

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199651
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 29 01 76
(21) (PV 580-76)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 03 02 75
(546654) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 15 07 83

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/56

(72)

Autor vynálezu

WALWORTH BRYANT LEONIDAS, PENNINGTON (Sp. st. a.)

(73)

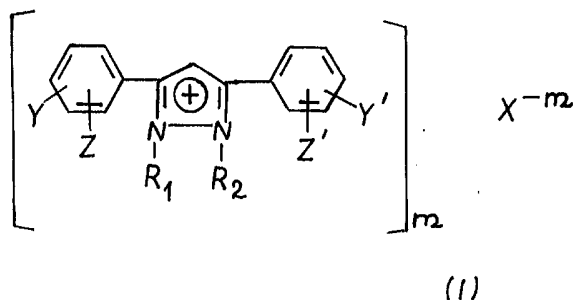
Majitel patentu

AMERICAN CYANAMID COMPANY, WAYNE (Sp. st. a.)

(54) Fungicidní prostředek

1

Vynález se týká fungicidních prostředků pro ochranu užitkových rostlin, jako obilovin, okrasných rostlin, keřů a ovocných stromů a plazivých rostlin, před napadením houbovými organismy, obsahujících jako účinné látky sloučeniny obecného vzorce I,



ve kterém

R₁ znamená methylovou skupinu,

R₂ představuje alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, allylovou skupinu, propionyllovou skupinu, karboxymethylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo benzylovou skupinu,

jednotlivé symboly Y, Y', Z a Z' jsou nezávisle na sobě vybrány ze skupiny zahrnující atom vodíku, atomy halogenů, alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku a alkoxy skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku,

2

X je aniont vybraný ze skupiny zahrnující chloridový, bromidový, jodidový, methylsulfátový, perchlorátový, p-toluensulfonátový, hydroxidový, fosfátový, benzensulfonátový, hydrogensulfátový, sulfátový a nitrátový anion, a

m je číslo o hodnotě 1 nebo 2, účelně v množství 25 až 95 % hmotnostních.

Vynález je modifikací, resp. zlepšením předmětu vynálezu našeho československého patentu č. 196 245.

Citovaný patentový spis popisuje poměrně širokou skupinu 1,2-dialkyl-3,5-difenylypyrazoliových solí, jakož i způsob jejich výroby. V tomto spisu je rovněž popsáno použití zmíněných pyrazoliových solí jako účinných herbicidních činidel, užitečných zejména k selektivnímu hubení ovsa hluchého v kulturách pšenice, ječmene nebo jiných obilovin.

Nyní bylo zjištěno, že vybrané 1,2-dialkyl-3,5-difenylypyrazoliové soli je možno účinně použít k ochraně užitkových plodin, keřů, okrasných rostlin, ovocných stromů, ořešků a plazivých rostlin před napadením houbovými organismy.

Jako příklady alkylových skupin zmíněných u popisu jednotlivých substituentů ve shora uvedeném obecném vzorci lze uvést skupinu methylovou, ethylovou, n-propylo-

vou, isopropylovou, n-butylovou a terc.butylovou. Výhodnou alkylovou skupinou je skupina methylová. Atomy halogenů se v této souvislosti miní atomy chloru, fluoru, broma a jodu, výhodnými halogenovými substituenty jsou však chlor, jod a fluor.

Alkoxysubstituenty ve shora uvedeném obecném vzorci jsou obecně methoxylová, ethoxylová, n-propoxylová, isopropoxylová, n-butoxylová, isobutoxylová a terc.butoxylová skupina, s výhodou skupina methoxylová a butoxylová.

Výhodnou skupinu účinných látek podle vynálezu tvoří sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

R₁ znamená methylovou skupinu,

R₂ představuje alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, allylovou, propinylovou, ethylkarboxymethylovou, fenylovou nebo benzylovou skupinu,

Y, Y', Z a Z' znamenají atomy vodíku, a m a X mají shora uvedený význam.

Další výhodnou skupinu účinných látek podle vynálezu představují sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

R₁ a R₂ znamenají methylové skupiny,

Y, Y', Z a Z' jsou vybrány ze skupiny zahrnující vodík, chlor, fluor a jod, methylovou, methoxylovou a butoxylovou skupinu, a m a X mají shora uvedený význam.

Zvlášť výhodnou podskupinu účinných látek podle vynálezu tvoří bezprostředně výše zmíněné sloučeniny obecného vzorce I s touto výjimkou, že dva ze symbolů Y, Y', Z a Z' znamenají atomy vodíku a zbývající dva z těchto symbolů jsou vybrány ze skupiny zahrnující atomy chloru a fluoru, methylovou, methoxylovou a butoxylovou skupinu.

Obecně bylo zjištěno, že sloučeniny podle vynálezu jsou účinnými fungicidními činidly použitelnými k ničení hub zamořujících živé rostliny. Tyto sloučeniny jsou zvlášť účinné pro potírání padlí, zejména na obilovinách, jako je ječmen, kukuřice, široká pšenice, na plazivých užitkových rostlinách, jako jsou okurky, vinná réva a tykev, a na ovocných stromech a ořešácích, jako je jablonoň, hrušeň a ořechovec pekan. Bylo však rovněž zjištěno, že tyto sloučeniny jsou rovněž účinné pro potírání hub způsobujících choroby rýže (*Piricularia oryzae*), plíseň bramborovou a strupovitost jablek.

