



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

252500

(11)

(B2)

- (22) Přihlášeno 20 11 85
(21) PV 8380-85
(32) (31) (33) Právo přednosti od 24 11 84
(84/29739) Velká Británie

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 43/54
(A 01 N 43/50
A 01 N 43/653)

(40) Zveřejněno 15 01 87

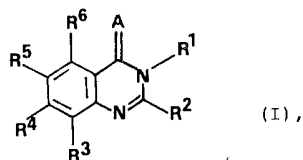
(45) Vydáno 15 07 88

(72) Autor vynálezu GREEN DAVID ERIC, CAMBRIDGE, PERCIVAL ALBERT, HAUXTON (Velká Británie)

(73) Majitel patentu FBC LIMITED, CAMBRIDGE (Velká Británie)

(54) Fungicidní a růst rostlin regulující prostředek

Fungicidní a růst rostlin regulující
prostředek, vyznačující se tím, že jako
účinnou látku obsahuje sloučeninu obecné-
ho vzorce I



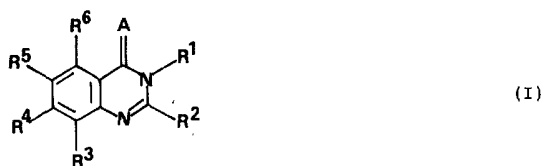
ve kterém A představuje kyslík nebo síru,
R¹ znamená fenylovou skupinu, popřípadě
substituovanou jedním až třemi substi-
tuenty vybranými ze skupiny zahrnující
atomy halogenů, alkylové skupiny s 1 až
4 atomy uhlíku, trifluormetylovou skupinu,
fenoxyskupinu a difluormethoxyskupinu,

R² představuje 1-imidazolylovou nebo
1,2,4-triazol-1-yllovou skupinu a každý
ze symbolů R³, R⁴, R⁵ a R⁶, které mohou
být stejné nebo rozdílné, znamená atom
vodíku, atom halogenu nebo metylovou
skupinu.

Vynález se týká chinazolinových derivátů vykazujících fungicidní účinnost nebo/a regulujících růst rostlin, způsobu jejich výroby a prostředků obsahujících tyto sloučeniny jako účinné látky.

Existují četné příklady imidazolových a triazolových derivátů vykazujících fungicidní účinek. Mezi dobře známé produkty náleží preparáty prochloraz (viz britský patentový spis č. 1 469 772), triadimefon (viz britský patentový spis č. 1 364 619) a propiconazol (viz britský patentový spis č. 1 522 657). Nyní bylo zjištěno, že sloučeniny, v nichž na chinazolinový kruh je navázán imidazolový nebo triazolový zbytek, mají cenné fungicidní vlastnosti. Nejsou nám dosud známy žádné sloučeniny tohoto typu, jež by vykazovaly shora zmíněnou účinnost.

V souhlase s tím popisuje vynález sloučeniny obecného vzorce I



ve kterém

A představuje kyslík nebo síru,

R¹ znamená fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou jedním až třemi substituenty vybranými ze skupiny zahrnující atomy halogenů, alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, trifluormetylovou skupinu, fenoxyskupinu a difluormethoxyskupinu,

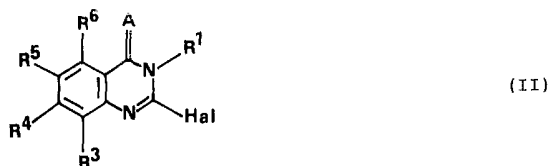
R² představuje 1-imidazolylovou nebo 1,2,4-triazol-ylovou skupinu a každý ze symbolů R³, R⁴, R⁵ a R⁶, které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená atom vodíku, atom halogenu nebo metylovou skupinu.

Symbol A představuje s výhodou atom kyslíku.

Mezi zvláště výhodné skupiny ve významu symbolu R¹ náleží fenylová skupina, 4-chlor-fenylová skupina a 2,4-dichlorfenylová skupina.

Alespoň dva a výhodně tři nebo čtyři ze symbolů R³ až R⁶ účelně představují atomy vodíku. Pokud pouze jeden ze symbolů R³ až R⁶ má jiný význam než vodík, je jím s výhodou symbol R⁵. Jako příklady zbytků ve významu symbolů R³ až R⁶ se uvádějí atomy chloru, bromu a jodu a metylová skupina.

