



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

195322
(11) (B2)

- (22) Přihlášeno 07 01 77
(21) (PV 119-77)
(32) (31) (33), Právo přednosti od 10 01 76
(F 26 00 799.8)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 28 04 79
(45) Vydáno 15 11 82

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/64
C 07 D 249/08

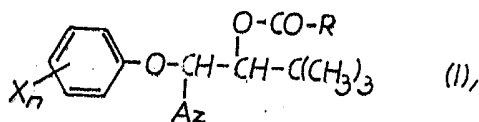
- (72) Autor vynálezu KRÄMER WOLFGANG dr.,
BÜCHEL KARL HEINZ prof. dr., WUPPERTAL,
BRÄNDES WILHELM dr., KÖLN a
FROHBERGER PAUL-ERNST dr., LEVERKUSEN (NSR)
(73) Majitel patentu BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

Vynález se týká nových acylovaných triazolyl-O,N-acetalů, jejich solí a kovových komplexů, způsobu výroby těchto sloučenin a jejich použití jako fungicidů.

Je již známo, že triazolyl-O,N-acetaly, zejména ve fenylové části substituované 1-fenoxy-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutan-2-oly, vykazují dobré fungicidní vlastnosti (viz DOS č. 2 324 010). Účinnost těchto látek však zejména při jejich aplikaci v nižších množstvích a koncentracích, není vždy zcela uspokojivá. Mimoto tyto látky nejsou vždy uspokojivě snášeny rostlinami a semeny (při použití jako mořidla osiva).

Nyní bylo zjištěno, že nové acylované triazolyl-O,N-acetaly obecného vzorce I.



ve kterém

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou chlorem nebo fenoxyskupinou, alkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo popřípadě chlorsubstituovanou fenylaminoskupinu,

195322

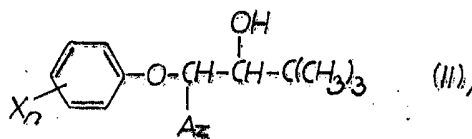
X představuje atom halogenu, nitroskupinu, methylovou skupinu, trifluormethylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, chlorfenylovou skupinu nebo benzylovou skupinu, která může na methylenové části nést acetoxyskupinu,

n je celé číslo o hodnotě 0 až 3 a

Az představuje 1,2,4-triazol-1-ylový nebo 1,2,4-triazol-4-ylový zbytek, a jejich fyziologicky snážitelné soli, jakož i kovové komplexy, vykazují silné fungicidní vlastnosti.

Sloučeniny obecného vzorce I obsahují dva asymetrické uhlíkové atomy a mohou proto existovat jak v erythro- tak i threo-formě. V obou těchto případech se vyskytují převážně jako racemáty.

Dále bylo zjištěno, že acylované triazolyl-O,N-acetaly shora uvedeného obecného vzorce I se získají tak, že se triazolylderiváty obecného vzorce II



ve kterém

X, Az a n mají shora uvedený význam,

nechají reagovat s halogenidy kyselin obecného vzorce III



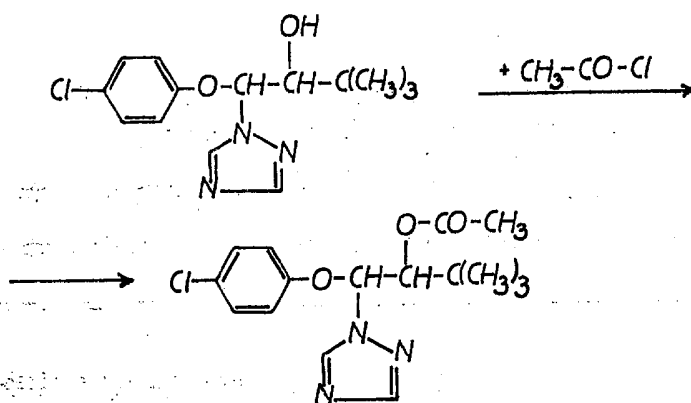
ve kterém

R má shora uvedený význam a

Hal znamená atom halogenu, zejména chlo-ru nebo bromu,

v přítomnosti rozpouštědla.

Dále je možno acylované triazolyl-O,N-acetaly obecného vzorce I, získané způsobem podle vynálezu, převést reakcí s kyselinami



Výchozí látky shora uvedeného obecného vzorce II jsou známé (viz DOS č. 2 324 010). Dosud neznámé výchozí látky obecného vzorce II je možno připravit již popsanými postupy, například tak, že se příslušné ketoderiváty redukuje isopropoxidem hlinitým nebo komplexními hydridy v přítomnosti rozpouštědla.

Halogenidy kyselin obecného vzorce III jsou známé nebo je lze připravit běžným způsobem, například reakcí karboxylových kyselin nebo jejich solí s alkalickými kovy s halogenidy fosforu nebo síry. Tento způsob je znám ze všech učebnic organické chemie.

Jako soli sloučenin obecného vzorce I přicházejí v úvahu soli s fyziologicky snášenlivými kyselinami, k nimž náleží s výhodou halogenovodíkové kyseliny, například kyselina chlorovodíková a bromovodíková, zejména kyselina chlorovodíková, dále kyselina fosforečná, kyselina dusičná, jednosytné a dvojsytné karboxylové a hydroxykarbolové kyseliny, jako například kyselina octová, kyselina maleinová, kyselina jantarová, kyselina fumarová, kyselina vinná, kyselina citrónová, kyselina salicylová, kyselina sorbová, kyselina mléčná a kyselina 1,5-naftalendisulfonová.

Soli sloučenin obecného vzorce I je možno připravit jednoduchým způsobem obvyklými metodami přípravy solí, například rozpouštěním báze v etheru, jako v diethyletheru,

na soli, popřípadě reakcí se solemi kovů na odpovídající kovové komplexy.

Acylované triazolyl-O,N-acetaly podle vynálezu překvapivě vykazují značně vyšší fungicidní účinnost, zejména proti různým druhům rzi a padlí, než triazolyl-O,N-acetaly známé z dosavadního stavu techniky, které jsou nejbližší příbuznými účinnými látkami. Mimoto se látky podle vynálezu vyznačují lepší snášenlivostí pro rostliny. Účinné látky podle vynálezu představují tudíž obohacení dosavadního stavu techniky.

Použijí-li se jako výchozí látky 1-(4-chlor-fenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ol a acetylchlorid, je možno průběh reakce podle vynálezu popsat následujícím reakčním schématem

ru, a přidáním kyseliny, například kyseliny dusičné. Vzniklé soli je možno izolovat známým způsobem, například odfiltrováním, a popřípadě je lze vyčistit.

Jako komplexy sloučenin obecného vzorce I přicházejí v úvahu komplexy se solemi kovů. V této souvislosti je možno jmenovat výhodně kovy II. až IV. hlavní skupiny a I., II. a IV. až VIII. vedlejší skupiny periodické soustavy prvků, zejména měď, zinek, mangan, hořšík, cín, železo a nikl. Jako soli přicházejí v úvahu soli s fyziologicky snášenlivými kyselinami, k nimž náleží s výhodou halogenovodíkové kyseliny, jako například kyselina chlorovodíková a bromovodíková, dále kyselina fosforečná, kyselina dusičná a kyselina sírová.

Kovové komplexy sloučenin obecného vzorce I je možno získat jednoduchým způsobem za použití obvyklých metod, například rozpouštěním solí kovu v alkoholu, například v ethanolu, a přidáním roztoku k bázi. Vzniklý komplex je možno izolovat známým způsobem, například odfiltrováním, a popřípadě vyčistit překrystalováním.

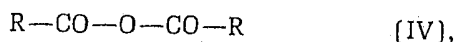
Jako rozpouštědla pro reakci podle vynálezu přicházejí v úvahu výhodně všechna inertní organická rozpouštědla, k nimž náleží s výhodou ketony, jako diethylketon; a zejména pak aceton a methylethylketon; nitrily, jako propionitril a zejména acetonitril, ethery, jako eterahydrofuran a dioxan, estery, jako ethylacetát, aromatické uhlovodíky,

jako benzen nebo toluen a halogenované uhlovodíky, jako methylenchlorid, tetra-chlormethan nebo chloroform.

Reakční teploty při práci způsobem podle vynálezu se mohou pohybovat v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě mezi 0 až 100 °C, výhodně při teplotě mezi 20 a 85 °C. Při použití rozpouštědla se účelně pracuje za varu příslušného rozpouštědla.

Při práci způsobem podle vynálezu se výchozí látky výhodně používají v molárních množstvích. Sloučeniny obecného vzorce I rezultují ve formě svých hydrohalogenidů a jako takové je lze izolovat tak, že se vysrážejí přidáním organického rozpouštědla, například hexanu, odsají se a popřípadě se vyčistí překrystalováním. Sloučeniny obecného vzorce I je možno izolovat také ve formě volných bází, a to tak, že se k reakční směsi přidá vodný roztok kyselého uhličitanu sodného a báze se izoluje obvyklým způsobem.

Alternativně je možno účinné látky obecného vzorce I připravit rovněž tak, že se triazolylderiváty shora uvedeného obecného vzorce II nechají reagovat s anhydridy kyselin obecného vzorce IV



ve kterém

R má shora uvedený význam,

v přítomnosti rozpouštědla a popřípadě v přítomnosti katalyzátoru, nebo s ketony obecného vzorce V



ve kterém

R' znamená atom vodíku, alkylovou nebo halogenmethylovou skupinu, v přítomnosti rozpouštědla a popřípadě v přítomnosti katalyzátoru nebo s isokyanáty obecného vzorce VI



ve kterém

R'' znamená alkylovou skupinu nebo popřípadě chlořsubstituovanou fenyllovou skupinu,

v přítomnosti rozpouštědla a popřípadě v přítomnosti katalyzátoru.

