

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214752
(11) (B2)



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 17 07 80
(21) (PV 5075-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 18 07 79
(P 29 28 967.6)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 09 84

(51) Int. Cl.⁵
A 01 N 43/50
A 01 N 43/64

(72)
Autor vynálezu

JÄGER GERHARD dr., KRAATZ UDO dr., LEVERKUSEN, BÜCHEL
KARL-HEINZ prof. dr., WUPPERTAL, FROHBERGER PAUL-ERNST dr.,
LEVERKUSEN, BRANDES VILHELM dr., LEICHLINGEN a PAUL VOLKER
dr., SOLINGEN (NSR)

(73)
Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

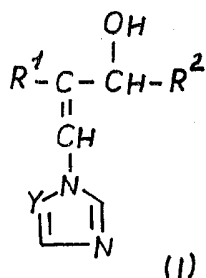
(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

1

Předložený vynález se týká fungicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku nové azolylalkenoly. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových azolylalkenolů a jejich použití jako fungicidů.

Je již známo, že trityltriazoly, jako triferyl-(1,2,4-triazol-1-yl)methan, mají dobrou fungicidní účinnost (srov. DOS 1 795 249). Kromě toho je známo, že 1-propyltriazolylpopřípadě imidazolyl-deriváty, jako zejména ve fenylové části substituované 1-(imidazol-1-yl)-popřípadě [1,2,4-triazol-1-yl]-2-fenoxy-4,4-dimethylpentan-3-oly, mají dobré fungicidní vlastnosti (srov. DOS 2 350 122)/popřípadě DOS 2 350 123). Účinek těchto sloučenin však není, zejména při nízkých aplikovaných množstvích a koncentracích, vždy zcela uspokojivý.

Nyní byly nalezeny nové azolylalkenoly obecného vzorce I



2

v němž

R¹ znamená popřípadě halogenem, methylovou skupinou a/nebo fenylovou skupinou substituovanou fenylovou nebo fenoxylou skupinu,

R² znamená alkylovou skupinu s až 4 atomy uhlíku nebo popřípadě chlorem substituovanou fenylovou skupinu a

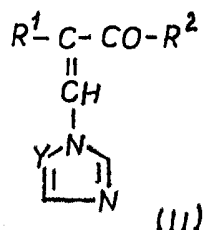
Y znamená atom dusíku nebo skupinu CH, a jejich fyziologicky použitelné adiční soli s kyselinami, které mají dobré fungicidní vlastnosti.

Sloučeniny vzorce I se mohou vyskytovat ve dvou geometrických isomerních formách, vždy podle uspořádání skupin, které jsou vázány na atomy uhlíku, které jsou vázány dvojnou vazbou. Sloučeniny vzorce I mají asymetrický atom uhlíku a mohou být tudíž přítomny také v obou optických isomerech nebo jako racemáty.

Předmětem vynálezu je fungicidní prostředek, který se vyznačuje tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden azolylalkenol obecného vzorce I nebo je fyziologicky použitelnou adiční sůl s kyselinou.

Jako účinné složky jsou použitelné veškeré isomery jakož i jejich směsi.

Dále bylo zjištěno, že nové azolylalkenoly obecného vzorce I se získají tím, jestliže se azolylalkenony obecného vzorce II



v němž

R^1 , R^2 a Y mají shora uvedený význam, podle známých metod obvyklým způsobem redukuje.

Na takto získané sloučeniny vzorce I lze popřípadě poté adovat kyselinu.

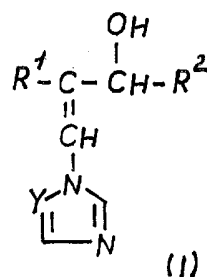
Nové azolyalkenoly vzorce I mají dobré fungicidní vlastnosti. S překvapením vykazují sloučeniny podle vynálezu značně vyšší fungicidní účinnost než ze stavu techniky známé sloučeniny, tj. trifenyl-(1,2,4-triazol-1-yl)methan a ve fenylové části substituované 1-(imidazol-1-yl)- popřípadě -(1,2,4-triazol-1-yl)-2-fenoxy-4,4-dimethylpentan-3-oly, které jsou po stránce chemické a co do účinku nejbližší příbuznými sloučeninami. Látky podle vynálezu tak představují obohacení techniky.

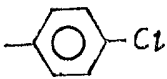
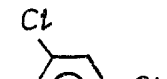
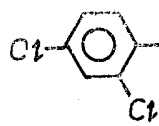
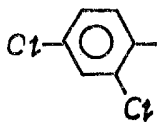
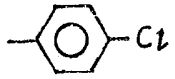
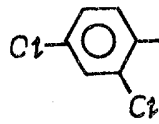
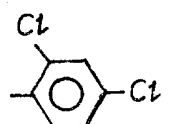
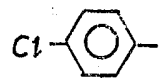
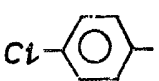
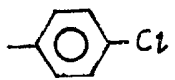
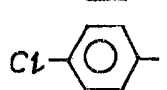
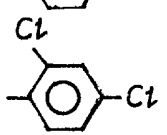
Azolyalkenoly vzorce I podle vynálezu jsou obecně definovány vzorcem I. V tomto vzorci znamená R^1 výhodně popřípadě substituovanou fenylovou skupinu nebo fenoxyskupinu, přičemž jako substituenty přichá-

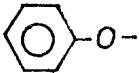
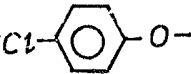
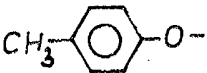
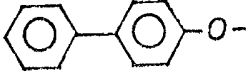
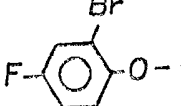
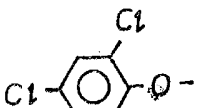
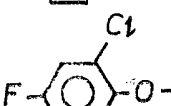
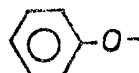
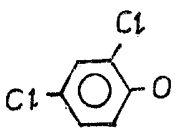
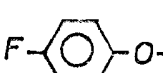
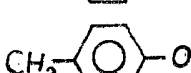
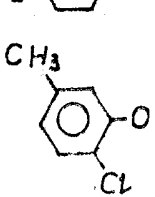
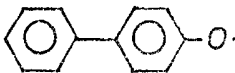
zejí výhodně v úvahu: halogen, methylová skupina a/nebo fenylová skupina. R^2 znamená výhodně přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jakož i popřípadě chlorem substituovanou fenylovou skupinu. Y má výhodně význam definovaný pod vzorcem I.

Zcela zvláště výhodné jsou ty sloučeniny vzorce I, v němž R^1 znamená popřípadě jednou nebo několikrát stejnými nebo rozdílnými atomy fluoru, chloru, bromu, methylem a/nebo fenylem substituovanou fenylovou skupinu nebo fenoxyskupinu. R^2 znamená skupinu nebo fenoxyskupinu. R^2 znamená methylovou skupinu, isopropylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, jakož i popřípadě jednou nebo několikrát chlorem substituovaný fenylový zbytek, a Y znamená atom dusíku nebo skupinu CH.

