

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

221276
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 22 10 79

(21) (PV 7154-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 23 10 78
(P 28 46 127.0) Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 01 86

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/64

(72)

Autor vynálezu

STUBENRAUCH GERD dr., AMMERMAN EBERHARD dr.,
LUDWIGSHAFEN, POMMER ERNST-HEINRICH dr., LIMBURGERHOF
(NSR)

(73)

Majitel patentu

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

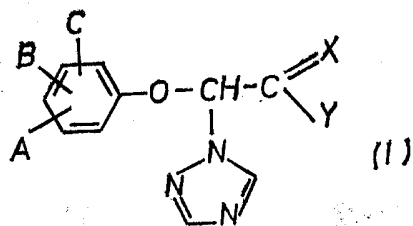
(54) Fungicidní prostředek

1

Vynález se týká nových fungicidních prostředků obsahujících jako účinné látky deriváty 1,2,4-triazolu.

Je již známo, že terc.butylester 2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-2-fenylctové kyseliny vykazuje fungicidní účinnost (viz DOS 26 38 470). Účinek této látky však, zejména proti houhám vyvolávajícím padlí a rzi, není uspokojivý. Zmíněná sloučenina není proto v praxi příliš vhodná k potírání škodlivých hub při ochraně rostlin.

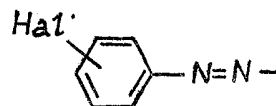
Předmětem vynálezu jsou fungicidní prostředky obsahující jako účinnou látku 1,2,4-triazol-1-ylderivát obecného vzorce I



ve kterém

A znamená atom halogenu, fenylovou skupinu, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo zbytek vzorce

2



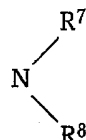
kde

Hal představuje atom halogenu,

B znamená atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

C představuje atom vodíku nebo halogenu, X znamená kyslík nebo síru a

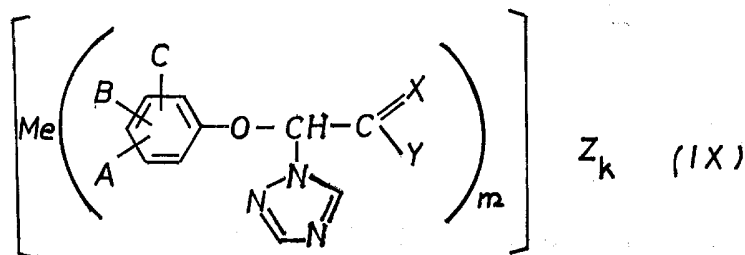
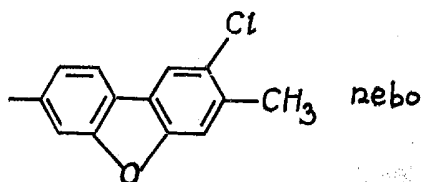
Y představuje alkinoxyskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo zbytek vzorce



kde

R⁷ znamená atom vodíku, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, alkinyllovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, kyanalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo benzylovou skupinu a

R⁸ znamená atom vodíku, fenylový nebo benzylový zbytek, které jsou popřípadě mono- nebo disubstituované halogenem, alkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku nebo trifluormethylovou skupinou, dále cyklohexylovou skupinu, naftyllovou skupinu, kyanalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, alkenylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, zbytek



ve kterém

A, B, C, X a Y mají shora uvedený význam a

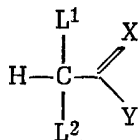
Me představuje kationt kovu, například mědi, zinku, cínu, manganu, železa, kobaltu nebo niklu,

Z znamená aniont anorganické kyseliny, například kyseliny chlorovodíkové, kyseliny sírové, kyseliny dusičné, kyseliny fosforečné nebo kyseliny bromovodíkové a

k a m mají hodnotu 1,2,3 nebo 4.

1,2,4-triazolylderiváty shora uvedeného obecného vzorce I je možno vyrobit tak, že se

a) sloučeniny obecného vzorce

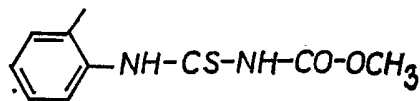


(II)

ve kterém

X a Y mají shora uvedený význam a

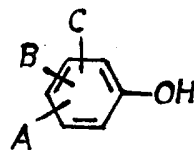
L¹ a L² představují stejné nebo rozdílné nukleofilně odštěpitelné skupiny, nechají reagovat se sloučeninou obecného vzorce III



nebo jeho sůl snášitelnou pro rostliny nebo/a kovový komplex.

Jako soli snášitelné pro rostliny se uvádějí například hydrochloridy, hydrobromidy, sulfáty, nitráty, fosfáty nebo dodecylbenzensulfonáty.

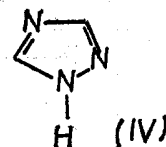
Výše zmíněnými kovovými komplexy jsou sloučeniny obecného vzorce IX



(III)

ve kterém

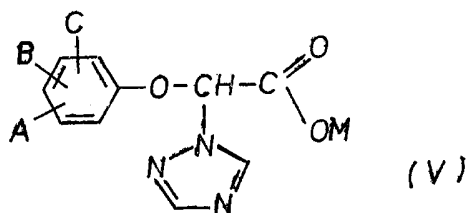
A, B, a C mají shora uvedený význam, nebo jejími solemi, a s triazolem vzorce IV



(IV)

nebo s jeho solemi, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla, nebo/a anorganické či organické báze při teplotě mezi 0 a 180 °C, popřípadě za přídavku urychlovače reakce, nebo že se

b) sloučenina obecného vzorce V



ve kterém

A, B a C mají shora uvedený význam a M znamená atom vodíku, ekvivalent kationtu kovu nebo popřípadě substituovaný amoniový iont, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce VI



ve kterém

Y má shora uvedený význam, po přidání nebo za současného přidavku činidel vhodných k přeměně kyseliny na její derivát, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla, nebo/a anorganické nebo organické báze při teplotě mezi -20 a $+180$ °C, popřípadě v přítomnosti urychlovače reakce, a do takto získaných sloučenin se pak popřípadě zavede síra,

nebo že se

c) sloučenina shora uvedeného obecného vzorce V nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce VII