Sloučeniny obecného vzorce I je možno připravit reakcí odpovídajících sloučenin obecného vzorce II



ve kterém

A, R¹, R³, R⁴, R⁵ a R⁶ mají shora uvedený význam a
Hal představuje chlor nebo brom, se sloučeninou obecného vzorce

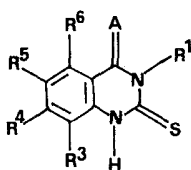


ve kterém

R² má shora uvedený význam, tj. s imidazolem nebo 1,2,4-triazolem, v přítomnosti báze.

Jako báze se s výhodou používá hydroxid nebo uhličitán alkalického kovu, například uhličitán draselný a reakce se účelně provádí ve vhodném inertním rozpouštědle, například v dimethylformamidu nebo acetonitrilu.

Sloučeniny obecného vzorce II lze připravit reakcí odpovídajících sloučenin obecného vzorce III



(III)

ve kterém

A, R¹, R³, R⁵ a R⁶ mají shora uvedený význam, se sloučeninou obecného vzorce

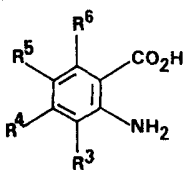


ve kterém

Hal má shora uvedený význam.

Tato reakce se účelně provádí v inertním rozpouštědle, například v chloroformu, a za záhřevu, například k varu pod zpětným chladičem.

Ty sloučeniny obecného vzorce III, ve kterém A představuje kyslík, lze připravit reakcí odpovídajících sloučenin obecného vzorce IV



(IV)

ve kterém

R³, R⁴, R⁵ a R⁶ mají shora uvedený význam, s isothiokyanátem obecného vzorce



ve kterém

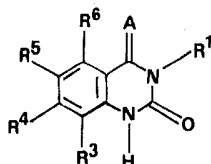
R¹ má shora uvedený význam.

Tato reakce se účelně provádí v bezvodém aprotickém rozpouštědle, například v etynolu, a za záhřevu, například k varu pod zpětným chladičem.

Sloučeniny obecného vzorce III, v němž A znamená síru, je možno připravit z odpovídajících sloučenin obecného vzorce III, ve kterém A představuje kyslík, o sobě známými metodami, například reakcí se sirníkem fosforečným nebo s Lawessonovým činidlem.

Sloučeniny obecného vzorce IV jsou buď známe nebo je lze připravit ze známých sloučenin o sobě známými metodami.

Sloučeniny obecného vzorce II je možno alternativně získat tak, že se sloučenina obecného vzorce V



(V)

ve kterém

A, R¹, R³, R⁴, R⁵ a R⁶ mají shora uvedený význam, nechá v přítomnosti báze reagovat se sloučeninou obecného vzorce

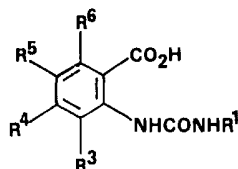


ve kterém

Hal má shora uvedený význam.

Jako báze se s výhodou používá organická báze, například pyridin.

Sloučeniny obecného vzorce V lze připravit reakcí sloučeniny obecného vzorce VI



(VI)

ve kterém

R¹, R³, R⁴, R⁵ a R⁶ mají shora uvedený význam, s kyselinou ve vhodném rozpouštědle.

Jako kyselina se s výhodou používá kyselina chlorovodíková a rozpouštědlem je účelně alkohol, například etanol.

Sloučeniny obecného vzorce VI je možno připravit reakcí sloučenin obecného vzorce IV s isokyanátem obecného vzorce



ve kterém

R¹ má shora uvedený význam.

Chinazolinové deriváty obecného vzorce I jsou fungicidně účinné a vykazují aktivitu mimo jiné proti široké paletě fytopathogenních hub, zejména hub z tříd Phycomycetes, Deuteromycetes, Ascomycetes a Basidiomycetes a proti řadě dalších hub, jako jsou například *Erysiphe graminis* (padlí travní) na obilninách, jako na pšenici, ječmeni, ovsu a rýži, a jiné choroby obilnin, jako *Septoria nodorum* (braničnatka plevová), *Rhynchosporium secalis* (rhynchosporiová skvrnitost), *Pseudocercospora herpotrichoides* (stéblolam), a rzi, například *Puccinia graminis* (rez travní) a *Gaeumannomyces graminis*. Některé ze sloučenin podle vynálezu je možno používat k hubení chorob přenosných semenem, jako jsou *Tilletia caries* (mazlavá sněť pšeničná) na pšenici, *Ustilago nuda* a *Ustilago hordei* (prašná sněť) na ječmeni a ovsu, *Pyrenophora avenae* (hnědá skvrnitost ovsa) na ovsu a *Pyrenophora graminis* na ječmeni.