Jednotlivě lze, kromě sloučenin uvedených v příkladech provedení, uvést následující sloučeniny obecného vzorce I:

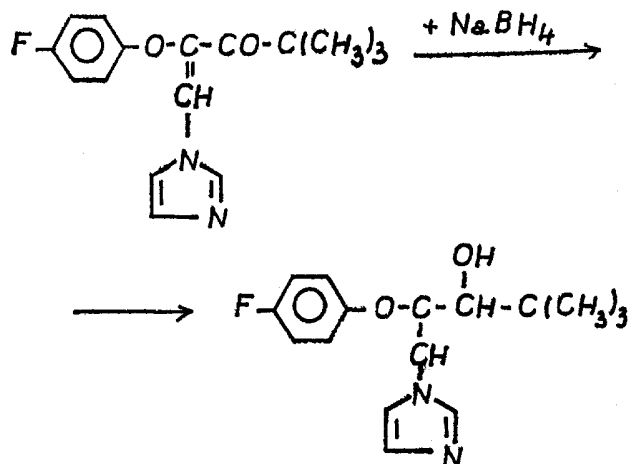


R^1	R^2	Y
		N
		N nebo CH
		N nebo CH
		N nebo CH
		N nebo CH
		N nebo CH
		N nebo CH
		N nebo CH

5	6
R ¹	R ² Y
	C(CH ₃) ₃ N
	C(CH ₃) ₃ N
	C(CH ₃) ₃ N
	C(CH ₃) ₃ N
	C(CH ₃) ₃ N
	C(CH ₃) ₃ N
	C(CH ₃) ₃ N
	 N nebo CH
	 N nebo CH
	 N nebo CH
	 N nebo CH
	 N nebo CH
	 N nebo CH
	 N nebo CH

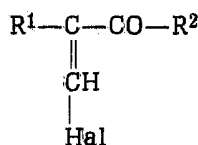
Použije-li se jako výchozích látek například 1-(imidazol-1-yl)-2-(4-fluorfenoxy)-4,4-dimethyl-1-penten-3-onu a hydridu sodnobori-

tého, pak lze průběh reakce znázornit například následujícím reakčním schématem:



Azolylalkenony používané jako výchozí látky pro postup podle vynálezu jsou obecně definovány vzorcem II. V tomto vzorci znamenají symboly R^1 , R^2 a Y výhodně ty zbytky, které již byly uvedeny jako výhodné pro tyto substituenty u sloučenin vzorce I.

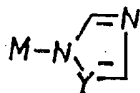
Azolylalkenony vzorce II nebyly dosud známy. Jsou však předmětem DOS 28 46 980. Azolylalkenony vzorce II se získají tím, že se deriváty 1-halogenethenu obecného vzorce III



(III),

v němž

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam a Hal znamená halogen, výhodně chlor nebo brom, uvádějí v reakci se solemi azolů s alkalickými kovy obecného vzorce IV



(IV)

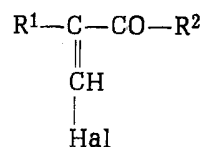
v němž

Y má shora uvedený význam a

M znamená alkalický kov, výhodně sodík nebo draslík, v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, jako například acetonitrilu, při teplotách mezi 20 a 120 °C.

Isolace sloučenin vzorce II se provádí obvyklým způsobem, přičemž se čištění může provádět popřípadě přes adiční sůl s kyselinou (srov. též příklady provedení).

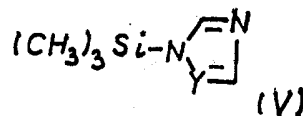
Azolylalkenony vzorce II se mohou získat podle vlastního nového postupu tím, že se deriváty 1-halogenethenu obecného vzorce III



(III),

v němž

R^1 , R^2 a Hal mají shora uvedený význam, uvádějí v reakci s trimethylsilylazoly obecného vzorce V

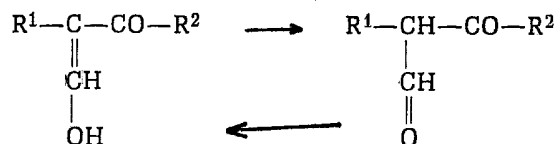


(V)

v němž

Y má shora uvedený význam, v přítomnosti ředidla.

Deriváty 1-halogenethenu obecného vzorce III jsou částečně známy a mohou se získat obecně známým způsobem, jestliže se odpovídající ethenové deriváty obecného vzorce VI



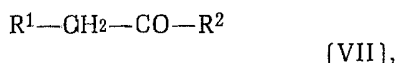
(VI),

v němž

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, nechají reagovat s halogenačním činidlem, jako s halogenidy fosforu a síry, například s thionylchloridem, sulfurylchloridem, chloridem nebo bromidem fosforitým a oxychloridem fosforečným, popřípadě v přítomnosti ředidla, jako například toluenu nebo xyleny, při teplotách mezi 20 až 100 °C (srov. též příklady provedení).

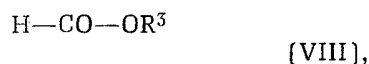
Deriváty 1-hydroxyethenu vzorce VI jsou částečně známy [srov. kromě jiného Liebig

Ann. Chem. **379**, 230 [1911]] popřípadě se mohou získat obecně známým způsobem tím, že se známé ketony vzorce VII



v němž

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, nechají reagovat s estery mravenčí kyseliny obecného vzorce VIII



v němž

R^3 znamená methylovou nebo ethylovou skupinu, v přítomnosti methoxidu popřípadě ethoxidu sodného v methanolu popřípadě v ethanolu při teplotách mezi 0 a 40 °C. (Srov. též příklady provedení).

Soli azolů obecného vzorce IV s alkalickými kovy jsou známy. Tyto soli se získají reakcí imidazolu popřípadě 1,2,4-triazolu s methoxidem sodným nebo draselným v methanolu nebo reakcí imidazolu s ekvivalentním množstvím příslušného hydridu alkalického kovu.

Trimethylsilylazoly vzorce V jsou rovněž známy (srov. DOS 1940628). Získávají se reakcí imidazolu popřípadě 1,2,4-triazolu s trimethylchlorsilanem v přítomnosti báze (srov. též Chem. Ber. **93**, 2804)].

Jako ředidla přicházejí pro novou reakci derivátů 1-halogenethenu vzorce III s trimethylsilylazoly vzorce V výhodně inertní, organická rozpouštědla. K těm náleží výhodně aromatické uhlovodíky, jako benzen nebo toluen, nitrily, jako acetonitril, ketony, jako aceton, ethery, jako diethylether, jakož i dimethylformamid.

Reakční teploty se mohou při této reakci měnit v širokém rozsahu. Obecně se pracuje při teplotách mezi asi 10 °C a 120 °C, výhodně při teplotě varu použitého rozpouštědla.