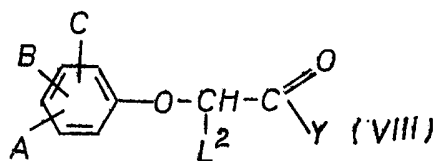


ve kterém

Y má shora uvedený význam a L^3 představuje nukleofilně odštěpitelnou skupinu, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla, nebo/a činidla vázajícího kyselinu při teplotě mezi -20 a $+180$ °C, popřípadě v přítomnosti urychlovače reakce, a do takto získaných sloučenin se pak popřípadě zavede síra,

nebo že se

d) sloučeniny obecného vzorce VIII



ve kterém

A, B, C, Y a L^2 mají shora uvedený význam, nechají reagovat s triazolem shora uvede-

ného vzorce IV, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla, nebo/a anorganické či organické báze při teplotě mezi -20 a $+180$ °C, popřípadě v přítomnosti urychlovače reakce, a do takto získaných sloučenin se pak popřípadě zavede síra, načež se sloučeniny získané podle shora uvedených postupů a) až d) popřípadě převedou na své soli snášitelné rostlinami nebo kovové komplexy.

Nukleofilně odštěpitelnými skupinami L^1 a L^2 , zmíněnými u reakcí podle odstavců a) a d), jsou například atomy halogenů, jako chloru, bromu nebo jodu, hydrogen-sulfátový zbytek, sulfonátový zbytek, nebo popřípadě substituované alkylsulfonyloxy-, arylsulfonyloxy-, alkylsulfátové, fenoxi-, fenylthio-, oxoniové, sulfoniové nebo amoniové zbytky. Vhodnými anorganickými bázemi, které je popřípadě možno používat i jako činidla vázající kyselinu při reakci ve smyslu odstavce a), jsou například hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, jako hydroxid sodný, hydroxid draselný nebo hydroxid vápenatý, uhličitany alkalických kovů, jako uhličitany draselný nebo uhličitany sodný, hydridy alkalických kovů, jako natriumhydrid, alkoxydy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako methoxid sodný, ethoxid hořečnatý nebo isopropoxid sodný, nebo terciární aminy, jako trimethylamin, triethylamin, N,N-dimethylanilin, N,N-dimethylcyklohexylamin, N-methylpiperidin nebo pyridin, nebo dále azoly, jako 1,2,4-triazol nebo imidazol. K danému účelu je však možno používat i jiné obvyklé báze.

Vhodnými solemi sloučenin shora uvedených vzorců III a IV jsou například soli těchto sloučenin s alkalickými kovy, soli s kovy alkalických zemin nebo popřípadě substituované amoniové soli.

K výhodným rozpouštědlům, popřípadě ředidlům náleží halogenované uhlovodíky, jako například methylenchlorid, chloroform, 1,2-dichlorethan nebo chlorbenzen, alifatické nebo aromatické uhlovodíky, jako cyklohexan, petrolether, benzen, toluen nebo xyleny, alkoholy, jako methanol, ethanol, isopropanol nebo n-butanol, estery, jako ethylacetát, amidy, jako dimethylformamid, nitrily, jako acetonitril, sulfoxidy, jako dimethylsulfoxid, ketony, jako aceton nebo methylethylketon, ethery, jako diethylether, tetrahydrofuran nebo dioxan, nebo směsi těchto rozpouštědel. Rozpouštědlo, popřípadě ředidlo, se účelně používá v množství od 100 do 2000 % hmotnostních, s výhodou od 100 do 1000 % hmotnostních, vztaženo na použité výchozí látky obecného vzorce II, popřípadě III.

Jako urychlovače reakce přicházejí s výhodou v úvahu halogenidy kovů, jako bromid sodný nebo jodid draselný, crown-ethery, kvarterní amoniové sloučeniny, jako te-

trabutylamoniumjodid nebo kyseliny, nebo kombinace těchto urychlovačů reakce.

Reakce podle vynálezu se obecně provádí při teplotě mezi 40 a 150 °C, za normálního tlaku nebo za přetlaku, kontinuálně nebo diskontinuálně, přičemž reakční doba se pohybuje od 1 do 60 hodin.

Obecně se postupuje tak, že se na 1 mol sloučeniny obecného vzorce II použije vždy 0,5 až 2 mol výchozích látek vzorců III a IV, s výhodou 0,9 až 1,3 mol výchozích látek vzorců III a IV, jakož i 1 až 4 mol, s výhodou 1,8 až 2,3 mol báze a popřípadě 0,01 až 0,1 mol urychlovače reakce.

V souhlase s výhodným provedením postupu ve smyslu shora uvedeného odstavce a) se reakce provádí tak, že výchozí látky vzorců III a IV v libovolném pořadí smísí sází a ředidlem, přidá se výchozí látka obecného vzorce II a popřípadě urychlovač reakce, a reakční směs se nechá 0,5 až 120 hodin, s výhodou 1 až 60 hodin reagovat při teplotě, která se může pohybovat mezi 40 a 150 °C.

Izolace sloučenin podle vynálezu se provádí například tak, že se ředidlo odpaří, zbytek se vyjme vhodným rozpouštědlem a roztok se k odstranění nadbytku báze, jakož i nezreagovaných výchozích látek vzorců III a IV promyje vodou. Produkty zbývající po odpaření rozpouštědla obecně nepotřebují dalšího čištění, v případě potřeby je však lze dále čistit známým způsobem, jako překrystalováním, extrakcí nebo chromatografií.