Anhydridy kyselin obecného vzorce IV jsou známé nebo je lze připravit známým způsobem, například působením chloridů kyselin na soli karboxylových kyselin s alkalickými kovy. Tento způsob je obecně známý. Keteny obecného vzorce V jsou rovněž známé nebo je lze připravit známým způsobem, například tepelným rozkladem ke-

tonů nebo dehydratací karboxylových kyselin (viz Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“, sv. 7/4, Georg Thieme Verlag).

Jako ředidla pro reakci s anhydridy obecného vzorce IV přicházejí s výhodou v úvahu všechna inertní organická rozpouštědla, k nimž náležejí s výhodou rozpouštědla zmíněná u popisu reakce s halogenidy obecného vzorce III, jakož i používané anhydridy obecného vzorce IV.

Jako katalyzátory při reakci s anhydridy obecného vzorce IV je možno používat výhodně všechny obvyklé kyselé a zásadité katalyzátory, jako například kyselinu sírovou, chlorovodík, bromovodík, bortrifluorid, chlorid zinečnatý, octan sodný, bezoan sodný, uhličitán sodný, kysličník vápenatý a kysličník hořečnatý.

Reakční teploty při této reakci se mohou pohybovat v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě mezi 0 a 150 °C, s výhodou při teplotě mezi 80 a 120 °C.

Při reakci s anhydridy obecného vzorce IV se výchozí látky s výhodou používají v molárních množstvích. Pro zjednodušení může výchozí anhydrid kyseliny obecného vzorce IV sloužit i jako rozpouštědlo. V tomto případě je pochopitelně zapotřebí tento anhydrid v příslušném nadbytku. Izolace sloučenin obecného vzorce I se provádí obvyklým způsobem.

Jako ředidla pro reakci s keteny obecného vzorce V přicházejí s výhodou všechna inertní organická rozpouštědla, k nimž náležejí výhodně rozpouštědla uvedená výše.

Reakční teploty při této reakci se mohou pohybovat v určitém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě mezi -10 a 70 °C, s výhodou při teplotě 0 a 40 °C.

Jako ředidla pro reakci s isokyanáty obecného vzorce VI přicházejí s výhodou v úvahu všechna inertní organická rozpouštědla, k nimž náležejí výhodně rozpouštědla uvedená výše.

Jako katalyzátory při této reakci se s výhodou používají terciální báze, jako triethylamin a pyridin, nebo organické sloučeniny cínu, jako dibutylcindilaurát.

Reakční teploty při reakci s isokyanáty obecného vzorce VI se mohou pohybovat v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě mezi 0 a 100 °C, s výhodou při teplotě mezi 20 a 40 °C.

Při této reakci se výchozí látky používají výhodně v molárních množstvích. K izolaci sloučenin obecného vzorce I se rozpouštědlo z reakční směsi oddestiluje a zbytek se zpracuje běžným způsobem.

Účinné látky podle vynálezu vykazují silný fungitoxický a bakteriotoxický účinek. Zmíněné látky v koncentracích potřebných k potírání hub a bakterií nepoškozují kulturní rostliny. Z uvedených důvodů jsou tyto látky vhodné k upotřebení jako činidla k ochraně rostlin proti houbám a bakteriím. Fungitoxické prostředky se při ochraně rost-

lin nasazují k potírání organismů 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 nebo napadajícím rostliny z půdy, jakož i proti původcům houbových chorob přenosných semenem.

Jak již bylo z části uvedeno výše, vykazují účinné látky podle vynálezu zvláště dobrou účinnost proti parazitickým houbám na nadzemních částech rostlin, jako jsou druhu Erysiphe a Venturia, a dále proti druhům Pyricularia a Pellicularia. Dobrých účinků se docíluje proti původci rzi fazolové (Uromycetes phaseoli), jakož i proti houbám vyvolávajícím pravé padlí, jako například proti původci padlí travního (Erysiphe graminis) a padlí jabloňové (Podosphaera leucotricha). Zvláště výhodné je, že účinné látky podle vynálezu vykazují nejen protektivní účinek, ale i účinek kurativní, tj. že působí i při použití až po infikování rostlin. Dále je třeba poukázat na systemický účinek popisovaných látek, který umožňuje chránit rostliny proti napadení houbami přívodem účinné látky do nadzemních částí rostlin prostřednictvím půdy a kořenového systému nebo prostřednictvím semen.

Jako činidla k ochraně rostlin je možno účinné látky podle vynálezu používat k ošetřování půdy, k ošetřování osiva a k ošetřování nadzemních částí rostlin.

Rostliny účinné látky podle vynálezu dobře snášejí. Uvedené sloučeniny mají jen malou toxicitu pro teplokrevné a v důsledku jejich nepatrného zápachu a dobré snášitelnosti pro lidskou pokožku nevytvářejí nepříjemnosti při manipulaci s nimi.

Účinné látky podle vynálezu je možno převádět na obvyklé prostředky, jako roztoky, emulze, 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 činidel, tedy emulgátorů a/nebo dispergátorů a/nebo/ 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 xylol, toluen, benzen nebo alkyl-naftaleny, chlorované aromáty nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chlorethyleny nebo methylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafíny, například ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich estery a dále ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisobutylketon nebo cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako dimethylformamid a dimethylsulfoxid, ja-

kož i voda. Zkapalněnými plynnými 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 kaoliny, aluminy, mastek, křída, křemen, attapulgit, montmorillonit nebo křemelina, a syntetické kamenné moučky, jako vysoce disperzní kyselina křemičitá, kysličník hlinitý a křemičitany. Jako emulgátory přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyethylenestery mastných kyselin, polyoxyethylenestery mastných alkoholů, například alkyl-arylpolyglykoether, alkylsulfonáty, alkylsulfáty a arylsulfonáty 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 činidly zlepšujícími strukturu půdy.

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

Účinné látky podle vynálezu je možno aplikovat jako takové, ve formě koncentrátů nebo z nich dalším ředěním připravených aplikačních forem, jako přímo použitelných roztoků, emulzí, suspenzí, prášků, past a granulátů. Aplikace se provádí obvyklým způsobem, například zálivkou, postřikem, poprášením, pohazováním, mořením za sucha, za vlhka, ze 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 potřeba použít na každém m² půdy 1 až 1000 g, s výhodou 10 až 200 g účinné látky.

Mnohostranná použitelnost účinných látek podle vynálezu a jejich dobrá snášenlivost pro rostliny vyplývá z následujících příkladů:

Příklad A

Test na rez fazolovou (Uromyces phaseoli) — protektivní účinek

Rozpouštědlo:
4,7 hmotnostního dílu acetonu

Emulgátor:

0,3 hmotnostního dílu alkylarylpolylglykoletheru

Voda:

95 hmotnostních dílů

Množství účinné látky potřebné pro dosažení žádané koncentrace účinné látky v kapalném postřiku se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla a koncentrát se zředí udaným množstvím vody obsahující shora zmíněné přísady.

Kapalným postřikem se až do orosení postříkají mladé rostliny fazolu ve stadiu dvou listů. Ošetřené rostliny se k oschnutí udržují 24 hodin ve skleníku při teplotě 20 až 22 °C

a relativní vlhkosti vzduchu 70 %, načež se inokulují vodnou suspenzí uredospor rzi fazolové (*Uromyces phaseoli*) a 24 hodiny se inkubují v tmavé vlhké komoře při teplotě 20 až 22 °C a 100% relativní vlhkosti vzduchu.

Rostliny se pak 9 dnů udržují ve skleníku za intenzivního osvětlování při teplotě 20 až 22 °C, a 70 až 80% vlhkosti vzduchu.

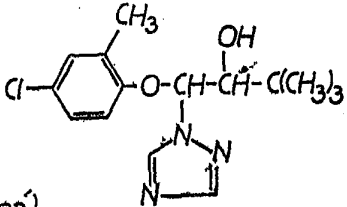
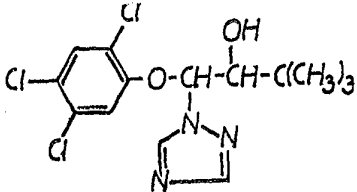
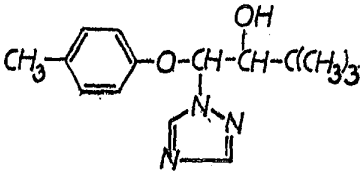
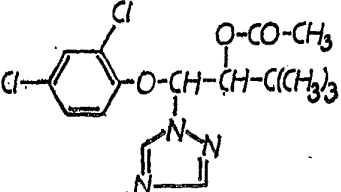
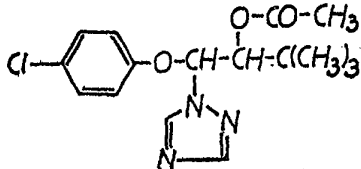
10 dnů po inokulaci se zjistí napadení rostlin v procentech.

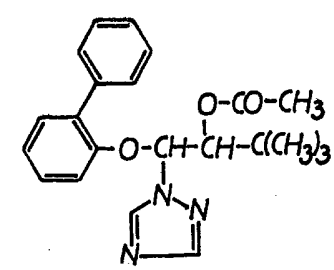
0 % představuje žádné napadení, 100 % znamená úplně napadení rostlin.