Popisované sloučeniny je možno používat i proti padlím na jiných užitkových rostlinách, například proti *Erysiphe cichoracearum* (padlí čekankové) na okurkách, proti *Podosphaera leucotricha* (padlí jabloňové) na jabloních a proti *Uncinula necator* (padlí révové) na vinné révě. Sloučeniny podle vynálezu lze rovněž aplikovat na rýži k potírání *Pyricularia oryzae* (sněť) a na zahradní užitkové rostliny, jako jsou jabloně, pro potírání *Venturia inaequalis* (strupovitost jabloní).

Vynález rovněž popisuje potírání hub na místech houbami infikovaných nebo vystavených zamoření houbami, který spočívá v aplikaci účinného množství jedné nebo několika sloučenin obecného vzorce I na takovéto místo.

Dále vynález popisuje způsob regulace růstu rostlin, který se vyznačuje tím, že se na tyto rostliny aplikuje jedna nebo několik sloučenin obecného vzorce I v množství schopném růst rostliny regulovat.

Sloučeniny podle vynálezu se normálně používají ve formě prostředků, které kromě účinných látek obsahují povrchově aktivní činidlo nebo/a nosič. Tyto prostředky jsou vlastním předmětem vynálezu.

Prostředky podle vynálezu se obvykle vyrábějí tak, aby obsahovaly 0,5 až 99 % hmotnostních, s výhodou 0,5 až 85 % hmotnostních a zejména 10 až 50 % hmotnostních sloučenin podle vynálezu. Tyto prostředky se pak před aplikací na ošetřované místo v případě potřeby ředí tak, aby se v aplikovaném preparátu pohybovala koncentrace účinné složky od 0,05 do 5 % hmotnostních.

Nosičem může být voda. V tomto případě může být rovněž přítomno organické rozpouštědlo, které se však obvykle nepoužívá. Tekuté suspenzní koncentráty lze vyrobit roztřením účinné látky s vodou, smáčedlem a suspenzačním činidlem, například arabskou gumou.

Alternativně může být nosičem organické rozpouštědlo nemísitelné s vodou, například uhlovodík vroucí v rozmezí 130 až 270 °C, jako xylen, v němž se účinná látka rozpustí nebo suspenduje. Emulgovatelný koncentrát obsahující rozpouštědlo nesmísitelné s vodou je možno vyrobit za použití povrchově aktivního činidla tak, že vyrobený koncentrát po smísení s vodou působí jako samoemulgovatelný olej.

Nosičem může být rovněž organické rozpouštědlo mísitelné s vodou, například 2-methoxy-ethanol, metanol, propylenglykol, dietylenglykol, dietylenglykol-monoethylether, formamid nebo metylformamid.

Alternativně může být nosičem pevný materiál v jemně rozmělněné nebo granulované formě. Jako příklady vhodných pevných nosičů lze uvést vápenec, přírodní hlínky, písek, slídu, křídou, attapulgit, diatomit, perlit, sepiolit, křemeliny, křemičitany, lignosulfonáty a minerální hnojiva. Nosičem může být přírodní nebo syntetický materiál nebo modifikovaný přírodní materiál.

Smáčecí látky rozpustné nebo dispergovatelné ve vodě je možno vyrobit smísením účinné látky ve formě částic s nosičem ve formě částic, nebo nastříkáním roztavené účinné látky na nosič ve formě částic, přimícháním smáčedla a dispergátoru a nakonec rozemletím výsledné směsi na prášek.

Aerosolový prostředek je možno vyrobit smísením účinné látky s propelantem, například s polyhalogenovaným alkanem, jako dichlorfluormethanem, a účelně rovněž s rozpouštědlem.

Výraz "povrchově aktivní činidlo" se používá v širokém smyslu slova zahrnujícím materiály různě nazývané emulgátory, dispergátory a smáčedla. Tato činidla jsou v daném oboru dobře známá.