Ze známých činidel, vhodných k přeměně kyseliny na její derivát při práci ve smyslu varianty b), se jako příklady, jimiž se však vynález nikterak neomezuje, uvádějí protonové nebo Lewisovy kyseliny, halogenidy anorganických nebo organických kyselin, jako thionylchlorid, chlorid fosforečný, acetylchlorid nebo ester kyseliny chloruhličitě, jako příslušný ethylester, terc.butylester nebo benzylester, anhydridy, jako keten, diimidy, jako N,N'-dicyklohexylkarbodiimid nebo karbonyl- či sulfonyldiazoly, jako karbonyldiimidazol, karbonylditriazol, sulfonyldiimidazol nebo sulfonylditriazol.

Pro práci ve smyslu varianty c) se hodí zejména ty sloučeniny obecného vzorce VII, v němž L³ představuje nukleofilně odštěpitelnou odcházející skupinu, jako například atom halogenu, jako chloru, bromu nebo jodu, popřípadě substituovanou alkylsulfonyloxyskupinu nebo arylsulfonyloxyskupinu, jako mesyloxyskupinu, trifluormethylsulfonyloxyskupinu, brosyloxyskupinu nebo tosyloxyskupinu, alkylsulfátový zbytek, jako methylsulfátový zbytek, nebo diazoxyskupinu.

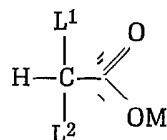
Jako výhodná rozpouštědla nebo ředidla a jako činidla vázající kyselinu, s výhodou používaná při práci ve smyslu variant b), c) a d) přicházející v úvahu příslušné látky jmenované výše u postupu ve smyslu varianty a).

Obecně popsané reakce ve smyslu variant

b), c) a d), jakož i izolace sloučenin podle vynálezu se provádějí o sobě známými metodami [viz Houben-Weyl, sv. 8, str. 508 a další a str. 653 a další, Stuttgart (1952) a sv. 15, Stuttgart (1974)].

K přípravě příslušných thionů obecného vzorce I, v němž X znamená síru, je možno použít všechny známé metody zavádění síry, jako například reakci s dimerním sírníkem fosforečným (P₄S₁₀) nebo s dialkoxy-dithiofosforečnými kyselinami [viz Houben-Weyl, sv. 8, str. 672, Stuttgart (1952) a sv. 9, str. 745 a další, Stuttgart (1955); Bull. Soc. Chim. Belg. 86, (1977), 321].

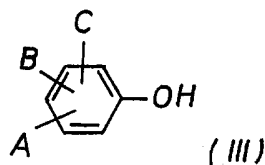
Výchozí látky shora uvedeného obecného vzorce V je možno připravit tak, že se sloučenina obecného vzorce X



(X)

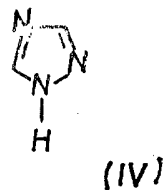
ve kterém

L¹, L² a M mají shora uvedený význam, nechá reagovat s hydroxysloučeninou obecného vzorce III



ve kterém

A, B a C mají shora uvedený význam, nebo s jejími solemi, a s triazolem vzorce IV



nebo s jeho solemi, popřípadě v přítomnosti ředidla nebo/a činidla vázajícího kyselinu při teplotě mezi 0 a 180 °C, popřípadě za přídavku urychlovače reakce.

Výchozí látky obecného vzorce VIII je je možno připravit známými metodami, například halogenací odpovídajících derivátů aryl-, popřípadě heteroaryloxyalkanových kyselin [viz DOS č. 18 08 034].

Sloučeniny obecného vzorce I obsahují jedno nebo několik center chiralit. Čisté isomery je možno ze směsí isomerů resultujících při syntéze získat o sobě známým způsobem.

V souhlase s vynálezem je možno používat jak čisté isomery, tak i jejich směsi.

Přípravu nových sloučenin podle vynálezu ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příprava výchozích látek

a) K 81,5 dílu 2,4-dichlorfenolu a 34,5 dílu 1,2,4-triazolu ve 300 dílech ethanolu se přidá 90 dílů technického roztoku methoxidu sodného (30 dílů methoxidu sodného ve 100 dílech methanolického roztoku) a po krátkém promíchání se přidá 109 dílů dibromoctové kyseliny. Po čtrnáctihodinovém varu pod zpětným chladičem se rozpouštědlo odpaří, zbytek se vyjme cca 1000 ml vody, roztok se za chlazení okyselí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na pH 1, vyloučená sraženina se odsaje a promyje se isopropanolem. Po vysušení se získá 121 díl 2-(2',4'-dichlorfenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)octové kyseliny tající za rozkladu při 211 až 213 °C.

b) K 1080 dílům technického roztoku methoxidu sodného v methanolu (30 dílů methoxidu sodného ve 100 dílech roztoku) se přidá 771 díl 4-chlorfenolu a 414 dílů 1,2,4-triazolu. Po krátkém promíchání se k směsi přidá 774 dílů dichloroctové kyseliny, přičemž teplota vystoupí zhruba na 60 °C. Ze směsi se pak oddestilovává methanol a současně se k ní přidává isopropanol tak, aby reakční směs byla bez obtíží míchatelná. Jekmile teplota směsi vystoupí na 80 °C, míchá se směs ještě 10 hodin, pak se rozpouštědlo oddestiluje, ke zbytku se přidá voda s ledem a směs se okyselí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Vyloučená sraženina se odsaje, promyje se isopropanolem a vysuší se. Získá se 676 dílů (58 % teorie) 2-(4'-chlorfenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-yl)octové kyseliny tající za rozkladu při 205 až 207 °C.

c) K roztoku 23 dílů sodíku v 600 dílech isopropanolu se přidá 94 dílů fenolu a 70 dílů 1,2,4-triazolu, pak se přidá 29 dílů dichloroctové kyseliny a 1 díl jodidu sodného, a reakční směs se 5 hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Ředidlo se odpaří, zbytek se rozpustí ve vodě a okyselí se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Vyloučená sraženina se odsaje, promyje se isopropanolem a vysuší se. Získá se 142 dílů (66 procent teorie) 2-fenoxy-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)octové kyseliny tající za rozkladu při 180 až 183 °C.