Bylo zjištěno, že při používání shora popsaných pyrazoliových solí k ochraně živých rostlin před patogenními houbami je nejvýhodnější aplikovat účinnou látku na listy rostlin ve formě kapalného, s výhodou vodného postřiku. Obecně nejúčinnější pro tento typ použití jsou roztoky nebo suspenze obsahující cca 50 až 5600 ppm, s výhodou 50 až 500 ppm pyrazoliového kationtu. Jelikož pyrazoliové soli podle vynálezu jsou velmi rozpustné ve vodě, je možno tyto účinné soli jednoduše rozpustit ve vodě a jako takové aplikovat, nebo je možno k vodné směsi přidat povrchově aktivní látku nebo směs povrchově aktivních látek.

Pyrazoliové soli podle vynálezu lze rovněž upravovat na smáčitelné prášky nebo na koncentráty mísitelné s vodou, kteréžto prostředky se ředí vodou nebo jinými vhodnými polárními rozpouštědly, obvykle až na místě použití, a pak se aplikují ve formě zředěného vodného postřiku. Obecně se tyto postřiky aplikují ve objemovém poměru cca 938 až 1877 litrů na hektar. Je pochopitelně možno používat menší nebo větší objemy kapalných postřiků, například 400 až 4000 litrů na hektar, a to v závislosti na řadě faktorů, včetně druhu užitkové rostliny, vzdálenosti mezi jednotlivými rostlinami a množství listů na jednotlivých rostlinách.

I když při popisu fungicidních ošetření se obecně udávají hlavně koncentrace účinné látky v ppm v používaných roztocích nebo suspenzích, je třeba poznamenat, že v případě sloučenin podle vynálezu je obecně žádoucí aplikovat pyrazoliovou sůl v množství zhruba od 0,5 do 10,0 kg/ha, s výhodou 0,5 až 4 kg/ha.

Prostředky ve formě smáčitelných prášků je možno připravit společným rozemletím cca 25 až 95 % hmotnostních pyrazoliových solí a cca 75 až 5 % hmotnostních pevného ředidla, jako attapulgitu, kaolinu, bentonitu, křemeliny, kysličníku křemičitého, mastku, valchařské hlinky apod. K této směsi se přidává cca 1 až 5 % hmotnostních dispergátoru, jako vápenaté soli polymerované alkylarylsulfonové kyseliny, ligninsulfonátu sodného nebo sodné soli kondenzované naphthalensulfonové kyseliny, a cca 1 až 5 % hmotnostních povrchově aktivní látky, jako polyoxyethylovaného rostlinného oleje, alkylfenoxypolyoxyethylenethanolu nebo natrium-alkyl-naftalensulfonátu.

Koncentráty mísitelné s vodou se připravují rozpuštěním 15–70 % hmotnostních účinné látky v 85 až 30 % hmotnostních rozpouštědla mísitelného s vodou, jako je samotná voda nebo jiné polární rozpouštědlo s vodou mísitelné, například 2-methoxyethanol, methanol, propylenglykol, diethylen-glykol, monoethylether diethylen-glykolu, formamid a methylformamid. Tento prostředek je možno aplikovat tak, že se předem stanovené množství koncentrátu mísitelného s vodou vnese do postřikového tanku a aplikuje se jako takový nebo v kombinaci s dalším vhodným ředidlem, jako s dalším množstvím vody nebo některého z polárních rozpouštědel uvedených výše.

Využití a účinnost produktu ve shora zmíněných prostředcích, které se aplikují jako kapalné postřiky, se zlepší přidávkou povrchově aktivní látky nebo směsi povrchově aktivních látek k tomuto prostředku. S výhodou se používají běžné neionogenní povrchově aktivní látky, které se výhodně přidávají do postřikového tanku v množství 0,1 až 5 % objemových a zajišťují dobré smočení listů rostlin postřikovým roztokem.

Mezi vhodné neionogenní povrchově aktivní látky náleží alkylpolyoxyethylenethery,

monolaurát polyoxyethylensorbitu s 20 oxyethylenovými jednotkami, monooleát polyoxyethylensorbitanu s 20 oxyethylenovými jednotkami, alkylarylpolyglykolethery, ethoxylované alkylfenoly, trimethylnonylpolyethylenglykolethery, kondenzáty alkylfenolu s ethylenoxidem, oktylfenoxypolyethoxyethanol, nonylfenylpolyethylenglykolethery, kondenzáty polyoxyethylenů, polyoxypropylenů, alifatických polyetherů, alifatických polyesterů, alkylarylpolyoxyethylenglykoly apod. Zvlášť výhodná jsou neionogenní povrchově aktivní činidla s rovnováhou mezi hydrofilní a lipofilní fází o hodnotě 11 až 16. Tento běžný test klasifikace povrchově aktivních činidel je popsán například v práci „Emulsion Theory and Practice“ (Paul Becher, Rheinholt Publishing Corporation, druhé vydání, 1965), na straně 232 a dalších. Shora zmíněná práce je rovněž k dispozici jako č. 162 v American Chemical Society's Monograph Series.