Použitelnými povrchově aktivními látkami mohou být anionická povrchově aktivní činidla, například mono- nebo diestery kyseliny fosforečné s ethoxylovanými mastnými alkoholy nebo soli takovýchto esterů, sulfáty mastných alkoholů, jako natrium-dodecylsulfát, sulfáty ethoxylovaných mastných alkoholů, sulfáty ethoxylovaných alkylfenolů, ligninsulfáty, ropné sulfonáty, alkylarylsulfonáty, jako alkylbenzensulfonáty nebo nižší alkylnaftalensulfonáty, soli sulfonovaných kondenzačních produktů naftalenu s formaldehydem, soli sulfonovaných kondenzačních produktů fenolu s formaldehydem nebo složitější sulfonáty, jako amid-sulfonáty, například sulfonovaný kondenzační produkt kyseliny olejové a N-metyltaurinu nebo dialkyl-sulfosukcináty, například sodná sůl sulfonovaného dioktysukcinátu.

Povrchově aktivními činidly mohou být rovněž neionogenní činidla, například kondenzační produkty esterů mastných kyselin, mastných alkoholů, amidů mastných kyselin nebo alkyl-substituovaných fenolů s etylenoxidem, estery mastných kyselin s ethery vícemocných alkoholů, například estery mastných kyselin se sorbitanem, kondenzační produkty takovýchto esterů s etylenoxidem, například polyoxyetylenované estery mastných kyselin se sorbitanem, blokové kopolymery etylenoxidu a propylenoxidu, acetylenické glykoly, jako 2,4,7,9-tetrametyl-5-decin-4,7-diol, nebo ethoxylované acetylenické glykoly.

Jako povrchově aktivní činidla lze rovněž používat kationická činidla, například alkyl nebo/a arylsubstituované kvarterní amoniové sloučeniny, jako cetyltrimetylamonium-bromid, nebo ethoxylované terciární aminy mastné řady.

Mezi výhodná povrchově aktivní činidla náleží sulfáty ethoxylovaných mastných alkoholů, ligninsulfonáty, alkylarylsulfonáty, soli sulfonovaných kondenzačních produktů naftalenu s formaldehydem, soli sulfonovaných kondenzačních produktů fenolu s formaldehydem, natrium-oleoyl-N-metyltaurid, dialkyl-sulfosukcináty, ethoxylované alkylfenoly a ethoxylované mastné alkoholy.

Sloučeniny podle vynálezu lze pochopitelně používat v kombinaci s jednou nebo několika dalšími účinnými složkami, například se sloučeninami, o nichž je známo, že působí jako regulátory růstu rostlin nebo/a že mají herbicidní, fungicidní, insekticidní nebo akaricidní vlastnosti. Alternativně je možno sloučeniny podle vynálezu používat v návaznosti na tuto další účinnou složku.

Mezi fungicidy, které je možno používat v kombinaci se sloučeninami podle vynálezu náleží preparáty maneb, zineb, mancozeb, thiram, ditalimfos, tridemorph, fenpropimorph, fenpropidin, imazalil, propiconazol, triadimefon, triadimenol, diclobutrazol, fluotrimazol, ethirimol, fenarimol, nuarimol, triforin, pyracarbolid, tolclofos-metyl, oxycarboxin, carbendazin, benomyl, thiophanat, thiophanat-metyl, thiabendazol, propineb, metalaxyl, dicloran, dithianon, fuberidazol, dodin, chlorothalonil, cyprofuram, dichlorfluanid, síra, sloučeniny mědi, preparáty iprodion, ziran, nabam, prochloraz (a jeho komplexy s kovy, například komplex s chloridem hořečnatým), adukt zineb-etylenthiuramsulfid, preparáty captan, captafol, benodanil, mepronil, carboxin, guazatin, validamycin, vinclozolin, tricyclazol,

quintozen, pyrazophos, furmecyclox, propamocarb, procymidon, kasugamycin, furalaxyl, folpet, fenfuram, ofurace, etridiazol, fosetyl aluminium, methofuroxam, fentin-hydroxid, IBP, cycloheximid, binapacryl, dodemorph, dimethirimol, bupirimat, nitrohal-isopropyl, quinomethionat, bitertanol, fluorolanil, etaconazol, fenpropidin, flubenzimin, cymoxanil, flutriafol, fenpentazol, diclopentezol, penconazol, oxadixyl, myclobutanil, DPX 6 573, hymexazol, anilazin, myclozolin, metomeclan, chlozolinat a benalaxyl.

