PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

278 937

ČESKÁ REPUBLIKA

(19)

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **360-88**

(22) Přihlášeno: 19. 01. 88

(30) Právo přednosti:
21. 01. 87 CH 87/214

(40) Zveřejněno: 13. 04. 94

(47) Uděleno: 20. 07. 94

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 14. 09. 94

(13) Druh dokumentu: **B6**

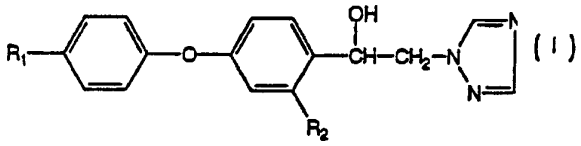
(51) Int. Cl.[5]:
C 07 D 249/08
A 01 N 43/653

(73) Majitel patentu:
CIBA-GEIGY AG, Basilej, CH;

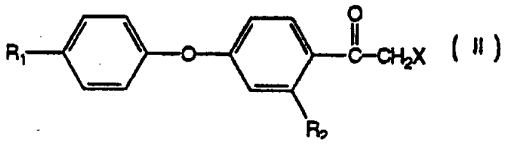
(72) Původce vynálezu:
Riebli Peter, Buckten, CH;
Hubele Adolf dr., Magden, CH;

(54) Název vynálezu:
Fungicidní prostředek, 1-fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinol jako účinná látka a způsob její výroby

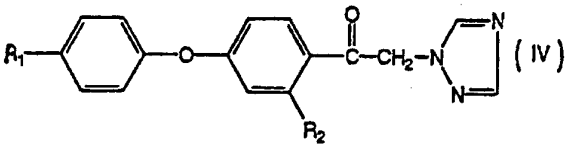
(57) Anotace:
Fungicidní prostředek jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden 1-fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinol obecného vzorce I, ve kterém R_1 znamená fluor, chlor nebo brom a R_2 znamená fluor, chlor, brom nebo methylovou skupinu, nebo jeho fyziologicky snášenlivou adiční sůl s kyselinou. Nové 1-fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinoly obecného vzorce I a jejich adiční soli s kyselinami se vyrábějí kondenzací 1H-1,2,4-triazolu nebo jeho soli s kovem s 4-fenoxyacetofenonem obecného vzorce II, ve kterém X znamená nukleofugní odštěpitelnou skupinu a R_1 a R_2 mají výše uvedený význam a redukcí vzniklého 2-(difenylether)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)- ethan-2-onu obecného vzorce IV vodíkem nebo činidlem, poskytujícím vodík. Fungicidní prostředky se používají k potírání a prevenci před napadením užitkových rostlin fytopathogenními houbami.



(I)



(II)



(IV)

CZ 278 937 B6

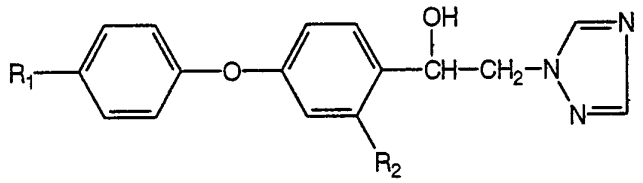
Fungicidní prostředek, 1-fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinol jako účinná látka a způsob její výroby

Oblast techniky

Tento vynález se týká fungicidní ho prostředku, který obsahuje jako účinnou složku nové 1-fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinoly dále uvedeného obecného vzorce I, nebo adiční sůl takových sloučenin s kyselinami. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto účinných sloučenin a jejich použití jako účinných složek prostředků k potírání nebo k prevenci napadení rostlin fytopathogenními houbami. Vynález se rovněž týká 1-fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinolů dále uvedeného obecného vzorce I a adičních solí takových sloučenin jako takových.

Podstata vynálezu

Bylo zjištěno, že nové 1-fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinoly obecného vzorce I



(I),

ve kterém

R_1 znamená atom fluoru, chloru nebo bromu,

R_2 znamená atom fluoru, chloru, bromu nebo methylovou skupinu,

jakož i adiční soli těchto sloučenin s organickými a anorganickými kyselinami, které jsou fyziologicky snášenlivé pro rostliny, mají cenné fungicidní vlastnosti a mohou se používat k potírání fytopathogenních hub, nebo se mohou používat k prevenci před napadením rostlin fytopathogenními houbami.

Jako solitvorné složky, které tvoří se sloučeninami vzorce I soli, přicházejí v úvahu všechny organické a anorganické kyseliny, pokud tvoří soli, které jsou fyziologicky snášenlivé pro rostliny.

Jako příklady takovýchto solitvorných kyselin lze uvést anorganické kyseliny, jako halogenovodíkové kyseliny, například fluorovodíkovou kyselinu, chlorovodíkovou kyselinu, bromovodíkovou kyselinu nebo jodovodíkovou kyselinu, jakož i sírovou kyseli-

nu, fosforečnou kyselinu, fosforitou kyselinu, dusičnou kyselinu a organické kyseliny, jako octovou kyselinu, trifluoroctovou kyselinu, trichloroctovou kyselinu, propionovou kyselinu, vinnou kyselinu, glykolovou kyselinu, mléčnou kyselinu, jantarovou kyselinu, citrónovou kyselinu, benzoovou kyselinu, skořicovou kyselinu, oxalovou kyselinu, mravenčí kyselinu, benzensulfonovou kyselinu, p-toluensulfonovou kyselinu, methansulfonovou kyselinu, salicylovou kyselinu, p-aminosalicylovou kyselinu, 2-fenoxybenzoovou kyselinu nebo 2-acetoxybenzoovou kyselinu. Tyto kyseliny se na příslušné volné sloučeniny obecného vzorce I adují o sobě známými metodami.

Sloučeniny obecného vzorce I jsou při teplotě místnosti stálými sloučeninami. Tyto sloučeniny se dají používat v zemědělství nebo příbuzných oborech, zejména preventivně a kurativně k potírání nižších hub, které poškozují rostliny. Účinné látky vzorce I se vyznačují v širokém rozsahu aplikovaných koncentrací velmi dobrým fungicidním účinkem a jejich aplikace není spojena s žádnými problémy.

Sloučeniny obecného vzorce I mají výraznou fungicidní účinnost. Obecný vzorec I zahrnuje následujících 12 sloučenin:

2-[4-(4-fluorfenoxy)-2-fluorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol,

2-[4-(4-fluorfenoxy)-2-chlorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol,

2-[4-(4-fluorfenoxy)-2-bromfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethan-2-ol,

2-[4-(4-fluorfenoxy)-2-methylfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol,

2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-fluorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol,

2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-chlorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol,

2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-bromfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol,

2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-methylfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol,

2-[4-(4-bromfenoxy)-2-fluorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol,

2-[4-(4-bromfenoxy)-2-chlorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol,

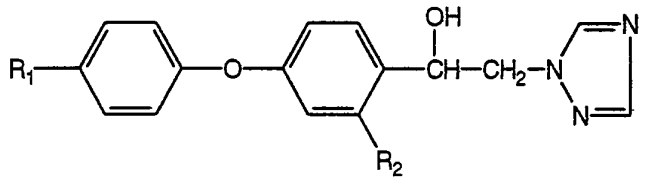
2-[4-(4-bromfenoxy)-2-bromfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol,

2-[4-(4-bromfenoxy)-2-methylfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol,

jakož i jejich soli s organickými a anorganickými kyselinami, které jsou fyziologicky snášenlivé rostlinami.