Sloučeniny podle vynálezu se vyrábějí postupem popsaným ve shora citovaném čs. patentovém spisu.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1

K zjištění účinnosti pyrazoliových solí podle vynálezu jako fungicidních činidel se provádějí níže popsané testy za použití řady různých patogenních hub, hostitelských rostlin a pyrazoliových solí. Patogenní houby, pokusné rostliny, provedení testu a používaný systém hodnocení jsou uvedeny dále spolu s dosaženými výsledky.

Patogenní houby:

Phytophthora infestans (Mont.) Dby (plíseň bramborová), způsobující plíseň rajčat a brambor,
Piricularia oryzae Carva, houba způsobující chorobu rýže,
Venturia inaequalis (Cke.) Wint. (strupovitost jabloní), způsobující strupovitost jablěk,
Erysiphe cichoracearum DC (padlí), způsobující padlí na tykvovitých,
Podosphaera leucotricha (E. and E.) Salm. (padlí jabloňové), způsobující padlí na jabloních a hrušních,
Erysiphe graminis (padlí travní), sp. tritici, způsobující padlí na pšenici,
Erysiphe graminis (padlí travní) sp. hordei, způsobující padlí na ječmeni.

Pokusné rostliny:

rýže (*Oryza sativa*) (var. Nato),
 rajče (*Lycopersicum esculentum*) (var. Bonny Best),

okurka (*Cucumis sativus*) (var. Marketer),
 jabloň (*Malus sylvestris*) (semenáčky),
 pšenice (*Triticum aestivum*) (var. Bonanza)
 ječmen (*Hordeum vulgare*) (var. Larker).

Jeden týden před postřikem se pokusné rostliny individuálně pěstují ve čtvercových blocích rašeliny o hraně 5,08 cm, umístěných v nádobě z lisovaného fibru, o rozměrech 7,62 cm × 25,4 cm. S výjimkou rýže a pšenice se od každého druhu rostliny používá jediný exemplář. Pro rostliny, na nichž se testuje účinnost proti padlí, se používají separátní nádoby. Test se provádí v následujících sériích:

Série 1:

rýže: *Piricularia oryzae*
 rajče: *Phytophthora infestans*
 jabloň: *Venturia inaequalis*.

Série 2:

jabloň: *Podosphaera leucotricha*
 okurka: *Erysiphe cichoracearum*
 pšenice: *Erysiphe graminis* sp. tritici
 ječmen: *Erysiphe graminis* sp. hordei.

Připraví se postřikové roztoky testovaných sloučenin v 50 ml 50% acetonu, obsahující 50 ppm, 100 ppm nebo 500 ppm účinné látky. Testovaná sloučenina se rozpustí v acetonu a roztoky se upravují na finální objem deionizovanou vodou.

Dvě nádoby s pokusnými rostlinami (jedna z výše uvedené série 1 a jedna z výše uvedené série 2) se za pomoci otočného stolku současně postřikají 50 ml testovaného roztoku. Postřik se provádí za použití dvou pevných trysek, namontovaných a upravených tak, aby testovaný roztok byl rozstříkáván ve formě svislého a vodorovného plného kužele. Ihned poté se rostliny znovu přenesou do skleníku, aby povlak nanesený postřikem mohl oschnout.

Rostliny ze série 1 a série 2 se inokulují separátně. Rostliny ze série 1 se inokulují suspenzí konidií příslušných patogenů za použití DeVilbissova atomizéru, pracujícího za tlaku 28 až 46 kPa, a ihned poté se přemístí do klimatizované komory (teplota místnosti, relativní vlhkost 95 %). Rostliny ze série 2 se popráší konidiami příslušných druhů padlí a pak se přenesou do komory s regulovanou teplotou, kde se uchovávají až do vývoje symptomů choroby. Rostliny ze série 1 se v klimatizované komoře ponechají 4 dny, načež se přemístí do skleníku, kde se uchovávají až do vyhodnocení.

Vyhodnocení výsledků testu

U všech rostlin se zjistí rozsah choroby za použití stupnice 1 až 7, kde mají jednotlivé symboly následující význam:

- 1 žádné stopy choroby
- 2 stopy choroby
- 3 mírné onemocnění
- 4 středně silné onemocnění
- 5 těžké onemocnění
- 6 velmi těžké onemocnění
- 7 zničení rostlin.

V níže uvedených tabulkách I a II jsou uvedeny výsledky testů za použití shora zmíněné stupnice.

Uváděné hodnoty představují hodnoty získané při jednom nebo několika individuálních testech. Pokud bylo prováděno více než jeden test, byl z jednotlivých získaných vý-

sledků vypočten průměr a ten uveden jako jediná hodnota. Pro každou tabulku je rovněž uvedena hodnota získaná při kontrolním pokusu a rozmezí hodnot pro přijatelnou kontrolu choroby. Je pochopitelné, že čím nižší je tato hodnota, tím účinnější je kontrola choroby.

Písmena, která jsou v tabulkách popřípadě uvedena pod jednotlivými hodnotami, svědčí o určité fytotoxicitě. V takovýchto případech znamená písmeno „S“ mírnou, písmeno „M“ středně silnou a písmena „SV“ silnou fytotoxicitu. Zmíněné údaje jsou uváděny pro minimální účinné dávky, v nichž byly účinné látky hodnoceny.