Příprava výsledných produktů

Příklad 1

K 115 dílům imidazolu v 1000 dílech tetrahydrofuranu se za chlazení při teplotě místnosti přikape 50 dílů thionylchloridu. Směs se 1 hodinu míchá při teplotě místnosti, načež se vyloučená sraženina odsaje. Filtrát se přikape k suspenzi 110 dílů 2-

-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-2-(2',4'-dichlorfenoxy)octové kyseliny ve 400 dílech tetrahydrofuranu, směs se 3 hodiny míchá při teplotě místnosti, pak se k ní po částech přidá 85 dílů N-(2-aminofenyl)-N'-methoxykarbonylthiomocoviny a výsledná směs se 24 hodiny míchá při teplotě místnosti. Po zahuštění se reakční směs vylije do vody, vyloučená sraženina se odsaje a po vysušení se rozmíchá se studeným ethylacetátem. Získá se 140 dílů N-[2-(1'',2'',4''-triazol-1''-yl)-2'',4''-dichlorfenoxy]acetyl]aminofenyl]-N'-methoxykarbonylthiomocoviny tající za rozkladu při 139 až 142 °C.

Příklad 2

25 dílů 2-(4'-chlorfenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)octové kyseliny se vnese do 100 dílů methylenchloridu a přidá se 0,5 dílu dimethylformamidu a 15 dílů trimethylaminu. K směsi ochlazené na -10 °C se za míchání přikape 15 dílů thionylchloridu. Reakční směs se přes noc míchá při teplotě místnosti, načež se k ní za chlazení při teplotě +10 °C přikape roztok 12 dílů triethylaminu a 12 dílů anilinu ve 20 dílech methylenchloridu. Výsledná směs se 1 hodinu zahřívá k varu pod zpětným chladičem, pak se ochladí, vyloučená sraženina se odsaje, promyje se methylenchloridem a organická fáze se odpaří. Po filtraci olejovitého zbytku přes silikagel za použití methylenchloridu jako elučního činidla se získá 18 dílů jednotného oleje, který po stání přes noc pod etherem zkrystaluje.

Získá se 15 dílů anilinu 2-(4'-chlorfenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)octové kyseliny o teplotě tání 134 až 136 °C.

Příklad 3

Ve 150 dílech tetrahydrofuranu se suspenduje 23 dílů 2-(4'-fenyloxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)octové kyseliny a k suspenzi se po částech přidá 13 dílů N,N'-karbonyldiimidazolu. Po jednogodinovém míchání při teplotě místnosti se přikape roztok 9 dílů 4-fluoranilinu ve 20 dílech tetrahydrofuranu, reakční směs se 12 hodin míchá, pak se vylije do 1000 dílů vody s ledem, vyloučená sraženina se odsaje a vysuší se.

Získá se 26 dílů p-fluoranilidu 2-(4'-fenyloxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)octové kyseliny o teplotě tání 92 až 96 °C.

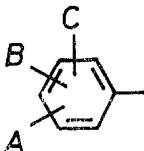
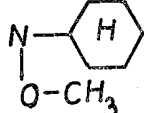
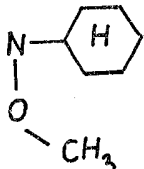
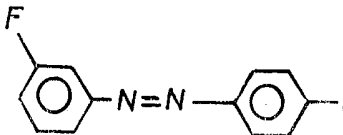
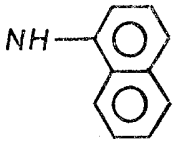
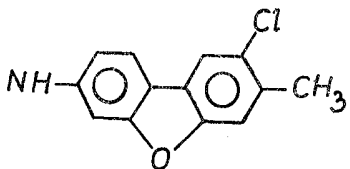
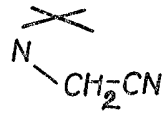
Příklad 4

38 dílů 2-(4'-chlorfenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)octové kyseliny se suspenduje ve 150 dílech tetrahydrofuranu a k suspenzi se po částech přidá 24 dílů karbonyldiimidazolu. Po jednogodinovém míchání při teplotě místnosti se k směsi přikape roztok 25,8 dílu O-methyl-N-cyklohexylhydroxylaminu v 50 dílech tetrahydrofuranu. Reakční směs se

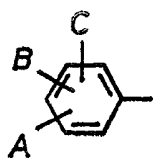
přes noc míchá, pak se za míchání vnese do 1000 dílů vody s ledem a vyloučený olej se oddělí. Po filtraci přes silikagel se získá 10,5 dílu N-cyklohexyl-O-methylhydroxylamidu 2-(4'-chlorfenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-

-yl)octové kyseliny a teplotě tání 103 až 104 stupňů Celsia.