V souladu s vynálezem se účinné látky obecně aplikují na semena rostlin, na rostliny nebo na místo jejich výskytu. Tak je možno účinnou látku podle vynálezu aplikovat přímo do půdy před nebo po setí, takže přítomnost účinné látky v půdě může zabránit růstu hub, které mohou semena napadat. Pokud se půda ošetřuje přímo, je možno účinnou látku aplikovat jakýmkoli způsobem umožňujícím důkladné promísení účinné látky s půdou, jako je postřik, pohazování granulátem nebo aplikace účinné složky ve stejné době, kdy se provádí osev tak, že se tato účinná složka vnese do secího stroje spolu s osivem. Vhodná aplikační dávka se pohybuje v rozmezí od 0,05 do 20 kg/ha, a výhodou od 0,1 do 10 kg/ha.

Alternativně je možno účinnou látku aplikovat přímo na rostlinu, a to například postřikem nebo poprášením buď v době, kdy se již houba začíná na rostlině projevovat, nebo před objevením houby jako protektivní opatření. V obou těchto případech je výhodným aplikačním postupem postřik na list. Obecně je důležité účinně potlačit houbu v raném stádiu růstu rostliny, protože v tomto období může být rostlina nejvíce poškozena. Pro obiloviny, jako jsou pšenice, ječmen a oves, je často žádoucí provádět postřik v růstovém stádiu 5 nebo před tímto stádiem, i když i další postřiková ošetření dospělejší rostliny mohou zvýšit rezistenci rostliny vůči růstu nebo rozšíření houby. Pokud je to nutné, může postřik nebo poprášek obsahovat pre- nebo postemergentní herbicid. V některých případech je účelné ošetřovat kořeny rostliny před nebo během výsadby, například namáčením kořenů do vhodného kapalného prostředku nebo jejich ošetřením pevným prostředkem. Pokud se účinná látka aplikuje přímo na rostlinu, pohybuje se vhodná aplikační dávka od 0,01 do 10 kg/ha, s výhodou od 0,05 do 5 kg/ha.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje. Struktury izolovaných nových sloučenin byly potvrzeny elementární analýzou nebo/a jinými vhodnými analytickými metodami.

P ř í k l a d 1

K 28,7 g anthranilové kyseliny ve 250 ml absolutního alkoholu se přidá 28,3 g fenylisothiokyanátu, reakční směs se 4,5 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem, pak se ochladí na teplotu místnosti a pevný materiál se odfiltruje. Získá se 32,5 g 3-fenyl-2,3-dihydro-2-thioxochinazolin-4(1H)-onu o teplotě tání 278 až 291 °C. K suspenzi 32,5 g tohoto produktu ve 250 ml chloroformu se při teplotě místnosti přikape 5,4 ml sulfurylchloridu a směs se 4 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Po ochlazení se reakční směs vylije do 400 ml vody, vyloučený pevný materiál se odfiltruje a promyje se dichlormetanem. Organická vrstva filtrátu se oddělí a po vysušení se zahustí ve vakuu. Zbytek se extrahuje etherem, extrakt se zfiltruje a filtrát se zahustí ve vakuu na olejovitý zbytek, který stáním ztuhne. Po překrystalování tohoto materiálu z cyklohexanu se získá surový 2-chlor-3-fenylchinazolin-4(3H)-on o teplotě tání 102 až 105 °C, jehož čistota podle vysokotlaké kapalinové chromatografie je 90%.

Směs 3,85 g tohoto produktu, 1,02 g imidazolu a 2,07 g uhličitanu draselného v 60 ml acetonitrilu se 4 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti, zahustí se ve vakuu a zbytek se podrobí chromatografii na silikagelu, za použití směsi stejných dílů lehkého benzínu (teplota varu 60 až 80 °C) a etylacetátu jako elučního činidla. Získaný pevný produkt poskytne po překrystalování z cyklohexanu 0,8 g 3-fenyl-2-(imidazol-1-yl)chinazolin-4(3H)-onu o teplotě tání 163 až 165 °C (sloučenina č. 1).

P ř í k l a d 2

Přidáním roztoku 15,4 g 4-chlorfenylisokyanátu v 60 ml etylacetátu po kapkách při teplotě místnosti k míchané suspenzi 26,3 g 5-jodanthranilové kyseliny ve 150 ml etylacetátu se připraví 2-(4-chlorfenylaminokarbonylamino)-5-jodbenzoová kyselina. Vzniklá směs se 1 hodinu zahřívá k varu pod zpětným chladičem, pak se ochladí na teplotu místnosti a pevný materiál se odfiltruje. Získá se 34 g shora uvedené substituované benzoové kyseliny, která se vnese do 250 ml absolutního alkoholu nasyceného plynným chlorovodíkem. Směs se 40 minut zahřívá k varu pod zpětným chladičem, pak se ochladí, pevný produkt se odfiltruje a promyje se 50 ml absolutního alkoholu. Získá se 27,1 g 3-(4-chlorfenyl)-6-jodchinazolin-2,4-(1H,3H)-dionu o teplotě tání 324 až 326 °C.