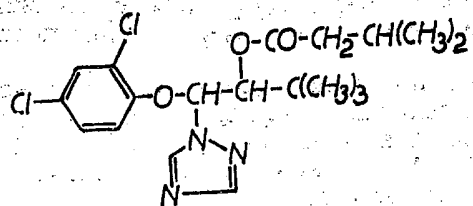
Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka A

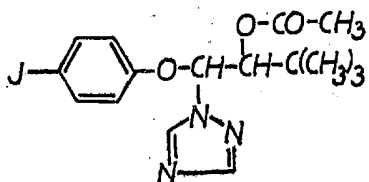
Test na rez fazolovou (*Uromyces phaseoli*)
— protektivní účinek

Účinná látka	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin při koncentraci účinné látky 0,005 %
 (známa)	59
 (známa)	59
 (známa)	54
 (známa)	46
 (známa)	22

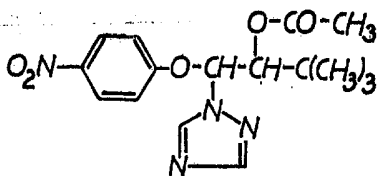
Účinná látka	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin při koncentraci účinné látky 0,005 %
	46
	16
	16
	0
	19
	0
	12



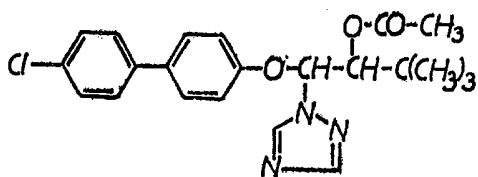
46



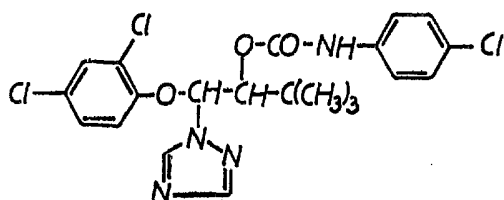
16



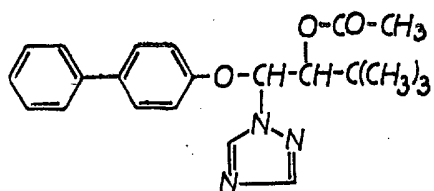
16



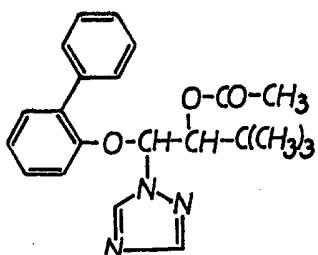
0



19

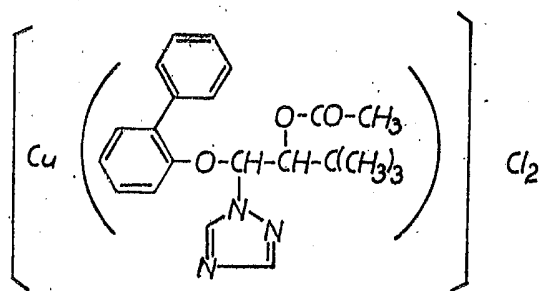


0

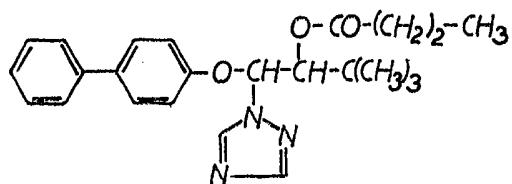


12

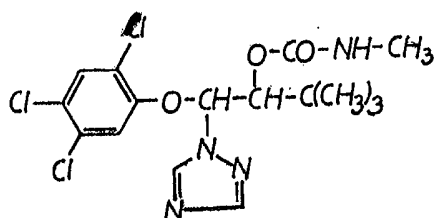
Účinná látka

Napadení v % napadení neošetřených
kontrolních rostlin při koncentraci
účinné látky 0,005 %

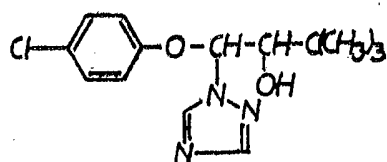
12



9

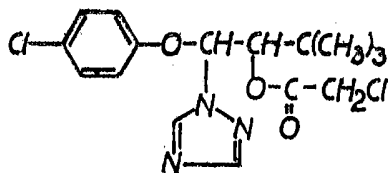


9

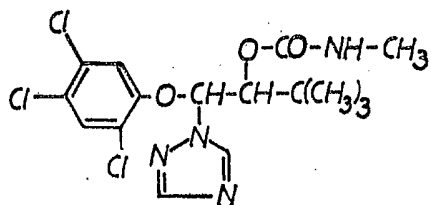


50

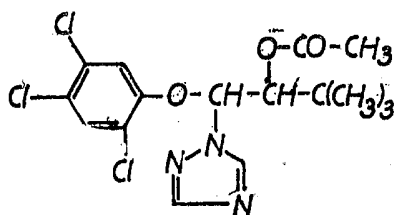
(Známá z US patentního spisu č. 3 952 002)



25



9



15

Příklad B

Protektivní test na padlí jabloňové
(Podosphaera)

Rozpouštědlo:

4,7 hmotnostního dílu acetonu

Emulgátor:

0,3 hmotnostního dílu alkylpolyglykol-
etheru

Voda:

95,0 hmotnostních dílů

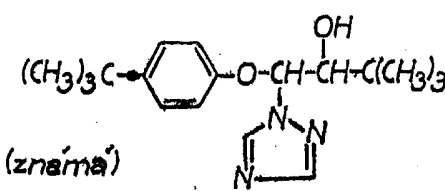
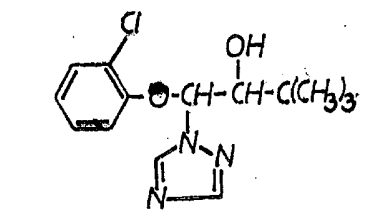
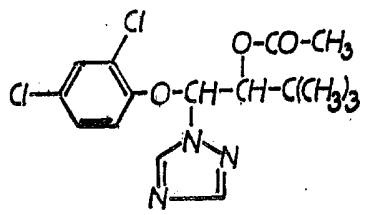
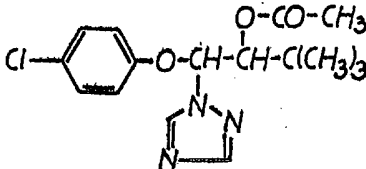
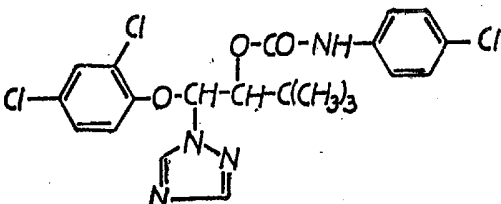
Množství účinné látky potřebné pro dosažení žádané koncentrace účinné látky v postřiku, se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla a koncentrát se zředí udaným

Tabulka B

Protektivní test na padlí jabloňové
(Podosphaera)

Účinná látka

Napadení v % při koncentraci
účinné látky 0,00031 %

$\text{(CH}_3\text{)}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{C(CH}_3\text{)}_3)$ <p>(známa)</p> 	94
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{C(CH}_3\text{)}_3)$ <p>(známa)</p> 	95
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{O}-\text{CH}(\text{O-CO-CH}_3)-\text{CH}(\text{C(CH}_3\text{)}_3)$ 	44
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}(\text{O-CO-CH}_3)-\text{CH}(\text{C(CH}_3\text{)}_3)$ 	36
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{O}-\text{CH}(\text{O-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{Cl})-\text{CH}(\text{C(CH}_3\text{)}_3)$ 	27

množstvím vody, která obsahuje shora uvedené přísady.

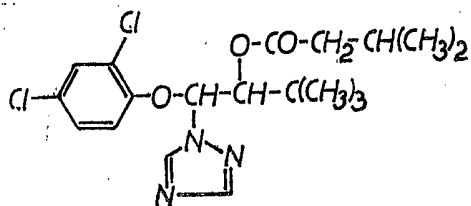
Postřikem se až do orosení postřikají mladé jabloňové semenáčky mající 4 až 6 listů. Rostliny se ponechají 24 hodiny ve skleníku při 20 °C a relativní vlhkosti vzduchu 70 %, načež se inokulují poprášením sporama houby Podosphaera leucotricha [padlí jabloňové] a umístí se do skleníku s teplotou 21 až 23 °C a relativní vlhkostí vzduchu asi 70 %.

10 dnů po inokulaci se zjistí napadení ošetřených semenáčků.

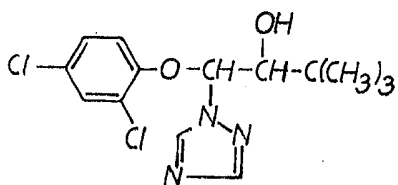
0 % znamená, že nedošlo k napadení, 100 % představuje úplné napadení rostlin.

