



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.09.1969 (P 135678)

Pierwszeństwo: 04.09.1968 Stany Zjednoczo-
ne Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1976

MKP A01n 9/22

Int. Cl². A01N 9/22

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Rohm and Haas Company, Filadelfia (Stany Zje-
dnoczone Ameryki)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający jako substancję czynną podstawione 1,2,4-4H-triazole o własnościach grzybobójczych użyteczne w zwalczaniu chorób grzybowych na roślinach i jako rolnicze fungicydy oraz pewne 1,2,4-4H-triazole użyteczne jako systemiczne (układowe) fungicydy przy zwalczaniu rdzy, na przykład na zbiorach zboża.

Przegląd 1,2,4-triazoli od strony chemicznej zamieścił K. Potts (Chem. Review, 61, 87-127 (1961)). Niewiele z takich związków posiada własności biologiczne. Handlowym herbicydem jest na przykład 3-amino-1,2,4-triazol, a jego pochodna tiokarbamylowa posiada według francuskiego opisu patentowego nr 1425253 własności grzybobójcze użyteczne przy produkcji farb. W patentowej publikacji japońskiej 11480/66 opisano pewne 3-merkaptio-4-amino-5-(podstawiony rodnik metylowy)-1,2,4-4H-triazole jako fungicydy.

Znanym fungicydem jest również 5-amino-1-(dwu-(dwumetyloamino)-fosfeno)-3-fenilo-1,2,4-triazol. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3308131 opisano między innymi 3-merkaptio-1-(podstawiony rodnik karbamylowy)-1,2,4-triazole użyteczne jako insektycydy. Bardzo mało jest znanych związków nadających się do zwalczania grzybów powodujących rdzę, a jeszcze mniej — fungicydów o działaniu systemicznym. Fungicydy zwalczające rdzę obejmują symetryczny dwuchloroceterofluoroaceton, etylenobisdwutiokar-

2

baminiany, związki niklu, fenylohydrazony, cykloheksyloimid i pewne karboksamidooksatyny.

Stwierdzono, że jako środki grzybobójcze dla grzybów wywołujących choroby roślin użyteczne są podstawione 1,2,4-4H-triazole o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ oznacza atom wodoru lub grupę —SA, w której A oznacza atom wodoru, niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, korzystnie atomem chloru, niskocząsteczkową grupą alkoksylową, grupą cyjanową, hydroksylową lub nitrową, grupą aryloksylową, ewentualnie podstawioną grupą alkoksylową, rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca lub grupą nitrową, rodnik arylowy, ewentualnie podstawiony grupą alkoksylową, rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca, korzystnie atomem chloru lub grupą nitrową, oraz rodnik benzoilowy, ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, korzystnie atomem chloru, grupą alkoksylową, rodnikiem alkilowym lub grupą nitrową. A może również oznaczać grupę o wzorze —C(X)R⁴, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki, zaś R⁴ oznacza rodnik arylowy, ewentualnie podstawiony niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym, niskocząsteczkową grupą alkoksylową, atomem chlorowca lub grupą nitrową, rodnik furoilowy oraz grupę o wzorze —NR⁵R⁶, w którym R⁵ i R⁶ oznaczają atom wodoru lub niskocząsteczkowy rodnik alkilowy. Ponadto A oznacza grupę o wzorze —CH₂C(O)NR⁵R⁶, w którym R⁵ i R⁶ mają wyżej podane znaczenia, grupę o wzorze

—CH(OH)R⁷, w którym R⁷ oznacza atom wodoru lub niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, grupę o ogólnym wzorze 2, w którym C i D oznaczają atom wodoru i grupę kierującą w pozycję meta, taką jak grupa cyjanowa, nitrowa, sulfonowa lub jej pochodna z tym, że tylko jedna z grup C i D może oznaczać atom wodoru. Wreszcie A może oznaczać atom metalu tworzącego sól, taki jak atom metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych, atom kadmu, miedzi, żelaza, manganu, niklu i cynku.

R² we wzorze ogólnym 1 oznacza rodnik alkilowy zawierający 1—18 atomów węgla, ewentualnie podstawiony jednym lub wieloma atomami chlorowca, korzystnie chloru, niskocząsteczkową grupą alkilową, grupą hydroksylową lub grupą nitrową, rodnik cykloalkilowy zawierający 3—8 atomów węgla, ewentualnie podstawiony jednym lub wieloma atomami chlorowca, korzystnie chloru, grupą hydroksylową lub grupą nitrową, rodnik aryloalkilowy zawierający do 10 atomów węgla, ewentualnie podstawiony w części arylowej niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca, korzystnie atomem chloru, lub grupą nitrową, rodnik arylowy, ewentualnie podstawiony niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca, korzystnie atomem chloru, lub grupą nitrową, a R³ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy zawierający 1—18 atomów węgla, grupę hydroksylową, grupę furylową oraz grupę o wzorze —COOB, w którym B oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy zawierający 1—12 atomów węgla, grupę amonową, ewentualnie jednopodstawioną, dwupodstawioną i trójpodstawioną niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym lub niskocząsteczkowym rodnikiem hydroksyalkilowym, czwartorzędową grupę amoniową i atom metalu tworzącego sole, oraz kwaśne sole zasadowych podstawionych 1,2,4-4H-triazoli, uzyskane z kwasów mineralnych, takich jak kwas fluoroborowy, bromowodorowy,

chlorowodorowy, azotowy, fosforowy i siarkowy oraz z jedno- i wielozasadowych kwasów organicznych, takich jak kwas octowy, chlorooctowy, akrylowy, toluenosulfonowy, szczawiowy i maleinowy.

Pojęcie „niskocząsteczkowy” w odniesieniu do rodników alkilowych i alkoksylowych oznacza, że rodnik alkilowy lub alkilowa część rodnika zawiera 1—5 atomów węgla. Rodniki alkilowe w związkach o ogólnym wzorze 1 mogą występować w postaci rodników o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym.

Związki o wzorze 1, w którym R¹ oznacza grupę —SH mogą istnieć w formie tautomerycznej, co przedstawiono na schemacie 1.

Związek o wzorze 3 jest 1,2,4-4H-triazolem, podczas gdy związek o wzorze 4 jest bardziej znany jako Δ^2 — 1,2,4-triazolinon-5. Pochodne takiej mieszaniny tautomerycznej, otrzymane na drodze wprowadzenia grupy A, której znaczenie podano powyżej, wyłączone grupy zdolne do tworzenia soli z metalami, mogą istnieć w postaci związku o wzorze 5 lub związku o wzorze 6, bądź też jako ich mieszanina. W niniejszym opisie związki te traktowane są jako 1,2,4-4H-triazole.

Ponadto związki o wzorze 1, w którym R³ oznacza grupę hydroksylową, mogą również tworzyć odmiany tautomeryczne przedstawione wzorem 7 i wzorem 8. Prawdopodobnie główny składnik występuje w formie laktamu, jednak w niniejszym opisie będzie stosowana nazwa 5-hydroksy-1,2,4-4H-triazol. Ogólne wiadomości na temat związków tautomerycznych i izomerycznych można znaleźć w pracy Elderfielda „Heterocyclic compounds”, John Wiley, N.Y., 1957, t. V, str. 91—92.

W tablicy 1 podano wzory i nazwy przykładów związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku. W tablicy 2 podano własności fizyczne, wyniki analiz lub odnośniki literaturowe wymienionych związków.

