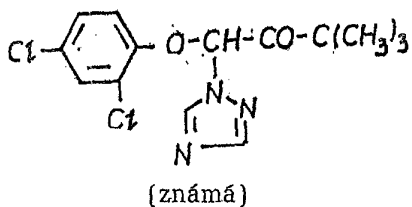
Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce B.

TABULKA B

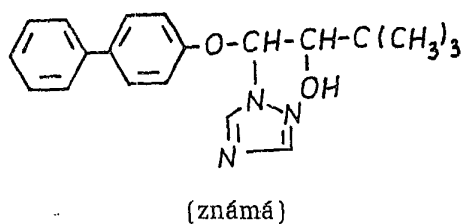
Test systemického účinku na strupovitost jabloní (*Fusicladium*)

účinná látka

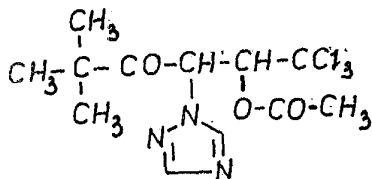
napadení v % při koncentraci účinné látky
10 ppm



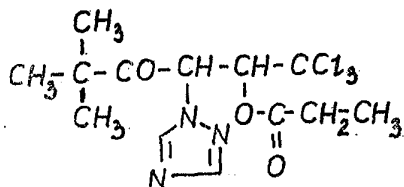
34



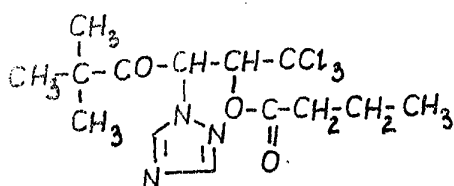
61



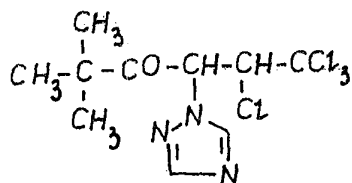
0



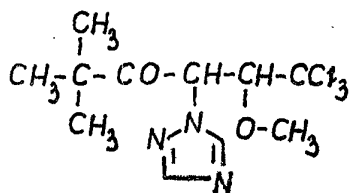
0



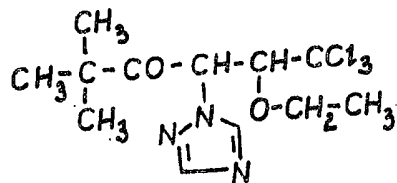
0



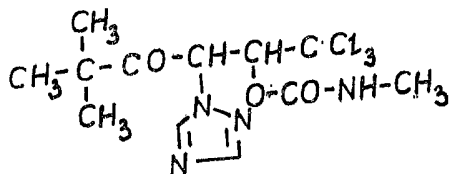
0



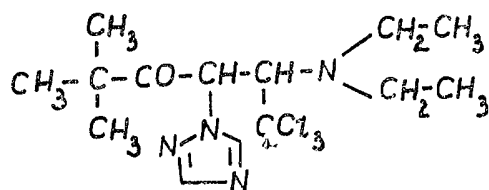
0



1



9



10

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 alkylarylpolyglykoletheru 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 přípra-

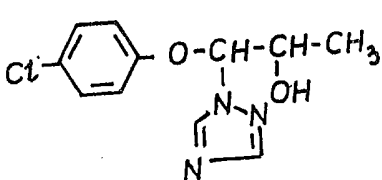
veným účinným prostředkem a po oschnutí se popráší spory Erysiphe graminis var. hordei.

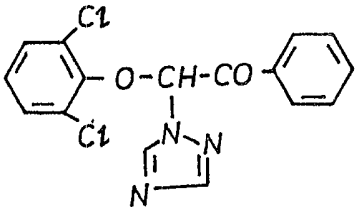
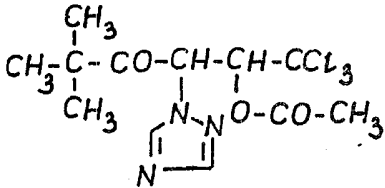
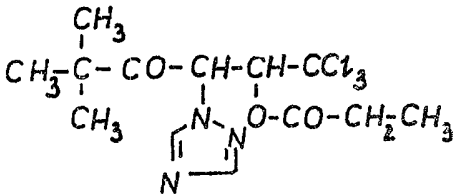
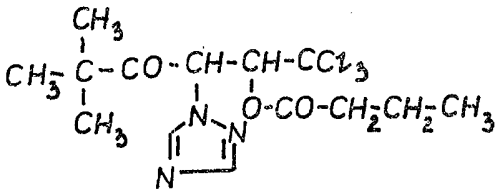
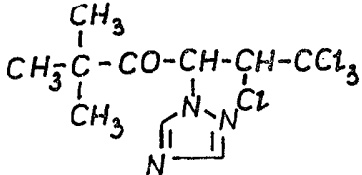
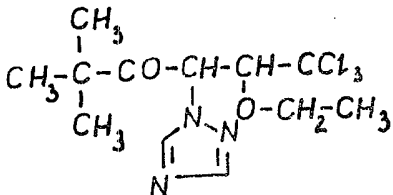
Po šesti dnech, kdy se rostliny pěstují při teplotě 21 až 22 °C a 80 až 90% vlhkosti vzduchu, se vyhodnotí rozsah choroby na rostlinách. Stupeň napadení se vyjadřuje v procentech napadení neošetřených kontrolních rostlin, přičemž 0 % znamená žádné napadení a 100 % stejné napadení jako u neošetřených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

Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

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
 (známá)	0,01	100

účinná látka	koncentrace účinné látky v postřiku (hmot. %)	napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
 (známá)	0,01	91,3
	0,01	0,0
	0,01	0,0
	0,01	0,0
	0,01	16,3
	0,01	23,8

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 směs obsahující účinnou látku v žádané 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 skleníku. 7 dnů po zasetí, kdy rostliny ječmene rozvinou svůj první list, se popráší čerstvými spory houby *Erysiphe graminis* var. *hordei* a dále se kultivují při teplotě 21 až

22 °C a 80 až 90% relativní vlhkosti vzduchu při šestnáctihodinovém osvětlování denně. Během 6 dnů se na listech rostlin vytvoří typické skvrny padlí.

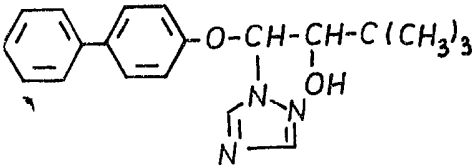
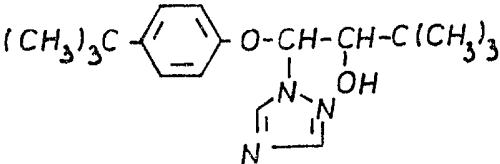
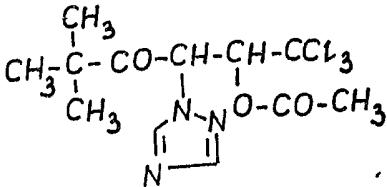
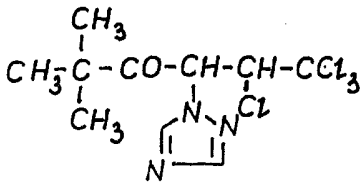
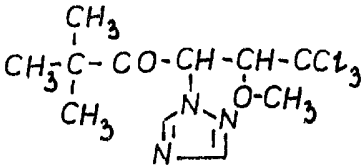
Stupeň napadení se vyjadřuje v procentech napadení neošetřených kontrolních rostlin, přičemž 0 % znamená žádné napa-

dení a 100 % stejné napadení jako u neošetřených kontrolních rostlin. Účinná látka je tím účinnější, čím nižší je rozsah choroby.

Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce D.

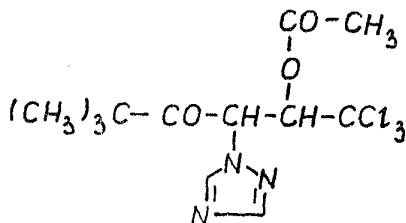
TABULKA D

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

účinná látka	koncentrace účinné látky v mořidle (hmot. %)	spotřeba mořidla (g/kg osiva)	napadení v % napadení neošetřených kon- trolních rostlin
 (známá)	25	10	100
 (známá)	25	10	100
	25	10	0
	25	10	0
	25	10	0

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

Příklad 1



(Varianta b)

314,6 g (1 mol) 1,1,1-trichlor-2-hydroxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu se v 1000 ml acethydridu 30 hodin zahřívá na 95 °C, načež se nadbytek anhydridu oddestiluje ve vakuu. Zbytek se rozpustí v 750 ml methylenchloridu a roztok se promyje 10% roztokem kyselého uhličitánu sodného do neutrální reakce. Organická fáze se vysuší síranem sodným a rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu. Po rozmíchání zbytku se 150 ml diisopropyletheru se získá 153,8 g (43 % teorie) 1,1,1-trichlor-2-acetoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu jako čistého diastereomeru formy A* o teplotě tání 129 až 131 °C.