Analogickým způsobem je možno připravit například následující sloučeniny:

příklad číslo		X	Y	teplota tání (°C) index lomu
5	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O	OC(CH ₃) ₂ C≡CH	91—94
6	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O	OC(CH ₃) ₂ C≡CH	60—63
7	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O		103—104
8	2,4-Cl—C ₆ H ₃ —	O		92—94
9	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O	NHC(CH ₃) ₂ C≡CH	112—115
10	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O	NHC(CH ₃) ₂ C≡CH	74—82
11	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O	NHC ₆ H ₅	92—95
12	2,4-diCH ₃ —C ₆ H ₃ —	O	NHC ₆ H ₅	114—116
13		O	NHC ₆ H ₅	92—98
14	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O	NH-2-F—C ₆ H ₄	99—101
15	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O	NH-3-F—C ₆ H ₄	102—105
16	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O	NH-3-F—C ₆ H ₄	80—84
17	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O	NH-4-F—C ₆ H ₄	138—142
18	2,4,5-triCl—C ₆ H ₂ —	O	NH-4-F—C ₆ H ₄	136—140
19	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O	NH-4-F—C ₆ H ₄	139—142
20	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O	NH-4-Cl—C ₆ H ₄	146—149
21	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O	NH-2,4-diF—C ₆ H ₃	122—124
22	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O	NH-3,5-diCl—C ₆ H ₃	170—173
23	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O	NH-2-i-C ₃ H ₇ —C ₆ H ₄	90—94
24	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O	NH-3-terc.-C ₄ H ₉ —C ₆ H ₄	153—158
25	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O	NH-3-terc.-C ₄ H ₉ —C ₆ H ₄	154—155
26	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O	NH-3-CF ₃ —C ₆ H ₄	121—124
27	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O	NH-3-CF ₃ —C ₆ H ₄	115—122
28	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O	N(CH ₃)-4-Cl—C ₆ H ₄	125—127
29	2,4-diCl—C ₃ H ₃ —	O	NH—CH ₂ —C ₆ H ₅	72—75
30	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O	N(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	1,5652
31	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O		144—146
32	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O		95—103
33	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O		85—90

příklad číslo		X	Y	teplota tání [°C] index lomu
34	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O		106—108
35	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O		152—156
36	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O		1,526
37	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O		1,530
38	4-F—C ₆ H ₄ —	O		102—110
39	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O	N(CH ₃)C ₆ H ₅	145—148
40	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O		76—77
41	3,5-diCH ₃ —C ₆ H ₃ —	O	N(CH ₃)C ₆ H ₅	101—103
42		O	NH—4F—C ₆ H ₄	94—96
43	4-terc.-C ₄ H ₉ —C ₆ H ₄ —	O	NH—4F—C ₆ H ₄	123—125
44	2,4-diCl—C ₆ H ₃ —	O	N-2,4-diCl—C ₆ H ₃	109—111
45	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O		1,529
46		O	NH—C ₆ H ₅	120—123
47	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O	N—C ₆ H ₅	74—76
48	4-Cl—C ₆ H ₄ —	O		1,5280
49		O	NH—C ₆ H ₅	110—113
50	2,4,5-triCl—C ₆ H ₂ —	O	NHC(CH ₃) ₂ C≡CH	176—185
51	4-F—C ₆ H ₄ —	O	NH—4F—C ₆ H ₄	127—135

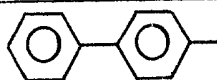
příklad
číslo

X

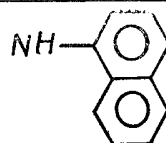
Y

teplota tání
(°C)
index lomu

52



O

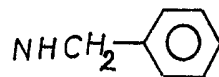


105—111

53

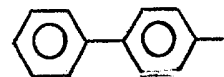
2,4,5-triCl—C₆H₂—

O



168—172

54

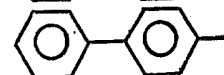


O

NH—C₆H₅

158—163

55



O

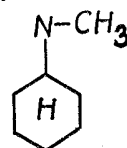
N(CH₃)C₆H₅

69—74

56

4-Cl—C₆H₄—

O

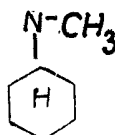


1,532

57

2,4-diCl—C₆H₃—

O

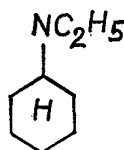


90—92

58

2,4-diCl—C₆H₃—

O

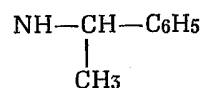


112—114

59

2,4-diCl—C₆H₃—

O



102—103

60

2,4-diCl—C₆H₃—

O

NH—CH₂—2Cl—C₆H₄

102—105

61

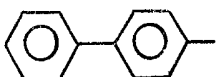
3-terc.-C₄H₉—C₆H₃—

O

NHC₆H₅

103—106

62

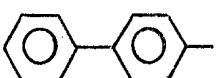


O

NH—4Cl—C₆H₄

120—125

63

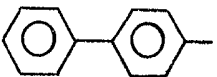


O

NHCH₂C₆H₅

71—76

64

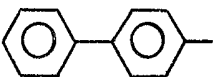


O

N(CH₂—CH=CH₂)₂

49—54

65



H

NH—3CF₃—C₆H₄

120—125

Přípravu kovových komplexů ilustruje následující příklad.

Příklad 66

17 dílů 4-fluoranilidu 2-(4'-fenylfenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)octové kyseliny se při teplotě 35 °C rozpustí ve 200 dílech ethanolu a k vzniklému roztoku se přidá roztok 14 dílů chloridu měďnatého ve 100 dílech ethanolu. Po dvouhodinovém míchání se re-

akční směs ochladí na 15 °C a vyloučená sraženina se odsaje.

Získá se 13 dílů bis[2-(4'-fenylfenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)acet-4-fluoranilid]-chlorid měďnatý, o teplotě tání 176 až 180 stupňů Celsia.

Analogickým způsobem je možno i ostatní sloučeniny podle vynálezu převést na kové komplexy.

Sloučeniny podle vynálezu a jejich soli a

kovové komplexy se vyznačují vynikající účinností proti široké paletě fytopathogenních hub, zejména z třídy Ascomycetes a Basidiomycetes. Popisované sloučeniny jsou zčásti systematicky účinné a lze je používat jako listové a půdní fungicidy.