Při provádění této reakce se pracuje výhodně za použití molárních množství. Izolace sloučenin vzorce II se provádí obvyklým způsobem.

Redukce podle vynálezu se provádí obvyklým způsobem, jako například reakcí s komplexními hydridy, popřípadě v přítomnosti ředidla, nebo reakcí s isopropoxidem hlinitým v přítomnosti ředidla.

Pracuje-li se s komplexními hydridy, pak přicházejí jako ředidla pro reakci podle vynálezu v úvahu polární organická rozpouštědla. K těm náleží výhodně alkoholy, jako methanol, ethanol, butanol, isopropanol, a ethery, jako diethylether nebo tetrahydrofuran. Reakce se provádí obecně při teplotě 0 až 30 °C, výhodně při 0 až 20 °C. Přitom se používá na 1 mol ketonu vzorce I asi 1 mol komplexního hydridu, jako hydridu sodného

nebo lithiualanátu. Za účelem izolace redukovaných sloučenin vzorce I se zbytek vyjme zředěnou chlorovodíkovou kyselinou, potom se zalkalizuje a extrahuje se organickým rozpouštědlem. Další zpracování se provádí obvyklým způsobem.

Pracuje-li se s isopropoxidem hlinitým, pak přicházejí jako ředidla pro reakci podle vynálezu v úvahu výhodně alkoholy, jako isopropanol, nebo inertní uhlovodíky, jako benzen. Reakční teploty se mohou opět měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 20 a 120 °C, výhodně při 50 až 100 °C. K provádění reakce se používá na 1 mol ketonu vzorce I asi 1 až 2 mol isopropoxidu hlinitého. Za účelem izolace redukovaných sloučenin vzorce I se nadbytečné rozpouštědlo odstraní destilací ve vakuu a vzniklý derivát hliníku se rozloží zředěnou kyselinou sírovou nebo hydroxidem sodným. Další zpracování se provádí obvyklým způsobem.

Za účelem výroby adičních solí sloučenin vzorce I s kyselinami přicházejí v úvahu všechny fyziologicky použitelné kyseliny. K těm náleží výhodně halogenovodíkové kyseliny, jako například chlorovodíková kyselina a bromovodíková kyselina, zejména chlorovodíková kyselina, dále fosforečná kyselina, dusičná kyselina, sírová kyselina, jednosytné a vícesytné karboxylové kyseliny a hydroxykarboxylové kyseliny, jako například octová kyselina, maleinová kyselina, jantarová kyselina, fumarová kyselina, vinná kyselina, citronová kyselina, salicylová kyselina, sorbová kyselina, mléčná kyselina, jakož i sulfonové kyseliny, jako například p-toluensulfonová kyselina a 1,5-naftalendisulfonová kyselina.

Soli sloučenin vzorce I se mohou získat jednoduchým způsobem podle obvyklých metod pro přípravu solí, například rozpouštěním sloučeniny vzorce I ve vhodném inertním rozpouštědle a přidáním kyseliny, například kyseliny chlorovodíkové, a známým způsobem se mohou izolovat například odfiltrováním, a popřípadě se čistí promýváním inertním organickým rozpouštědlem.

Účinné látky podle vynálezu mají silný mikrobicidní účinek a mohou se používat pro praktické účely k potírání nežádoucích mikroorganismů. Účinné látky jsou vhodné jako prostředky pro ochranu rostlin.

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

Dobrá snášitelnost účinných látek v koncentracích nutných k potírání houbových chorob rostlinami dovoluje ošetřování nadzemních částí rostlin, semenáčků a osiva a půdy.

Jako prostředky k ochraně rostlin se mohou účinné látky podle vynálezu se zvláště dobrým výsledkem používat k potírání hub typu pravého padlí. Tak například se mo-

hou používat proti původci padlí okurkového (Erysiphe cichoracearum), padlí jablonového (Podosphaera leucotricha), nebo padlí travního na obilovinách (Erysiphe graminis) jakož i k potírání druhů Puccinia, jako například proti původci rzi obilovin (Puccinia recondita).

V odpovídajících aplikovaných koncentracích vykazují látky podle vynálezu také herbicidní účinek popřípadě účinek projevující se regulací růstu rostlin.

Účinné látky se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, suspenze, prášky, pěny, pasty, granuláty, aerosoly, přírodní a syntetické látky impregnované účinnými látkami, malé částice obalené polymerními látkami a obalovací hmoty pro osivo, dále na prostředky se zápalnými přísadami, jako jsou kouřové patроны, kouřové dózy, kouřové spirály apod., jakož i na prostředky ve formě koncentrátů účinné látky pro rozptýlení mlhou za studena nebo za tepla.

Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s plnidly, tedy kapalnými rozpouštědly, zkapalněnými plyny nacházejícími se pod tlakem a/nebo pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tedy emulgátorů a/nebo dispergátorů a/nebo zpěňovacích činidel. V případě použití vody jako plnidla je možno jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v podstatě v úvahu: aromáty, jako xylen, toluen nebo alkylnaftaleny, chlorované aromáty nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chlorethyleny nebo methylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafiny, například ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich ethery a estery, dále ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisobutylketon nebo cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako dimethylformamid a dimethylsulfoxid, jakož i voda. Zkapalněnými plynnými plnidly nebo nosnými látkami se míní takové kapaliny, které jsou za normální teploty a normálního tlaku plynné, například aerosolové propelanty, jako halogenované uhlovodíky, jakož i butan, propan, dusík a kyslíčník uhlíčitý. Jako pevné nosné látky přicházejí v úvahu: přírodní kamenné moučky, jako kaoliny, aluminy, mastek, křída, křemen, attapulgit, montmorillonit nebo křemelina, a syntetické kamenné moučky, jako vysoce disperzní kyselina křemičitá, kyslíčník hlinitý a křemičitany. Jako pevné nosné látky pro přípravu granulátů přicházejí v úvahu drcené a frakcionované přírodní kamenné materiály jako vápennec, mramor, pemza, sepiolit a dolomit, jakož i syntetické granuláty z anorganických a organických mouček a granuláty z organické-

ho materiálu, jako z pilin, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných palic a tabákových stonků. Jako emulgátory a/nebo zpěňovací činidla přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyethylenstery mastných kyselin, polyoxyethylenethery mastných alkoholů, například alkylarylpolyglykolether, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfonáty a hydrolyzáty z bílkovin, a jako dispergátory například lignín, sulfítové odpadní louhy a methylcelulóza.

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

Dále mohou tyto prostředky obsahovat barviva, jako anorganické pigmenty, například kyslíčník železitý, kyslíčník titaničitý a ferrokyanidovou modř, a organická barviva, jako alizarinová barviva a kovová azo-ftalocyaninová barviva, jakož i stopové prvky, například soli železa, manganu, boru, mědi, kobaltu, molybdenu a zinku.