(Varianta a)

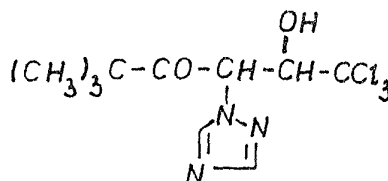
K 31,5 g (0,1 mol) 1,1,1-trichlor-2-hydroxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu ve 100 ml dimethylformamidu se při teplotě místnosti přidá 8,0 g (0,1 mol) acetylchloridu. Reakční směs se 4 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem, pak se nechá zchladnout a rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu. Zbytek se vyjme methylenchloridem, roztok se promyje vodným roztokem kyselého uhličitánu sodného, vysuší se síranem sodným, rozpouštědlo se oddestiluje a zbytek se vyjme 100 ml diisopropyletheru. Z roztoku po několikahodinovém stání vykrystalují bezbarvé krystaly. Získá se 14,3 g (40 % teorie) 1,1,1-trichlor-2-acetoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu jako čistého diastereomeru formy A* o teplotě tání 128 až 130 °C.

(Varianta g)

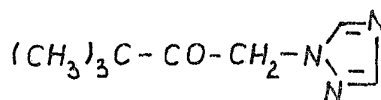
K 31,5 g (0,1 mol) 1,1,1,2-tetrachlor-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu ve 150 ml ledové kyseliny octové se přidá 16,4 gramu (0,2 mol) bezvodého octanu sodného. Reakční směs se přes noc míchá při teplotě místnosti, pak se cca 4 hodiny zahřívá na 40 °C, načež se vylije do 1000 ml vody a dvakrát se extrahuje vždy 250 ml chloroformu. Spojené organické fáze se vysuší síranem sodným a rozpouštědlo se oddestiluje

ve vakuu. Pevný zbytek se překrystaluje z ethanolu a pak se promyje malým množstvím hexanu. Získá se 27,8 g (77,8 % teorie) 1,1,1-trichlor-2-acetoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu jako směsi diastereomerů o teplotě tání 115 až 119 °C.

Příprava výchozích látek:

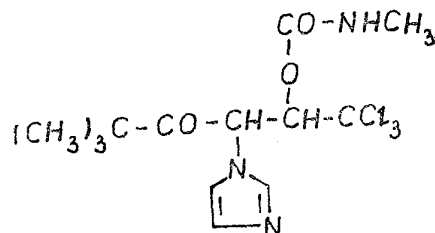


33,4 g (0,2 mol) 3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-onu se rozpustí ve 150 ml methylenchloridu, roztok se ochladí na -5° Celsia a pomalu se k němu přikape nejprve 19 g (0,1 mol) chloridu titaničitého a pak 29,5 g (0,2 mol) chloralu. Během přidávání se teplota reakční směsi má konstantně udržovat na -5 °C. Výsledná směs se pozvolna zahřeje k varu pod zpětným chladičem, 3 hodiny se míchá, pak se vylije na led a vyloučená bílá sýrovitá sraženina se odsaje. Po rozvaření s 250 ml methanolu a následujícím vysušením se získá 19,9 g (32 % teorie) 1,1,1-trichlor-2-hydroxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu o teplotě tání 220 až 222 °C.



138 g (2 mol) 1,2,4-triazolu se při teplotě místnosti po částech přidá k 276,4 g (2 mol) rozemletého uhličitánu draselného a 269,2 g (2 mol) α-chlorpinakolinu v 500 ml acetonu, přičemž teplota reakční směsi vystoupí až k varu. Výsledná směs se 5 hodin míchá za varu pod zpětným chladičem, pak se ochladí na teplotu místnosti, zfiltruje se a z filtrátu se oddestiluje ve vakuu rozpouštědlo. Olejovitý zbytek zkrystaluje po přidání benzínu. Získá se 240,8 g (72 % teorie) 3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-onu o teplotě tání 62 až 64 °C.

Příklad 2

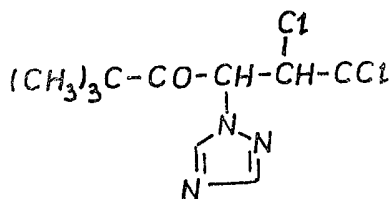


(Varianta c)

K 15,8 g (0,05 mol) 1,1,1-trichlor-2-hydroxy-3-(imidazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-

onu se přidá 100 ml methylisokyanátu a směs se 24 hodiny zahřívá na 38 °C. Vyloučená sraženina se odsaje a rozmíchá se s 200 ml chloroformu. Podíl nerozpustný v chloroformu je tvořen výchozím materiálem, který se oddělí. Po oddestilování chloroformu ve vakuu se získá 6,9 g (44 % teorie, vztaženo na skutečně spotřebovaný výchozí materiál) 1,1,1-trichlor-2-methylkarbamoyloxy-3-(imidazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu o teplotě tání 104 až 108 °C.