[illegible]

Testovaná sloučenina	Piricularia oryzae			Phytophthora infestans			Venturia inaequalis		
	500	100	50	500	100	50	500	100	50
Rozmezí hodnot pro přijatelnou kontrolu choroby	1 — 4			1 — 4			1 — 4		
Kontrolní pokus	6	6	6	7	7	7	6	6	6
3-(p-butoxyfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliumperchlorát							2,3		
3-(p-butoxyfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliumjodid							S		
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(3,4-xyllyl)pyrazoliumjodid							3,7		
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(2,4-xyllyl)pyrazoliumperchlorát							3,0		
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(3,4-xyllyl)pyrazoliumperchlorát	3,0								
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(2,4-xyllyl)pyrazoliumjodid	4,0								
3-(p-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliummethylsulfát							4,0		
3-(p-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliumperchlorát							4,0		
3,5-bis(m-chlorfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliummethylsulfát							2,0		
5-(m-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-3-fenylpyrazoliummethylsulfát							4,0		
5-(2,5-dichlorfenyl)-1,2-dimethyl-3-fenylpyrazoliummethylsulfát							4,0		
1,2-dimethyl-3,5-di-o-tolylpyrazoliumsulfát (1 : 1)	3,5	3,0	4,0				S		
5-(3,5-dimethoxyfenyl)-1,2-dimethyl-3-fenylpyrazoliumperchlorát	M								
3-(o-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-m-tolylpyrazoliumjodid	4,0								
3-(o-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-m-tolylpyrazoliummethylsulfát							4,0		
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(2,3-xyllyl)pyrazoliumjodid							4,0		
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(2,3-xyllyl)pyrazoliumperchlorát	4,0								
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-m-tolylpyrazoliumjodid									
							3,5	4,0	

TABULKA II

Rozsah choroby na rostlinách postříkaných do stékání prostředky obsahujícími pyrazoliové deriváty podle vynálezu v níže uvedených koncentracích (ppm)

Testovaná sloučenina	Erysiphe cichoracearum			Erysiphe graminis sp. tritici			Podosphaera leucotricha			Erysiphe graminis sp. hordei		
	500	100	50	500	100	50	500	100	50	500	100	50
Rozmezí hodnot pro přijatelnou kontrolu choroby	1 — 4			1 — 3			1 — 3			1 — 4		
Kontrolní pokus	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazolium-p-toluensulfonát	4,0			2,0	3,0							
1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazoliumsulfát (1 : 1)	2,5						3,0					
1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazoliumjodid				1,8	2,0							
1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazoliummethylsulfát	3,0			1,5	2,4					2,0	3,0	
1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazoliumbromid	4,0			1,5								
1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazoliumchlorid	M			S								
1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazoliumnitrat	3,5			1,0			2,5					
1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazoliumperchlorát	M			S			S					
1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazoliumhydroxid				1,0								
1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazoliumfosfát (2 : 1)				S								
1,2-dimethyl-3,5-difenylypyrazoliumfosfát (1 : 1)				2,0			2,5					
3,5-bis(p-chlorfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumperchlorát				1,5								
1,2-dimethyl-3,5-di-p-tolylpyrazoliumperchlorát				SV								
1,2-dimethyl-3,5-di-p-tolylpyrazoliummethylsulfát				3,0								
1,2-dimethyl-3,5-di-p-tolylpyrazolium-p-toluensulfonát				2,0								
3,5-bis(p-methoxyfenyl)-1,2-dimethylpyrazolium-p-toluensulfát	2,8			1,4	2,7					3,0		
3,5-bis(p-methoxyfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliummethylsulfát	2,5			1,0	2,8					2,5		
3,5-bis(p-methoxyfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumperchlorát	M											
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-p-tolylpyrazoliummethylsulfát				1,0			3,0					
3-(p-chlorfenyl)-5-(p-methoxyfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumperchlorát	4,0			2,5								
3-(2,4-dichlorfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliummethylsulfát	4,0			2,5								
3-(2,4-dichlorfenyl)-5-(3,5-dimethoxyfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliummethylsulfát	2,0			2,0			2,5					
1,2-dimethyl-3-m-tolyl-5-p-tolylpyrazoliummethylsulfát	SV			M			S					
1,2-dimethyl-3-m-tolyl-5-p-tolylpyrazoliumperchlorát	3,0			3,0								
1,2-dimethyl-3-m-tolyl-5-p-tolylpyrazoliummethylsulfát	3,0						3,0					
1,2-dimethyl-3-m-tolyl-5-p-tolylpyrazoliumperchlorát	SV						S					
1,2-dimethyl-3-m-tolyl-5-p-tolylpyrazoliummethylsulfát	1,0			1,0 - 2,0			3,0					
1,2-dimethyl-3-m-tolyl-5-p-tolylpyrazoliumperchlorát	SV						S					
1,2-dimethyl-3-m-tolyl-5-p-tolylpyrazoliummethylsulfát	2,0			3,0								
1,2-dimethyl-3-m-tolyl-5-p-tolylpyrazoliumperchlorát	S			S								