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

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

Účinné látky podle vynálezu je možno aplikovat jako takové, ve formě koncentrátů nebo z nich dalším ředěním připravených aplikačních forem, jako přímo použitelných roztoků, emulzí, suspenzí, prášků, past a granulátů. Aplikace se provádí obvyklým způsobem, například zaléváním, ponořováním, postřikem, zamlžováním, odpařováním, injekčně, formou suspenzí, natíráním, poprašováním, pohazováním, mořením za sucha, mořením za vlhka, mořením za mokra nebo v suspenzi nebo inkrustací.

Při ošetřování části rostlin se mohou koncentrace účinné látky v aplikačních formách měnit v širokém rozmezí. Obecně se pohybuje mezi 1 a 0,0001 hmotnostního procenta, výhodně mezi 0,5 a 0,001 hmotnostního procenta.

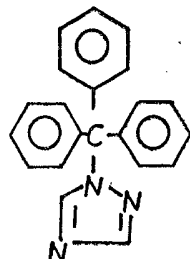
Při ošetřování osiva je zapotřebí obecně účinná látka v množství od 0,001 do 50 g na 1 kg osiva, výhodně 0,01 až 10 g.

Při ošetřování půdy jsou zapotřebí koncentrace účinné látky od 0,00001 do 0,1 hmotnostního procenta, výhodně od 0,0001 do 0,02 hmotnostního procenta v místě, kde má být účinku dosaženo.

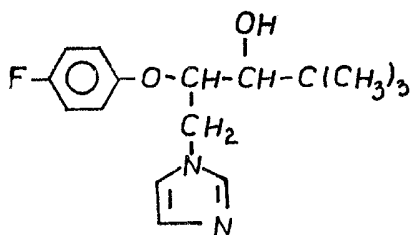
V následujících příkladech se jako srovnávací látky používají dále uvedené sloučeniny A, B, C, D a F.

13

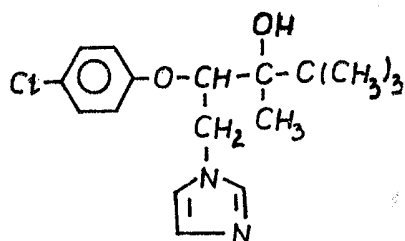
(A) =



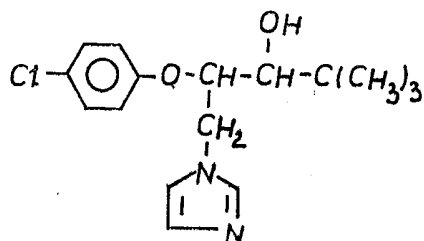
(B) =



(C) =

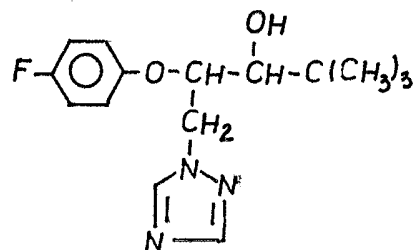


(D) =



14

(E) =



Příklad A

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

K přípravě vhodného účinného prostředku se 0,25 hmotnostního dílu účinné látky rozmíchá ve 25 hmotnostních dílech dimethylformamidu a 0,06 hmotnostního dílu alkylarylpolýglykoletheru jako emulgátoru a přidá se 975 hmotnostních dílů vody. Získaný koncentrát se pak zředí vodou na požadovanou konečnou koncentraci.

Ke stanovení protektivního účinku se mladé rostlinky ječmene (druh Amsel) ve stadiu jednoho listu postříkají do zvlhčení připraveným účinným prostředkem a po oschnutí se popráší spory *Erysiphe graminis* var. *hordei*.

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

Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny velmi dobrý účinek, který převyšuje účinek sloučeniny A, která je známa ze stavu techniky:

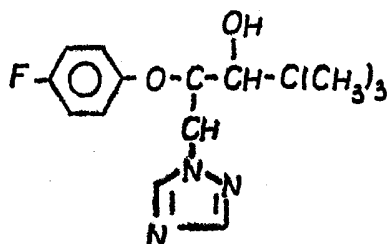
sloučeniny z příkladů provedení 17, 18, 19, 20, 21, 22 a 23.

Výsledky testu jsou patrné z následující tabulky A:

Tabulka A

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

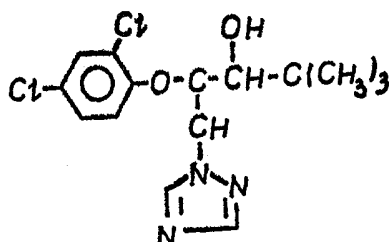
Účinné látky	Koncentrace účinné látky v postřikové kapalině v procentech hmotnostních	Napadení v procentech neošetřené kontroly
[A] [známá]	0,025	100
[17]	0,025	33,8
[18]	0,025	12,5
[19]	0,025	3,8
[20]	0,025	0,0



(21)

0,025

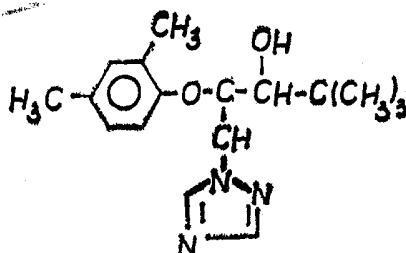
0,0



(22)

0,025

3,8



(23)

0,025

12,5

Příklad B

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

K přípravě vhodného účinného prostředku se 0,25 hmotnostního dílu účinné látky rozmíchá ve 25 hmotnostních dílech dimethylformamidu a 0,06 dílu alkylarylpolyglykol-etheru jako emulgátoru a přidá se 975 hmotnostních dílů vody. Koncentrát se zředí vodou na žádanou konečnou koncentraci postřikové suspenze.

Ke stanovení protektivní účinnosti se inokulují mladé rostliny pšenice druhu Michigan Amber, ve stadiu jednoho listu, suspenzí uredospór rzi *Puccinia recondita* v 0,1% vodném agaru. Po oschnutí suspenze spór se rostliny pšenice postřikají až do zvlhčení účinným

přípravkem a za účelem inkubace se umístí do skleníku na 24 hodin při teplotě asi 20 °C a 100% relativní vlhkosti vzduchu.

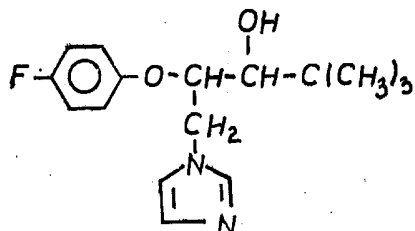
Po 10 dnech pěstování rostlin při teplotě 20 °C a relativní vlhkosti vzduchu 80 až 90 procent se vyhodnotí napadení rostlin rží. Stupeň napadení se vyjadřuje v % napadení neošetřených kontrolních rostlin. Přitom znamená 0 % žádné napadení a 100 % stejný stupeň napadení jako u neošetřených kontrolních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

Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny velmi dobrý účinek, který převyšuje účinek sloučeniny B, která je známa ze stavu techniky:

sloučeniny z příkladů provedení 5, 6, 1, 9, 12 a 13.