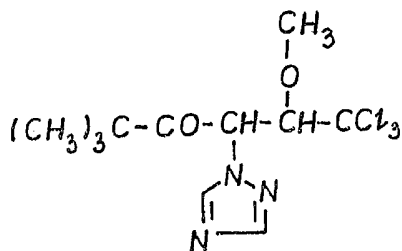
Příklad 3



(Varianta b)

Do 750 ml thionylchloridu se za míchání vnese 393,3 g (1,25 mol) 1,1,1-trichlor-2-hydroxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu a směs se 36 hodin zahřívá na 60 °C. Nadbytek thionylchloridu se oddestiluje ve vakuu, zbytek se vyjme 1,5 litru methylenchloridu, roztok se promyje 10% roztokem kyselého uhličitanu sodného do neutrální reakce a vysuší se síranem sodným. Po oddestilování rozpouštědla ve vakuu se získá 408,9 g (98 % teorie) 1,1,1,2-tetrachlor-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu o teplotě tání 111 až 113 °C.

Příklad 4

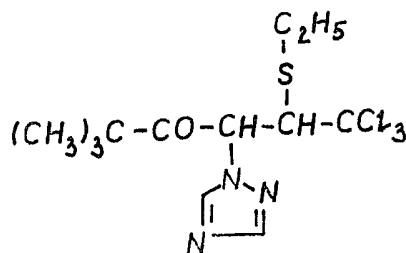


(Varianta e)

K roztoku 33,3 g (0,1 mol) 1,1,1,2-tetrachlor-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu (viz příklad 3) ve 150 ml absolutního methanolu se přidá roztok 5,4 g (0,1 mol) methoxidu sodného v 50 ml absolutního methanolu. Reakční směs se 5 hodin míchá při teplotě 60 °C, pak se vyloučený chlorid sodný odsaje a z filtrátu se ve vakuu oddestiluje rozpouštědlo. Zbytek se vyjme 150 mililitry methylenchloridu, roztok se promyje dvakrát vždy 150 ml vody, vysuší se síranem sodným a odpaří se. Částečně krystalický zbytek se rozmíchá s 25 ml diisopropyl-etheru, přičemž úplně zkrystaluje. Po překrystalování z isopropanolu se získá 18,8 g (57 % teorie) 1,1,1-trichlor-2-methoxy-3-(1,-

2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu o teplotě tání 93 až 96 °C.

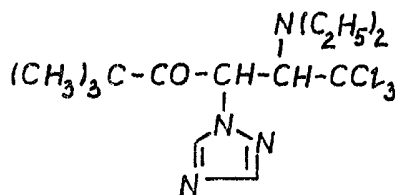
Příklad 5



(Varianta e)

K roztoku 3,4 g (0,05 mol) methoxidu sodného v 50 ml absolutního ethanolu se přikape 3,1 g (0,05 mol) ethylmerkaptanu. Směs se 1 hodinu míchá při teplotě místnosti, načež se k ní přikape roztok 16,7 g 1,1,1,2-tetrachlor-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu (viz příklad 3) ve 200 ml ethanolu. Reakční směs se 6 hodin míchá při teplotě místnosti, načež se anorganická sůl odsaje a filtrát se odpaří. Zbytek zkrystaluje po tritraci s hexanem. Získá se 8,9 g (50 % teorie) 1,1,1-trichlor-2-ethylmerkaptano-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu o teplotě tání 101 až 105 °C.

Příklad 6

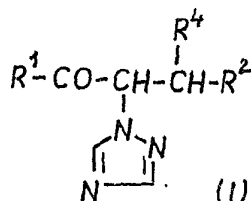


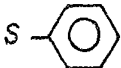
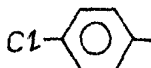
(Varianta f)

K 33,4 g (0,1 mol) 1,1,1,2-tetrachlor-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu (viz příklad 3) ve 150 ml tetrahydrofuranu se při teplotě místnosti přikape 14,6 g (0,2 mol) diethylaminu. Reakční směs se 3 hodiny míchá při teplotě 50 až 60 °C, pak se vyloučený diethylaminhydrochlorid odsaje a filtrát se odpaří ve vakuu. Chromatografií zbytku na tenké vrstvě silikagelu 60 (Merck, zrnění 0,063 až 0,200 mm) v rozpouštědlovém systému ether-hexan (1:1) se získá 8,9 g (24,1 % teorie) 1,1,1-trichlor-2-diethylamino-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-5,5-dimethylhexan-4-onu jako čistého diastereomeru formy A* (žlutý olej) a 6,4 g (19,4 % teorie) téhož produktu jako čistého diastereomeru formy B* o teplotě tání 103 až 110 °C.