Nowe związki będące substancją czynną środka

Tablica 1

Przykłady podstawionych 1,2,4-triazoli o ogólnym wzorze 1

Nr związku	R ¹	R ²	R ³	Nazwa
I	H	n—C ₃ H ₇	H	4-n-propylo-1,2,4-triazol
II	H	n—C ₄ H ₉	H	4-n-butylo-1,2,4-triazol
III	H	n—C ₆ H ₁₃	H	4-n-heksylo-1,2,4-triazol
IV	H	n—C ₁₀ H ₂₁	H	4-n-decylo-1,2,4-triazol
V	H	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	4-(3-metoksypropylo)-1,2,4-triazol
VI	H	—CH ₂ C ₆ H ₅	H	4-benzylo-1,2,4-triazol
VII	SH	CH ₃	H	3-merkapt-4-metylo-1,2,4-triazol
VIII	SH	C ₂ H ₅	H	3-merkapt-4-etylo-1,2,4-triazol
IX	SH	n—C ₃ H ₇	H	3-merkapt-4-n-propylo-1,2,4-triazol
X	SH	n—C ₄ H ₉	H	3-merkapt-4-n-butylo-1,2,4-triazol
XI	SH	III rząd—C ₄ H ₉	H	3-merkapt-4-III.rząd.-butylo-1,2,4-triazol
XII	SH	n—C ₅ H ₁₁	H	3-merkapt-4-n-pentylo-1,2,4-triazol
XIII	SH	n—C ₆ H ₁₃	H	3-merkapt-4-n-heksylo-1,2,4-triazol
XIV	SH	n—C ₈ H ₁₇	H	3-merkapt-4-n-oktylo-1,2,4-triazol

Tablica 1 (ciąg dalszy)

Nr związku	R ¹	R ²	R ³	Nazwa
XV	SH	III rząd—C ₈ H ₁₇	H	3-merkapt-4-III.rzęd.-oktylo-1,2,4-triazol
XVI	SH	n—C ₁₀ H ₂₁	H	3-merkapt-4-n-decylo-1,2,4-triazol
XVII	SH	cykloheksyl	H	3-merkapt-4-cykloheksylo-1,2,4-triazol
XVIII	SH	—CH ₂ C ₆ H ₅	H	3-merkapt-4-benzylo-1,2,4-triazol
XIX	SH	fenyl	H	3-merkapt-4-fenilo-1,2,4-triazol
XX	SH	CH ₃	OH	3-merkapt-4-metylo-5-hydroksy-1,2,4-triazol
XXI	SH	C ₄ H ₉	OH	3-merkapt-4-n-butylo-5-hydroksy-1,2,4-triazol
XXII	SH	C ₆ H ₅	OH	3-merkapt-4-fenilo-5-hydroksy-1,2,4-triazol
XXIII	SH	C ₄ H ₉	CH ₃	3-merkapt-4-n-butylo-3-metylo-1,2,4-triazol
XXIV	SH	CH ₃	2-furyl	3-merkapt-4-metylo-5-(2-furylo)-1,2,4-triazol
XXV	SH	C ₄ H ₉	2-furyl	3-merkapt-4-n-butylo-5-(2-furylo)-1,2,4-triazol
XXVI	SH	fenyl	2-furyl	3-merkapt-4-fenilo-5-(2-furylo)-1,2,4-triazol
XXVII	SH	CH ₃	COOH	3-merkapt-4-metylo-5-karboksy-1,2,4-triazol
XXVIII	SH	C ₄ H ₉	COOH	3-merkapt-4-n-butylo-5-karboksy-1,2,4-triazol
XXIX	SH	C ₄ H ₉	COOH . (HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	sól trójetanoloaminowa 3-merkapt-4-n-butylo-5-karboksy-1,2,4-triazolu
XXX	SH	C ₄ H ₉	COOC ₂ H ₅	3-merkapt-4-n-butylo-5-karboetoksy-1,2,4-triazol
XXXI	SNa	C ₄ H ₉	COOC ₂ H ₅	sól sodowa 3-merkapt-4-butylo-5-karboetoksy-1,2,4-triazolu
XXXII	—SC(O) NHCH ₃	C ₄ H ₉	COOH	3-metylokarbamylomerkapt-4-n-butylo-5-karboksy-1,2,4-triazol
XXXIII	—SC(O) NHCH ₃	C ₄ H ₉	COOH . (HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	sól trójetanoloaminowa 3-metylokarbamylomerkapt-4-n-butylo-5-karboksy-1,2,4-triazolu
XXXIV	—SC(S) N(CH ₃) ₂	C ₄ H ₉	COOH	3-dwumetylotiotiokarbamylomerkapt-4-n-butylo-5-karboksy-1,2,4-triazol
XXXV	—SCH ₃	C ₄ H ₉	H	3-metylomerkapt-4-n-butylo-1,2,4-triazol
XXXVI	Produkt cyjanoetylacji			2-(2-cyjanoetylo)-4-n-butylo-1,2,4-triazolinotion-3
XXXVII	—SCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	C ₄ H ₉	H	3-(2-etoksyetylo-merkapt-4-n-butylo-1,2,4-triazol
XXXVIII	—SCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	C ₄ H ₉	H	3-(2-fenoksyetylomerkapt-4-n-butylo-1,2,4-triazol
XXXIX	—SCH(OH)CCl ₃	C ₄ H ₉	H	3-(1-hydroksy-2,2,2-trójkloroetylo-merkapt-4-n-butylo-1,2,4-triazol
XL	—SCH ₂ CONH ₂	C ₄ H ₉	H	3-karbamylometylomerkapt-4-n-butylo-1,2,4-triazol
XLI	—SCH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃ —4	C ₄ H ₉	H	3-(4-metoksybenzylomerkapt-4-n-butylo-1,2,4-triazol zmieszany z 4-n-butylo-2-(4-metoksybenzylo)-1,2,4-triazolinotionem-3
XLII	—SC ₆ H ₅ (NO ₂) ₂ —2,4 —SCONACH ₃	C ₄ H ₉	H	3-(2,4-dwunitrofenylomerkapt-4-n-butylo-1,2,4-triazol
XLIII	—SC ₆ H ₅ (NO ₂) ₂ —2,4	C ₄ H ₉	H	3-metylokarbamylomerkapt-4-n-butylo-1,2,4-triazol

Tablica 1 (ciąg dalszy)

Nr związku	R ¹	R ²	R ³	Nazwa
XLIV	—SCOC ₆ H ₄ Br—2	C ₄ H ₉	H	3-(2-bromobenzoilomerkapto)-4-n-butyl-1,2,4-triazol
XLV	—SCOC ₆ H ₄ Br—4	C ₄ H ₉	H	3-(4-bromobenzoilomerkapto)-4-n-butyl-1,2,4-triazol
XLVI	—SCOC ₆ H ₄ OCH ₃ —4	C ₄ H ₉	H	3-(4-metoksybenzoilomerkapto)-4-n-butyl-1,2,4-triazol
XLVII	—SCOC ₆ H ₄ NO ₂ —3	C ₄ H ₉	H	3-(3-nitrobenzoilomerkapto)-4-n-butyl-1,2,4-triazol
XLVIII	—SCOCH=CHCH=CH—O	C ₄ H ₉	H	3-furoilomerkapto-4-n-butyl-1,2,4-triazol
XLIX	—SCH ₃ COC ₆ H ₄ OCH ₃	C ₄ H ₉	H	3-(p-metoksyfenacylomerkapto)-4-n-butyl-1,2,4-triazol
L	Produkt cyjanoetylacji			2-(2-cyjanoetylo)-4-fenyl-1,2,4-triazolinon-3
LI	—SC ₆ H ₅ (NO ₂) ₂ —2,4	fenyl	H	3-(2,4-dwunitrofenylomerkapto)-4-fenyl-1,2,4-triazol
LII	—SCOC ₆ H ₄ OCH ₃ —4	fenyl	H	3-(4-metoksybenzoilomerkapto)-4-fenyl-1,2,4-triazol
LIII	—SCOC ₆ H ₄ NO ₂ —3	fenyl	H	3-(3-nitrobenzoilo)-4-fenyl-1,2,4-triazol