Testovaná sloučenina	Erysiphe cichoracearum			Erysiphe graminis sp. tritici			Podosphaera leucotricha			Erysiphe graminis sp. hordei		
	500	100	50	500	100	50	500	100	50	500	100	50
	1 — 4			1 — 3			1 — 3			1 — 4		
Rozmezí hodnot pro přijatelnou kontrolu choroby	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Kontrolní pokus	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
1,2-dimethyl-5-o-tolyl-3-p-tolylpyrazoliumperchlorát	4,0			3,0								
1,2-dimethyl-5-o-tolyl-3-p-tolylpyrazoliumjodid	4,0			1,0								
	SV			M								
3-(p-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliumsulfát (1 : 1)				2,0								
3-(p-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliumjodid	3,5			2,3						3,5		
	S											
3,5-bis(p-fluorfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumjodid				3,0						2,0	4,0	
3-(o-fluorfenyl)-5-(p-fluorfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumjodid				1,0								
5-(p-terc.butylfenyl)-1,2-dimethyl-3-fenylpyrazoliumsulfát	4,0			2,0								
	M			SV								
3-(p-butoxyfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliumperchlorát	3,7			1,7						2,0		
	SV			SV								
3-(p-butoxyfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliumjodid	1,0	4,0		1,3	2,0					1,5	3,0	
	SV											
5-(3-chlor-o-tolyl)-3-(p-ethylfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumperchlorát	4,0			2,5								
3,5-bis(2,4-dichlorfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumperchlorát				3,0								
5-(3-chlor-o-tolyl)-3-(p-ethylfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumjodid				2,0						1,0	1,0	4,0
5-(3,4-dimethoxyfenyl)-1,2-dimethyl-3-(3,4-xylyl)pyrazoliumjodid				1,0								
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(3,4-xylyl)pyrazoliummethylsulfát [a sulfát (1 : 1)]	1,0			1,5	2,0		3,0			1,0		
	M			M			M					
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(3,4-xylyl)pyrazoliumjodid	4,0			2,0								
	S											
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(2,4-xylyl)pyrazoliumperchlorát				3,0								
				S								
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(3,4-xylyl)pyrazoliumperchlorát	4,0			2,0	1,0							
	S			S								
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(2,4-xylyl)pyrazoliumjodid				2,5	1,0							
3-(4-chlor)-o-tolyl-1,2-dimethyl-5-p-tolylpyrazoliumperchlorát				2,5								
3-(p-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliummethylsulfát												
							3,0					
3-(p-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliumperchlorát				3,0								
3,5-bis(m-chlorfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliummethylsulfát	3,5			1,3	3,0		2,0					
	S			M								
5-(m-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-3-fenylpyrazoliummethylsulfát	4,0			2,0	2,0							
	M			S								
5-(2,5-dichlorfenyl)-1,2-dimethyl-3-fenylpyrazoliummethylsulfát				2,0			3,0					
				M								

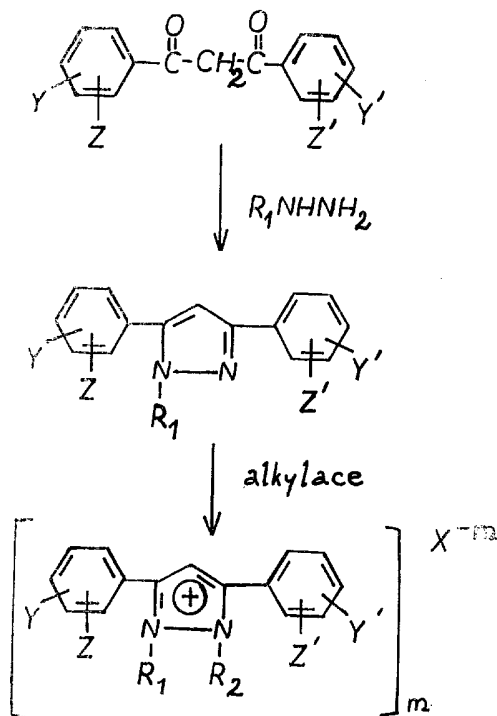
Testovaná sloučenina	Erysiphe cichoracearum			Erysiphe gra- minis sp. tritici			Podospaera leucotricha			Erysiphe gra- minis sp. hordei		
	500	100	50	500	100	50	500	100	50	500	100	50
Rozmezí hodnot pro přijatelnou kontrolu choroby	1 — 4			1 — 3			1 — 3			1 — 4		
Kontrolní pokus	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
3-(o-methoxyfenyl)-1,2-dime- thyl-5-fenylpyrazolium- methylsulfát				2,0	3,0							
1,2-dimethyl-5-fenyl-3-(3,5- -xylyl)pyrazoliummethy- lsulfát				1,0 SV	2,0	3,0	3,0 S					
1,2-dimethyl-3,5-di-o-tolylpyra- zoliiumsulfát (1 : 1)				1,5								
5-(3,5-dimethoxyfenyl)-1,2- -dimethyl-3-fenylpyrazolium- methylsulfát				2,0								
3,5-bis(m-fluorfenyl)-1,2- -dimethylpyrazoliummethy- lsulfát				2,0 S			3,0 S					
3-(o-fluorfenyl)-1,2-dimethyl- -5-fenylpyrazoliummethy- lsulfát	3,5 M			1,3 M	3,0							
1,2-dimethyl-3-m-tolyl-5-o- -tolylpyrazoliumperchlorát	3,5			1,0 M	1,5							
1,2-dimethyl-3-m-tolyl-5-o- -tolylpyrazoliumjodid				1,0	2,0	2,0						
5-(m-jodfenyl)-1,2-dimethyl- -3-fenylpyrazoliumperchlorát	3,0 SV			2,0 S								
5-(m-jodfenyl)-1,2-dimethyl- -3-fenylpyrazoliumjodid	4,0 SV			2,0 S						1,0	3,0	4,0
3-(o-fluorfenyl)-1,2-dimethyl- -5-m-tolylpyrazoliummethy- lsulfát				1,0						1,0		
3-(o-fluorfenyl)-1,2-dimethyl- -5-m-tolylpyrazoliumjodid				1,0 SV			1,0			3,0		
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(2,5- -xylyl)pyrazoliumperchlorát	4,0 M			1,5 M	2,0	3,0						
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(2,3- -xylyl)pyrazoliumjodid	3,0 M			1,0 S	2,0							
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(2,3- -xylyl)pyrazoliumperchlorát				1,0 M	2,0							
1,2-dimethyl-3-fenyl-5-m-tolyl- pyrazoliumjodid	1,5 SV	3,0		1,0 M	1,5							
1-ethyl-2-methyl-3,5-difenyl- pyrazoliummethylsulfát	2,0			1,5								
1-benzyl-2-methyl-3,5-difenyl- pyrazoliumethylsulfát				2,0								
1-methyl-2,3,5-trifenylpyrazo- liummethylsulfát				1,5								
1-allyl-2-methyl-3,5-difenyl- pyrazoliummethylsulfát [a sulfát (1 : 1)]				1,0								
1-(karboxymethyl)-2-methyl- -3,5-difenylpyrazolium- methylsulfát [a ethylsulfát (1 : 1)]				2,5								
1-methyl-3,5-difenyl-2-(2-pro- pynyl)pyrazoliummethylsul- fát [a sulfát (1 : 1)]				3,0								