Zvlášť zajímavá je použitelnost fungicidně účinných sloučenin k potírání četných hub na různých kulturních rostlinách nebo jejich semenech.

Kulturními rostlinami se v této souvislosti míní zejména pšenice, žito, ječmen, oves, rýže, kukuřice, bavlník, sója, kávovník, cukrová třtina, ovocné a okrasné rostliny v zahradní architektuře, jakož i zelenina, jako okurky, fazole, boby a tykvovitě.

Popisované nové sloučeniny jsou zvlášť vhodné k boji proti následujícím chorobám rostlin:

Erysiphe graminis (padlí travní) na obilninách

Erysiphe cichoracearum (padlí řepné) na tykvovitých

Podosphaera leucotricha (padlí jabloňové) na jabloních

Uncinula necator (padlí révové) na révě vinné

Erysiphe polygoni (padlí rdesnové) na fazolích a bobech

Sphaerotheca pannosa (padlí) na růžích druhu *Puccinia* (rez) na obilovinách

Rhizoctonia solani (kořenomorka bramborová) na bavlníku

druhy *Helminthosporium* (*helminthosporiíza*) na obilovinách

druhy *Ustilago* (prašná sněť) na obilovinách a třtině cukrové

Rhynchosporium secalis (*rhynchosporiová skvrnitost*) na obilovinách

Venturia inaequalis (strupovitost jabloní).

Sloučeniny podle vynálezu se aplikují tak, že se rostliny účinnými látkami postříkají nebo popráší, nebo že se účinnými látkami ošetří semena rostlin. Aplikace se provádí před infekcí rostlin nebo semen houbou.

Účinné látky podle vynálezu je možno převádět na obvyklé prostředky, jako na roztoky, emulze, suspenze, popraše, práškové prostředky, pasty a granuláty. Aplikací formy se zcela řídí účely použití, v každém případě však mají zajistit jemné a rovnoměrné rozptýlení účinné látky. Tyto prostředky se připraví známým způsobem, například smísením účinné látky s rozpouštědly nebo/a nosnými látkami, popřípadě za použití emulgátoru a dispergátoru, přičemž v případě použití vody jako ředidla je možno používat jako pomocná rozpouštědla také organická rozpouštědla.

Jako nosné a pomocné látky přicházejí přitom v úvahu hlavně: rozpouštědla, jako aromáty (například xylen nebo benzen), chlorované aromáty (například chlorbenzeny), parafiny (například ropné frakce), al-

koholy (například methanol nebo butanol), aminy (například ethanolamin), dimethylformamid a voda; nosné látky, jako přírodní kamenné moučky (například kaoliny, aluminy, mastek nebo křída) a syntetické kamenné moučky (například vysoce disperzní kyselina křemičitá nebo křemičitany); emulgátory, jako neionogenní a anionické emulgátory (například polyoxyethylenethery mastných alkoholů, alkylsulfonáty a arylsulfonáty) a dispergátory, jako lignin, sulfátové odpadní louhy a methylcelulóza.

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

Spotřeby účinných látek se, v závislosti na druhu požadovaného účinku, pohybují mezi 0,01 a 3, s výhodou mezi 0,01 a 1 kg účinné látky na hektar.

Koncentráty, popřípadě z nich připravené aplikovatelné prostředky, jako roztoky, emulze, suspenze, prášky, popraše, pasty nebo granuláty, se aplikují známým způsobem, například postříkem, zaměšováním, poprašováním, mořením nebo zálivkou.

Jako příklady výše zmíněných prostředků se uvádějí následující preparáty:

I. 90 hmotnostních dílů sloučeniny z příkladu 6 se smísí s 10 hmotnostními díly N-methyl- α -pyrrolidonu, čímž se získá roztok, který je vhodný k aplikaci ve formě co nejmenších kapiček.

II. 20 hmotnostních dílů sloučeniny z příkladu 1 se rozpustí ve směsi, která sestává z 80 hmotnostních dílů xyleny, 10 hmotnostních dílů adičního produktu 8 až 10 mol ethylenoxidu na 1 mol N-monoethanolamidu kyseliny olejové, 5 hmotnostních dílů vápenaté soli kyseliny dodecylbensensulfonové a 5 hmotnostních dílů adičního produktu 40 mol ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením roztoku ve 100 000 hmotnostních dílech vody se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 hmotnostního % účinné látky.

III. 20 hmotnostních dílů sloučeniny z příkladu 2 se rozpustí ve směsi, která sestává ze 40 hmotnostních dílů cyklohexanonu, 30 hmotnostních dílů isobutanolu, 20 hmotnostních dílů adičního produktu 7 mol ethylenoxidu na 1 mol isooktylfenolu a 10 hmotnostních dílů adičního produktu 40 mol ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením roztoku ve 100 000 hmotnostních dílech vody se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 hmotnostního % účinné látky.

IV. 20 hmotnostních dílů sloučeniny z příkladu 1 se rozpustí ve směsi, která sestává z 25 hmotnostních dílů cyklohexanolu, 65 hmotnostních dílů frakce minerálního oleje

o teplotě varu 210 až 280 °C a 10 hmotnostních dílů adičního produktu 40 mol ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením roztoku ve 100 000 hmotnostních dílech vody se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 hmotnostního % účinné látky.

V. 20 hmotnostních dílů účinné látky z příkladu 2 se dobře promísí se 3 hmotnostními díly sodné soli kyseliny diisobutyl-naftalen- α -sulfonové, 17 hmotnostními díly sodné soli kyseliny ligninsulfonové z odpadních sulfitových louhů a 60 hmotnostními díly práškovitého silikagelu a získaná směs se rozemele v kladivovém mlýnu. Jemným rozptýlením směsi ve 20 000 hmotnostních dílech vody se získá postřiková suspenze, která obsahuje 0,1 hmotnostního % účinné látky.