* výrazem „forma A“, resp. „forma B“ se ve shora uvedeném textu označuje vždy jeden z obou možných isomerů.

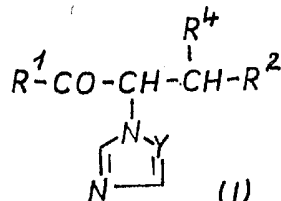
Analogickým způsobem se připraví následující sloučeniny obecného vzorce I:



příklad číslo	R ¹	R ²	R ⁴	Y	teplota tání (°C)
7	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃	-O-CO-C ₂ H ₅	N	115—117
8	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃	-O-CO-C ₃ H _{7-n}	N	106—108
9	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃	-O-CO-NHCH ₃	N	151—155
10	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃	-O-C ₂ H ₅	N	100—104
11	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃		N	163—165
12	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃	-NH-C ₃ H _{7-n}	N	92—95
13	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃	-O-CO-CH(CH ₃) ₂	N	93—102
14	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃	-O-CO-NH- 	N	166—175
15	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃	S- 	N	163—169
16		-CCl ₃	-O-CO-NHCH ₃	CH	113—117
17	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃	-O-CO-CH ₃	N	226—227 {xCuCl ₂ }
18	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃	-O-CO-NHCH ₃	N	217—219 {xCuCl ₂ , forma A}
19	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃	-O-CO-NHCH ₃	N	230 (rozklad) {xCuCl ₂ , forma B}
20	ClCH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	-CCl ₃	-O-CO-CH ₃	N	78—81
21	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃	Cl	N	202—203 {xCuCl ₂ }
22		-CO-O-C ₂ H ₅	-O-CO-NHCH ₃	CH	olej
23	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃	-O-CO-NH- 	N	180—182 {xCuCl ₂ , forma A}
24	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₃	-O-CO-NH- 	N	150—158 {xCuCl ₂ , forma B}
25	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₂ -CHCl-CH ₃	-O-CO-CH ₃	N	171—174
26	(CH ₃) ₃ C-	-CF ₃	-O-CO-CH ₃	N	70—79
27	(CH ₃) ₃ C-	-CHCl ₂	-O-CO-CH ₃	N	109—111
28	FCH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	-CCl ₃	-O-CO-CH ₃	N	102—104
29	ClCH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	-CCl ₃	-O-CO-CH ₃	N	78—81
30	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₂ -CHCl-CH ₃	-O-CO-NHCH ₃	N	114—115
31	FCH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	-CCl ₃	-O-CO-NHCH ₃	N	128—129
32	ClCH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	-CCl ₃	-O-CO-NHCH ₃	N	140—141
33	(CH ₃) ₃ C-	-CHCl ₂	-O-CO-NHCH ₃	N	159—160
34	(CH ₃) ₃ C-	-CCl ₂ -CHCl-CH ₃	Cl	N	olej
35	Cl- 	-CCl ₃	Cl	N	156—170 (× HCl)

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

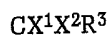
Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden α -azolylketoderivát obecného vzorce I,



ve kterém

R^1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou halogenem nebo/a methylsulfonyloxyskupinou, fenylovou skupinu nebo halogenfenylovou skupinu,

R^2 představuje seskupení

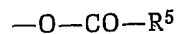


kde

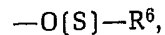
každý ze symbolů X^1 a X^2 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená vždy atom vodíku nebo atom halogenu a

R^3 představuje atom halogenu nebo halogenalkylovou skupinu obsahující do 4 atomů uhlíku a do 3 atomů halogenů,

R^4 znamená alkylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, dialkylaminoskupinu obsahující v každé alkylové části vždy nejvýše 4 atomy uhlíku, fenylaminoskupinu, popřípadě substituovanou halogenem, atom halogenu, seskupení



nebo



kde

R^5 představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu obsahující do 4 atomů uhlíku a do 5 atomů halogenů, fenylaminoskupinu, popřípadě halogensubstituovanou, nebo alkylaminoskupinu obsahující v alkylové části do 4 atomů uhlíku a

R^6 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo halogenfenylovou skupinu, a

Y představuje atom dusíku nebo skupinu CH, nebo jeho fyziologicky snášitelnou adiční sůl s kyselinou nebo komplex se solí kovů.