Tablica 2

Charakterystyka związków
Wyniki analizy*) lub odnośnik literaturowy

Nr związku	Temperatura topnienia °C	Wzór empiryczny	C	H	N	S
I	120—125/0,6 mm Hg ^a	C ₅ H ₉ N ₃	52,8 (54,0)	8,8 (8,1)	37,2 (37,9)	
II	130—142/0,2 mm Hg ²		J. Chem. Soc. 1967, 1665			
III	145—155/0,05 mm Hg ²	C ₈ H ₁₅ N ₃	62,6 (62,7)	9,8 (9,8)	27,2 (27,5)	
IV	35—37	C ₁₂ H ₂₃ N ₃	68,7 (68,9)	11,1 (11,0)	20,0 (20,1)	
V	130—140/0,05 mm Hg ^a	C ₈ H ₁₁ N ₃ O	51,5 (51,0)	8,3 (7,8)	30,2 (29,8)	
VI	112—114		J. Chem. Soc. (C), 1967, 1666			
VII	163—165		Berichte 29, 2489 (1896)			
VIII	98—100		Berichte 29, 2487 (1896)			
IX	74—75	C ₅ H ₉ N ₃ S	42,2 (41,9)	6,3 (6,3)	29,0 (29,4)	22,2 (22,3)
X	67—69	C ₆ H ₁₁ N ₃ S	46,0 (45,8)	7,1 (7,0)	26,9 (26,8)	20,25 (20,4)
XI	199—201	C ₆ H ₁₁ N ₃ S	45,8 (45,8)	7,1 (7,0)	26,9 (26,8)	20,2 (20,4)
XII	38—40	C ₇ H ₁₃ N ₃ S	49,0 (49,1)	7,4 (7,6)	24,3 (24,6)	18,9 (18,7)
XIII	56—57	C ₈ H ₁₅ N ₃ S	51,8 (51,9)	7,7 (8,1)	22,8 (22,7)	17,4 (17,3)
XIV	61—62	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ S	56,6 (56,4)	8,9 (8,9)	19,6 (19,7)	15,2 (15,0)
XV	182—184	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ S	56,6 (56,4)	9,0 (8,9)	20,0 (19,7)	15,1 (15,0)
XVI	67—68	C ₁₂ H ₂₃ N ₃ S	60,0 (59,7)	9,7 (9,6)	17,6 (17,4)	13,3 (13,3)
XVII	164—166	C ₈ H ₁₃ N ₃ S	52,7 (52,5)	7,2 (7,1)	22,8 (23,0)	17,8 (17,5)
XVIII	118—120		Saikochi i Kanacko, Chem. Abstracts 56, 7305			
XIX	171—173		Compt. rend. 248. 1677 (1959)			
XX	215—217 (rozkład)	C ₃ H ₅ N ₃ OS	27,5 (27,5)	4,0 (3,8)	31,95 (32,1)	24,6 (24,4)
XXI	152—154	C ₈ H ₁₁ N ₃ OS	41,9 (41,6)	6,45 (6,3)	24,4 (24,3)	18,4 (18,5)
XXII	135—136		Compt. rend. 248. 1677 (1959)			
XXIII	101—102	C ₇ H ₁₃ N ₃ S	48,9 (49,1)	7,8 (7,6)	24,2 (24,6)	19,1 (18,7)
XXIV	192—194	C ₇ H ₁₃ N ₃ OS	46,7 (46,4)	3,9 (3,9)	23,5 (23,2)	17,5 (17,7)
XXV	103—105	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ OS	53,7 (53,8)	5,8 (5,8)	18,9 (18,8)	14,8 (14,4)
XXVI	215	C ₁₂ H ₂₃ N ₃ OS	59,2 (59,3)	3,95 (3,7)	17,2 (17,3)	13,2 (13,1)
XXVII	158—160	C ₄ H ₅ N ₃ O ₂ S	30,4 (30,2)	3,4 (3,1)	26,7 (26,4)	19,9 (20,1)

Tablica 2 (ciąg dalszy)

Nr związku	Temperatura topnienia °C	Wzór empiryczny	C	H	N	S
XXVIII	108—110	$C_7H_{11}N_3O_2S \cdot H_2O$	38,1 (38,4)	5,9 (5,9)	19,1 (19,2)	14,7 (14,6)
XXIX	132—134	$C_{13}H_{26}N_4O_2S$	51,8 (51,7)	8,8 (8,7)	18,8 (18,5)	10,9 (10,6)
XXX	miękkie ciało stałe	$C_5H_{15}N_3O_2S$	46,7 (47,1)	6,7 (6,6)	18,6 (18,3)	14,4 (14,0)
XXXI	higroskopijne ciało stałe					
XXXII	106—107	$C_9H_{14}N_4O_3S$	41,8 (40,9)	6,3 (6,2)	19,9 (19,2)	11,4 (10,9)
XXXIII	koncentrat	$C_{15}H_{22}N_5O_3S$	50,0 (50,6)	9,5 (8,1)	20,9 (19,5)	7,8 (8,9)
XXXIV	olej brązowy					
XXXV	128—131/2 mm Hg ^a	$C_7H_{13}N_3S$	49,1 (49,1)	7,6 (7,6)	24,6 (24,6)	19,0 (18,7)
XXXVI	168—175/2 mm Hg ^a	$C_9H_{14}N_4S$	51,2 (51,4)	6,8 (6,7)	26,65 (26,7)	15,1 (15,2)
XXXVII	147—155/1 mm Hg ^a	$C_{10}H_{19}N_3OS$	52,7 (52,3)	8,2 (8,3)	18,8 (18,4)	14,45 (14,6)
XXXVIII	220—230/0,25 mm Hg ^a	$C_{14}H_{19}N_3OS$	60,9 (60,6)	7,3 (6,9)	15,05 (15,2)	10,9 (11,5)
XXXIX	95—97	$C_8H_{12}Cl_3N_3OS$	31,8 (31,6)	4,2 ((3,95)	13,95 (13,8)	10,8 (10,5)
XL	74—76	$C_8H_{14}N_4OS$	45,6 (44,8)	6,3 (6,5)	26,7 (26,2)	14,3 (15,0)
XLI	190—205/0,03 mm Hg ^a	$C_{14}H_{19}N_3OS$	60,6 (60,6)	7,1 (6,9)	16,0 (15,2)	10,95 (11,5)
XLII	105—107	$C_{12}H_{13}N_3O_4S$	44,8 (44,6)	4,3 (4,0)	21,5 (21,7)	20,1 (19,8)
XLIII	112—114	$C_8H_{14}N_4OS$	45,1 (44,9)	6,7 (6,6)	26,2 (26,2)	14,8 (14,9)
XLIV	143—144	$C_{13}H_{14}BrN_3OS$	46,2 (45,9)	4,5 (4,1)	12,4 (12,3)	9,5 (9,4)
XLV	160—162	$C_{13}H_{14}BrN_3OS$	45,8 (45,9)	4,0 (4,1)	12,2 (12,3)	9,5 (9,4)
XLVI	94—96	$C_{14}H_{17}N_3O_2S$	57,7 (57,7)	5,8 (5,9)	14,4 (14,4)	11,0 (11,0)
XLVIII	102—105	$C_{11}H_{13}N_3O_2S$	52,7 (52,6)	5,5 (5,2)	16,6 (16,7)	12,7 (12,8)
XLIX	79—82	$C_5H_{19}N_3O_2S$	58,1 (59,1)	6,4 (6,3)	13,6 (13,8)	10,4 (10,5)
L	100—102	Chemical Abstracts, 63, 13242 (1965)				
LI	248—250	$C_{14}H_9N_5O_4S$	49,0 (49,0)	2,8 (2,6)	20,3 (20,4)	9,4 (9,3)
LII	174—176	$C_{16}H_{13}N_3O_2S$	61,9 (61,8)	4,25 (4,2)	13,5 (13,5)	10,5 (10,3)
LIII	143—146	$C_{15}H_{10}N_4O_3S$	55,35 (55,2)	3,25 (3,1)	17,2 (17,2)	9,9 (9,8)

*) Liczby podane w nawiasach oznaczają wartości teoretyczne obliczone ze wzorów empirycznych
a=Temperatura wrzenia w °C.

według wynalazku mogą być przedstawione za pomocą ogólnego wzoru 9, w którym A oznacza atom wodoru, niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, korzystnie atomem chloru, niskocząsteczkową grupą alkoksylową, grupą cyjano, grupą hydroksylową lub grupą nitrową, grupą aryloksylową, ewentualnie podstawioną grupą alkoksylową, rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca lub grupą nitrową, rodnik arylowy, ewentualnie podstawiony grupą alkoksylową, rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca, korzystnie atomem chloru, lub grupą nitrową oraz rodnik benzoylowy, ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, korzystnie atomem chloru, grupą alkoksylową, rodnikiem alkilowym lub grupą nitrową. A może również oznaczać grupę o wzorze $-C(X)R^4$, w którym X oznacza atom siarki lub tlenu, a R^4 oznacza rodnik arylowy, ewentualnie podstawiony niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym, niskocząsteczkową grupą alkoksylową, atomem chlorowca lub grupą nitrową, rodnik furoilowy oraz grupę o wzorze $-NR^5R^6$, w którym R^5 i R^6 oznaczają atom wodoru lub niskocząsteczkowe rodniki alkilowe.

Ponadto A może oznaczać grupę o wzorze $-CH_2C(O)NR^5R^6$, w którym R^5 i R^6 mają wyżej podane znaczenie, grupę o wzorze $-CH(OH)R^7$, w którym R^7 oznacza atom wodoru, niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, lub grupę o wzorze 2, w którym C i D oznaczają atom wodoru i grupę kierującą w pozycję meta, taką jak grupa cyjanowa, nitrowa, sulfonowa i jej pochodne, z tym, że tylko jeden z podstawników C i D może oznaczać atom wodoru.