Těchto 12 fenoxyfenyl-1-triazolkarbinolů vzorce I představuje nové sloučeniny. Sloučeniny s podobnou strukturou a mikrobicidně-fungicidním účinkem byly již známy z EP-A 77 479. V této publikaci se však uvádějí pouze difenylether-deriváty, ve kterých centrální fenylový kruh neobsahuje žádné další substituenty. Sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu, u kterých je centrální fenylový kruh substituován substituentem R_2, se vyznačují výrazně zlepšeným fungicidním účinkem při potírání rostlinných chorob a mohou se tudíž používat v daleko nižších aplikovaných množstvích. Z citované publikace nemohl odborník v žádném případě odvodit, že sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu budou představovat mimořádně účinné fungicidy.

Předmětem tohoto vynálezu je také fungicidní prostředek k potírání nižších hub nebo k prevenci před napadením houbami, který se vyznačuje tím, že vedle inertních pomocných látek obsahuje jako účinnou složku účinné množství alespoň jednoho 1-fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinolu obecného vzorce I



(I),

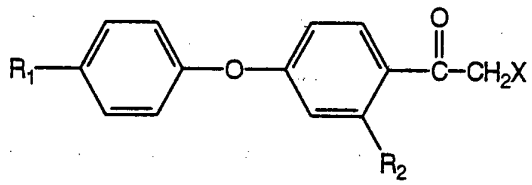
ve kterém

R_1 znamená fluor, chlor nebo brom a

R_2 znamená fluor, chlor, brom nebo methylovou skupinu,

nebo jeho adiční soli s kyselinami, které jsou fyziologicky snášenlivé pro rostliny.

Předmětem předloženého vynálezu je dále způsob výroby fenoxytriazolkarbinolů obecného vzorce I, který spočívá v tom, že se fenoxyacetofenon obecného vzorce II



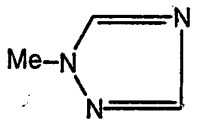
(II),

ve kterém

R_1 a R_2 mají shora uvedený význam,

X znamená atom halogenu, zejména atom chloru, atom bromu nebo atom jodu, nebo benzensulfonyloxyskupinu, p-tosyloxyskupinu, trifluoracetyloxyskupinu nebo výhodně alkylsulfonyloxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jako mesyloxyskupinu,

kondenzuje s 1H-1,2,4-triazolem nebo jeho solí s kovem obecného vzorce III

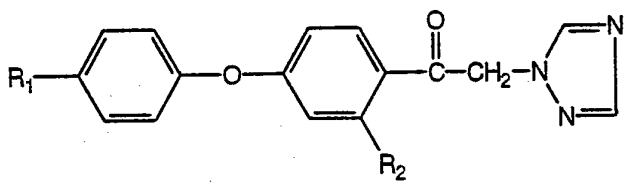


(III),

ve kterém

Me znamená atom vodíku nebo kationt kovu,

načež se vzniklý 2-(difenylether)-1-(1H-1,2,4-triazol)ethan-2-on obecného vzorce IV



(IV),

ve kterém

R_1 a R_2 mají shora uvedené významy,

redukuje vodíkem nebo činidlem, poskytujícím vodík, za vzniku sloučeniny obecného vzorce I.

Použije-li se pro reakci acetofenon-halogenidu obecného vzorce II a 1H-1,2,4-triazolu, pak se reakce provádí výhodně v přítomnosti báze a katalytického množství jodidu draselného v ketonu jako rozpouštědle.

Rozpouštědlo pro tuto reakci by mělo být bezvodé a může jím být aceton, methylethylketon nebo cyklohexanon. Vedle ketonů přicházejí v úvahu jako rozpouštědla také ethery, jako diethylether, dioxan nebo tetrahydrofuran.

Jako báze se používá terciárního aminu, jako triethylaminu, methylpyridinu nebo také anorganické báze, výhodně uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu alkalického kovu.

Redukce se provádí v inertním organickém rozpouštědle v přítomnosti vodíku nebo výhodně působením činidla, odevzdávajícího vodík, jako natriumborhydridu nebo lithiumaluminiumborhydridu.

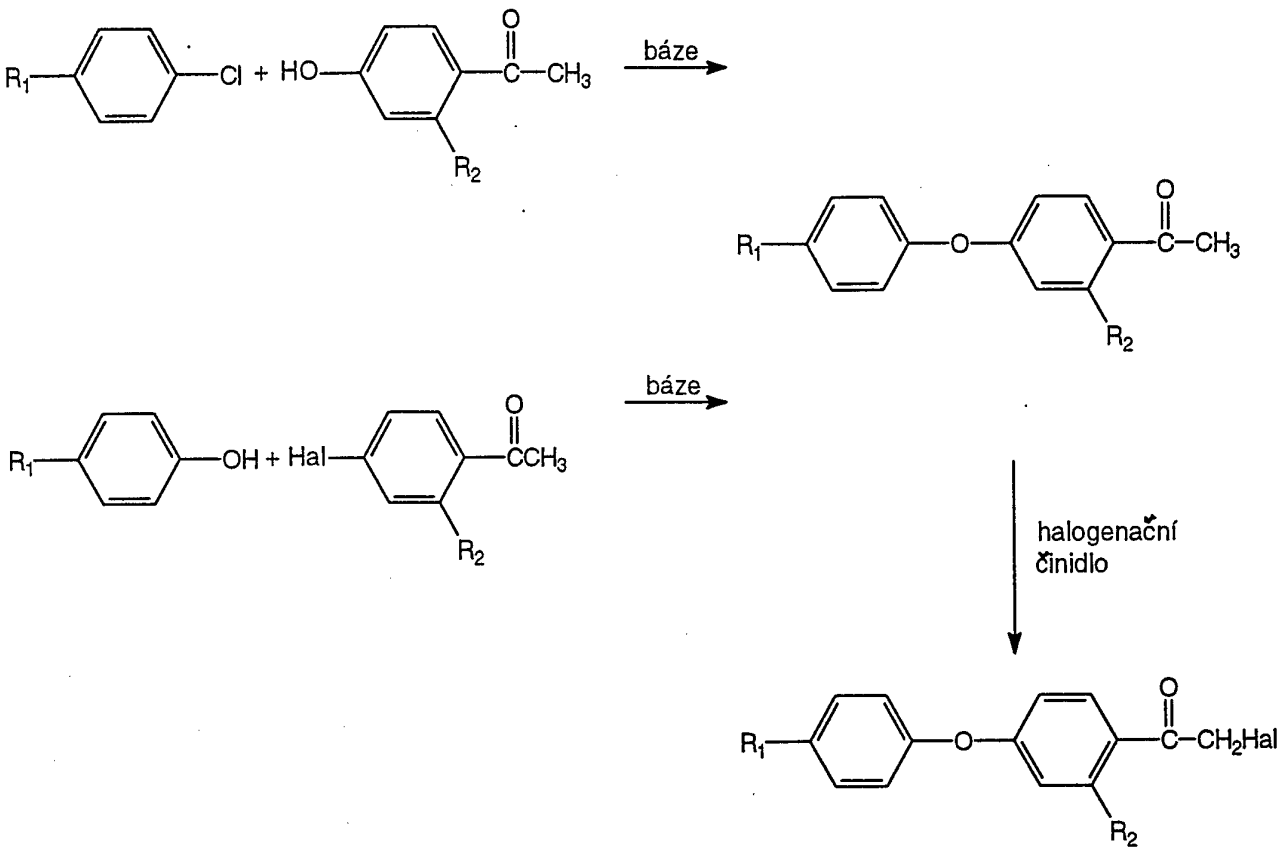
Ve sloučenině obecného vzorce II substituent X má významy uvedené výše. Z obecnějšího hlediska by však bylo možné použít také jiných nukleofugních odštěpitelných skupin, než které jsou vyjmenovány jako konkrétní příklady substituentu X.