Účinné látky, koncentrace účinných látek, jakož i dosažené výsledky vyplývají z následující tabulky:

Účinná látka

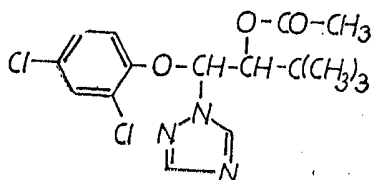
Napadení v % při koncentraci
účinné látky 0,00031 %

57



27

(známá z US patentního spisu č. 3 952 002)



19

Příklad C1

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 postřikají do zvlhčení přípra-

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

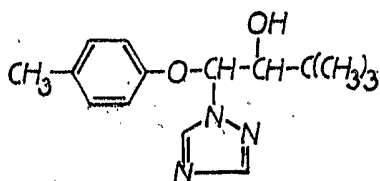
Po šesti dnech, kdy se rostliny pěstují při teplotě 21 až 22 °C a 80 až 90% vlhkosti vzduchu, se vyhodnotí rozsah choroby na rostlinách. Stupeň napadení se vyjadřuje v procentech napadení neošetřených kontrolních rostlin, přičemž 0 % znamená žádné napadení a 100 % stejné napadení jako u neošetřených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

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

Tabulka C1

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

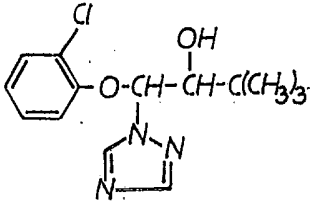
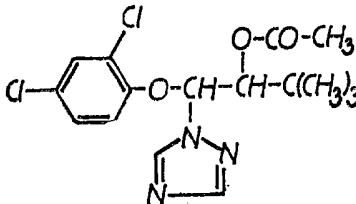
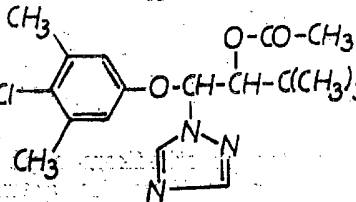
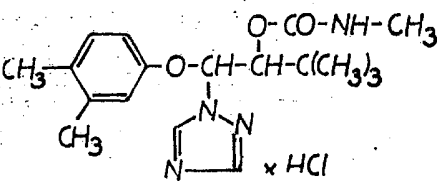
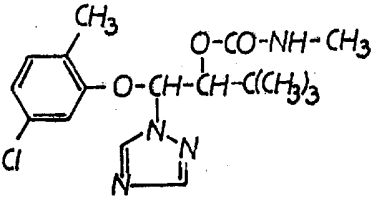
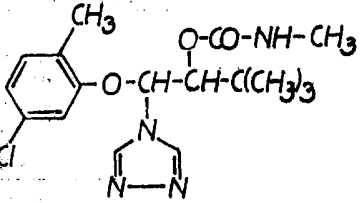
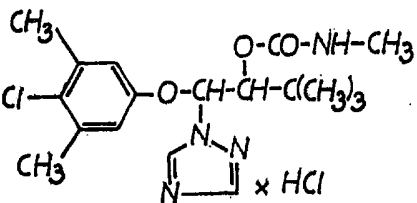
Účinná látka	Koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi [v hmot. %]	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
neošetřeno	—	100,0

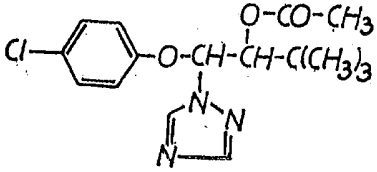
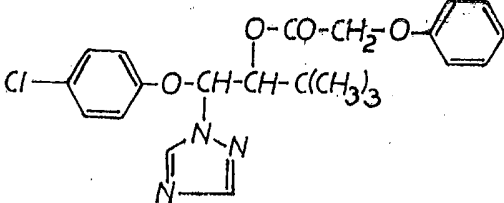
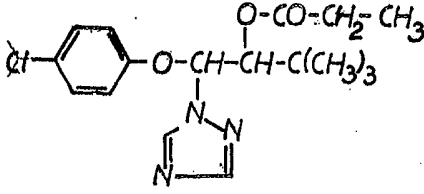
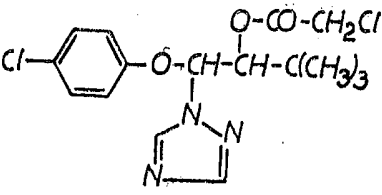
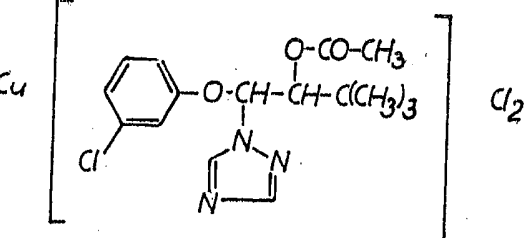
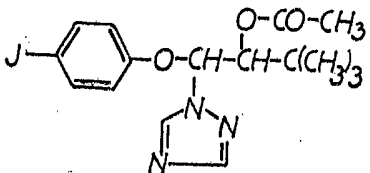
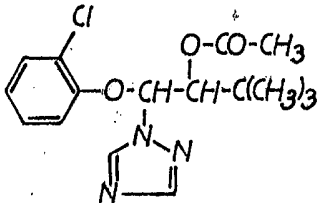
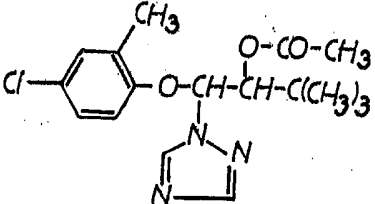


(známá)

0,001

60,0

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi (v hmot. %)	Napadení v % napadení neošetře- ných kontrolních rostlin
 (známá)	0,001	82,5
	0,001	0,0
	0,001	3,8
 $\times \text{HCl}$	0,001	50,0
	0,001	50,0
	0,001	41,3
 $\times \text{HCl}$	0,001	25,0

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi (v hmot. %)	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
	0,001	0,0
	0,001	55,0
	0,001	11,3
	0,001	11,3
	0,001	0,0
	0,001	0,0
	0,001	33,8
	0,0005	25,0

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi (v hmot. %)	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
	0,0005	25,0
	0,0005	25,0
	0,0005	58,8
	0,001	25,0
	0,001	6,3

Příklad C2

Kurativní 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 alkylarylpolglykoetheru jako emulgátoru, a přidá se 975 hmotnostních dílů vody. Získaný koncentrát se pak zředí vodou na žádanou koncentraci.

Při stanovení kurativního účinku se postupuje jako při stanovení účinku protektivního, ale v obráceném pořadí. V tomto

případě se mladé rostliny ječmene ve stadiu jednoho listu ošetřují účinným prostředkem za 48 hodin po inokulaci, kdy infekce je již zřetelná.

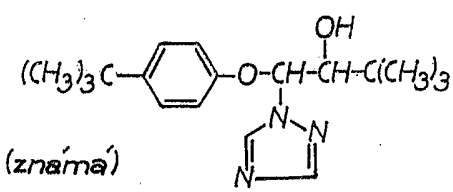
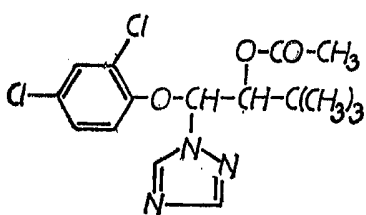
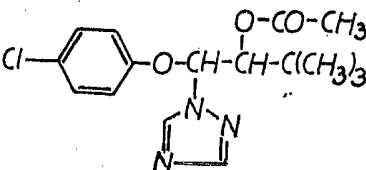
Po šesti dnech, kdy se rostliny pěstují při teplotě 21 až 22 °C a 80 až 90% vlhkosti vzduchu, se vyhodnotí rozsah choroby na rostlinách. Stupeň napadení se vyjadřuje v procentech napadení neošetřených kontrolních rostlin, přičemž 0 % znamená žádné napadení a 100 % stejné napadení jako u neošetřených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

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

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi (hmot. %)	Napadení v % nepadení neošetřeno
neošetřeno	—	100,0
 (známá)	0,0025	25,0
	0,0025	0,0
	0,0025	0,0

Příklad D

Test systemického účinku na padlí

(Erysiphe graminis var hordei) — houbová choroba výhonků

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 křemelinu na jemně práškovou směs obsahující účinnou látku v žádané koncentraci.

Ječmenné osivo se ošerí protřepáním s připraveným mořidlem v uzavřené skleněné nádobě. Osivo se pak zasije (3×12 zrn) 2 centimetry hluboko do květináčů obsahujících směs jednoho objemového dílu standardní rašelinné půdy a 1 objemového dílu

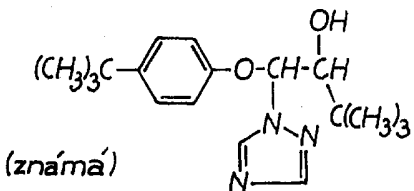
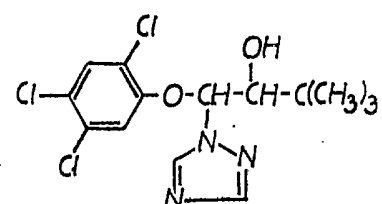
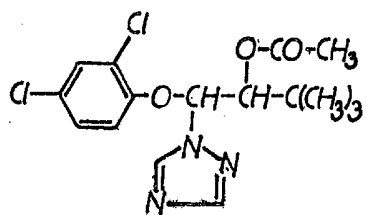
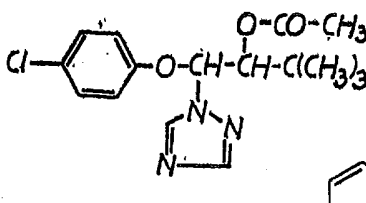
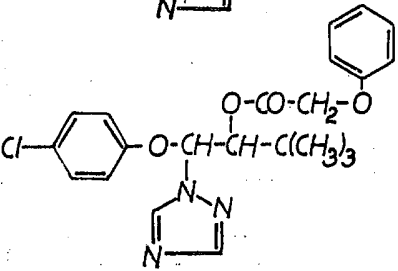
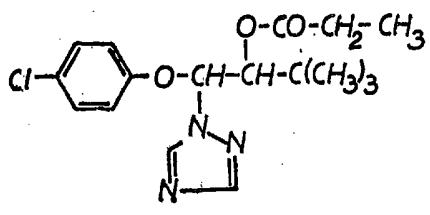
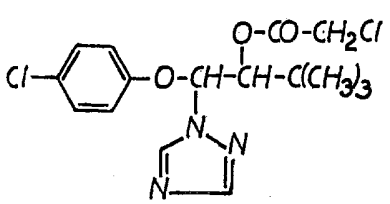
křemenného písku. Klíčení a vzcházení rostlin se uskutečňuje za příznivých podmínek ve skleníku. 7 dnů po zasetí, kdy rostliny ječmene rozvinou svůj první list, popráší se čerstvými sporami houby Erysiphe graminis var. hordei a dále se kultivují při teplotě 21 až 22 °C a 80 až 90 % relativní vlhkosti vzduchu při šestnáctihodinovém osvětlování denně. Během 6 dnů se na listech rostlin vytvoří typické skvrny padlí.