Wreszcie A może oznaczać metale tworzące sole, takie jak metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych, kadm, miedź, żelazo, mangan, nikiel i cynk.

W przypadku, gdy A oznacza atom wodoru, R^8 oznacza rodnik alkilowy zawierający 3—18 atomów węgla, ewentualnie podstawiony jednym lub wieloma atomami chlorowca, korzystnie chloru, niskocząsteczkową grupą alkoksylową, grupą hydroksylową lub grupą nitrową oraz rodnik cykloalkilowy zawierający od 3—8 atomów węgla, ewentualnie podstawiony jednym lub wieloma atomami chlorowca, korzystnie chloru, grupą nitrową lub grupą hydroksylową.

Jeżeli A oznacza rodnik metylowy, to R⁸ oznacza rodnik alkilowy zawierający 3—18 atomów węgla, ewentualnie podstawiony jednym lub wieloma atomami chlorowca, korzystnie chloru, niskocząsteczkową grupą alkoksylową, grupą hydroksylową lub grupą nitrową oraz rodnik aryloalkilowy zawierający do 10 atomów węgla, w którym część arylowa może być podstawiona niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca, korzystnie chloru, lub grupą nitrową.

W przypadku, gdy A oznacza rodnik karbamylometylowy, rodnik benzylowy, rodnik nitrobenzylowy lub atom sodu, wówczas R⁸ oznacza rodnik alkilowy zawierający 1—18 atomów węgla, ewentualnie podstawiony jednym lub wieloma atomami chlorowca, korzystnie chloru, niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym, grupą hydroksylową lub grupą nitrową oraz rodnik aryloalkilowy zawierający do 10 atomów węgla, w którym część arylowa może być podstawiona niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca, korzystnie chloru, lub grupą nitrową.

Jeżeli A oznacza wszystkie pozostałe grupy, to R⁸ oznacza rodnik alkilowy zawierający 1—18 atomów węgla, ewentualnie podstawiony jednym lub wieloma atomami chlorowca, korzystnie chloru, niskocząsteczkową grupą alkoksylową, grupą nitrową lub grupą hydroksylową, rodnik cykloalkilowy zawierający 3—8 atomów węgla, ewentualnie podstawiony jednym lub wieloma atomami chlorowca, korzystnie chloru, grupą hydroksylową lub grupą nitrową, rodnik aryloalkilowy zawierający do 10 atomów węgla, ewentualnie podstawiony w części arylovej niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca, korzystnie chloru lub grupą nitrową oraz rodnik arylowy, ewentualnie podstawiony niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca, korzystnie chloru, lub grupą nitrową.

R⁹ oznacza natomiast atom wodoru, rodnik alkilowy zawierający 1—18 atomów węgla, ewentualnie podstawiony jednym lub więcej atomami chlorowca, korzystnie chloru, niskocząsteczkową grupą alkoksylową, grupą hydroksylową lub grupą nitrową, rodnik furylowy oraz grupę o wzorze —COOB, w którym B oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy zawierający od 1—12 atomów węgla, grupę amoniową, ewentualnie jednopodstawioną, dwupodstawioną i trójpodstawioną niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym lub niskocząsteczkowym rodnikiem hydroksyalkilowym, czwartorzędową grupą amoniową i metale tworzące sole oraz kwaśne sole zasadowych związków o wzorze 9.

Jeszcze inne nowe związki będące substancją czynną środka według wynalazku można przedstawić ogólnym wzorem 10, w którym R¹⁰ oznacza rodnik alkilowy zawierający 3—18 atomów węgla, wyłączając rodnik n-butyłowy, oraz ogólnym wzorem 11, w którym R¹¹ oznacza rodnik alkilowy zawierający 1—18 atomów węgla, ewentualnie podstawiony jednym lub wieloma atomami chlorowca, korzystnie chloru, grupą alkoksylową, grupą hydroksylową lub grupą nitrową oraz rodnik cykloalkilowy zawierający 3—8 atomów węgla, ewentualnie podstawiony jednym lub więcej atomami

chlorowca, korzystnie chloru, grupą hydroksylową lub grupą nitrową.

Poniżej wymieniono nazwy typowych związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku o wzorach ogólnych 9, 10 i 11.

4-izopropyl-1,2,4-triazol, 4-II-rzęd.-butyl-1,2,4-triazol, 4-n-pentyl-1,2,4-triazol, 4-dodecyl-1,2,4-triazol, 4-oktadecyl-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-izobutyl-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-izopentyl-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-undecyl-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-(4-chlorobutyl)-4,2,4-triazol, 3-merkapt-4-(3-metoksypropyl)-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-(2-hydroksybutyl)-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-(4-nitrobutyl)-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-cyklopropyl-1,2,4-triazol, 3-metylomerkapt-4-(3-chloropropyl)-1,2,4-triazol, 3-metylomerkapt-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-butylmerkapt-4-(2-chloropropyl)-1,2,4-triazol, 3-chlorometylomerkapt-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-(2-hydroksyetylmerkapt)-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-(2-cyanoetylmerkapt)-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-(2-nitroetylmerkapt)-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-(2-(4-chlorofenoksy)-etylmerkapt)-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-(2-(2-metylofenoksy)-etylmerkapt)-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-(2(3-nitrofenoksy)-etylmerkapt)-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-benzylmerkapt-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-(4-chlorobenzylmerkapt)-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-(dodecylobenzylmerkapt)-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-fenacylomerkapt-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-(3,5-dwuchlorofenacylomerkapt)-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-benzoylomerkapt-4-chloropropyl-1,2,4-triazol, 3-(3-nitrobenzoylomerkapt)-4-benzyl-1,2,4-triazol, 3-karbamylmerkapt-4-benzyl-1,2,4-triazol, 3-metylokarbamylmerkapt-4-(4-chlorobenzyl)-1,2,4-triazol, 3-dwumetylokarbamylmerkapt-4-(2-chloroetyl)-1,2,4-triazol, 3-karbamylmetylomerkapt-4-(3-chloropropyl)-1,2,4-triazol, 3-karbamylmetylomerkapt-4-(2-metoksybenzyl)-1,2,4-triazol, 3-karbamylmetylomerkapt-4-(4-nitrobenzyl)-1,2,4-triazol, 3-metylokarbamylmetylomerkapt-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-hydroksymetylomerkapt-4-(2-chlorobutyl)-1,2,4-triazol, 3-chlorometylomerkapt-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-(1-hydroksy-2,4-dwuchloroetylmerkapt)-4-(2-chloropropyl)-1,2,4-triazol, 3-(2-nitrofenylmerkapt)-4-(3-bromopropyl)-1,2,4-triazol, 3-(2-cyano-fenylmerkapt)-4-butyl-1,2,4-triazol, 3-(4-sulfonamidofenylmerkapt)-4-benzyl-1,2,4-triazol, 3-(4-nitrofenylmerkapt)-4-(4-chlorobenzyl)-1,2,4-triazol, 3-furoilmerkapt-4-(3-chlorofenyl)-1,2,4-triazol, 3-furoilmerkapt-4-(2-chlorobenzyl)-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-(2-chloroetyl)-5-metyl-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-(2-chlorobenzyl)-5-furyl-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-(4-chlorobutyl)-5-butyl-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-(2-bromopropyl)-5-(2-hydroksyetyl)-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-benzyl-5-(2-nitroetyl)-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-cyklopentyl-5-hydroksymetyl-1,2,4-triazol, 3-metylomerkapt-4-butyl-5-metyl-1,2,4-triazol, 3-etylmerkapt-4-(3-chloropropyl)-5-chlorometyl-1,2,4-triazol, 3-(2-chloroetylmerkapt)-4-(2-chloroetyl)-5-karboksy-1,2,4-triazol, 3-karbamylmerkapt-4-(3-metoksypropyl)-5-karboksy-1,2,4-triazol, 3-(3-metoksypropylmerkapt)-4-(4-chlorobenzyl)-5-karboksy-1,2,4-triazol, 3-(4-nitrofenylmerkapt)-4-(3-bromopropyl)-5-karboksy-1,2,4-triazol, 3-merka-

pto-4-(2-hydroksyetylo)-5-hydroksy-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-(2-chlorobutylo)-5-hydroksy-1,2,4-triazol, oraz 3-(4-metylobenzoilmerkapt)-4-oktylo-5-hydroksy-1,2,4-triazol.