Při redukcích nebo hydrogenacích ketonů obecného vzorce IV za vzniku obecného vzorce I vznikají stereoisomerní směsi R, S, jejichž složení závisí na katalyzátoru, jehož bylo použito při hydrogenaci, nebo na redukčním činidle.

Jako rozpouštědla se mohou pro tento účel používat již shora uvedené ethery, nebo také nižší alkanoly, jako methanol, ethanol, propanol, isopropylalkohol.

Reakční teploty při těchto reakcích se pohybují mezi 0 °C a teplotou varu reakční směsi.

Výchozí látky obecného vzorce II jsou známými sloučeninami, nebo se mohou vyrábět o sobě známým způsobem kondenzací 4-halogenacetofenonu s fenolem, popřípadě 4-hydroxyacetofenonu s halogenbenzenem a následující halogenací, podle následujícího schématu:



(II)

Karbinoly obecného vzorce I mají chirální centrum a mohou se vyskytovat v R- a S-formě.

Obecně vzniká při výrobě těchto látek směs obou enantiomerů. Tato směs se dá rozštěpit obvyklým způsobem, například frakční krystalizací solí opticky aktivních silných kyselin na čisté optické antipody. Oba enantiomery mohou mít rozdílné biologické účinky.

Předložený vynález zahrnuje všechny čisté enantiomery, jakož i jejich vzájemné směsi.

S překvapením bylo zjištěno, že sloučeniny obecného vzorce I mají pro praktické požadavky velmi příznivé spektrum fungicidních účinků vůči fytopathogenním houbám. Tyto látky mají velmi výhodné kuratitní, systematické a zejména preventivní vlastnosti a dají se používat k ochraně četných kulturních rostlin. Pomocí účinných látek vzorce I se mohou na rostlinách nebo na částech rostlin (plodech, květech, listech, stoncích, hlízách, kořenech) různých užitkových kultur potlačovat nebo ničit vyskytující se nižší houby, přičemž pak zůstávají chráněny před takovýmito houbami i později vyrostlé části rostlin.

Účinné látky obecného vzorce I jsou účinné proti fytopathogenním houbám, které náležejí do následujících tříd: Fungi imperfecti (například Botrytis, Helminthosporium, Fusarium septoria, Cercospora a Alternaria); Basidiomycetes (například rodů Hemileia, Rhizoctonia, Puccinia); dále jsou účinné proti houbám ze třídy Ascomycetes (například Venturia, Podospheara, Erysiphe, Monilinia, Uncinula). Kromě toho jsou sloučeniny vzorce I účinné také systemicky. Sloučeniny vyráběné podle vynálezu se mohou používat dále jako mořidlo osiva (k ošetřování plodů, hlíz, semen) a k ošetřování semenáčků rostlin k ochraně před houbovými infekcemi, jakož i k ochraně proti fytopathogenním houbám, které se vyskytují v půdě.

Účinné látky podle vynálezu se vyznačují zvláště dobrou snášenlivostí pro rostliny.

Vynález se dále týká také použití sloučenin obecného vzorce I k potírání fytopathogenních hub, poškozujících rostliny, popřípadě k preventivní ochraně před napadením rostlin.

Kromě toho zahrnuje předložený vynález také výrobu agrochemických prostředků, která spočívá v důkladném smísení účinné látky s jednou nebo s několika látkami, popřípadě skupinami látek, které se zde popisují. Předmětem vynálezu je rovněž způsob ošetřování rostlin, který spočívá v aplikaci sloučenin vzorce I, popřípadě nových prostředků.

Jako kulturní rostliny, pro které platí v rámci tohoto vynálezu shora uvedené oblasti indikace, lez uvést například následující druhy rostlin: obiloviny (jako pšenice, ječmen, žito, oves, rýže, čirok a příbuzné rostliny); řepy (jako cukrová řepa a krmné řepy); ovocné stromy, rodící plody s jádry, peckoviny a bobuloviny (jako jabloň, hrušeň, švestka, broskvoň, mandlovník, třešeň, jahodník, maliník a ostružiník); luskoviny (jako fazol, čočka, hrách, sója); olejniny (jako řepka, hořčice, mák, olivovník, slunečnice, kokosovník, skočec, kakaovník, podzemnice olejná); tykvovité rostliny (jako dýně a okurky, melouny); vlákniny (jako bavlník, len, konopí, juta); citrusovníky (pomerančovníky, citroníky, citroníky největší, mandarinky); různé druhy zeleniny (jako špenát, hlávkový salát, chřest, různé druhy kapusty, mrkev, cibule, rajská jablíčka, brambory, paprika); vavřínovité rostliny (jako avokádo, skořicovník, kafrovník) nebo další rostliny jako kukuřice, tabák, ořešák, kávovník, cukrová třtina, čajovník, ananasovník, vinná réva, chmel, banánovník a kaučukovník, jakož i okrasné rostliny (květiny, keře, listnaté stromy a jehličnaté stromy, jako konifery). Tento výčet nepředstavuje však, pokud jde o aplikační možnosti, žádné omezení.