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

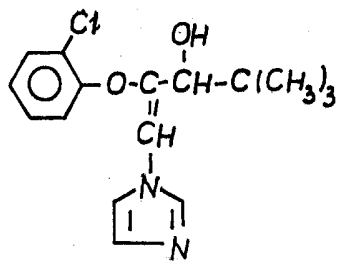
Účinné látky	Koncentrace účinné látky v postřikové kapalině v % hmotnostních	Napadení v % neošetřené kontroly
--------------	---	--



0,025

60,0

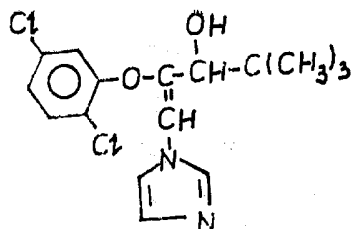
(B)
[známá]



0,025

12,5

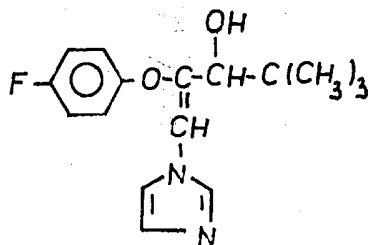
(5)



0,025

0,0

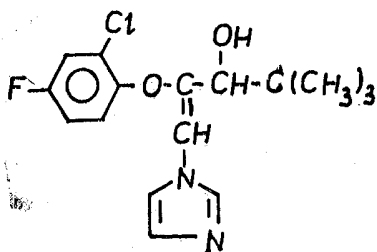
(6)



0,025

33,8

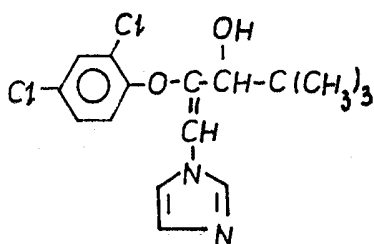
(1)



(9)

0,025

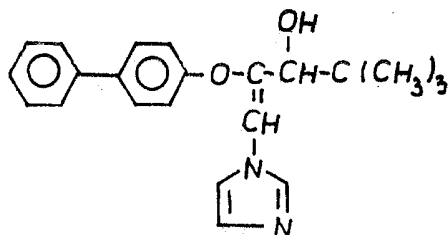
0,0



(12)

0,025

0,0



(13)

0,025

12,5

Příklad C

Protektivní test na padlí jabloňové (*Podosphaera*)

Rozpouštědlo: 4,7 hmotnostního dílu acetonu

Emulgátor: 0,3 hmotnostního dílu alkylaryl-polyglykoetheru

Voda: 95,0 hmotnostních dílů

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

Postřikem se až do orosení postřikají mladé jabloňové semenáčky mající 4 až 6 listů. Rostliny se nechají 24 hodiny ve skleníku

při 20 °C a relativní vlhkosti vzduchu 70 %, načež se inokulují poprášením konidiemi houby *Podosphaera leucotricha* (padlí jabloňové) a umístí se do skleníku s teplotou 21 až 23 °C a relativní vlhkostí vzduchu asi 70 %.

10 dní po inokulaci se zjistí napadení semenáčků.

Získané hodnoty se vyjádří v % napadení. 0 % znamená, že nedošlo k napadení, 100 % znamená, že rostliny jsou zcela napadeny.

Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny velmi dobrý účinek, který převyšuje účinek sloučenin C a D známých ze stavu techniky:

sloučeniny z příkladů provedení 2, 6, 7 a 20.

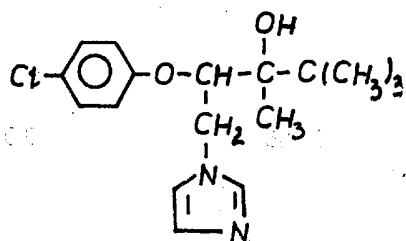
Výsledky testu jsou patrné z následující tabulky C:

214752

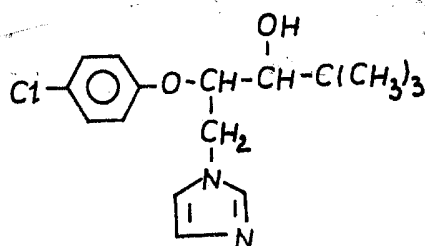
Tabulka C

Protektivní test na padlí jabloňové (*Podosphaera*)

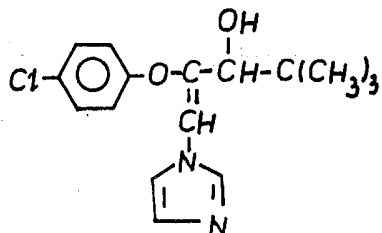
Účinná látka

Napadení v % při koncentraci
účinné látky 0,01 %

67

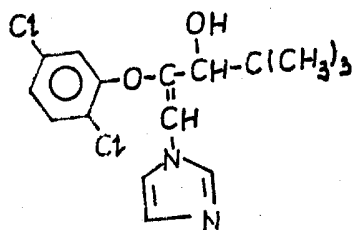
(C)
(známá)

83

(D)
(známá)

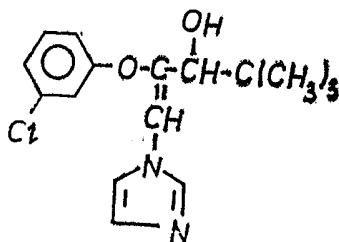
14

(2)



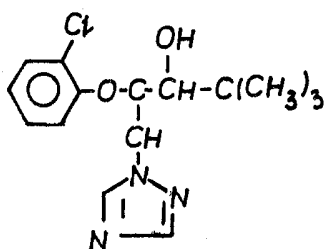
19

(6)



51

(7)



10

(20)

Příklad D

Test na padlí (Erysiphe) protektivní účinek (okurky)

Rozpouštědlo: 4,7 hmotnostního dílu acetonu

Emulgátor: 0,3 hmotnostního dílu alkylaryl-polyglykoetheru

Voda: 95,0 hmotnostních dílů

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

Kapalným postřikem se až do orosení po-

stříkají mladé rostliny okurek mající asi 3 listy. Rostliny se nechají 24 hodiny oschnout ve sklenku, načež se inokulují poprášením sporami houby Erysiphe cichoracearum (padlí). Rostliny se pak uchovávají ve sklenku při teplotě 23 až 24 °C a cca 75% relativní vlhkosti vzduchu.

Po 12 dnech se zjistí napadení rostlin okurek. Získané hodnoty se přepočtou na napadení v %. 0 % znamená žádné napadení, 100 % znamená úplné napadení rostlin.

Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny velmi dobrý účinek, který zřetelně převyšuje účinek sloučenin C a D, známých ze stavu techniky:

sloučeniny z příkladů provedení 5, 6 a 9.

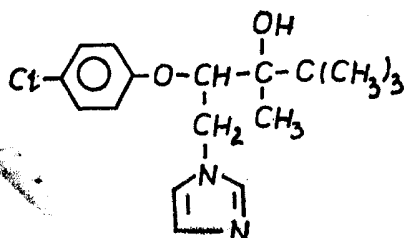
Výsledky testu jsou patrné z následující tabulky D:

Tabulka D

Test na padlí (Erysiphe/protektivní účinek (okurky)

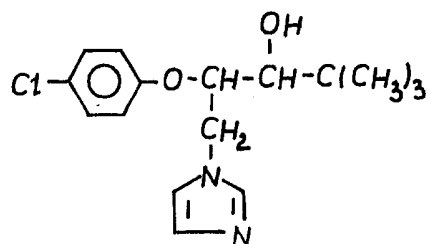
Účinná látka

Napadení v % při koncentraci
účinné látky 0,0005 %

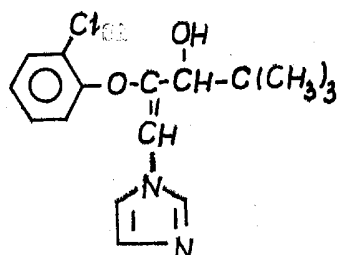


50

(C)
(známá)

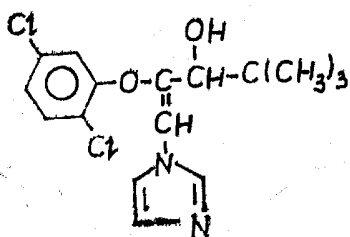


37

(D)
(známá)

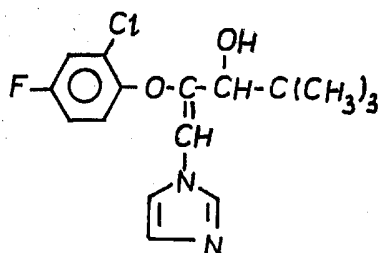
9

(5)



34

(6)



4

(9)

Příklad E

Test účinku na růst mycelia

Použitá živná půda:

- 20 hmotnostních dílů agar-agaru
- 200 hmotnostních dílů bramborového vývaru
- 5 hmotnostních dílů sladu
- 15 hmotnostních dílů dextrózy
- 5 hmotnostních dílů peptonu
- 2 hmotnostní díly sekundárního fosforečnanu sodného
- 0,3 hmotnostního dílu dusičnanu vápenatého

poměr rozpouštědlové směsi k živné půdě:

2 hmotnostní díly rozpouštědlové směsi
100 hmotnostních dílů agarové živné půdy

složení rozpouštědlové směsi:

- 0,19 hmotnostního dílu dimethylformamidu nebo acetonu
- 0,01 hmotnostního dílu alkylarylpolglykol-etheru jako emulgátoru
- 1,80 hmotnostního dílu vody

2 hmotnostní díly rozpouštědlové směsi

Množství účinné látky, potřebné pro dosažení žádané koncentrace účinné látky v živné půdě, se smísí s uvedeným množstvím rozpouštědlové směsi. Koncentrát se v uvedeném hmotnostním poměru důkladně promísí s kapalnou živnou půdou ochlazenou na 42 °C a směs se rozlije do Petriho misek o průměru 9 cm. Dále se připraví kontrolní desky bez příměsí účinného preparátu.

Po vychladnutí a ztuhnutí živné půdy se desky naočkují jednotlivými druhy hub uvedenými v následující tabulce a inkubují se při teplotě cca 21 °C.

Vyhodnocení se provádí na základě rychlosti růstu hub po 4 až 10 dnech. Při výhodnocování se srovnává radiální růst mycella na ošetřených živných půdách s růstem na

kontrolních živných půdách. Růst hub se hodnotí za pomoci následující stupnice:

- 1 žádný růst houby
- až 3 velmi silné potlačení růstu
- až 5 středně silné zbrzdění růstu
- až 7 mírné zbrzdění růstu
- 9 růst stejný jako u neošetřených kontrolních desek.

Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny velmi dobrý účinek, který převyšuje účinek sloučenin B a E známých ze stavu techniky:

sloučeniny z příkladů provedení 9, 13 a 12.

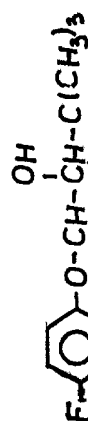
Výsledky testu jsou shrnuty v následující tabulce E:

Tabulka E

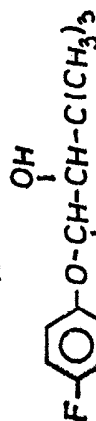
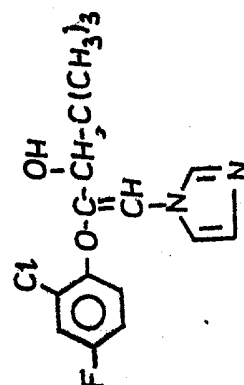
Účinné látky

houby

Koncentrace účinné látky ppm	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeae	Rhizotonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus mlybeanus	Botrytis cinerea	Verticillium alboatrum	Pyricularia oryzae	Phialophora clavescens	Helminthosporium gramineum	Mycosphaerella muscola	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii
------------------------------------	----------------------	-----------------------------	--------------------	---------------------------	----------------------	--------------------	---------------------------	---------------------	---------------------------	-----------------------	---------------------------	-------------------------------	---------------------------	--------------------------	-------------------------



10

(E)
(známá)(B)
(známá)

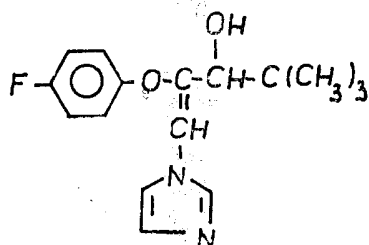
10

Při tomto testu bylo použito následujících druhů hub:

Fusarium culmorum
Sclerotinia sclerotiorum
Fusarium nivale
Colletotrichum coffeanum
Rhizotonia solani
Pythium ultimum
Cochliobolus miyabeanus
Botrytis cinerea
Verticillium alboatrum
Pyricularia oryzae
Phialophora cinerescens
Helminthosporium gramineum
Mycosphaerella musicola
Phytophthora cactorum
Pellicularia sasakii

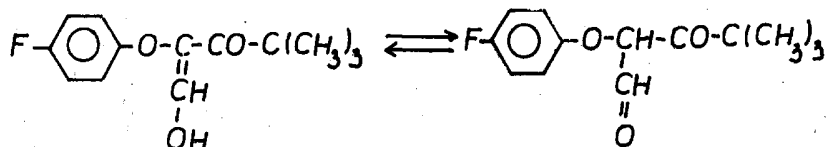
Příklady ilustrující způsob výroby účinných látek

Příklad 1



Do roztoku 22 g (0,076 mol) 1-(imidazol-1-yl)-2-(4-fluorophenoxy)-4,4-dimethyl-1-penten-3-onu ve 200 ml methanolu se za slabého vnějšího chlazení při teplotě 20 až 30 °C přidá po částech 2,9 g (0,076 mol) natriumborhydridu během 20 minut za míchání. Po 3 hodinách se reakční směs přidáním 10% octové kyseliny upraví na hodnotu pH 5 a potom se za sníženého tlaku odpaří.