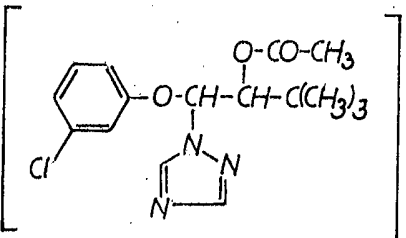
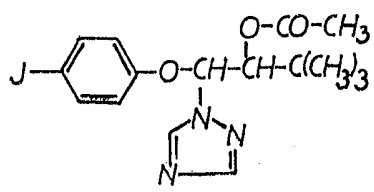
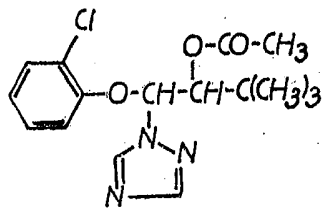
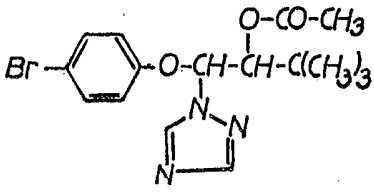
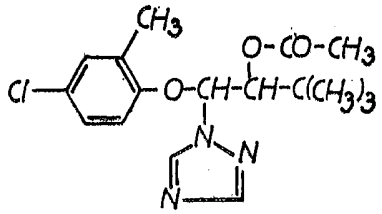
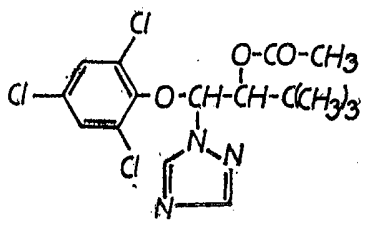
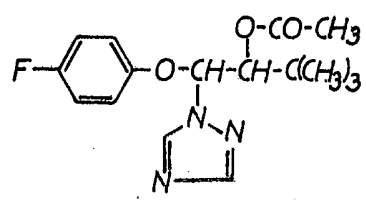
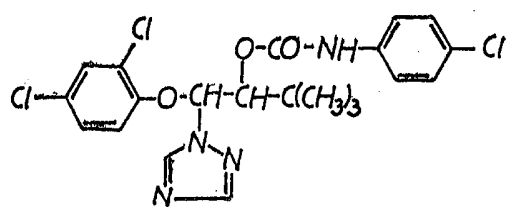
Stupeň napadení se vyjadřuje v procentech napadení neošetřených kontrolních rostlin, přičemž 0 % znamená žádné napadení a 100 procent stejné napadení jako u neošetřených kontrolních rostlin. Účinná látka je tím účinnější, čím nižší je rozsah choroby.

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 *Erysiphe graminis* var. *hordei*

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v mořidle (hmot. %)	Spotřeba mořidla v gramech na kilogram osiva	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
nemořeno	—	—	100,0
(známa) 	25	10	100,0
(známa) 	25	10	66,3
	25	10	0,0
	25	10	0,0
	2,5	2	33,8
	2,5	2	0,0
	2,5	2	0,0

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v mořidle (hmot. %)	Spotřeba mořidla v gramech na kilogram osiva	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
Cu  Cl_2	2,5	2	0,0
	2,5	2	0,0
	2,5	2	25,0
	5	2	0,0
	5	2	0,0
	2,5	2	0,0
	2,5	2	0,0
	25	10	0,0

Příklad E

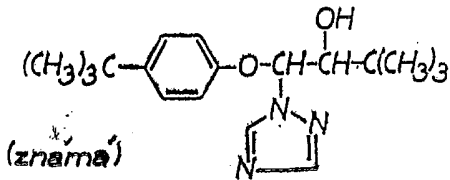
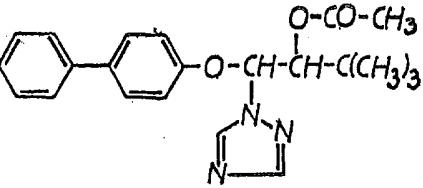
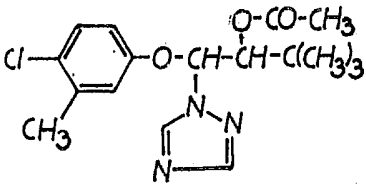
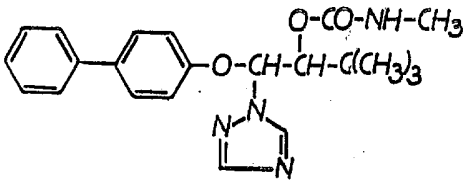
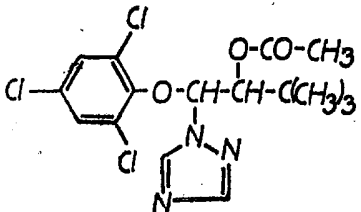
Test na rez *Puccinia recondita* — (mykóza ničící listy) — ošetření výhonků rostlin — (protektivní účinek)

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. Koncentrát se zředí vodou na žádanou konečnou koncentraci postřikové suspenze.

Ke stanovení protektivní účinnosti se inokulují mladé rostliny pšenice druhu Michigan Amber, ve stadiu jednoho listu, suspenzí uredospór rzi *Puccinia recondita* v 0,1%

Tabulka E

Protektivní test (ošetření výhonků) na rez *Puccinia recondita*

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v postřiku (ve hmot. %)	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
neošetřeno	—	100,0
 (známa)	0,025	75,0
	0,025	0,0
	0,025	0,0
	0,025	13,8
	0,01	8,8

vodném agaru. Po oschnutí suspenze spór se rostliny postříkají až do zvlhčení účinným přípravkem a za účelem inkubace se umístí do skleníku na 24 hodin při teplotě asi 20 °C a 100% relativní vlhkosti vzduchu.

Po 10 dnech pěstování rostlin při teplotě 20 °C a relativní vlhkosti vzduchu 80 až 90 procent se vyhodnotí napadení rostlin rzi. Stupeň napadení se vyjadřuje v % napadení neošetřených kontrolních rostlin. Přitom znamená 0 % žádné napadení a 100 % stejný stupeň napadení jako u neošetřených kontrolních rostlin. Účinná látka je o to účinnější, oč nižší je napadení rzi.

Účinné látky, koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi a stupeň napadení vyplývá z následující tabulky:

Příklad F

Zkouška klíčivosti (ošetření osiva) — pšenice

K přípravě vhodného suchého mořidla se účinná látka smísí se směsí stejných hmotnostních dílů mastku a křemeliny na jemně práškovou směs obsahující účinnou látku v žádané koncentraci.

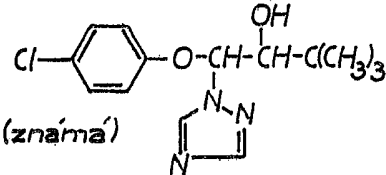
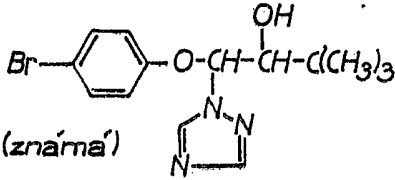
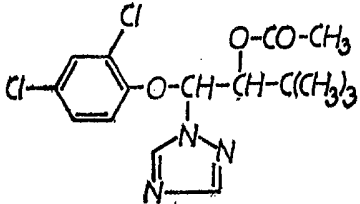
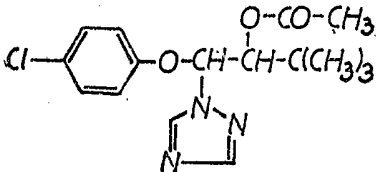
Pšeničné osivo se připraveným mořidlem namoří v uzavřené skleněné nádobě a namořené osivo se pak rozloží do výsevních skříní (vždy dvakrát 100 zrn) na sterilní

křemenný písek. Jako krycí vrstva slouží sterilní cihlová drť (5 cm). Skříně se přenesou do skleníku, kde se udržují při teplotě +15 stupňů Celsia a za normální vlhkosti.

Klíčivost osiva, ovlivněnou popřípadě účinkem testovaného preparátu, charakterizuje počet rostlin vzešlých do 21. dne pokusu. Pokud počet vzešlých rostlin z ošetřených semen je značně nižší než počet rostlin vzešlých z neošetřených kontrolních semen, ovlivňuje testovaný preparát klíčivost.

Účinné látky, spotřeby a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka

Účinná látka	Spotřeba účinné látky v mg/kg osiva	Počet vzešlých rostlin v % 21. dne
nemořeno	—	83,0
 (známa)	500	32,5
 (známa)	500	60,0
	500	82,0
	500	72,0

Příklad G

Test fytotoxicity na okurkách

Rozpouštědlo: 4,7 hmotnostního dílu acetonu
Emulgátor: 0,3 hmotnostního dílu alkylarylpolyglykoetheru
Voda: 95,0 hmotnostních dílů

Množství účinné látky potřebné k dosažení žádané koncentrace účinné látky v po-

střikové kapalině se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla a koncentrát se zředí uvedeným množstvím vody obsahující uvedené přísady.