Účinné látky obecného vzorce I se používají obvykle ve formě prostředků a mohou se aplikovat na ošetřované plochy nebo na rostlinu současně nebo postupně s dalšími účinnými látkami. Těmito dalšími účinnými látkami mohou být jak hnojiva, prostředky obsahující stopové prvky, tak i další přípravky, které ovlivňují růst rostlin. Mohou jimi být také selektivní herbicidy, insekticidy, fungicidy, baktericidy, nematocidy, moluskicidy nebo směsi několika těchto přípravků, společně s případně dalšími nosnými látkami, tensidy nebo dalšími přísadami, které podporují aplikaci a které se používají při přípravě takovýchto prostředků.

Vhodné nosné látky a přísady mohou být pevné nebo kapalné a odpovídají látkám, které se používají při přípravě takovýchto prostředků jako jsou například přírodní nebo regenerované minerální látky, rozpouštědla, dispergátory, smáčedla, adheziva, zahušťovadla, pojidla nebo hnojiva.

Výhodný způsob aplikace účinné látky obecného vzorce I, popřípadě agrochemického prostředku, který obsahuje alespoň jednu z těchto účinných látek, spočívá v aplikaci na listy rostlin. Počet aplikací a aplikované množství se přitom řídí stupněm napadení pro odpovídající původce choroby (druh houby). Účinné látky vzorce I se mohou aplikovat také prostřednictvím půdy, kdy přicházejí do rostliny přes kořenový systém (systemický účinek) tím, že se místo, kde rosliny rostou, zalije kapalným přípravkem nebo se účinné látky aplikují v pevné formě do půdy, například ve formě granulátu (půdní aplikace). Sloučeniny podle vynálezu se však mohou aplikovat také na semena rostlin tím, že se zrní buď impregnuje kapalným přípravkem účinné látky, nebo se na zrní vytváří vrstva pevného přípravku. Kromě toho jsou ve zvláštních případech možné další způsoby aplikace, jako například záměrné ošetření stonků rostlin nebo pupenů.

Sloučeniny obecného vzorce I se přitom používají v nezměněné formě nebo výhodně společně s pomocnými látkami, obvyklými při přípravě takovýchto prostředků a zpracovávají se tudíž například na emulzní koncentráty, na pasty, které lze aplikovat natíráním, na roztoky, které lze používat ihned pro přímý postřik, nebo které lze používat pro postřik po zředění, dále na zředěné emulze, smáčitelné prášky, rozpustné prášky, popraše, granuláty, jakož i na prostředky enkapsulované do polymerních látek a to o sobě známým způsobem. Aplikační postupy jako postřik, zamlžování, rozprašování, posyp, natírání nebo zalévání se stejně jako druh prostředků volí v souhlase s požadovanými cíly a danými podmínkami. Příznivá aplikovaná množství se pohybují obecně mezi 50 g a 5 kg účinné látky na 1 ha. Výhodně se používá 100 g až 2 kg účinné látky na 1 ha a zejména pak 100 g až 600 g účinné látky na 1 ha.

Uvedené přípravky, tj. prostředky, obsahující účinnou látku vzorce I a popřípadě pevnou nebo kapalnou přísadu, koncentráty nebo aplikační formy, se připravují známým způsobem, například důkladným smísením nebo/a rozemletím účinných látek s nosnými látkami, jako například s rozpouštědly, pevnými nosnými látkami a popřípadě povrchově aktivními sloučeninami (tensidy).

Jako rozpouštědla mohou přicházet v úvahu: aromatické uhlovodíky, výhodně frakce, obsahující 8 až 12 atomů uhlíku, jako například směsi xylenů nebo substituované naftaleny, estery ftalové kyseliny, jako dibutylftalát nebo dioktylftalát, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafinické uhlovodíky, alkoholy a glykoly, jakož i jejich ethery a estery, jako ethanol, ethylenglykol, ethylenglykolmonomethylether nebo ethylenglykolmonoethylether, ketony, jako cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako N-methyl-2-pyrrolidon, dimethylsulfoxid nebo dimethylformamid, jakož i popřípadě epoxidované rostlinné oleje, jako epoxidovaný kokosový olej, sojový olej nebo voda.

Jako pevné nosné látky, například pro popraše a dispergovatelné prášky, se používají zpravidla přírodní kamenné moučky, jako vápenec, mastek, kaolin, montmorillonit nebo attapulgit. Ke zlepšení fyzikálních vlastností se může přidávat také vysoce disperzní kyselina křemičitá nebo vysoce disperzní savé polymery. Jako zrněné adsorptivní nosiče granulátu přicházejí v úvahu porézní typy, jako například pemza, cihlová drť, sepiolit nebo bentonit a jako nesorptivní nosné materiály, například vápenec nebo písek. Kromě toho se může používat celá řada předem granulovaných materiálů anorganického nebo organického původu, jako zejména dolomit nebo rozmělněné zbytky rostlin.

Jako povrchově aktivní sloučeniny přicházejí v úvahu vždy podle druhu zpracovávané účinné látky vzorce I neionogenní, kationaktivní nebo/a anionaktivní tensidy s dobrými emulgačními, dispergačními a smáčecími vlastnostmi. Tensidy se rozumí také směsi tensidů.

Vhodnými anionickými tensidy mohou být jak tzv. ve vodě rozpustná mýdla, tak i ve vodě rozpustné syntetické povrchově aktivní sloučeniny.

Jako mýdla lze uvést soli vyšších mastných kyselin (s 10 až 22 atomy uhlíku) s alkalickými kovy, s kovy alkalických zemin nebo odpovídající, popřípadě substituované amoniové soli, jako jsou například sodné nebo draselné soli kyseliny olejové nebo stearové, nebo směsi přírodních mastných kyselin, které se mohou získávat například z oleje z kokosových ořechů nebo ż loje. Dále nutno uvést také soli mastných kyselin s methyltaurinem.

Častěji se však používá tzv. syntetických tensidů, zejména mastných sulfonátů, mastných sulfátů, sulfonovaných derivátů benzimidazolu nebo alkylsulfonátů.

Sulfonované nebo sulfatované mastné alkoholy se vyskytují zpravidla jako soli s alkalickými kovy, soli s kovy alkalických zemin nebo popřípadě substituované amoniové soli a obsahují alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku, přičemž alkyl zahrnuje také alkylovou část acylových zbytků. Jako příklady lze uvést sodnou nebo vápenatou sůl ligninsulfonové kyseliny, sodnou nebo vápenatou sůl dodecylesteru sírové kyseliny nebo sodnou nebo vápenatou sůl směsi sulfatovaných mastných alkoholů, která byla vyrobena z přírodních mastných kyselin. Sem náležejí také soli esterů kyseliny sírové a sulfonových kyselin s adukty mastného alkoholu a ethylenoxidu. Sulfonované deriváty benzimidazolu obsahují výhodně dvě sulfoskupiny a jeden zbytek mastné kyseliny s 8 až 22 atomy uhlíku. Alkylarylsulfonáty jsou představovány například sodnými, vápenatými nebo triethanolamoniovými solemi dodecylbenzensírové kyseliny, dibutylnaftalensulfonové kyseliny nebo kondenzačního produktu naftalensulfonové kyseliny a formaldehydu.