Legenda: výrazem sulfát (1 : 1) se míní hydrogensulfát

Příklad 2

Pyrazoliové soli podle vynálezu se účelně připravují nejprve kondenzací příslušného diketonu s hydrazinem nebo alkyldiazinem obsahujícím v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, za vzniku odpovídajícího 3,5-difenylypyrazolu. Tento pyrazol se pak alkyluje na žádanou pyrazoliovou sůl.

Používá-li se při kondenzaci hydrazinu, probíhá alkylace do poloh 1 a 2. Používá-li se shora uvedený alkyldiazin v prvním reakčním stupni, probíhá alkylace do polohy 2. Zmíněné reakce znázorňuje následující reakční schéma:



V tomto reakčním schématu mají symboly R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , X , m , Y , Z , Y' a Z' shora uvedený význam.

Cyklizační reakce hydrazinu nebo alkyldiazinu s diketonem se s výhodou provádí v přítomnosti aprotického rozpouštědla, jako xylenu, toluenu nebo benzenu, nebo v protickém rozpouštědle, jako v alkoholu s 1 až 4 atomy uhlíku, při teplotě 80 až 100 °C.

Alkylace takto vzniklého 3,5-difenylypyrazolu se provádí působením alkylačního činidla, jako alkylhalogenidu, alkylsulfátu nebo alkyltoluensulfonátu, s výhodou v přítomnosti akceptoru kyseliny, jako hydroxidu alkalického kovu, terciárního organického aminu nebo alkoxidu alkalického kovu.

Konkrétní provedení všech těchto reakcí je uvedeno dále, spolu s přehledem finálních produktů.

Příprava 1-methyl-3,5-difenylypyrazolu

545 g (2,43 molu) dibenzoylmethanu se spolu s 533 ml pyridinu za míchání zahřívá na 80 °C a k směsi se pomalu přidává 112 g (2,43 molu) methylhydrazinu, přičemž v důsledku probíhající silné exotermické reakce je třeba směs chladit ve vodní lázni. Po skončení přidávání se reakční směs zahřeje k varu pod zpětným chladičem, 40 minut se vaří pod zpětným chladičem, pak se ochladí na 30 °C, vylije se do 19 litrů 3N kyseliny chlorovodíkové, výsledná směs se zfiltruje, získaný pevný materiál se suspenduje v roztoku 198 g (2,43 molu) octanu sodného v 19 litrech vody, směs se znovu zfiltruje, produkt na filtru se promyje vodou a vysuší se na vzduchu. Získá se 535 g žádaného produktu (výtěžek 94,5 %) o teplotě tání 58 až 59 °C.

Příprava 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazolium-p-toluensulfonátu

400 g (1,71 molu) 1-methyl-3,5-difenylpyrazolu se rozpustí ve 2100 ml xylenu, roztok se vysuší azeotropickou destilací, pak se ochladí na 70 °C a přidá se k němu 318 g (1,71 molu) methyl-p-toluensulfonátu. Směs se 1 hodinu vaří pod zpětným chladičem a pak se ochladí, přičemž produkt vykristaluje. Po ochlazení směsi na 40 °C se přidá 1000 ml acetonu, výsledná směs se zfiltruje, produkt na filtru se promyje acetonem a vysuší se ve vakuu. Získá se 495 g (69 %) žádaného produktu o teplotě tání 177 až 178 °C.

Příprava 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazolium-jodidu

5 g 1-methyl-3,5-difenylpyrazolu se za zahřevu a neustálého míchání rozpustí ve 30 ml suchého benzenu, k roztoku se přidá 30,4 g methyljodidu a směs se zahřeje k varu pod zpětným chladičem. Po dvanáctihodinovém vaření pod zpětným chladičem se reakční směs ochladí a zfiltruje. Filtrát se znovu uvede do varu pod zpětným chladičem a vyloučený produkt se ze směsi oddělí filtrací. Celkem se izoluje 1,21 g (výtěžek 15 %) pevného produktu o teplotě tání 167 až 169 °C.