Związki, które wykazują znakomitą aktywność systemiczną w zwalczaniu rdzy zbożowej, mają strukturę przedstawioną wzorem 12, w którym R' oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze —SA, w którym A oznacza atom wodoru, niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, podstawiony grupą cyjanową lub niskocząsteczkową grupą alkoksylową, grupę —CH(OH)CCl₃, grupę o wzorze —CHNR⁵R⁶, w którym R⁵ i R⁶ oznaczają atom wodoru lub niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, rodnik benzylowy, rodnik metoksybenzylowy, grupę o wzorze —C(X)NR⁵R⁶, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki, a R⁵ i R⁶ oznaczają atom wodoru lub niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, rodnik metoksybenzoilowy, rodnik furoilowy, rodnik 2,4-dwunitrofenylowy i metale tworzące sól.

Rodnik R" oznacza rodnik alkilowy zawierający 3—6 atomów węgla, wyłączając III-rzęd, rodnik butylowy, ewentualnie rodnik alkilowy, podstawiony niskocząsteczkowym rodnikiem alkoksylowym i rodnik benzylowy. R" oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze —COOB, w którym B oznacza atom wodoru, niskocząsteczkowy rodnik alkilowy lub metal, grupę amonową, grupę aminową lub grupę tworzącą czwartorzędową sól amoniową. Korzystne są związki o wzorze 12, w którym R" oznacza rodnik n-butylo-owy, na przykład 4-n-butylo-1,2,4-triazol, 3-merkapt-4-n-butylo-1,2,4-triazol i 3-merkapt-4-butylo-5-karboksy-1,2,4-triazol.

Związki aktywne środka według wynalazku posiadają dużą zdolność niszczenia różnych organizmów grzybowych. Na przykład, związki o wzorze ogólnym 13, w którym R² oznacza niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, R³ oznacza atom wodoru, grupę karboksylową i jej sól trójetanoloaminową, R⁵ i R⁶ oznaczają atom wodoru lub niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, a X oznacza atom tlenu lub siarki, posiadają zdolność niszczenia *Phytophthora infestans* w 80% i więcej przy 1200 częściach na milion. 3-(4-metoksybenzylmerkapt)-4-butylo-1,2,4-triazol niszczy w 50—85%, *Botrytis cinerea* na bobie przy 1200 częściach na milion. Otrzymano również znakomite wyniki w niszczeniu *Pythium ultimum* na burakach rosnących w ziemi zawierających 200 części na milion 3-(4-metoksybenzoilmerkapt)-4-butylo-1,2,4-triazolu.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku można wykorzystywać jako jedyne środki niszczące organizmy żywe, same lub w mieszaninie lub też można je stosować w połączeniu z innymi fungicydami lub też z insektycydami, środkami molobójczymi, odstraszającymi ptaki i z dającymi się porównać pestycydami.

Z 1,2,4-triazolami można stosować fungicydy będące dwutiokarbaminianami i ich pochodnymi, takimi jak dwumetylodwutiokarbaminian żelaza (ferbam), dwumetylodwutiokarbaminian cynku (ziram), etylenobisdwutiokarbaminian manganu (maneb) i ich produkty koordynacji z jonem cynku, etylenobisdwutiokarbaminian cynku (zineb), dwusiarczek czterometylo-uranu i 3,5-dwumetylo-1,3,5-

-2H-czterowodorotiadiazinotri-⁹/₁₀, z pochodnymi nitrofenolu, takimi jak krotonian dwunitro-(1-metyloheptylo)-fenylu (dinocap), 2-II-rzęd.-butylo-4,6-dwunitrofenyloizopropylu weglanem, że związkami heterocyklicznymi, takimi jak N-trójdichlorometylo-⁵tioczworowodoroftalimid (captan), N-trójdichlorometyloftalimid (folpet), 2-heptadecylo-2-imidazolina (glyodin), 2,4-dwuchloro-6-(ochloroanilino)-sym-¹⁰-triazina, ftalimidotiofosforan dwuetylu, 5-amino-1-[dwu (dwumetyloamino) fosfinylo]-3-fenyl-1,2,4-triazol, 5-etoksy-3-trójdichlorometylo-1,2,4-tiadiazol, 2,3-dwucyjano-1,4-dwutiantrachinon (dithianon), 2-tio-1,3-dwutio-[4,5-b]-chinoksalina (thioquinox), ester metylowy kwasu 1-(butylokarbamyl)-2-benzimidazolokarbaminowego, 4-(2-chlorofenyl)hydrazono-3-metylo-izoksazolon-5, 1-tlenek 2-tiolopirydyny, 8-hydroksychinolina, 4,4-dwutlenek 2,3-dwuwodoro-5-karboksyanilido-6-metylo-1,4-oksa-¹⁵tiiny i dwu-(p-chlorofenyl)-3-pirydynometanol, oraz z rozmaitymi fungicydami, takimi jak octan dodecylu-²⁰anidyny (dodine), imid kwasu 3-[2-(3,5-dwumetylo-2-oksycykloheksylo)-2-hydroksyetylo] glutarowego (cycloheximide), octanu fenylortęciowy, N-etylortęcio-1,2,3,6-czterowodoro-3,6-endomentano-3, 4,5,6,7,7-sześciokloroftalimid, mleczan fenylortęciomono-²⁵etanoloamoniowy, 2,3-dwuchloro-1,4-naftochinon, 1,4-dwuchloro-2,5-dwumetoksybenzen, sól sodowa kwasu p-dwumetyloaminobenzenodwuosulfonowego, 2-chloro-1-nitropropan, polichloronitrobenzeny, ³⁰takie, jak pięciokloronitrobenzen, izotiocyanian metylu, grzybobójcze antybiotyki, takie jak griseofulwina lub kasugamycyna, czterofluorodwuchloro-aceton, 1-fenylotiosemikarbazyd, mieszanina Bordeaux, związki zawierające nikiel, oraz siarka.

Własności chwastobójcze i zdolność regulowania ³⁵wzrostu roślin stwierdzono u pewnych 1,2,4-triazoli podstawionych w pozycji 4 o ogólnym wzorze 14, w którym R¹² oznacza rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym zawierającym 1—18 ⁴⁰atomów węgla, ewentualnie podstawiony niskocząsteczkowym rodnikiem alkoksylowym lub grupą hydroksylową, rodnik aryloalkilowy zawierający 7—10 atomów węgla, ewentualnie podstawiony w części arylowej jednym lub wieloma atomami chlo-⁴⁵rowca, korzystnie chloru, rodnik arylowy, korzystnie fenylowy, ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, korzystnie chloru. Przykłady takich związków podano w tablicy 3.

Do celów chwastobójczych i regulacji wzrostu ⁵⁰roślin w związki o wzorze 14 stosuje się w ilości 0,55—22 kg/ha, korzystnie 1,1—5,5 kg/ha.

1,2,4-triazole i ich sole posiadają własności zabi-⁵⁵jania żywych organizmów i z tego względu są szczególnie użyteczne jako rolnicze fungicydy. Jako takie można je stosować w różnych miejscach takich jak nasiona, gleba oraz liście. Do tych celów można stosować 1,2,4-triazole jako produkty techniczne lub czyste, w roztworach lub mieszan-⁶⁰kach.

Środek według wynalazku zawiera 1,2,4-triazole ⁶⁵zazwyczaj w połączeniu z nośnikiem i jest przygotowywany na przykład w postaci zwilżalnych proszków, emulgowanych koncentratów, pyłów, granulatów, aerozoli i koncentratów emulsyjnych wykazujących zdolność płynięcia. W takich mieszan-⁶⁵kach,