V úvahu přicházejí dále také odpovídající fosfáty, jako například soli esteru fosforečné kyseliny aduktu p-nonylfenolu-(4--14)-ethylenoxidu.

Jako neionogenní tensidy přicházejí v úvahu především polyglykoletherderiváty alifatických nebo cykloalifatických alkoholů, nasycených nebo nenasycených mastných kyselin a alkylfenolů, kte-

ré mohou obsahovat 3 až 30 glykoletherových skupin a 8 až 20 atomů uhlíku v (alifatickém) uhlovodíkovém zbytku a 6 až 18 atomů uhlíku v alkylovém zbytku alkylfenolů.

Dalšími vhodnými neionogenními tensidy jsou ve vodě rozpustné adukty polyethylenoxidu na propylenglykol, ethylendiaminopolypropylenglykol a alkylpropylenglykol s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylovém řetězci, které obsahují 20 až 250 ethylenglykoletherových skupin a 10 až 100 propylenglykoletherových skupin. Uvedené sloučeniny obsahují obvykle na jednu propylenglykolovou jednotku 1 až 5 ethylenglykolových jednotek.

Jak příklady neionogenních tensidů lze uvést nonylfenolpolyethoxyethanoly, polyglykolethery ricinového oleje, adukty polypropylenu a polyethylenoxidu, tributylfenoxypolyethylenethanol, polyethylenglykol a oktylfenoxypolyethoxyethanol.

Dále přicházejí v úvahu také estery polyoxyethylensorbitanu s mastnými kyselinami, jako polyoxyethylensorbitan-trioleát.

U kationických tensidů se jedná především o kvarterní amoniové soli, které jako substituenty na atomu dusíku obsahují alespoň jeden alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku a jako další substituenty obsahují nižší, popřípadě halogenované alkylové, benzylové nebo nižší hydroxyalkylové zbytky. Tyto soli se vyskytují výhodně ve formě halogenidů, methylsulfátů nebo ethylsulfátů, například jako stearyltrimethylamoniumchlorid nebo benzyl-di-(2-chlorethyl)ethylamoniumbromid.

Agrochemické přípravky obsahují zpravidla 0,1 až 99 % hmotnostních účinné látky vzorce I, zejména 0,1 až 95 % hmotnostních účinné látky vzorce I, 99,9 až 1 % hmotnostní, zejména 99,8 až 5 % hmotnostních pevné nebo kapalné přísady a 0 až 25 % hmotnostních, zejména 0,1 až 25 % hmotnostních tensidu.

Zatímco jako tržní zboží jsou výhodné spíše koncentrované prostředky, používá konečný spotřebitel zpravidla zředěných prostředků.

Prostředky mohou obsahovat také další přísady, jako stabilizátory, prostředky proti pěnění, regulátory viskozity, pojidla, adheziva jakož i hnojiva nebo další účinné látky k dosažení zvláštních účinků.

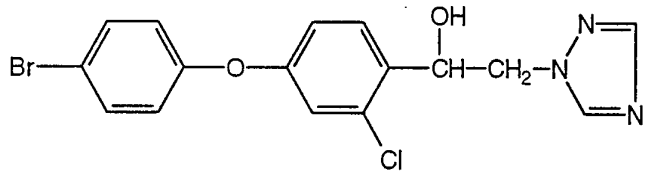
Takovéto agrochemické prostředky jsou součástí předloženého vynálezu.

Následující příklady popisují výrobu účinné látky vzorce I. Teploty jsou udávány ve stupních Celsia a tlaky v Pa.

Příklady provedení vynálezu

1. Příklady ilustrující způsob výroby účinných látek

1.1 Výroba 2-[4-(4-bromfenoxy)-2-chlorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol--1-yl)ethan-2-olu

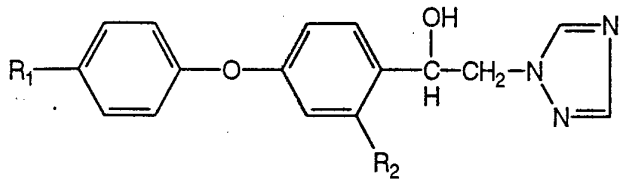


K roztoku 5,8 g (14,7 mmol) 2-[4-(4-bromfenoxy)-2-chlorfenyl]-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethan-2-onu ve 40 ml methanolu se přidá za míchání a za zavádění proudu dusíku při teplotě místnosti po částech během 15 minut 0,56 g (14,7 mmol) natriumborhydridu. Přitom se reakční směs zahřeje z 22 °C na 38 °C. Poté, když byl přídavek natriumborhydridu dokončen, nechá se reakční směs dále míchat po dobu 4 hodin při teplotě místnosti a potom se k ní přidá 2,2 g koncentrované chlorovodíkové kyseliny a o něco později 22 ml 10% roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Sloučenina uvedená v názvu se přitom vyloučí ve formě krystalického produktu. Ten se odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se. Takto se získá 5,5 g 2-[4-(4-bromfenoxy)-2-chlorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1--yl)ethan-2-olu ve formě béžového krystalického prášku.
Teplota tání je 115 až 118 °C.

2-[4-(4-bromfenoxy)-2-chlorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-on, který je potřebný jako výchozí látka, se vyrobí následujícím způsobem:

Směs 8,7 g (21,5 mmol) 2-[4-(4-bromfenoxy)-2-chlorfenyl]-1--bromethan-2-onu, 1,63 g (23,7 mmol) 1,2,4-triazolu, 3,26 g (23,7 mmol) uhličitanu draselného a katalyticky účinného množství 0,3 g jodidu draselného v 80 ml absolutního butan-2-onu se míchá po dobu 24 hodin při teplotě místnosti. Potom se znovu přidá 0,15 g (2,1 mmol) 1,2,4-triazolu a reakční směs se zahřívá po dobu 6 hodin za míchání na teplotu 45 °C. Po ochlazení na teplotu místnosti se reakční směs zfiltruje, k filtrátu se přidá aktivní uhlí, směs se znovu zfiltruje a zahustí se na rotační odparce. Zbytek se překrystaluje z ethanolu. Zbude béžově bílý krystalický prášek 2-[4-(4-bromfenoxy)-2-chlorfenyl]-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-onu, který taje při 171 až 173 °C.

Stejným způsobem byly vyrobeny sloučeniny dále uvedeného vzorce I



(I)

Významy substituentů R_1 a R_2, jakož i charakteristické fyzikálně chemické vlastnosti jsou uvedeny v připojené tabulce 1.