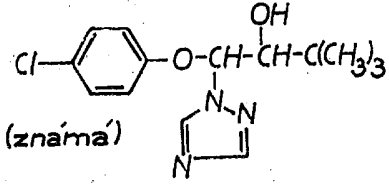
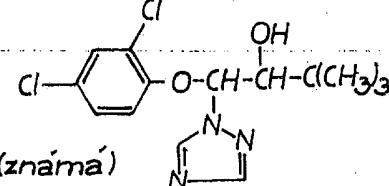
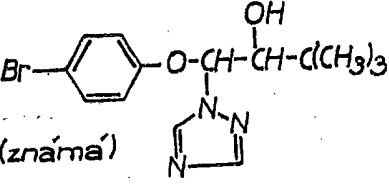
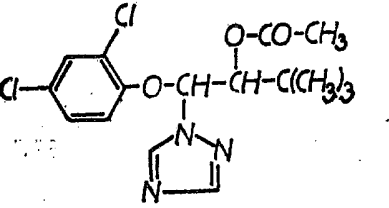
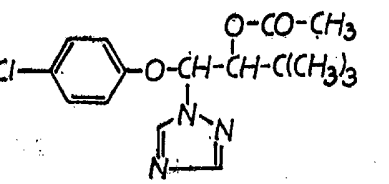
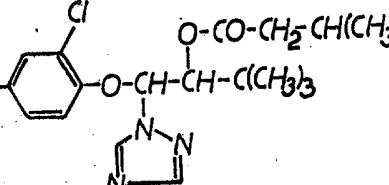
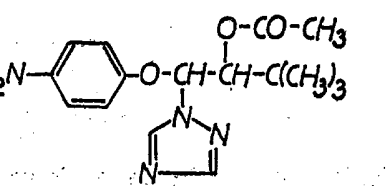
Připraveným postřikem se postřikají mladé rostliny okurek až do orosení. Po oschnutí se rostliny uchovávají ve skleníku při teplotě +20 °C a cca 70% relativní vlhkosti vzduchu.

U ošetřených rostlin se opakovaně hodnotí stupeň poškození, přičemž doba pozorování činí zpravidla 10 dnů.

Hodnocení se provádí za pomoci stupnice 1 až 9, kde 1 znamená žádné poškození a 9 představuje totální poškození, respektive snížení rostlin.

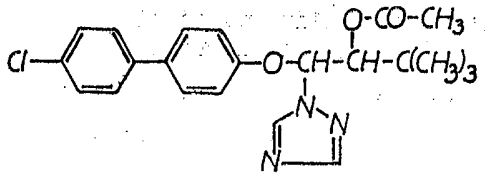
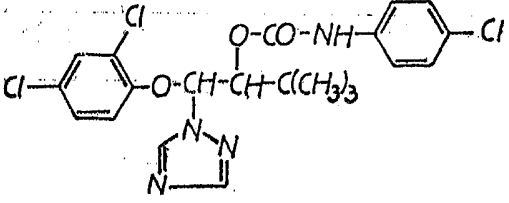
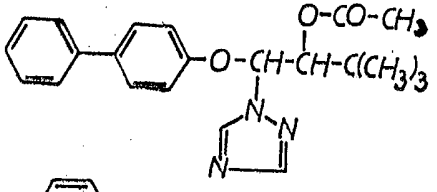
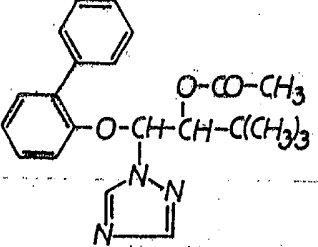
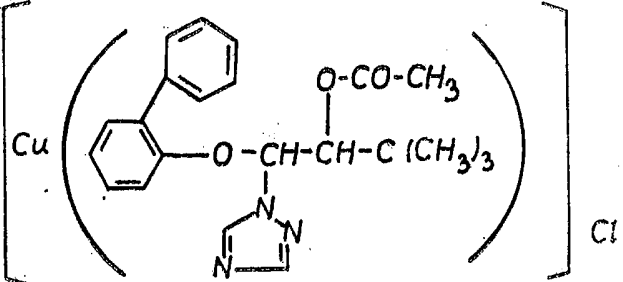
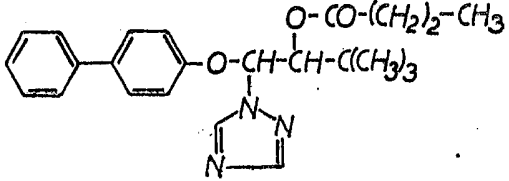
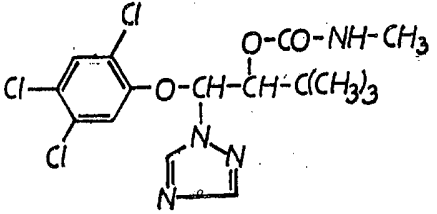
Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka G
Test fytoxicity na okurkách

Účinná látka	Stupeň poškození při koncentraci účinné látky 0,2 %
 (známa)	5
 (známa)	5
 (známa)	5
	2
	2
	3
	3

Účinná látka

Stupeň poškození při koncentraci účinné látky 0,2 %

	3
	3
	4
	3
	3
	3
	3

Příklad H

Test na plíseň bramborovou (Phytophthora) — protektivní účinek

Rozpouštědlo: 4,7 hmotnostního dílu acetonu

Emulgátor: 0,3 hmotnostního dílu alkylarylpolyglykoetheru

Voda: 95 hmotnostních dílů

Množství účinné látky potřebné k dosažení žádané koncentrace v postřikové kapalině se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla a koncentrát se zředí udaným množstvím vody, která obsahuje uvedené přísady.

Postřikovou kapalinou se až do orosení postřikají mladé rostliny rajčat ve stadiu 2 až 4 listů. Rostliny se ponechají 24 hodin

při teplotě 20 °C a při relativní vlhkosti vzduchu 70 % ve skleníku. Potom se rostliny rajčat inokulují vodnou suspenzí spor plísňě bramborové (*Phytophthora infestans*). Rostliny se přenesou do vlhké komůrky, kde se udržují při 100% relativní vlhkosti vzduchu a teplotě 18 až 20 °C.

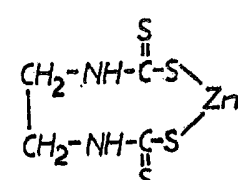
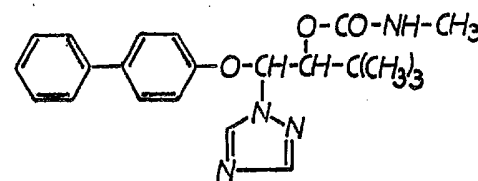
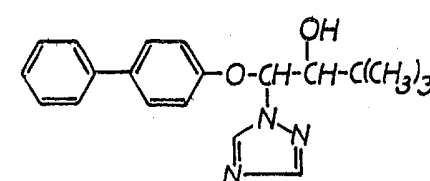
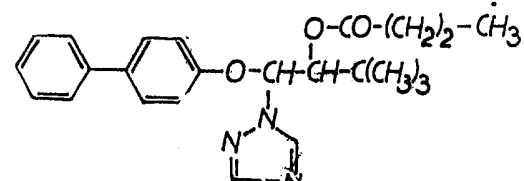
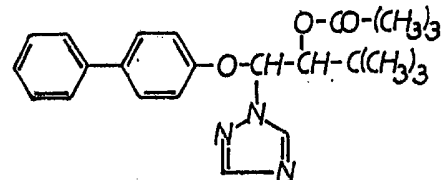
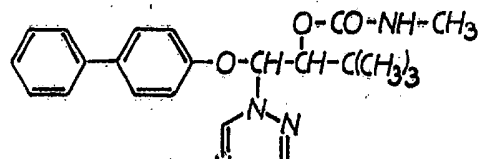
Po 5 dnech se zjistí napadení rostlin raj-

čat a ze získaných výsledků se vypočte napadení v %.

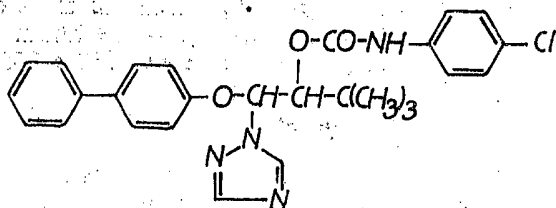
0 % znamená žádné napadení,
100 % znamená úplné napadení.

Účinné látky, koncentrace účinných látek a výsledky vyplývají z následující tabulky:

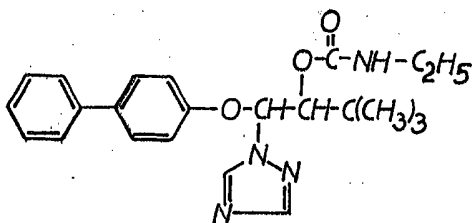
Tabulka H

Účinná látka	Napadení v % při koncentraci účinné látky 0,0025 %
 <p>(známa)</p>	63
	6
Účinná látka	Napadení v % při koncentraci účinné látky 0,005 %
 <p>(známá z US patentního spisu č. 3 952 002)</p>	100
	61
	39
	0

Účinná látka	Napadení v % při koncentraci účinné látky 0,005 %
--------------	---



45



1

Příklad I

Test na plíseň bramborovou (Phytophthora) — kurativní účinek (rajče)

Rozpouštědlo: 4,7 hmotnostního dílu acetonu

Dispergátor: 0,3 hmotnostního dílu alkylarylpolyglykoetheru

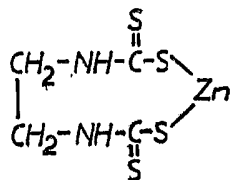
Voda: 95 hmotnostních dílů

Množství účinné látky potřebné pro dosažení žádané koncentrace účinné látky v postřikové kapalině se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla a koncentrát se zředí uvedeným množstvím vody obsahující shora zmíněné přísady.

Tabulka I

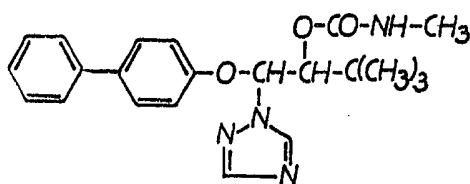
Test na plíseň bramborovou (Phytophthora) — kurativní účinek/rajče

Účinná látka	Napadení v % při koncentraci účinné látky 0,025 %
--------------	---



(známa)

70



17

Mladé rostliny rajčat mající 2 až 4 listy se inokulují vodnou suspenzí spor Phytophthora infestans (plíseň bramborová) a rostliny se pak nechají 7 hodin v klidu při teplotě 20 °C a 100% relativní vlhkosti vzduchu.