Tablica 3

1,2,4-triazole podstawione w pozycji 4, o ogólnym wzorze 14

Numer związku	R ¹²	Temperatura topnienia (°C) lub wrzenia (°C/mm Hg)	Wzór empiryczny	% C	Wyniki analizy ^{a)}	% N
LIV	1—C ₆ H ₅	128—132°/0,1 mm	C ₆ H ₁₁ N ₃	57,8 (57,6)	9,2 (8,8)	33,6 (33,6)
LV	1—C ₈ H ₁₁	153—163°/0,2 mm	C ₇ H ₁₃ N ₃	60,5 (60,4)	9,7 (9,4)	30,4 (30,2)
LVI	2-etyloheksyl	147°/0,05 mm	C ₁₀ H ₁₉ N ₃	66,0 (66,3)	10,8 (10,6)	23,4 (23,2)
LVII	n—C ₈ H ₁₇	167—174°/0,01 mm	C ₁₀ H ₁₉ N ₃	65,7 (66,3)	10,7 (10,6)	24,4 (23,2)
LVIII	n—C ₁₂ H ₂₅	51—53°	C ₁₄ H ₂₇ N ₃	70,5 (70,9)	10,6 (11,5)	17,5 (17,7)
LIX	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂	półpłynny	C ₅ H ₉ N ₃ O	46,8 (47,2)	7,6 (7,1)	29,9 (33,0)
LX	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂	145—149°/0,05 mm	C ₆ H ₁₁ N ₃ O	49,5 (51,0)	7,3 (7,9)	29,8 (29,8)
LXI	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ CH ₂	125—132°/0,2 mm	C ₇ H ₁₃ N ₃ O	53,2 (54,2)	8,7 (8,4)	27,6 (27,1)
LXII	(CH ₃) ₂ CHOCH ₂ CH ₂ CH ₂	156—164°/0,2 mm	C ₈ H ₁₅ N ₃ O	59,6 (56,8)	8,3 (8,9)	25,5 (24,8)
LXIII	C ₆ H ₅	118—121°	C ₈ H ₉ N ₃	J.Chem. Soc.	1967, 1664	
LXIV	2,4—Cl ₂ C ₆ H ₃	203—206°	C ₈ H ₅ Cl ₂ N ₃	J.Med. Pharm.	Chem. 5, 383	(1962)
LXV	3,4—Cl ₂ C ₆ H ₃	172—174°	C ₈ H ₅ Cl ₂ N ₃	45,1 (44,9)	2,3 (2,3)	19,4 (19,6)
LXVI	4—ClC ₆ H ₄ CH ₂	200—208°/0,05 mm Hg	C ₉ H ₈ ClN ₃	55,7 (55,8)	4,6 (4,1)	21,7 (21,7)
LXVII	2,4—Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	169—171°	C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₃	47,7 (47,5)	3,4 (3,1)	18,4 (18,4)
LXVIII	3,4—Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	133—135°	C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₃	47,6 (47,5)	3,2 (3,1)	18,5 (18,4)

a = liczby w nawiasach oznaczają dane wyliczone ze wzorów empirycznych.

związki są rozprzestrzeniane za pomocą ciekłych lub stałych nośników, w razie potrzeby, zawierają odpowiednie środki powierzchniowo czynne.

Przeważnie zachodzi potrzeba dodania do mieszanek, zwłaszcza w przypadku mieszanek do opryskiwania liści, środków pomocniczych, takich jak środki zwilżające, środki ułatwiające rozprzestrzenianie, środki dyspergujące, klejące, środki zwiększające przyczepność itp., zgodnie z praktyką rolniczą. Zwykle stosowane środki pomocnicze są opisane w pracy J.W.Mc Cutcheona, Inc. publication „Detergents and Emulsifiers 1967 Annual”. Oczywiście, środki powierzchniowo czynne należy odpowiednio dopasować do stosowanych triazoli. W pewnych przypadkach kationowe sole 1,2,4-triazoli będą niezgodne w działaniu z anionowymi środkami powierzchniowo czynnymi, a anionowe sole 1,2,4-triazoli — z kationowymi środkami powierzchniowo czynnymi.

W przypadku 1,2,4-triazoli rozpuszczalnych w wodzie, można je rozpuścić bezpośrednio w wodzie otrzymując jedyny roztwór gotowy do użycia. Podobnie, substancję czynną można rozpuścić w cieczy mieszającej się z wodą takiej jak metanol, etanol, izopropanol, aceton, dwumetyloformamid, sulfotlenek metylu lub ich mieszaninie z wodą i taki roztwór rozcieńczyć wodą. Stężenie roztworu może zmieniać się w granicach 2 — 98%, korzystnie 40 — 75%.

Pyły przygotowuje się przez mieszanie 1,2,4-triazoli z bardzo rozdrobnioną obojętną, organiczną lub nieorganiczną substancją stałą. Jako taką substancję można stosować mączki botaniczne, krzemionki, krzemiany, węglany i glinki. Wygodnym sposobem uzyskania pyłu jest rozcieńczenie proszku zwilżalnego bardzo rozdrobnionym nośnikiem. Zwykle

sporządza się pyły zawierające 20—30% składnika aktywnego, które się następnie rozcieńcza do zawartości 1—10% składnika aktywnego. 1,2,4-triazole stosuje się jako grzybobójcze mieszaniki do rozpryskiwania (rozpylania) znanymi sposobami, takie jak do małego i wielotonażowego rozpylania hydraulicznego, do rozpylania za pomocą dmuchawy lub ruchów powietrza oraz w postaci pyłów.

Rozcieńczenie i szybkość stosowania będą zależały od rodzaju zastosowanego urządzenia, sposobu stosowania i zwalczanej choroby, przy czym stosowana ilość składnika aktywnego waha się w granicach 0,11 — 27,5 kg/ha.

W przypadku stosowania środka do ochrony nasion stosuje się zwykle truciznę w ilości 0,062 g — 12,4 g/l kg nasion. W przypadku stosowania fungicydu do ziemi, może on być zmieszany z ziemią lub posypany na powierzchni zwykle w ilości 0,11 — 27,5 kg/ha. Jako fungicyd do liści, truciznę stosuje się zwykle na rosnące rośliny w ilości 0,275—11 kg/ha.

Podstawione 1,2,4-triazole są również interesujące jako składniki mieszanek z nawozami lub środkami pomocniczymi stosowanymi do nawozów. Mieszaniki takie można sporządzić różnymi metodami. Na przykład, ciekłe kompozycje, można natryskiwać na cząstki nawozu lub dodatku do nawozu takiego jak siarczan amonowy, azotan amonowy, fosforan amonowy, chlorek potasowy lub siarczan potasowy, fosforan wapniowy lub mocznik, sam lub w mieszaninie. Trucizny i dodatki do nawozów w stanie stałym można również mieszać w mieszalnikach. Podobnie, do cząstek nawozu lub dodatku do niego można stosować roztwory trucizn w lotnym rozpuszczalniku.

Szczególnie użyteczną formą mieszania truczyn z nawozami jest wytworzenie granulek. Tego rodzaju kompozycje w stanie stałym służą podwójnemu celowi, a mianowicie wprowadzeniu nawozów w celu zwiększenia szybkości wzrostu pożądanych roślin, a ponadto niszczeniu chorób grzybowych w jednej operacji.

Poniżej podano przykłady ilustrujące działanie środka według wynalazku.

Przykład I. Środek według wynalazku oceniano pod kątem niszczenia rdzy zbożowej wywołanej przez grzyby (*Puccinia recondita*) na pszenicy, przez opryskiwanie liści. W tym teście zastosowano wodne płyny do spryskiwania około jednotygodniowych wschodów pszenicy. Po wyschnięciu rośliny zaszczipiono standardową zawiesiną zarodników

rdzy zbożowej zawierającą około 25000 zarodników w 1 ml. Następnie rośliny trzymano w standardowych warunkach. Po około 7—9 dniach liczono ogniska choroby i porównywano z roślinami nie-⁵ traktowanymi badanym związkiem. Obliczono % zwalczania choroby.

W odpowiednim teście określającym trwałość spryskiwania, opryskiwane rośliny poddano działaniu deszczu w ciągu różnych okresów czasu, w standardowej maszynie „deszczowej”, której ¹⁰ 6 minutowe działanie odpowiada około 2,5 cm opadowi deszczu. Uzyskane wyniki podano w tablicy 4.

Inne testy, w których pozwolono zestarzeć się ¹⁵ plynowi do spryskiwania w ciągu kilku dni przed poddaniem opadom deszczu wykazały jego znakomitą trwałość.