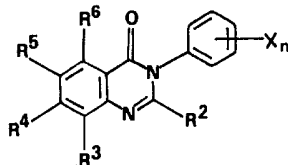
26,9 g tohoto produktu se pomalu přidá k směsi 25 ml pyridinu a 250 fosforylchloridu. Výsledná směs se 6 hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem, přičemž přejde na roztok. Po ochlazení se nadbytek fosforylchloridu a pyridin oddestilují ve vakuu, odparek se opatrně vnese do 500 ml vody s ledem, pevný materiál se odfiltruje a extrahuje se 100 ml dichlormetanu. Extrakt se zahustí ve vakuu a zbytek se podrobí chromatografii na silikagelu za použití dichlormetanu jako elučního činidla.

Získá se 9,7 g 2-chlor-3-(4-chlorfenyl)-6-jodchinazolin-4(3H)-onu o teplotě tání 178 až 180 °C. Tento produkt pak analogickým postupem jako v příkladu 1 poskytne působením 1,2,4-triazolu a uhličitanu draselného 3-(4-chlorfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-6-jodchinazolin-4(3H)-on o teplotě tání 206 až 208 °C (sloučenina č. 2).

P ř í k l a d 3

Analogickým způsobem jako v příkladu 1 nebo 2 se získají sloučeniny uvedené v následující tabulce. V této tabulce mají jednotlivé zkratky následující významy:

Im = imidazolyl
T = 1,2,4-triazol-1-yl
Me = metyl
Ph = fenyl
Bu^t = terc.butyl



Slouče- nina č.	X _n	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Teplota tání (°C)
3	4-Cl	Im	H	H	H	H	210
4	4-Cl	T	H	H	H	H	190
5	-	T	H	H	H	H	178 až 180
6	2,4-Cl ₂	T	H	H	H	H	163 až 165
7	2,4-Cl ₂	Im	H	H	H	H	97
8	4-Cl	T	H	Cl	H	H	186 až 188
9	2,4-Cl ₂	T	H	H	I	H	206 až 208
10	4-Cl	T	H	H	Me	H	191 až 194
11	2,4-Cl ₂	Im	H	Me	H	Me	126 až 130
12	2,4-Cl ₂	T	H	H	Cl	H	192 až 194
13	2,4-Cl ₂	Im	H	H	Cl	H	212 až 214
14	2,4-Cl ₂	T	H	H	Br	H	190 až 194

Slouče- nina č.	X _n	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Teplota tání (°C)
15	2,4-Cl ₂	Im	H	H	Br	H	229 až 230
16	4-F	T	H	H	H	H	170 až 171
17	4-F	Im	H	H	H	H	206 až 208
18	2-Cl	T	H	H	H	H	159 až 160
19	2-Cl	Im	H	H	H	H	173 až 174
20	4-PhO-	Im	H	H	H	H	187 až 188
21	3-CF ₃	Im	H	H	H	H	143 až 145
22	4-Bu ^t	Im	H	H	H	H	157 až 159
23	4-PhO-	T	H	H	H	H	187 až 189
24	4-Cl-2-Me	Im	H	H	H	H	153 až 154
25	2,4-Cl ₂	Im	Cl	H	Cl	H	179 až 182
26	4-Cl-2-CF ₃	T	H	H	H	H	179 až 184
27	4-Cl-2-CF ₃	Im	H	H	H	H	159 až 162
28	2-F	T	H	H	H	H	100 až 103
29	2-F	Im	H	H	H	H	188 až 189
30	4-Cl-2-Me	T	H	H	H	H	165 až 168
31	2,4-Cl ₂	Im	H	H	I	H	234 až 236
32	2,4,6-Cl ₃	T	H	H	H	H	110 až 113
33	2,4-Me ₂	Im	H	H	H	H	159 až 161
34	2,4-Me ₂	T	H	H	H	H	131 až 133
35	4-CHF ₂ O-	T	H	H	H	H	177 až 178