VI. 3 hmotnostní díly sloučeniny z příkladu 23 se důkladně promísí s 97 hmotnostními díly jemně rozmělněného kaolinu. Tímto způsobem se získá popraš, která obsahuje 3 hmotnostní % účinné látky.

VII. 30 hmotnostních dílů sloučeniny z příkladu 2 se důkladně smísí se směsí 92 hmotnostních dílů práškovitého silikagelu a 8 hmotnostních dílů parafinového oleje, který byl nastříkán na povrch tohoto silikagelu. Tímto způsobem se získá účinný přípravek s dobrou přilnavostí.

VIII. 40 hmotnostních dílů účinné látky z příkladu 2 se důkladně promísí s 10 díly sodné soli kondenzačního produktu fenol-sulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu, 2 díly silikagelu a 48 díly vody, čímž se získá stabilní vodná disperze. Zředěním této disperze 100 000 hmotnostními díly vody se připraví vodná disperze obsahující 0,04 hmotnostního % účinné látky.

IX. 20 dílů účinné látky z příkladu 3 se důkladně promísí s 2 díly vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny, 8 díly polyglykoletheru mastného alkoholu, 2 díly sodné soli kondenzačního produktu fenol-sulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu, a 68 díly parafinické frakce minerálního oleje, čímž se získá stabilní olejová disperze.

Účinné látky podle vynálezu mohou být v těchto aplikovatelných prostředcích obsaženy spolu s jinými účinnými látkami, jako například s herbicidy, insekticidy, regulátory růstu a fungicidy nebo je lze také mísit s hnojivy a v této formě aplikovat. Při smísení s fungicidy se přitom v četných případech docílí rozšíření spektra účinnosti a synergismu.

Následující přehled fungicidů, s nimiž je možno sloučeniny podle vynálezu kombinovat, blíže ilustruje tyto kombinační možnosti, v žádném případě je však nijak neomezuje.

Fungicidy, s nimiž je možno kombinovat sloučeniny podle vynálezu, jsou například dithiokarbamáty a jejich deriváty, jako

dimethyldithiokarbamát železitý,
dimethyldithiokarbamát zinečnatý,
ethylen-bis-dithiokarbamát manganatý,
ethylendiamin-bis-dithiokarbamát
manganozinečnatý,
ethylen-bis-dithiokarbamát zinečnatý,
tetramethylthiuramidsulfid,
amoniakální komplex N,N'-ethylen-bis-
-dithiokarbamátu zinečnatého a N,N'-
-polyethylen-bis-(thiokarbamoyl)-
disulfidu,
N,N'-propylen-bis-dithiokarbamát
zinečnatý,
amoniakální komplex N,N'-propylen-bis-
-dithiokarbamátu zinečnatého a N,N'-
-polypropylen-bis-(thiokarbamoyl)-
disulfidu;

nitroderiváty, jako

dinitro-(1-methylheptyl)fenylkrotonát,
2-sek.butyl-4,6-dinitrofenyl-3,3-dimethyl-
akrylát,
2-sek.butyl-4,6-dinitrofenylisopropyl-
karbonát;

heterocyklické sloučeniny, jako

N-trichlormethylthio-tetrahydroftalimid,
N-trichlormethylthio-ftalimid,
2-heptadecyl-2-imidazolin-acetát,
2,4-dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
O,O-diethylftalimidofosfonothioát,
5-amino-1-[bis-(dimethylamino)fosfonyl]-
-3-fenyl-1,2,4-triazol,
5-ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol,
2,3-dikyan-1,4-dithiaanthrachinon,
2-thio-1,3-dithio[4,5-b]chinoxalin,
methylester 1-butylkarbamoyl-2-benzimidazol-
-karbamové kyseliny,
2-methoxykarbonylaminobenzimidazol,
2-thiokyanatomethylthiobenzthiazol,
4-(2-chlorfenylhydrazono)-3-methyl-5-
-isoxazon,
pyridin-2-thiol-1-oxid,
8-hydroxychinolin nebo jeho měďnatá sůl,
2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-
-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-
-1,4-oxathiin,
2-(2-furyl)benzimidazol,
piperazin-1,4-diyl-bis-[1-(2,2,2-trichlor-
ethyl)formamid],
2-(4-thiazolyl)benzimidazol,
5-butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-
-methylpyrimidin,
bis-(p-chlorfenyl)pyridinmethanol,
1,2-bis-(3-ethoxykarbonyl-2-thioureido)-
benzen,
1,2-bis-(3-methoxykarbonyl-1-thioureido)-
benzen;

a různé fungicidy, jako

dodecylguanidinacetát,
3-[3-(3,5-dimethyl-2-hydroxycyklohexyl)-
-2-hydroxyethyl]glutarimid,
hexachlorbenzen,
N-dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-
-N-fenyldiamid kyseliny sírové,
2,5-dimethylfuran-3-karboxanilid,
cyklohexylamid 2,5-dimethylfuran-3-
-karboxylové kyseliny,
anilid 2-methylbenzoové kyseliny,
anilid 2-jodbenzoové kyseliny,
1-[3,4-dichloranilino]-1-formylamino-
-2,2,2-trichlorethan,
2,6-dimethyl-N-tridecylmorfolin a jeho soli,
2,6-dimehyl-N-cyklo-dodecylmorfolin a jeho
soli,
D,L-methyl-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-2-
-furoylalaninát,
methylester D,L-N-(2,6-dimethylfenyl)-
-N-(2'-methoxyacetyl)anilinu,
diisopropylester 5-nitroisofthalové kyseliny,
1-[1',2',4'-triazol-1'-yl]-[1-[4'-chlor-
fenoxy]]-3,3-dimethylbutan-2-on,
1-[1',2',4'-triazol-1'-yl]-[1-[4'-chlor-
fenoxy]]-3,3-dimethylbutan-2-ol,
N-(2,6-dimethylfenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-
-aminobutyrolakton,

N-(n-propyl)-N-(2,6-trichlorfenoxyethyl)-
-N'-imidazolylmočovina.