Tabulka 1

sloučenina č.	R_1	R_2	fyzikální data
1	F	F	t.t. 117 - 119 °C
2	F	Cl	t.t. 110 - 111 °C
3	F	Br	t.t. 115 - 117 °C
4	F	CH_3	t.t. 102 - 103 °C
5	Cl	F	
6	Cl	Cl	t.t. 94 - 96 °C
7	Cl	Br	t.t. 108 - 110 °C
8	Cl	CH_3	t.t. 107 - 108 °C
9	Br	F	
10	Br	Cl	t.t. 115 - 118 °C
11	Br	Br	t.t. 115 - 117 °C
12	Br	CH_3	t.t. 119 - 121 °C

2. Příklady ilustrující složení a přípravu prostředků pro pevné účinné látky vzorce I
(% = procenta hmotnostní)

2.1 Smáčitelný prášek

	a)	b)	c)
účinná látka z tabulky 1	25 %	50 %	75 %
natriumligninsulfonát	5 %	5 %	-
natriumlaurylsulfát	3 %	-	5 %

natriumdiisobutylnaftalen-sulfonát	-	6 %	10 %
oktylfenolpolyethylen-glykolether (7 - 8 mol ethylenoxidu)	-	2 %	-
vysoce disperzní kyselina křemičitá	5 %	10 %	10 %
kaolin	62 %	27 %	-

Účinná látka se dobře smísí s ostatními přísadami a získaná směs se dobře rozemele ve vhodném mlýnu. Získá se smáčitelný prášek, který se dá ředit vodou na suspenze každé požadované koncentrace.

2.2 Emulzní koncentrát

účinná látka z tabulky 1	10 %
oktylfenolpolyethylenglykolether (4 - 5 mol ethylenoxidu)	3 %
vápenatá sůl dodecylbenzen-sulfonové kyseliny	3 %
polyglykolether ricinového oleje (35 mol ethylenoxidu)	4 %
cyklohexanon	30 %
směs xylenů	50 %

Z tohoto koncentrátu se mohou ředěním vodou připravovat emulze jakékoliv požadované koncentrace.

2.3 Popraš

	a)	b)
účinná látka z tabulky 1	5 %	8 %
mastek	95 %	-
kaolin	-	92 %

Účinná látka se smísí s nosnou látkou a získaná směs se rozemele na vhodném mlýnu. Získá se popraš, která je vhodná pro přímé použití.

2.4 Granulát připravovaný vytlačováním

účinná látka z tabulky 1	10 %
natriumligninsulfonát	2 %
karboxymethylcelulóza	1 %
kaolin	87 %

Účinná látka se smísí s ostatními přísadami, směs se rozemele a zvlhčí se vodou. Takto získaná směs se zpracuje na vytlačovacím stroji a vytlačený produkt se suší v proudu vzduchu.

2.5 Obalovaný granulát

účinná látka z tabulky 1	3 %
polyethylenglykol (molekulová hmotnost 200)	3 %
kaolin	94 %

Jemně rozemletá účinná látka se v mísicím zařízení nanese rovnoměrně na kaolin, zvlhčený polyethylenglykolem. Tímto způsobem se získá neprášivý obalovaný granulát.

2.6 Suspenzní koncentrát

účinná látka z tabulky 1	40 %
ethylenglykol	10 %
nonylfenolpolyethylenglykolether (15 mol ethylenoxidu)	6 %
natriumligninsulfonát	10 %
karboxymethylcelulóza	1 %
37% vodný roztok formaldehydu	0,2 %
silikonový olej ve formě 75% vodné emulze	0,8 %
voda	32 %

Jemně rozemletá účinná látka se důkladně smísí s ostatními přísadami. Získá se tak suspenzní koncentrát, ze kterého se mohou ředěním vodou připravovat suspenze každé požadované koncentrace.

3. Příklady ilustrující biologickou účinnost

Příklad 3.1

Účinek proti rzi travní (Puccinia graminis) na pšenici

a) Reziduálně-protektivní účinek

Rostliny pšenice se 6 dnů po zasetí postříkají postřikovou suspenzí účinné látky, která byla připravena ze smáčitelného prášku, přičemž koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi činí 0,006 %. Po 24 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí uredospór houby. Po inkubaci, trvající 48 hodin při 95 až 100% relativní vlhkosti vzduchu a při teplotě asi 20 °C, se infikované rostliny umístí do skleníku, kde se uchovávají při teplotě

asi 22 °C. Posouzení vývoje kupek rzi se provádí 12 dnů po infekci.

b) Systematický účinek

Rostliny pšenice se 5 dnů po zasetí zalijí postřikovou suspenzí účinné látky, která byla připravena ze smáčitelného prášku, přičemž koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi činí 0,002 % vztaženo na objem půdy. Po 48 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí uredospór houby. Po inkubaci, trvající 48 hodin při 95 až 100% relativní vlhkosti vzduchu a při teplotě asi 20 °C, se infikované rostliny umístí do skleníku, kde se udržují při teplotě asi 22 °C. Posouzení vývoje kupek rzi se provádí 12 dnů po infekci.

Sloučeniny z tabulky zabraňují téměř úplně napadení rzí travní (Puccinia graminis) (napadení 0 až 10 %). Neošetřené, avšak infikované kontrolní rostliny vykazují naproti tomu napadení houbou Puccinia graminis 100 %.

Příklad 3.2

Účinek proti Cercospora arachidicola na rostlinách podzemnice olejné

Reziduálně-protektivní účinek

Rostliny podzemnice olejné o výšce 10 až 15 cm se postříkají postřikovou suspenzí účinné látky, která byla připravena ze smáčitelného prášku, přičemž koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi činí 0,02 %. Po 48 hodinách se rostliny infikují suspenzí konidií houby. Infikované rostliny se inkubují po dobu 72 hodin při teplotě asi 21 °C a při vysoké relativní vlhkosti vzduchu a poté se uchovávají ve skleníku až do výskytu typických skvrn na listech. Posouzení fungicidního účinku se provádí 12 dnů po infekci na základě počtu a velikosti vyskytujících se skvrn.

Ve srovnání s neošetřenými, avšak infikovanými kontrolními rostlinami (počet a velikost skvrn = 100 %), vykazují rostliny podzemnice olejné, které byly ošetřeny účinnými látkami z tabulky, silně snížené napadení houbou Cercospora arachidicola. Tak zabraňují například sloučeniny z tabulky téměř úplně výskytu skvrn (napadení 0 až 10 %).