P ř í k l a d 3a

Směs 46,7 g sirníku fosforečného a 32,3 g 3-(2,4-dichlorfenyl)-2,3-dihydro-2-thioxochinazolin-4(1H)-onu v 500 ml xylenu se 4 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Horká kapalná fáze se oddekantuje, zbytek se extrahuje 100 ml vroucího xylenu, extrakt se spojí s oddekantovanou kapalnou fází, roztok se ochladí na 5 °C a vyloučený oranžový pevný materiál se odfiltruje. 15 g tohoto pevného materiálu se vyčistí na sloupci silikagelu za použití směsi stejných dílů petroletheru (teplota varu 60 až 80 °C) a etylacetátu jako elučního činidla, čímž se získá 3-(2,4-dichlorfenyl)-2,3-dihydrochinazolin-2,4(1H,3H)-dithion o teplotě tání 218 až 220 °C.

Na tento produkt se analogickým způsobem jako v příkladu 1 působí sulfurylchloridem za vzniku surového 2-chlor-3-(2,4-dichlorfenyl)chinazolin-4(3H)-thionu, který pak reakcí s 1,2,4-triazolem poskytne 3-(2,4-dichlorfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)chinazolin-4(3H)-thion o teplotě tání 184 až 186 °C (sloučenina č. 36).

Analogickým způsobem se rovněž získá 3-(2,4-dichlorfenyl)-2-(imidazol-1-yl)chinazolin-4(3H)-thion o teplotě tání 133 až 135 °C (sloučenina č. 37).

P ř í k l a d 4

Sloučeniny podle vynálezu se podrobují různým testům biologické účinnosti.

a) Testy fungicidní účinnosti

Zkoumá se účinnost sloučenin podle vynálezu proti následujícím fytopathogenním houbám:

Puccinia recondita (hnědá skvrnitost listů pšenice) (PR)
Erysiphe graminis (padlí na ječmeni) (EG)
Pyricularia oryzae (sněť rýže) (PO).

Níže uvedené sloučeniny se za použití vodného acetonu se smáčedlem Tween 20 upraví na příslušný prostředek obsahující 500 ppm testované látky, 125 ppm smáčedla a 20 000 ppm acetonu. Pro aplikaci na obiloviny se jako další smáčedlo přidá 1 000 ppm preparátu Pluronic L61 (blokový kopolymer etylenoxidu a propylenoxidu). Pokusné rostliny se ošetří zředěnými suspenzemi a pak se inokulují za 24 hodin po ošetření postřikem suspenzí spór houby. Inokulované rostliny se pak inkubují ve vlhké atmosféře (relativní vlhkost vyšší než 98 %) za podmínek shrnutých do následující tabulky 1.

T a b u l k a 1

Pathogen	Doba inkubace (dny)	Podmínky během inkubace			Doba udržování vysoké vlhkosti (dny)
		Teplota		Světelné podmínky	
		den	noc		
<i>Puccinia recondita</i>	12	18	14	1 den tma, pak 16 hodin světla a 8 ho din tmy denně	1
<i>Erysiphe graminis</i>	9	18	14	16 hodin světla 8 hodin tmy denně	11
<i>Pyricularia oryzae</i>	7	24	18	3 dny tmy, pak 14 hodin světla a 10 hodin tmy denně	7

Po proběhnutí příslušné inkubační doby se vizuálně vyhodnotí stupeň infekce povrchu listů pokusných rostlin.

Testované sloučeniny se považují za účinné v případě, že v koncentraci 500 ppm (hmotnost/objem) nebo v koncentraci nižší potlačují chorobu z více než 50 %, vztaženo na stav u kontrolních rostlin.

b) Regulace růstu rostlin (PGR)

Semena fazolu zlatého se zasijí do hrnků obsahujících hrubě drcený vermiculit (3 až 5 semen na hrnek o průměru 6 cm). Po 5 dnech se každý hrnek vloží zhruba do 100 ml vodné disperze testované sloučeniny a vzešlé výhonky se až do stékání postřikují tímto testovaným prostředkem. Po 8 dnech se změří výška vzešlých rostlin a srovná se s výškou rostlin kontrolních. Obdobné testy se provádějí rovněž na ječmeni (B) a slunečnici (S). Testované látky se pokládají za účinné v případě, že v dávce 100 mg/litr redukuje růst rostlin do výšky alespoň o 20 % v porovnání s kontrolním pokusem.

Výsledky shora popsanych pokusů jsou shrnuty do následujícího přehledu. Účinnost v daném testu se označuje znaménkem "+".