Tablica 4

Niszczenie rdzy zbożowej na pszenicy przez spryskiwanie liści

Numer związku	% zniszczenia (bez deszczu) 0,45 kg	0,11 kg	% zniszczenia (przy opadach deszczu około 5,1 cm)	
			0,45 kg	0,11 kg
I	100	100	100	87
II	100	100	100	100
III	100	100	100	100
IV	100	57	78	48
V	100	100	100	99
VI	100	95	100	100
VII	50	34	94	98
VIII	60	40	0	0
IX	100	91	99	100
X	100	100	100	100
XI	100	68	80	57
XII	100	97	100	100
XIII	100	100	100	100
XIV	100	100	65	51
XV	100	100	86	53
XVI	78	61	72	43
XVII	34	44	98	100
XVIII	100	100	100	100
XIX	85	80	90	72
XX	99	96	63	63
XXI	49	15	0	0
XXII	80	73	100	98
XXIII	51	26	80	57
XXIV	28	0	87	80
XXV	72	41	100	100
XXVI	81	100	87	100
XXVII	94	65	0	0
XXVIII	100	100	83	82
XXIX	99	98	100	100
XXX	100	100	100	100
XXXI	100	86	100	100
XXXII	99	99	100	100
XXXIII	100	100	100	100
XXXIV	100	100	100	100
XXXV	100	100	51	51
XXXVI	100	100	100	99
XXXVII	100	100	100	100
XXXVIII	100	100	100	96

Tablica 4 (ciąg dalszy)

Numer związku	% zniszczenia (bez deszczu) 0,45 kg	0,11 kg	% zniszczenia (przy opadach deszczu około 5,1 cm)	
			0,45 kg	0,11 kg
XXXIX	100	100	100	100
XL	100	100	100	93
XLI	100	100	97	98
XLII	100	100	100	98
XLIII	100	100	100	100
XLIV	100	100	100	100
XLV	100	100	100	100
XLVI	98	90	100	100
XLVII	100	100	100	100
XLVIII	100	100	100	100
L	96	93	96	83
LI	100	100	90	84
LII	100	100	99	100
LIII	100	97	—	—

Przykład II. Jednym ze sposobów badania aktywności systemicznej środka według wynalazku jest test „pochłaniania przez korzeń”. W tym teście, jeden z aktywnych związków o wzorze 12, wchodzący w skład odpowiedniej kompozycji, był wprowadzony do gleby drogą rozpryskiwania go na wirujący bęben z ziemią lub też drogą (prześciąka-

tu, rośliny zaszczipiono zawieszoną zarodników Puccinina recondita.

Rośliny zaszczipione zarodnikami grzyba wywołującego rdzę przechowywano w temperaturze 21°C w komorze nawilżającej w ciągu 16 godzin, pozwalając na rozwinięcie się infekcji. Po około tygodniu policzono ogniska choroby porównując z roślinami nietraktowanymi chemicznie i obliczono % zwalczania choroby. Podobne testy przeprowadzono dla grzybów wywołujących rdzę na łodydze pszenicy, (Puccinia graminis) zamiast dla Puccinia recondita. Wyniki podano w tablicy 5.

Tablica 5

Badanie aktywności systemicznej sposobem wchłaniania przez korzeń

Numer związku	R'	R''	R'''	% zniszczenia systemicznego rdzy zbożowej na pszenicy zawartość w glebie (części na milion)		
				10	5	2.5
I	H	C ₃ H ₇	H	—	100	99
II	H	—C ₄ H ₉	H	100	100	100
III	H	C ₆ H ₁₃	H	—	92	77
V	H	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂	H	—	99	96
VI	H	—CH ₂ C ₆ H ₅	H	99	98	96
IX	SH	C ₃ H ₇	H	84	82	40
X	SH	C ₄ H ₉	H	100	97	83
XII	—SH	C ₅ H ₁₁	H	97	97	97
XIII	SH	C ₆ H ₁₃	H	54	0	0
XVIII	—SH	CH ₂ C ₆ H ₅	H	64	34	0
XXVIII	—SH	C ₄ H ₉	COOH	100	99	95
XXIX	—SH	C ₄ H ₉	COONH(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	100	99	98
XXX	—SH	C ₄ H ₉	COOC ₂ H ₅	100	95	93
XXXI	—SNa	C ₄ H ₉	COOC ₄ H ₉	99	97	85
XXXII	—SC(O)NHCH ₃	C ₄ H ₉	COOH	100	99	96
XXXIII	SC(O)NHCH ₃	C ₄ H ₉	COONH(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	99	99	89
XXXIV	—SC(S)N(CH ₃) ₂	C ₄ H ₉	COOH	100	96	88
XXXVI	(2-(2-cyanoetylo)-4-n-butyl-1,2,4-triazolin-3-yl)	C ₄ H ₉	H	92	86	82
XXXVII	—SCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	C ₄ H ₉	H	89	85	52
XXXIX	—SCH(OH)CCl ₃	C ₄ H ₉	H	100	100	98

Tablica 5 (ciąg dalszy)

Numer związku	R'	R''	R'''	% zniszczenia systemicznego rdzy zbożowej na pszenicy zawartość w glebie (części na milion)		
				10	5	2.5
XL	—SCH ₂ C(O)NH ₂	C ₂ H ₉	H	92	91	76
XLI	SCH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃ —4	C ₄ H ₉	H	72	71	64
XLII	—SC ₆ H ₃ (NO) ₂ —2,4	C ₄ H ₉	H	100	94	67
XLIII	—SC(O)NHCH ₃	C ₂ H ₉	H	100	100	96
XLVI	—SC(O)C ₆ H ₄ OCH ₃ —4	C ₂ H ₉	H	100	100	98
XLVIII	—S-furoil	C ₂ H ₉	H	99	99	94
XLIX	—SCH ₂ COC ₆ H ₄ OCH ₃ —4	C ₄ H ₉	H	44	68	55

Przykład III. Innym sposobem oceny systemicznych fungicydów jest badanie oddziaływania na nasiona. W takim teście ziarna pszenicy traktowano różnymi dawkami badanego związku, mieszając 50 g nasion z 3 ml mieszaniny aceton: metanol (1:1) zawierającej badany związek. Po zmieszaniu nasiona suszono i przechowywano w ciągu 24 godzin. Następnie nasiona sadzono i po 9 dniach zaszczepiono standardową zawiesiną zarodników łodygi pszenicy. *Puccinia graminis*. Po 9 dniach od zaszczepienia, kiedy ogniska choroby się rozwinęły policzono je i ich ilość porównano z ilością ognisk na roślinach nie traktowanych badanym związkiem.

Obliczono % zwalczania choroby. W tablicy 6 podano wyniki testu, w którym zastosowano dawkę 14,18 g, 28,35 g i 85 g badanego związku na 0,45 kg ziarna pszenicy, czyli odpowiednio 0,31 g, 0,62 g i 1,86 g na 1 kg ziarna pszenicy.

Tablica 6

Niszczenie rdzy zbożowej na pszenicy przez traktowanie nasion

Numer	% zniszczenia		85 g
	14,18 g	28,35 g	
X	97	99	100
XXVIII	88	98	99
XXIX	88	96	99
XXX	75	90	99
XXXII	97	98	99
XXXIII	83	93	99
XLIII	93	95	100

Przykład IV. W innym teście, w którym badano również oddziaływanie badanych związków na nasiona, po 30 dniach lub więcej od momentu zmieszania nasion z badanymi związkami uzyskano prawie całkowity brak rdzy na liściach pszenicy.

W jeszcze innym teście systemicznym pszenicę o wysokości około 12,6 cm zasadzoną w doniczkę spryskano mieszaninami o różnej zawartości badanego związku. Po 36 godzinach, rośliny opryskiwano w maszynie zraszającej („deszczowej”) w ciągu 6 minut co równało się około 2,5 cm opadowi deszczu. Następnie rośliny przechowywano w szklarni

w ciągu 7 dni i zaszczepiono zawiesiną zarodników rdzy liści pszenicy, *Puccinia recondita*. Po około 7 dniach policzono ogniska choroby na 10 opryskanych liściach, a nowe odrośla odgięto i porównano z podobnymi doniczkami pszenicy nie traktowanymi związkiem badanym. Obliczono % zwalczania choroby.

Zwalczanie choroby na nowych odroślach było miarą aktywności systemicznej. Jako związek standardowy zastosowano produkt handlowy o nazwie Plantvax będący 4,4-dwutlenkiem 2,3-dwuwodoru-5-karboksyanilido-6-metylo-1,4-oksatiiny. W tablicy 7 podano wyniki testu.

Tablica 7

Badanie systemicznej aktywności działaniem na liście

Numer związku	% zniszczenia rdzy					
	Liście opryskane			Nowe odrośla		
	0,6	0,2	0,1	0,6	0,2	0,1
	(g/l)			(g/l)		
II	99	99	97	100	98	85
VI	99	76	42	87	54	46
X	97	88	80	90	77	75
XII	98	96	91	92	79	57
XIII	96	88	85	65	48	38
XVIII	76	63	54	54	34	36
XXVIII	99	91	71	86	73	61
XXIX	90	78	46	90	75	63
XXX	86	73	81	54	75	67
XXXII	69	74	81	82	69	56
XXXIII	79	79	57	79	63	54
XXXVII	73	27	25	61	23	17
XL	88	51	49	88	59	38
XLII	98	93	81	81	69	57
XLIII	96	83	68	98	79	67
XLVI	93	81	91	92	79	77
L	13	0	0	42	27	0
Plantvax	49	37	3	38	32	—

Przykład V. Przeprowadzono również test w terenie, w którym do oceny możliwości zwalczania rdzy zbożowej na zimowej pszenicy ozimej zasianej we wrześniu zastosowano 3-merkaptio-4-n-butyl-1,2,4-triazol (związek nr X), Plantvax i ma-

neb (etyleno-bisdwutiokarbaminian manganu). Pszenicę potraktowano chemikaliami w ilości 373 l/ha w kwietniu następnego roku, kiedy miała ona 40–60 cm wysokości i była w stadium tuż przed samym kwitnięciem. Po 46 dniach policzono ogniska choroby na 200 liściach na każdej działce dla 4 grup pszenicy i porównano z pszenicą kontrolną (nie traktowaną chemikaliami). Było to miarą zwalczania systemicznego.