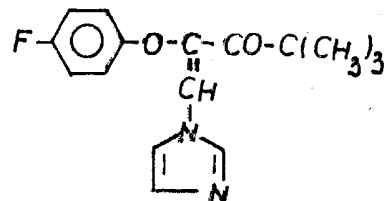
Zbylý olejovitý zbytek se vyjme 250 ml ethylacetátu a dvakrát se protřepává vždy s 50 ml vody. Po vysušení organická fáze bezvodým síranem sodným se roztok odpaří ve vakuu, zbytek se rozpustí v malém množství etheru a pomalu se přidá petrolether. Vyloučené bezbarvé krystaly se odfiltrují, promyjí se malým množstvím petroletheru a vysuší se při 100 °C. Získá se 13,7 g (62 % teorie) 1-(imidazol-1-yl)-2-(4-



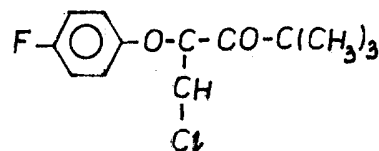
163 g (2,2 mol) ethylesteru mravenčí kyseliny se při teplotě 0 °C přikape k roztoku 136 g ethoxidu sodného v 1500 ml ethanolu. Potom se při teplotě 0 °C vmíchá 420 g (2 mol) 2,2-dimethyl-4-(4-fluorophenoxy)-butan-3-onu (pomalu). Po 24 hodinách reakční

-fluorfenoxý)-4,4-dimethyl-1-penten-3-olu o teplotě tání 112 až 113 °C.

Výroba výchozí látky:



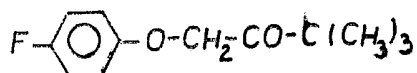
K suspenzi 90 g (1 mol) natriumimidazolu, vyrobeného z methoxidu sodného a imidazolu v methanolu, ve 2500 ml acetonitrilu se za míchání přikape 256,7 g (1 mol) 1-chlor-2-(4-fluorophenoxy)-4,4-dimethyl-1-penten-3-onu ve 150 ml acetonitrilu. Potom se reakční směs zahřívá 6 hodin k varu. Reakční směs se nechá zchladnout na teplotu místnosti a zahustí se oddestilováním rozpouštědla ve vakuu. Zbytek se vyjme 1000 ml ethylacetátu, třikrát se promyje vždy 200 ml vody, organická fáze se vysuší síranem sodným a zahustí se oddestilováním rozpouštědla ve vakuu. Získá se 272,4 g (94,5 % teorie) surového 1-(imidazol-1-yl)-2-(4-fluorophenoxy)-4,4-dimethyl-1-penten-3-onu ve formě hnědého oleje, který se obvyklým způsobem čistí přes nitrát a potom má index lomu $n_D^{20} = 1,5590$.



Do roztoku 404,6 g (1,7 mol) 1-hydroxy-2-(4-fluorophenoxy)-4,4-dimethyl-1-penten-3-onu ve 3000 ml bezvodého toluenu, zahřátého na 60 °C, se zavede pozvolna 297,5 g (2,5 mol) thionylchloridu. Reakční směs se udržuje 12 hodin na této teplotě a potom se rozpouštědlo a nadbytečný thionylchlorid oddestilují. Zbylý olej se destiluje ve vakuu. Získá se 353,3 g (81 % teorie) 1-chlor-2-(4-fluorophenoxy)-4,4-dimethyl-1-penten-3-onu o teplotě varu 95 až 103 °C/40 Pa.

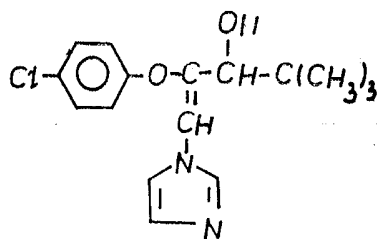
doby při 0 °C se reakční směs nechá zahřát na teplotu místnosti a při této teplotě se míchá ještě 96 hodin. Reakční směs se nalije na 5000 ml ledové vody a organická fáze se oddělí extrakcí chloroformem. Z tohoto chloroformového roztoku lze izolovat nezre-

agovanou výchozí látku a znovu ji použít. Vodná fáze se za chlazení okyslí 10% chlo-
rovodíkovou kyselinou a vyloučený olej se
vyjme chloroformem. Chloroformová báze
se vysuší síranem sodným a zahustí se ve
vakuu oddestilováním rozpouštědla. Zbylý
olej se destiluje ve vakuu. Získá se 170 g
(83 % teorie; vztaženo na zreagovaný pro-
dukt) 1-hydroxy-2-(4-fluorfenoxy)-4,4-dime-
thyl-1-penten-3-onu o teplotě varu 101 až
102 °C/80 Pa ($n_D^{20} = 1,5132$).



418,3 g (3,11 mol) 2,2-dimethyl-4-chlor-
butan-3-onu se přikape k suspenzi 315 g
(2,8 mol) 4-fluorfenolu a 386,4 g (2,8 mol)
uhlíčitanu draselného v 1500 ml acetonu, za-
hřívá k varu. Reakční směs se za míchání
zahřívá 4 hodiny k varu pod zpětným chla-
dičem. Po ochlazení na teplotu místnosti se
vyloučená sůl odfiltruje a filtrát se zahustí
ve vakuu. Zbylý olej se destiluje ve vakuu.
Získá se 101,5 g (86,2 % teorie) 2,2-dimethyl-
-4-(4-fluorfenoxy)butan-3-onu o teplotě varu
83 až 84 °C/6,7 Pa ($n_D^{20} = 1,4919$).