Po krátkém oschnutí se rostliny do rosení postříkají shora uvedeným způsobem připravenou postřikovou kapalinou a přenesou se do vlhké komory, v níž je 100% vlhkost vzduchu a teplota 18 až 20 °C.

Po 5 dnech se zjistí napadení rostlin rajčat a ze zjištěných hodnot se vypočte napadení v %. 0 % znamená žádné napadení, 100 procent znamená úplné napadení rostlin.

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

Příklad J

Protektivní test na strupovitost jabloní
(Fusicladium)

Rozpouštědlo: 4,7 hmotnostních dílů acetonu

Emulgátor: 0,3 hmotnostní díly alkylarylpolyglykoetheru

Voda: 95 hmotnostních dílů

Množství účinné látky, potřebné pro dosažení žádané koncentrace účinné látky v kapalném postřiku, se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla a koncentrát se zředí uvedeným množstvím vody, která obsahuje shora uvedené přísady.

Postřikem se až do orosení postřikají mladé jabloňové semenáčky ve stadiu 4 až 6

listů. Rostliny se ponechají 24 hodiny ve skleníku při 20 °C a relativní vlhkosti vzduchu 70 %, načež se inokulují vodnou suspenzí spor houby *Fusicladium dendriticum* (strupovitost jabloní) a inkubují se 18 hodin ve vlhké komoře při teplotě 18 až 20 °C a 100% relativní vlhkosti vzduchu.

Rostliny se pak znovu přenesou na 14 dnů do skleníku.

15 dnů po inokulaci se zjistí napadení ošetřených semenáčků, vyjadřované v procentech napadení neošetřených, ale stejně inokulovaných kontrolních rostlin.

0 % znamená žádné napadení, 100 % znamená, že napadení je stejně vysoké jako u rostlin kontrolních.

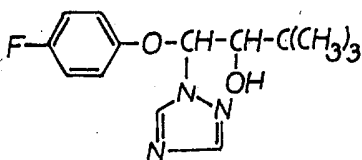
Účinné látky, koncentrace účinných látek a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce J:

Tabulka J

Protektivní test na strupovitost jabloní
(Fusicladium)

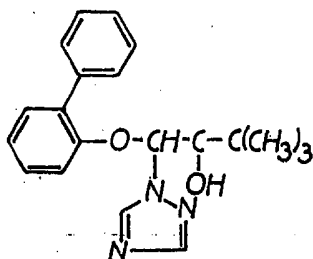
Účinná látka

Napadení v % při koncentraci účinné látky 0,0025 %



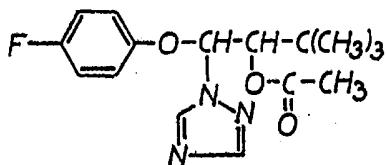
54

(známá z US patentního spisu č. 3 952 002)

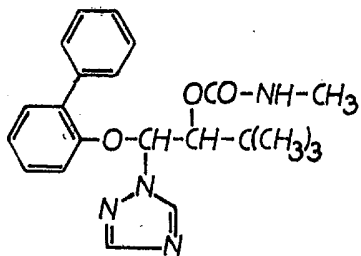


56

(známá z US patentního spisu č. 3 952 002)



9

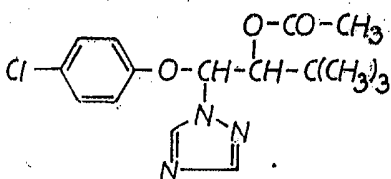


37

Přípravu účinných látek podle vynálezu ilustrují následující příklady provedení, jli-

miž se však rozsah vynálezu nijak neomezuje.

Příklad 1



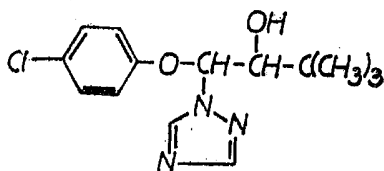
a) K 29,5 g (0,1 mol) 1-(4-chlorofenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutan-2-olu ve 100 ml ethylacetátu se při teplotě místnosti přidá 8,0 g (0,1 mol) acetylchloridu, směs se 4 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem, pak se nechá zchladnout a rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu. Zbytek se vyjme benzenem, roztok se promyje vodným roztokem kyselého uhličitanu sodného a vysuší se síranem sodným. Rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu vodní vývěvy a odparek se překryštaluje z n-hexanu. Získá se 15 g (44,5 % teorie) 2-acetoxy-1-(4-chlorofenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutanu ve formě směsi isomerů o teplotě tání 86 až 93 °C.

Překryštalováním z ethylacetátu je možno izolovat čistý stereoisomer o teplotě tání 153 až 154 °C.

b) 591 g (2 mol) 1-(4-chlorofenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutan-2-olu se v 1,2 litru acetanhydridu 16 hodin zahřívá na 100 °C spolu s 10 g octanu sodného. Výsledný roztok se ochladí a za míchání se vnese do 5 litrů vody s ledem, přičemž se teplota udržuje na 20 až 25 °C. Vysráží se mazlavá krystalická hmota, která se vyjme 2,5 litru methylenchloridu, roztok se promyje vodou a vodným roztokem kyselého uhličitanu sodného, vysuší se síranem sodným a rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu. Získá se 674 gramů (100 % teorie) 2-acetoxy-1-(4-chlorofenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutanu ve formě směsi isomerů o teplotě tání 88 až 95 °C.

Překryštalováním z 500 ml ethylacetátu je možno izolovat čistý stereoisomer o teplotě tání 149 až 153 °C.

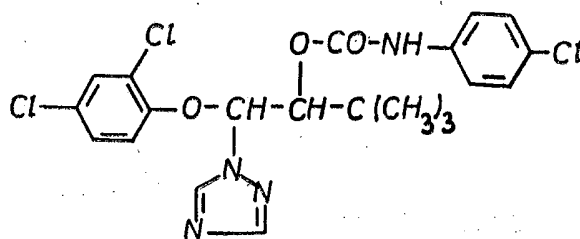
Příprava výchozí látky:



587 g (2 mol) 1-(4-chlorofenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutan-2-onu se rozpustí ve 3 litrech methanolu, k roztoku se při teplotě 0 až 10 °C přidá za míchání a chlazení ledem po pětigramových dávkách celkem 80 g (2 mol) natriumborohydridu, reakční směs se míchá nejprve 2 hodiny při teplotě 5 až 10 °C, pak 12 hodin při teplotě

místnosti, načež se ochladí na 10 °C a při teplotě 10 až 20 °C se k ní přidá 300 g (3 mol) koncentrované vodné kyseliny chlorovodíkové. Po šestihodinovém míchání při teplotě místnosti se vzniklá suspenze zředí 3,8 litru vody obsahující 400 g (4,8 mol) kyselého uhličitanu sodného. Odfiltrováním vyloučené sraženiny se získá 502 g (85 % teorie) 1-(4-chlorofenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutan-2-olu o teplotě tání 112 až 117 °C.

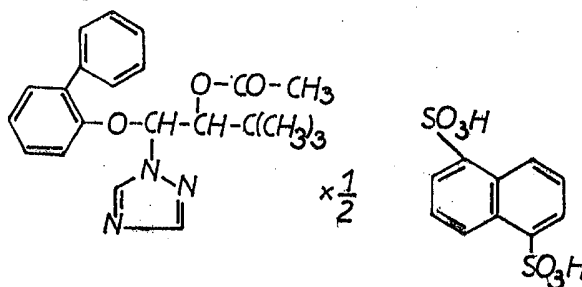
Příklad 2



[Příprava podle varianty c) způsobu podle vynálezu]

K 6,6 g (0,02 mol) 1-(2,4-dichlorofenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutan-2-olu ve 30 ml ethylacetátu a 50 ml absolutního etheru se přidá roztok 3,1 g (0,02 mol) 4-chlorofenylisokyanátu v 50 ml etheru a 3 kapky triethylaminu. Směs se nechá 48 hodin stát při teplotě místnosti, pak se rozpouštědlo oddestiluje ve vakuu a zbytek se překryštaluje ze směsi stejných dílů etheru a petroletheru. Získá se 4,8 g (50 % teorie) 2-(4-chlorofenylkarbamoyl)-1-(2,4-dichlorofenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutanu ve formě směsi isomerů o teplotě tání 183 až 184 °C.

Příklad 3



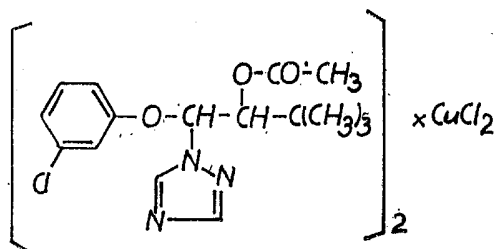
(Příprava soli)

4,9 g (0,014 mol) 1-(2-fenylfenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutan-2-olu se ve 30 ml acetanhydridu spolu s 0,1 g octanu sodného 15 hodin zahřívá na 100 °C, pak se směs nechá zchladnout, rozmíchá se s 300 ml vody a výsledná směs se vytřepe 200 mililitry chloroformu. Chloroformový roztok se promyje čtyřikrát vždy 50 ml vody a jednou 100 ml nasyceného roztoku kyselého uhličitanu sodného, vysuší se síranem sod-

ným a rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu. K zbytku se přidá 50 ml acetonu, v němž bylo rozpuštěno 1,44 g 1,5-naftalendisulfonové kyseliny, přičemž se vysráží žádaná sůl v krystalické formě.

Získá se 3,1 g (42 % teorie) 2-acetoxy-1-(2-fenylfenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutan-1,5-naftalendisulfonátu ve formě stereoisomeru o teplotě tání 213 °C.