Příklad 3.3

Účinek proti padlí travnímu (Erysiphe graminis) na ječmeni

a) Reziduálně-protektivní účinek

Rostliny ječmene o výšce asi 8 cm se postříkají postřikovou suspenzí, která byla připravena ze smáčitelného prášku a která obsahuje 0,02 % účinné látky. Po 3 až 4 hodinách se ošetřené rostliny popráší konidiemi houby. Infikované rostliny ječmene se umístí do skleníku, kde se udržují při teplotě asi 22 °C a po 10 dnech se zjistí stupeň napadení houbou.

b) Systemický účinek

Rostliny ječmene o výšce asi 8 cm se zalijí postřikovou suspenzí, připravenou ze smáčitelného prášku, přičemž koncentrace účinné látky vztaženo na objem půdy činí 0,006 %. Při zalévání se dbá na to, aby postřiková suspenze nepřišla do styku s nadzemními částmi rostlin. Po 48 hodinách se ošetřené rostliny popráší konidiemi houby. Infikované rostliny ječmene se poté umístí do skleníku, kde se udržují při teplotě asi 22 °C. Po 10 dnech se zjistí stupeň napadení houbou.

Sloučeniny z tabulky vykazují při tomto testu dobrou účinnost proti padlí travnímu (Erysiphe graminis). Neošetřené, avšak infikované kontrolní rostliny, vykazují naproti tomu napadení houbou Erisiphe graminis 100 %.

Příklad 3.4

Účinek proti strupovitosti jabloní (Venturia inaequalis) na jabloňových výhoncích

Reziduálně-protektivní účinek

Čerstvé jabloňové výhonky jabloňových semenáčků o délce 10 až 20 cm se postříkají postřikovou suspenzí účinné látky, která byla připravena ze smáčitelného prášku, přičemž koncentrace postřikové suspenze činí 0,06 %. Po 24 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí konidií houby. Rostliny se potom inkubují po dobu 5 dnů při 90 až 100% relativní vlhkosti vzduchu a poté se po dobu dalších 10 dnů ponechají ve skleníku při teplotě 20 až 24 °C. Napadení strupovitostí jabloní se posoudí 15 dnů po infekci. Sloučeniny z tabulky vykazují při tomto testu dobrou účinnost proti strupovitosti jabloní (Venturia inaequalis). Neošetřené, avšak infikované výhonky, vykazují naproti tomu 100% napadení strupovitostí jabloní (Venturia inaequalis).

Příklad 3.5

Účinek proti plísni šedé (Botrytis cinerea) na rostlinách bobu

Reziduálně-protektivní účinek

Rostliny bobu o výšce asi 10 cm se postříkají postřikovou suspenzí, připravenou ze smáčitelného prášku, která obsahuje 0,02 % účinné látky. Po 48 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí konidií plísně šedé (Botrytis cinerea). Po inkubaci infikovaných rostlin, trvající tři dny při 95 až 100% relativní vlhkosti vzduchu a teplotě 21 °C, se provede vyhodnocení stupně napadení plísní šedou (Botrytis cinerea). Sloučeniny z tabulky velmi silně potlačují napadení plísní šedou. Neošetřené, avšak infikované kontrolní rostliny vykazují naproti tomu 100% napadení plísní šedou (Botrytis cinerea).

Příklad 3.6

Účinek proti mazlavé směsi pšeničné (Tilletia caries) na pšenici

Osivo ozimého ječmene druhu Probus, které bylo uměle infikováno spórami mazlavé sněti pšeničné (Tilletia caries) (3 g suchého materiálu spór na 1 kg osiva) se namoří v mísicím bubnu testovaným fungicidem, přičemž koncentrace účinné látky před aplikací činí 60 ppm vztaženo na hmotnost osiva.

Infikované a ošetřované osivo se zaseje v říjnu pomocí secího stroje na parcely dlouhé 2 m s třemi seťovými brázdami s trojnásobným opakováním.

Za účelem zjištění aktivity účinné látky se k časovému okamžiku doby zrání klasů spočívá procentuální počet klasů, napadených mazlavou snětí pšeničnou.

Sloučeniny z tabulky vykazují dobrou účinnost proti mazlavé sněti pšeničné (Tilletia caries) a potlačují napadení houbou na 0 až 5 %. Neošetřené, avšak infikované kontrolní rostliny, vykazují naproti tomu 100% napadení houbou.

Příklad 3.7

Účinek proti Helminthosporium gramineum na ječmeni

Osivo ozimého ječmene druhu "Cl", infikované přirozeným způsobem houbou Helminthosporium gramineum, se namoří v mísicím bubnu testovaným fungicidem, přičemž koncentrace účinné látky, používaná před aplikací, činí 60 ppm účinné látky, vztaženo na hmotnost osiva.

Infikované a oštřené osivo ječmene se zaseje v říjnu pomocí secího stroje na parcely dlouhé 2 m se třemi seťovými brázdami s trojnásobným opakováním.

Až do vyhodnocení stupně napadení se ječmen pěstuje za normálních polních podmínek.

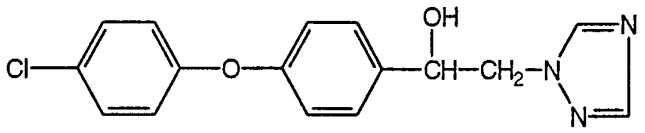
Ke zjištění stupně účinnosti činné látky se v okamžiku vymetání klasů zjistí počet stébel, napadených houbou.

Sloučeniny z tabulky 1 vykazují při tomto testu dobrou účinnost proti Helminthosporium gramineum. Potlačují napadení houbou na 0 až 5 %, zatímco u neošetřených infikovaných kontrolních rostlin představuje napadení houbou 100 %.

Příklad 3.8

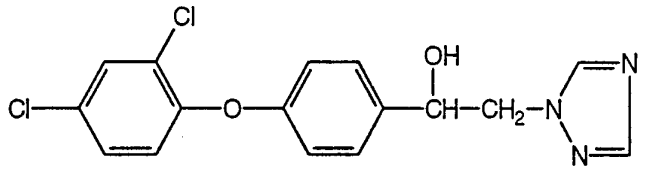
Podle testů, prováděných ve shora popsaných biologických příkladech, byly zkoušeny strukturně nejblíže podobné sloučeniny, známé ze stavu techniky, za účelem srovnání se sloučeninami podle předloženého vynálezu.

Jako sloučenin, známých ze stavu techniky, bylo použito sloučenin vzorce A a B:



(A)

(sloučenina známá z EP-A 77 479; č. 67)



(B)

(sloučenina známá z EP-A 77 479; č. 66)

Biologické testy (reziduální účinek)

1. Hodnocení se provádí podle následující stupnice:

hodnota	% účinnosti	napadení houbou
1	≥ 95	0 - 5 %
3	80 - 95	5 - 20 %
6	50 - 80	20 - 50 %
9	≤ 50	≥ 50 %

Sloučenina se pokládá za neúčinnou, když napadení houbou u rostliny činí 50 % nebo více.