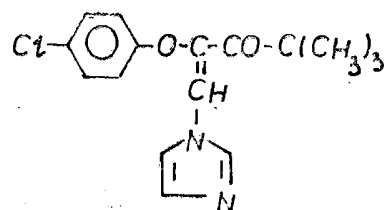
Příklad 2



Do roztoku 98,8 g (0,33 mol) 1-(imida-
zol-1-yl)-2-(4-chlorfenoxy)-4,4-dimethyl-1-
-penten-3-onu v 1000 ml methanolu se za

mírného vnějšího chlazení při teplotě 20 až
30 °C po částech přidá 12,4 g (0,33 mol) na-
triborohydridu (během 30 minut). Po 3
hodinách se roztok zfiltruje, filtrát se oky-
selí 10% octovou kyselinou a odpaří se za
sníženého tlaku. Zbylý pevný zbytek se vmí-
chá do 1,3 litru vody. Ve vodě nerozpustný
reakční produkt se odfiltruje a vysuší se ve
vakuu při teplotě 50 °C. Získá se 93,7 g (92,55
% teorie) 1-(imidazol-1-yl)-2-(4-chlorfeno-
xy)-4,4-dimethyl-1-penten-3-olu o teplotě tá-
ní 141 až 143 °C ve formě bezbarvých krys-
talů.

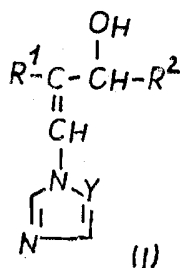
Výroba výchozí látky:

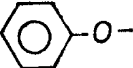
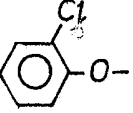


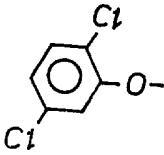
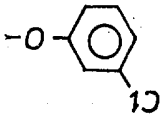
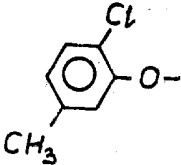
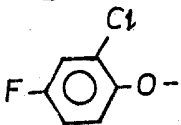
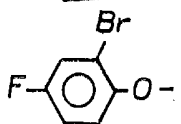
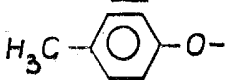
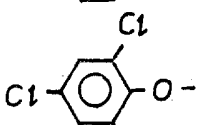
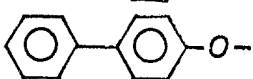
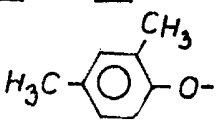
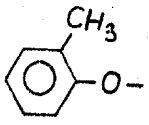
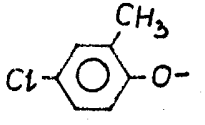
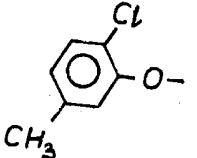
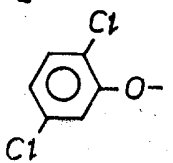
(nová varianta postupu)

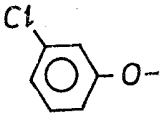
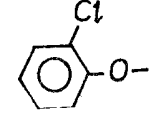
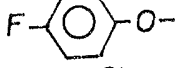
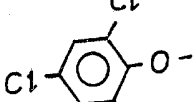
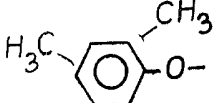
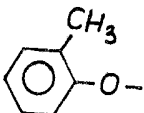
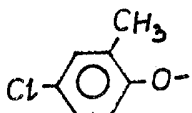
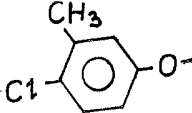
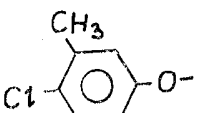
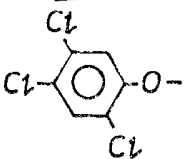
13 g (0,05 mol) 1-chlor-2-(4-chlorfenoxy)-
-4,4-dimethyl-1-penten-3-onu a 7 g (0,05 mol)
trimethylsilylimidazolu se zahřívá v 50 ml
toluenu 5 hodin k varu pod zpětným chla-
dičem. Potom se reakční směs zahustí od-
destilováním rozpouštědla ve vakuu a olejo-
vitý zbytek se rozdělí sloupcovou chromato-
grafií (silikagel; eluční činidlo: směs ethyl-
acetátu a chloroformu 1:2). Získá se 9 g
(58 % teorie) 1-(imidazol-1-yl)-2-(4-chlor-
fenoxy)-4,4-dimethyl-1-penten-3-onu o tep-
lotě tání 94 až 95 °C.

Odpovídajícím způsobem jako je popsán
v příkladech 1 a 2 se získají následující slou-
čeniny obecného vzorce I.



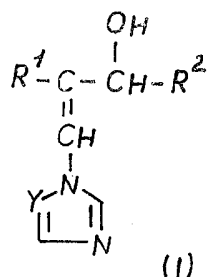
Příklad číslo	R ¹	R ²	Y	Teplota tání (°C)
3		C(CH ₃) ₃	CH	195—97 (X HCl)
4		C(CH ₃) ₃	CH	133—134
5		C(CH ₃) ₃	CH	103—105

Příklad číslo	R ¹	R ²	Y	Teplota tání (°C)
6		C(CH ₃) ₃	CH	110—122
7		C(CH ₃) ₃	CH	107—108
8		C(CH ₃) ₃	CH	137—138
9		C(CH ₃) ₃	CH	75—88
10		C(CH ₃) ₃	CH	75—93
11		C(CH ₃) ₃	CH	140—141
12		C(CH ₃) ₃	CH	106—108 (rozklad)
13		C(CH ₃) ₃	CH	80—82 (rozklad)
14		C(CH ₃) ₃	CH	110—114
15		C(CH ₃) ₃	CH	150—153
16		C(CH ₃) ₃	CH	92—95
17		C(CH ₃) ₃	N	83—85
18		C(CH ₃) ₃	N	136—137

Příklad číslo	29	R ¹	R ²	30	Y	Teplota tání (°C)
19			C(CH ₃) ₃		N	98—99
20			C(CH ₃) ₃		N	75—80
21			C(CH ₃) ₃		N	118—119
22			C(CH ₃) ₃		N	125—130
23			C(CH ₃) ₃		N	118—119
24			C(CH ₃) ₃		N	73—78
25			C(CH ₃) ₃		N	117—118
26					N	116—118
27			C(CH ₃) ₃		CH	148—149
28			C(CH ₃) ₃		N	108—109
29			C(CH ₃) ₃		CH	128—130

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden azolylalkenol obecného vzorce I



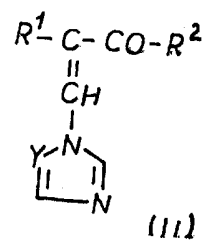
v němž

R¹ znamená popřípadě halogenem, methylovou skupinou a/nebo fenylovou skupinou substituovanou fenylovou nebo fenoxylovou skupinu,

R² znamená alkylovou skupinu s až 4 atomy uhlíku nebo popřípadě chlorem substituovanou fenylovou skupinu a

Y znamená atom dusíku nebo skupinu CH, nebo jeho fyziologicky použitelnou adiční sůl s kyselinou.

2. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se azolylalkenony obecného vzorce II



v němž

R^1 , R^2 a Y mají význam uvedený v bodě 1, redukuje a na takto získané sloučeniny vzorce I se poté popřípadě aduje kyselina.