Shora popsáním postupem se připraví rovněž následující 1,2-disubstituované 3,5-difenylpyrazoliové soli:

- 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazolium-p-toluensulfonát (teplota tání 180 až 182° Celsia),
- 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliumjodid (teplota tání 168 až 169 °C),
- 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliummethylsulfát (teplota tání 146 až 148 °C),
- 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliumbromid (teplota tání 188 až 189 °C),
- 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliumchlorid (teplota tání 179,5 až 181 °C),
- 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliumnitrát (teplota tání 140 až 141,5 °C),
- 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 183 až 184 °C),
- 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliumhydroxid (teplota tání 100,5 až 103 °C),
- 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliumfosfát (1 : 1) (teplota tání 191,5 až 195 °C),
- 5-(p-chlorfenyl)-1,2-dimethyl-3-fenylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 136,5 až 138 °C),
- 3,5-bis(p-chlorfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 192,5 až 194° Celsia),
- 3,5-bis(p-chlorfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumsulfát (teplota tání 263 až 264 °C),
- 3,5-bis(p-chlorfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliummethylsulfát (teplota tání 180 až 182° Celsia),
- 1,2-dimethyl-3,5-di-p-tolylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 132 až 134 °C),

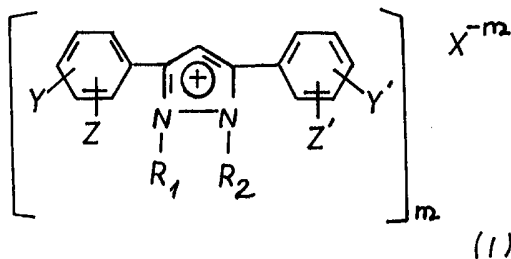
- 1,2-dimethyl-3,5-di-p-tolylpyrazoliummethylsulfát (teplota tání 174 až 176 °C),
- 3,5-bis(p-methoxyfenyl)-1,2-dimethylpyrazolium-p-toluensulfonát (teplota tání 127,5 až 129 °C),
- 3,5-bis(p-methoxyfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliummethylsulfát (teplota tání 137 až 138,5 °C),
- 1,2-dimethyl-3-fenyl-5-p-tolylpyrazoliummethylsulfát (teplota tání 107 až 110 °C),
- 3-(p-chlorfenyl)-5-(p-methoxyfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 170 až 172 °C),
- 3-(2,4-dichlorfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliummethylsulfát (teplota tání 171 až 176 °C),
- 1,2-dimethyl-3-m-tolyl-5-p-tolylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 92 až 94 °C),
- 1,2-dimethyl-5-o-tolyl-3-p-tolylpyrazoliumjodid (teplota tání 173 až 174 °C),
- 3-(p-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliumsulfát (1 : 1) (teplota tání 118 až 119° Celsia),
- 3,5-bis(p-fluorfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumjodid (teplota tání 174 až 176 °C),
- 3-(p-butoxyfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 80 až 83° Celsia),
- 3-(p-butoxyfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliumjodid (teplota tání 101 až 103° Celsia),
- 1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(3,4-xylyl)pyrazoliumjodid (teplota tání 150 až 151 °C),
- 1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(2,4-xylyl)pyrazoliumperchlorát (teplota tání 84 až 88 °C),
- 1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(3,4-xylyl)pyrazoliumperchlorát (teplota tání 116 až 118° Celsia),
- 1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(2,4-xylyl)pyrazoliumjodid (teplota tání 82 až 82,5 °C),
- 3-(p-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliummethylsulfát (teplota tání 97,5 až 99 °C),
- 3-(p-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 140 až 144° Celsia),
- 3,5-bis(m-chlorfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliummethylsulfát (teplota tání 124 až 129° Celsia),
- 5-(m-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-3-fenylpyrazoliummethylsulfát (teplota tání 120 až 121 °C),
- 5-(2,5-dichlorfenyl)-1,2-dimethyl-3-fenylpyrazoliummethylsulfát (teplota tání 157 až 158 °C),
- 1,2-dimethyl-3,5-di-o-tolylpyrazoliumsulfát (1 : 1) (teplota tání 157 až 158 °C),
- 5-(3,5-dimethoxyfenyl)-1,2-dimethyl-3-fenylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 168 až 170 °C),
- 3-(o-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-m-tolylpyrazoliumjodid (teplota tání 172 až 173 °C),
- 3-(o-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-m-tolylpyrazoliummethylsulfát (teplota tání 133 až 134 °C),
- 1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(2,3-xylyl)pyrazoliumjodid (teplota tání 169 až 170 °C),