Příklad 4



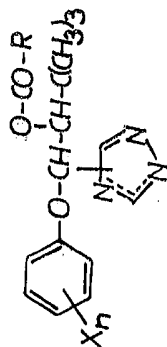
(Příprava komplexu)


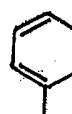



8,8 g (0,03 mol) 1-(3-chlorfenoxy)-1-(1,2,-

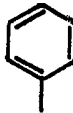
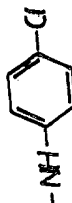
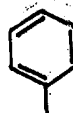
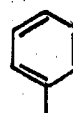

4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutan-2-olu: se ve 45 ml acetanhydridu spolu s 0,1 g octanu sodného 15 hodin míchá při teplotě 100 °C. Výsledný roztok se ochladí, vnese se do 450 mililitrů vody, směs se 15 hodin míchá při teplotě místnosti a pak se extrahuje třikrát 100 ml methylenchloridu. Spojené organické fáze se promyjí 100 ml vody a 100 ml nasyceného roztoku kyselého uhlíčitanu sodného, vysuší se síranem sodným a rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu. Zbytek se rozpustí v 50 ml ethanolu a k roztoku se přidá 2,4 g (0,014 mol) chloridu měďnatého v 7 mililitrech vody. Výsledná směs se odpaří ve vakuu vodní vývěvy, k odparku se přidá 100 ml ethylacetátu a vyloučená krystalická sraženina se odsaje. Získá se 8,1 g (67 % teorie) chloridu bis[2-acetoxy-1-(3-chlorfenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutan]měďnatého ve formě směsi isomerů o teplotě tání 181 až 183 °C.


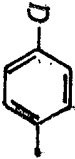
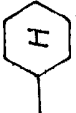
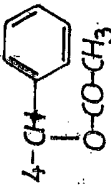
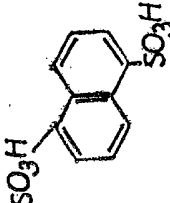
Analogickými postupy jako v předchozích příkladech se připraví sloučeniny i v následujících příkladech, shrnutých do níže uvedené tabulky:

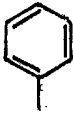

Tabulka



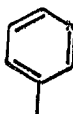
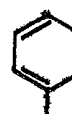

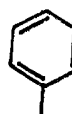





Příklad číslo	X_n	R	Poloha, kterou je navázán 1,2,4-triazolový zbytek [1] nebo [4]	Bod tání (°C) směsi isomerů	čistého stereo-isomeru
5	2,4-Cl ₂	CH ₃	[1]	55—96	154—56
6	4		[1]		115—17
7	2,4,5-Cl ₃	CH ₃	[1]		116—18
8	2,5-Cl ₂	CH ₃	[1]	135—41	
9	2		[1]		162—64
9	2		[1]		182
10	4		[1]		$(x \frac{1}{2} - CuCl_2)$ 82—84
11	4		[1]		145

Příklad číslo	X _n	R	Poloha, kterou je navázán 1,2,4-triazolový zbytek [1] nebo [4]	Bod tání (C°) směsi isomerů	čistého stereo-isomeru
12	3-CH ₃ , 4-Cl	CH ₃	(1)	109—13	133—36
13	2-CH ₃ , 5-Cl	CH ₃	(1)		
14	3,5-(CH ₃) ₂ , 4-Cl,	CH ₃	(1)	166—72	144—46
15	3-NO ₂ , 4-Cl	CH ₃	(1)		
16	2-CH ₃ , 5-NO ₂	CH ₃	(1)		117—19
17	4				194—96
18	4		-NH-CH ₃		120—25
19	2,4,5-Cl ₃	-NH-CH ₃	(1)		182—84
20	2		-NH-CH ₃	170—75	
21	2,5-Cl ₂	-NH-CH ₃	(1)	133—68	180—89
22	3,4-(CH ₃) ₂	-NH-CH ₃	(1)		[x HCl] 163
23	2-CH ₃ , 5-Cl	-NH-CH ₃	(1)	129—43	182—84
24	3,5-(CH ₃) ₂ , 4-Cl	-NH-CH ₃	(1)	[x HCl]	[x $\frac{1}{2}$ CuCl ₂]
25	3,4-(CH ₃) ₂	CH ₃			
26	4-Cl	-CH ₂ -O- 	(1)		130—31

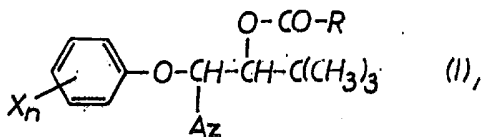
Příklad, číslo	X _n	R	Poloha, kterou je navázán 1,2,4-tri- azolylový zbytek (1) nebo (4)	Bod tání (C°) směsi isomerů	čistého stereo- isomeru
27	4-Cl	C ₂ H ₅	(1)		112-14
28	4-Cl	CH ₂ Cl	(1)		105-07
29	4-J	CH ₃	(1)	90-96	
30	2-Cl	CH ₃	(1)	102-08	
31	4-NO ₂	CH ₃	(1)	131-35	
32	2-CH ₃ , 4-Cl	CH ₃	(1)	114-19	
33	2-Cl, 4		(1)	113-24	
34	4		(1)	90-94	
35	4		(1)	103-08	
36	2,4-Cl ₂	i-C ₄ H ₉	(1)	93-95	
37	4-CH ₃	CH ₃	(1)	92-101	
38		CH ₃	(1)	(x $\frac{1}{2}$) 200-04	
39	4-Br	CH ₃	(1)	90-97	
40	2,4,6-Cl ₃	CH ₃	(1)	125-31	
41	4-F	CH ₃	(1)	84-87	
42	3-Br	CH ₃	(1)	79-83	

Příklad číslo	X _n	R	Poloha, kterou je navázán 1,2,4-triazolový zbytek [1] nebo [4]	Bod tání (°C) směsi isomerů	čistého stereo- isomeru
43	2		(4)	123—33	
44	2-CH ₃ , 5-Cl	—NH—CH ₃	(4)	132—38	176—78
45	2,4-Cl ₂	—NH—CH ₃ CH ₃	(4)	160—65	
46	3,4-Cl ₂	—NH—CH ₃	(1)	153—150	
47	4-CH ₃	—NH—CH ₃	(1)	180—200	
48	4-Cl, 3-NO ₂	—NH—CH ₃	(1)	161	
49	4-Br, 2-Cl	CH ₃	(1)	153—155	
50	4-Cl, 3-CH ₃	—NH—CH ₃	(1)	128—130	
51	4-Br, 2-Cl	—NH—CH ₃	(1)	102—122	
52	2,4-CH ₃	CH ₃	(1)	124—129	
53	2,4-CH ₃	—NH—CH ₃	(1)	100—104	
54	3-CF ₃	—NH—CH ₃	(1)	105	
55	3-CF ₃	CH ₃	(1)	107—118	
56	3,4-Cl ₂	CH ₃	(1)		
57	4-Cl	—NH—CH ₃	(1)	142—144	
58	4-Cl	—NH—C ₂ H ₅	(1)	114—118	
59	4-Cl	—NH—CH(CH ₃) ₂	(1)	77—100	
60	4-Cl	—NH—C ₃ H ₇ -n	(1)		93—96 (forma A) 154—156 (forma B)
61	4-Cl	—NH—C ₃ H ₇ -n	(1)	151—155	
62	4-Cl	CH ₃	(1)	(x — $\frac{1}{2}$ — CuCl ₂)	
63	4-CH ₃	CH ₃	(1)	164—176	
64	4		(1)	(x — $\frac{1}{2}$ — CuCl ₂)	109—122 (forma A)

Příklad číslo	X _n	R	Poloha, kterou je navázán 1,2,4-triazolový zbytek [1] nebo [4]	Bod tání (°C) směsi isomerů	čistého stereo-isomeru
65	4		-NH-C ₂ H ₅	(1)	160-164 (forma B)
66	4		-NH-C ₃ H ₇	(1)	100-105 (forma A)
67	4		-NH-C ₃ H ₇	(1)	155-156 (forma B)
68	4		-NH-C ₃ H ₇ -i	(1)	126-128 (forma A)
69	4		-NH-C ₃ H ₇ -i	(1)	180-183 (forma B)
70	4		-NH-C ₄ H ₉	(1)	108-116 (forma A)
71	4		-NH-C ₄ H ₉	(1)	145-146 (forma B)
72	4		-NH-C ₄ H ₉ -t	(1)	157-158 (forma A)
73	4		-NH-C ₄ H ₉ -t	(1)	120 (rozklad) (forma B)

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje nejméně jeden acylovaný triazolyl-O,N-acetal obecného vzorce I



ve kterém

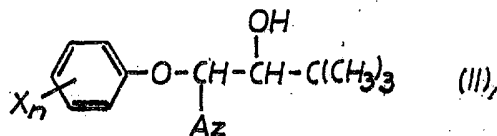
R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou chlorem nebo fenoxyskupinou, alkylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo popřípadě chlorsubstituovanou fenylaminoskupinu,

X představuje atom halogenu, nitroskupinu, methylovou skupinu, trifluormethylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu, chlorfenylovou skupinu nebo benzylovou skupinu, která může na methylenové části nést acetoxyskupinu,

n je celé číslo o hodnotě 0 až 3 a

Az představuje 1,2,4-triazol-1-ylový nebo 1,2,4-triazol-4-ylový zbytek, nebo jeho fyziologicky snášitelnou sůl nebo kovový komplex.

2. Způsob výroby účinných látek obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačující se tím, že se triazolylderiváty obecného vzorce II



ve kterém

X, Az a n mají shora uvedený význam, nechají reagovat s halogenidy kyselin, obecného vzorce III



ve kterém

R má shora uvedený význam a

Hal znamená atom halogenu, zejména chloru nebo bromu, v přítomnosti rozpouštědla, při teplotě mezi 0 a 100 °C.