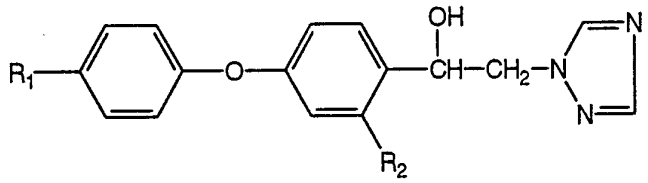
Výsledky testů jsou shrnuty v následující tabulce:

2. Výsledky testů

slouče-nina	Puccinia 200/20 ppm		Gercospora 200/20 ppm		Erysiphe 200/20 ppm		Venturia 200/60 ppm	
A	9	9	9	9	3	6	9	9
B	5	9	9	9	1	5	9	9
1	2	2	1	9	1	1	5	9
2	3	6	1	3	1	3	9	9
4	3	3	5	5	3	5	1	5
6	1	1	1	2	1	1	1	1
7	2	3	1	1	1	2	1	1
8	3	3	1	5	3	5	3	3
10	2	2	1	3	1	1	1	1

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Fungicidní prostředek k potírání mikroorganismů nebo k prevenci před napadením mikroorganismy, vyznačující se tím, že vedle inertních pomocných látek obsahuje jako účinnou složku alespoň jeden 1-fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinol obecného vzorce I



(I)

ve kterém

R_1 znamená atom fluoru, chloru nebo bromu a

R_2 znamená atom fluoru, chloru, bromu nebo methylovou skupinu,

nebo adiční sůl takové sloučeniny s kyselinami, které jsou fyziologicky snášenlivé pro rostliny.

2. Prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje 2-[4-(4-fluorfenoxy)-2-fluorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethan-2-ol.

3. Prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje 2-[4-(4-fluor-fenoxy)-2-chlorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethan-2-ol.

4. Prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje 2-[4-(4-fluorfenoxy)-2-methylfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethan-2-ol.

5. Prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje 2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-chlorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethan-2-ol.

6. Prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje 2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-bromfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethan-2-ol.

7. Prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje 2-[4-(4-chlorfenoxy)-2-methylfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethan-2-ol.

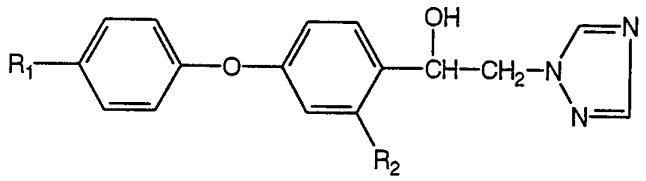
8. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako účinnou složku obsahuje 2-[4-(4-bromfenoxy)--2-chlorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethan-2-ol.

9. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako účinnou složku obsahuje 2-[4-(4-bromfenoxy)--2-bromfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethan-2-ol.

10. Prostředek podle jednoho z nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje 0,1 až 99 % hmotnostních účinné látky vzorce I, 99,9 až 1 % hmotnostní nosné látky a až 25 % hmotnostních tensidu.

11. Prostředek podle jednoho z nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje 0,1 až 95 % hmotnostních účinné látky vzorce I, 99,8 až 5 % hmotnostních nosné látky a 0,1 až 25 % hmotnostních tensidu.

12. Způsob výroby 1-fenoxyfenyl-1-triazolyl-methylkarbinolu obecného vzorce I

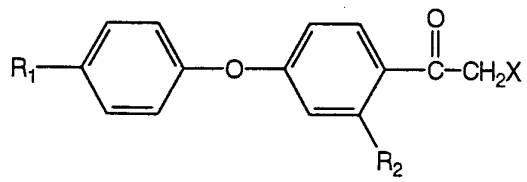


(I)

ve kterém

R_1 a R_2 mají významy uvedené v nároku 1,

jakož i jejich adičních solí s kyselinami, které jsou fyziologicky snášenlivé pro rostliny, účinných podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se 1H-1,2,4-triazol nebo jeho sůl s kovem kondenzuje s 4-fenoxyacetofenonem obecného vzorce II

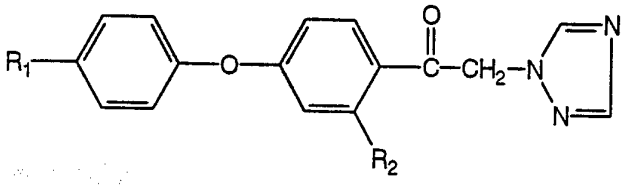


(II)

ve kterém

R_1 a R_2 mají shora uvedený význam a
X znamená atom halogenu, benzensulfonyloxyskupinu, p-tosyloxyskupinu, trifluoracetyloxyskupinu nebo alkylsulfonyloxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

a vzniklý 2-(difenylether)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2--on obecného vzorce IV



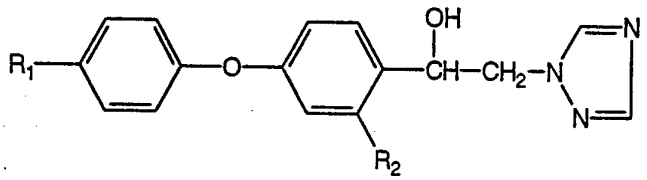
(IV)

ve kterém

R_1 a R_2 mají shora uvedený význam,

se redukuje vodíkem nebo činidlem, poskytujícím vodík.

13. 1-Fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinol obecného vzorce I



(I)

ve kterém

R_1 a R_2 mají významy uvedené v nároku 1,

jakož i jeho adiční soli s organickými nebo anorganickými kyselinami, které jsou fyziologicky snášenlivé pro rostliny.

14. 1-Fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinol vzorce I, kterým je 2-[4-(4-Fluorfenoxy)-2-fluorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol podle nároku 13.

15. 1-Fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinol vzorce I, kterým je 2-[4-(4-Fluorfenoxy)-2-chlorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol podle nároku 13.

16. 1-Fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinol vzorce I, kterým je 2-[4-(4-Fluorfenoxy)-2-methylfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol podle nároku 13.

17. 1-Fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinol vzorce I, kterým je 2-[4-(4-Chlorfenoxy)-2-chlorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol podle nároku 13.

18. 1-Fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinol vzorce I, kterým je 2-[4-(4-Chlorfenoxy)-2-bromfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol podle nároku 13.

19. 1-Fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinol vzorce I, kterým je 2-[4-(4-Chlorfenoxy)-2-methylfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol podle nároku 13.

20. 1-Fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinol vzorce I, kterým je 2-[4-(4-Bromfenoxy)-2-chlorfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol podle nároku 13.

21. 1-Fenoxyfenyl-1-triazolylmethylkarbinol vzorce I, kterým je 2-[4-(4-Bromfenoxy)-2-bromfenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethan-2-ol podle nároku 13.

Konec dokumentu