Slouče- ná č.	Fungicidní účinnost			PGR		
	EG	PR	PO	MB	B	S
1			+			
2	+					
3	+	+				
4	+	+				
5	+	+				
6	+	+				
7	+	+				
8	+					
9	+	+				
10	+			+	+	+
11	+	+	+	+	+	

T a b u l k a pokračování

Slouče- nina č.	Fungicidní účinnost			PGR		
	EG	PR	PO	MB	B	S
12	+	+		+	+	
13	+	+		+		
14	+	+				
15	+	+				
16	+					
17	+					
18	+			+		+
19	+	+	+	+	+	
20	+				+	+
21	+				+	
22			+	+		
23	+				+	
24	+	+		+	+	+
25	+					
26	+			+		
27	+	+		+	+	+
28	+					
29				+	+	
30	+				+	
31		+				
32	+	+				
33	+					
34	+					
35	+					
36	+	+				
37	+	+				
prochloraz	+					
fenpropimorph		+				
blastocidin			+			
ethephon				+	+	+

P ř í k l a d 5

Tento příklad ilustruje složení typických koncentrátů, na které je možno zpracovávat sloučeniny podle vynálezu.

a) Smáčitelný prášek

sloučenina podle vynálezu	25 % hmotnost/hmotnost
lignosulfonát sodný	5 % hmotnost/hmotnost
kaolin	70 % hmotnost/hmotnost

b) Suspenzní koncentrát

sloučenina podle vynálezu	500,0 g/litr
Synperonic P103 (blokový kopolymer polyoxyetylen- -oxypropylen)	43,0 g/litr
Tamol 731 (25% vodný roztok sodné soli kopolymeru malei- nové kyseliny s olefinem)	10,8 g/litr

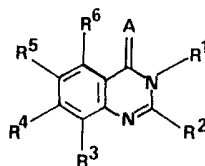
silikonová protipěnová přísada	0,6 g/litr
octan sodný	10,8 g/litr
kyselina chlorovodíková	10,8 g/litr
arabská guma	1,5 g/litr
formaldehyd	5,4 g/litr
voda	598,0 g/litr

c) Mořidlo osiva

sloučenina podle vynálezu	25 % hmotnost/hmotnost
červené mořidlové barvivo	1 % hmotnost/hmotnost
kapalný parafin	2 % hmotnost/hmotnost
mastek	72 % hmotnost/hmotnost

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Fungicidní a růst rostlin regulující prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučenina obecného vzorce I



(I)

ve kterém

A představuje kyslík nebo síru,

R^1 znamená fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou jedním až třemi substituenty vybranými ze skupiny zahrnující atomy halogenů, alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, trifluormetylovou skupinu, fenoxyskupinu a difluormethoxyskupinu,

R^2 představuje 1-imidazolylovou nebo 1,2,4-triazol-1-ylovou skupinu a každý ze symbolů

R^3 , R^4 , R^5 a R^6 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená atom vodíku, atom halogenu nebo metylovou skupinu, ve směsi se zemědělsky přijatelným ředidlem nebo nosičem.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém A znamená kyslík a zbývající obecné symboly mají význam jako v bodu 1.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém R^1 představuje fenylovou skupinu, trichlorfenylovou skupinu nebo 2,4-dichlorfenylovou skupinu a zbývající obecné symboly mají shora uvedený význam.

4. Prostředek podle libovolného z bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém alespoň tři ze symbolů R^3 až R^6 znamenají vodík a zbývající obecné symboly mají shora uvedený význam.

5. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 3-(4-chlorfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)chinazolin-4(3H)-on.

6. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 3-fenyl-2-(imidazol-1-yl)chinazolin-4(3H)-on.

7. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 3-(2,4-dichlorfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)chinazolin-4(3H)-on.

8. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 3-(2,4-dichlorfenyl)-2-(imidazol-1-yl)chinazolin-4(3H)-on.

9. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 3-(4-chlorfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-6-jodchinazolin-4(3H)-on.

10. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 3-(2,4-dichlorfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-6-jodchinazolin-4(3H)-on.

11. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 3-(2,4-dichlorfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-6-bromchinazolin-4(3H)-on.

12. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 3-(2,4-dichlorfenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-6-chlorchinazolin-4(3H)-on.

13. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 3-(2,4-dichlorfenyl)-2-(imidazol-1-yl)-6-chlorchinazolin-4(3H)-on.