- 1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(2,3-xylyl)pyrazoliumperchlorát (teplota tání 144 až 146° Celsia),
 1,2-dimethyl-3-fenyl-5-m-tolylpyrazoliumjodid (teplota tání 120 °C),
 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliumsulfát (1 : 1) (teplota tání 188 až 189,5 °C),
 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliumfosfát (2 : 1) (teplota tání 113 až 116 °C),
 1,2-dimethyl-3,5-di-p-tolylpyrazolium-p-toluensulfonát (teplota tání 150 až 151,5° Celsia),
 3,5-bis(p-methoxyfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 159,5 až 161 °C),
 3-(2,4-dichlorfenyl)-5-(3,5-dimethoxyfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliummethylylsulfát (teplota tání 162 až 164 °C),
 1,2-dimethyl-3-m-tolyl-5-p-tolylpyrazoliummethylylsulfát (teplota tání 105 až 108 °C),
 1,2-dimethyl-5-o-tolyl-3-p-tolylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 150 až 152 °C),
 3-(p-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliumjodid (teplota tání 192 až 194 °C),
 3-(o-fluorfenyl)-5-p-fluorfenyl-1,2-dimethylpyrazoliumjodid (teplota tání 193 až 194 °C),
 5-(p-terc.butylfenyl)-1,2-dimethyl-3-fenylpyrazoliumsulfát (1 : 1) (teplota tání 138 až 141 °C),
 5-(3-chlor-o-tolyl)-3-(p-ethylfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 128 až 134 °C),
 3,5-bis(2,4-dichlorfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 193 až 195° Celsia),
 5-(3-chlor-o-tolyl)-3-(p-ethylfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliumjodid (teplota tání 166 až 168 °C),
 5-(3,4-dimethoxyfenyl)-1,2-dimethyl-3-(3,4-xylyl)pyrazoliumjodid (teplota tání 182° Celsia),
 1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(3,4-xylyl)pyrazoliummethylylsulfát [a sulfát (1 : 1)] (teplota tání 108 až 110 °C),
 3-(4-chlor-o-tolyl)-1,2-dimethyl-5-p-tolyl-

- pyrazoliumperchlorát (teplota tání 200,5 až 202 °C),
 3,5-bis(o-chlorfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliummethylylsulfát (teplota varu 139 až 143° Celsia),
 3-(o-methoxyfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliummethylylsulfát (teplota varu 113 až 118 °C),
 1,2-dimethyl-5-fenyl-3-(3,5-xylyl)pyrazoliummethylylsulfát (teplota tání 123 až 126 °C),
 5-(3,5-dimethoxyfenyl)-1,2-dimethyl-3-fenylpyrazoliummethylylsulfát (teplota tání 149 až 158 °C),
 3,5-bis(m-fluorfenyl)-1,2-dimethylpyrazoliummethylylsulfát (teplota tání 134 až 136° Celsia),
 3-(o-fluorfenyl)-1,2-dimethyl-5-fenylpyrazoliummethylylsulfát (teplota tání 119,5 až 121 °C),
 1,2-dimethyl-3-(m-tolyl-5-o-tolylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 136 až 140 °C),
 1,2-dimethyl-5-o-tolyl-3-p-tolylpyrazoliumjodid (teplota tání 160 až 161 °C),
 5-(m-jodfenyl)-1,2-dimethyl-3-fenylpyrazoliumperchlorát (teplota tání 83 až 88 °C),
 5-(m-jodfenyl)-1,2-dimethyl-3-fenylpyrazoliumjodid (teplota tání 67 až 77 °C),
 1,2-dimethyl-3-fenyl-5-(2,5-xylyl)pyrazoliumperchlorát (teplota tání 163,5 až 164 °C),
 1,2-dimethyl-3-fenyl-5-m-tolylpyrazoliumjodid (teplota tání 120 °C),
 1-ethyl-2-methyl-3,5-difenylpyrazoliumethylylsulfát (teplota tání 109 až 111 °C),
 1-methyl-2,3,5-trifenylpyrazoliummethylylsulfát (teplota tání 154 až 155 °C),
 1-benzyl-2-methyl-3,5-difenylpyrazoliumperchlorát (viskózní olej),
 1-allyl-2-methyl-3,5-difenylpyrazoliummethylylsulfát [a sulfát (1 : 1)] (viskózní olej),
 1-(karboxymethyl)-2-methyl-3,5-difenylpyrazoliummethylylsulfát [a sulfát (1 : 1)] (viskózní hnědý olej) a
 1-methyl-3,5-difenyl-2-(2-propinyl)pyrazoliummethylylsulfát [a sulfát (1 : 1)] (viskózní hnědý olej).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

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



ve kterém

R₁ znamená methylovou skupinu,

R₂ představuje alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, allylovou skupinu, propynovou skupinu, karboxymethylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo benzylovou skupinu, jednotlivé symboly Y, Y', Z a Z' jsou nezávisle na sobě vybrány ze skupiny zahrnující atom vodíku, atomy halogenů, alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku a alkoxy skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku,

X je anion vybraný ze skupiny zahrnující

chloridový, bromidový, jodidový, methylsulfátový, perchlorátový, p-toluensulfonátový, hydroxidový, fosfátový, benzensulfonátový, hydrogensulfátový, sulfátový a nitrátový anion a

m je číslo o hodnotě 1 nebo 2, v množství 25 až 95 % hmotnostních.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém

R₁ a R₂ znamenají methylové skupiny,

Y, Y', Z a Z' jsou nezávisle na sobě vybrány ze skupiny zahrnující atomy vodíku, chlo-ru, fluoru a jodu, methylovou, methoxylo-ovou a butoxylovou skupinu,

m má hodnotu 1 a

X má význam v bodě 1.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém

R₁ znamená methylovou skupinu,

Y, Y', Z a Z' jsou atomy vodíku a

R₂, m a X mají význam jako v bodě 1.

4. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazolium-methylsul-fát.