Biologický účinek nových sloučenin po-
dle vynálezu dokládá následující příklad A.
Jako srovnávací látka slouží terc.butylester
2-fenyl-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)octové kyseliny
(N), známý z DOS č. 26 38 470.

Příklad A

Listy klíčnicích rostlin pšenice (druh „Ca-
ribo“), pěstované ve skleníku, postříkají
vodnými emulzemi obsahujícími v sušině
80 hmotnostních % účinné látky a 20 %
emulgátoru, a 2 dny po oschnutí povlaku
nanesené postřikem se popráší spory
(oidiemi) *Erysiphe graminis* var. *tritici*
(padlí pšeničné). Pokusné rostliny se pak u-
chovávají ve skleníku při teplotě 18 až 24
stupňů Celsia. Po 10 dnech se vyhodnotí
rozsahu napadení padlím.

Dosažené výsledky jsou shrnuty v násle-
dující tabulce, přičemž se udávají v hodno-
tách 0 až 5, kde 0 znamená žádný výskyt
houby a 5 představuje úplné napadení listů
houbou.

Tabulka

účinná látka (příklad č.)	napadení listů po postřiku prostředkem o koncentraci účinné látky (%)		
	0,025	0,012	0,006
1	0	1	1
2	0	0	0
3	0	0	0
4	0	0	2
5	0	2	3
8	1	2	2
9	0	0	2
11	0	0	2
12	1	1	2
13	0	0	0
14	0	0	0
21	0	1	2
23	0	0	2 — 3
26	0	0	1
27	0	2	2 — 3
28	0	0	2
29	0	0	0
31	0	0	2
32	0	0	0
34	0	1	2
35	0	0	0
36	0	0	3
37	0	0	0
38	0	0	0
40	0	0	0
45	1	1	1
46	0	0	0
47	0	0	0

účinná látka
(příklad č.)napadení listů po postřiku prostředkem
o koncentraci účinné látky (%)

	0,025	0,012	0,006
48	0	0	0
49	0	0	2
51	0	0	0
52	0	0	0
53	0	0	0
54	0	0	0
55	0	0	0
56	0	0	2 — 3
57	0	0	1
58	0	1	1
59	0	0	0
60	0	0	0
61	0	2	2
62	0	0	2
63	0	0	0
64	0	0	0
65	0	0	1
66	0	0	0
N	2	3	4
kontrola (neošetřeno)		5	

Příklad B

Listy rostlin pšenice, pěstovaných v květináčích se uměle infikují sporami *Puccinia recondita* (rez pšeničná) a 48 hodin se uchovávají v komoře nasycené vodními párami, teplotou 20 až 25 °C. Rostliny se pak postříkají vodným postřikovým preparátem připraveným rozpuštěním směsi, obsahující 80 % testované účinné látky a 20 % lignin-

sulfonátu sodného, ve vodě. Ošetřené rostliny se pak dále uchovávají ve skleníku při teplotě mezi 20 a 22 °C a relativní vlhkosti vzduchu 75 až 80 %. Po 10 dnech se vyhodnotí napadení rostlin rzí.

Dosažené výsledky jsou shrnuty do následujícího přehledu, přičemž se vyjadřují za pomoci stupnice 0 až 5, kde 0 znamená žádný růst houby a 5 představuje úplné napadení listů.

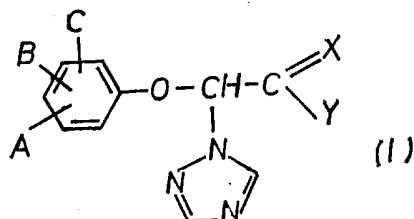
Tabulka

účinná látka
(příklad č.)napadení listů po postřiku prostředkem
o koncentraci účinné látky (%)

	0,025	0,012	0,006
3	0	0	0
52	0	0	1
54	0	0	0
55	0	0	1
62	0	0	0
64	0	0	1
66	0	0	1
kontrola (neošetřeno)		5	

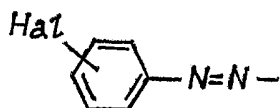
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje pevný nebo kapalný nosič a jako účinnou látku 1,2,4-triazol-1-yl-derivát obecného vzorce I



ve kterém

A znamená atom halogenu, fenylovou skupinu, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo zbytek vzorce



kde

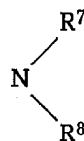
Hal představuje atom halogenu,

B znamená atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

C představuje atom vodíku nebo halogenu,

X znamená kyslík nebo síru a

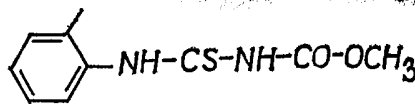
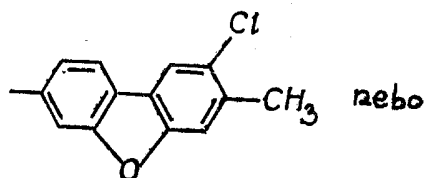
Y představuje alkinoxyskupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo zbytek vzorce



kde

R⁷ znamená atom vodíku, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, alkinylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, kyanalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo benzylovou skupinu a

R⁸ znamená atom vodíku, fenylový nebo benzylový zbytek, které jsou popřípadě mono- nebo disubstituované halogenem, alkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku nebo trifluormethylovou skupinou, dále cyklohexylovou skupinu, naftyllovou skupinu, kyanalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, alkenylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, zbytek



nebo jeho sůl snášitelnou pro rostliny nebo/a kovový komplex.