Wyniki podano w tablicy 8.

Tablica 8

Test systemiczny w terenie

Zastosowany związek	kg/ha	Liczba ognisk choroby (800 liści)
Związek nr X	2,2	89
	1,1	239
	0,55	453
Plantvax	2,2	690
	1,1	1017
	0,55	1113
Roślina nie-traktowana chemicznie		1109

Przykład VI. Podobny test w terenie przeprowadzono badając zdolność zwalczania rdzy liści pszenicy jarej zasianej 1 maja, stosując nr X, XXVIII, oraz Plantvax. 41 dni po zasianiu pszenicy opryskano ją różnymi dawkami badanych związków. Po 36 dniach oceniono ich działanie w zwalczaniu choroby przez oznaczenie % liści zainfekowanych. W tablicy 9 podano wyniki tego testu.

Tablica 9

Test systemiczny w terenie

Zastosowany związek	kg/ha	% zainfekowanych liści
Związek nr X	0,55	23
	1,1	10
	2,2	4
Związek nr XXVIII	0,55	35
	1,1	17
	2,2	7
Plantvax	0,55	79
	1,1	78
	2,2	75

Przykład VII. Przy ocenie fitotoksyczności związków zastosowano standardowy test, znany jako wstępna powzrostowa ocena herbicydu. W tym teście stosowano związki w ilości 11 kg na hektar, stosując wodne płyny do rozpylania przy ilości nośnika 467 l/ha. Typowe rośliny jedno- i dwuliścienne spryskiwano badanymi związkami w dwa tygodnie po ich zasadzeniu i po następnych dwóch tygodniach obliczano średni procent uszkodzenia. Otrzymane wyniki podano w tablicy 10.

Tablica 10

Fitotoksyczność 1,2,4-triazoli podstawionych w położeniu 4

Numer związku	Średni % uszkodzenia	
	Rośliny jednoliścienne	Rośliny dwuliścienne
II	12	65
III	15	58
IV	28	60
VI	12	60
LIV	5	50
LV	0	58
LVI	22	75
LVII	75	92
LVIII	20	58
LIX	32	80
LX	30	88
LXI	45	68
LXII	38	72
LXIII	15	52
LXIV	38	46
LXV	18	58
LXVII	38	95
LXVIII	42	90

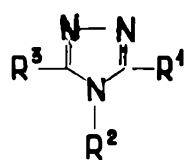
Przykład VIII. Przeprowadzono również test w terenie stosując 4-butylo-1,2,4-triazol (związek nr II). Związek zastosowano w stosunku do pola pszenicy (odmiany Pennoll), na którym pszenica miała 15 cm wysokości i krzewiła się, a równocześnie obecna była naturalna ilość chwastów o wysokości 5 cm. Zastosowano związki w dawkach 0,55, 1,1 oraz 2,2 kg na hektar w postaci wodnych płynów do spryskiwania przy objętości nośnika 373 l/ha. Po 10 dniach od spryskania, obserwowano rozmiar zniszczenia chwastów. Przy dawce 0,55 kg ha zanotowano małe skutki, przy dawce 1,1 kg/ha skutek był lepszy a nawet dość duży. Przy dawce 2,2 kg/ha zaobserwowano duże zahamowanie, zwłaszcza w przypadku szarłat (Amaranthus Spp.) i portulaki pospolitej (Portulaca oleracea).

Zastrzeżenie patentowe

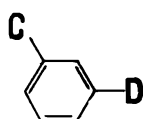
Środek grzybobójczy, **znamienny tym**, że jako substancją czynną zawiera triazol o wzorze ogólnym I, w którym R¹ oznacza atom wodoru oraz grupę o wzorze —SA, w którym A oznacza atom wodoru, niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, niskocząsteczkową grupą alkoksylową, grupą cyjanową, grupą hydroksylową lub grupą nitrową, rodnik aryloksylowy, ewentualnie podstawiony grupą alkoksylową, rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca lub grupą nitrową; rodnik arylowy, ewentualnie podstawiony grupą alkoksylową, rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca lub grupą nitrową; rodnik benzoilowy, ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, grupą alkoksylową, rodnikiem alkilowym lub grupą nitrową; grupę o wzorze —C(X)R⁴, w którym X

oznacza atom tlenu lub siarki, a R^4 oznacza rodnik arylowy, ewentualnie podstawiony niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym, niskocząsteczkową grupą alkoksylową, atomem chlorowca lub grupą nitrową; rodnik furoilowy lub grupę o wzorze $-NR^5R^6$, w którym R^5 i R^6 oznaczają atom wodoru lub niskocząsteczkowy rodnik alkilowy; grupę o wzorze $-CH_2C(O)NR^5R^6$, w którym R^5 i R^6 mają wyżej podane znaczenia; grupę o wzorze $-CH(OH)R^7$, w którym R^7 oznacza atom wodoru, niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony atomem chlorowca; grupę o wzorze 2, w którym C i D oznaczają atom wodoru lub grupę kierującą w położenie meta z tym, że tylko jedna z grup C i D oznacza atom wodoru oraz A oznacza metale tworzące sole; R^8 oznacza rodnik alkilowy zawierający 1—18 atomów węgla, ewentualnie podstawiony jednym lub większą ilością atomów chlorowca, niskocząsteczkową grupą alkoksylową, grupą hydroksylową lub grupą nitrową; rodnik cykloalkilowy zawierający 3—8 atomów wę-

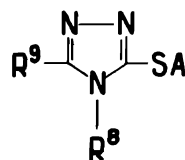
gla, ewentualnie podstawiony jednym lub większą ilością atomów chlorowca, grupą hydroksylową nitrową; rodnik aryloalkilowy zawierający do 10 atomów węgla, ewentualnie podstawiony w części arylowej niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym, 5 atomem chlorowca lub grupą nitrową oraz rodnik arylowy, ewentualnie podstawiony niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca lub grupą nitrową, a R^8 oznacza atom wodoru; rodnik 10 alkilowy zawierający 1—18 atomów węgla; grupę hydroksylową; rodnik furylowy oraz grupę o wzorze $-COOB$, w którym B oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy zawierający 1—12 atomów węgla, grupę amonową, jednopodstawioną, dwupodstawio- 15 ną i trójpodstawioną niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym lub niskocząsteczkowym rodnikiem hydroksyalkilowym, czwartorzędową grupę amoniową lub metale tworzące sole, oraz kwaśne sole zasadowe podstawionych 1,2,4-triazoli, w połączeniu 20 z nośnikiem oraz ewentualnie środkiem powierzchniowo czynnym.



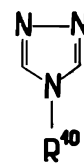
Wzór 1.



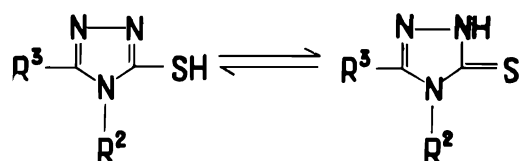
Wzór 2.



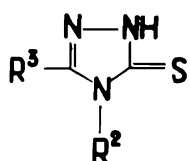
Wzór 9.



Wzór 10.

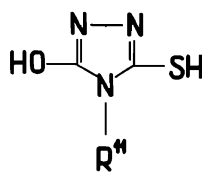


Wzór 3.

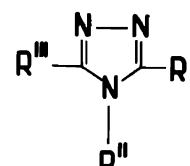


Wzór 4.

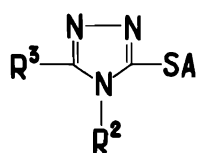
Schemat 1.



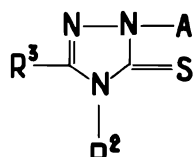
Wzór 11.



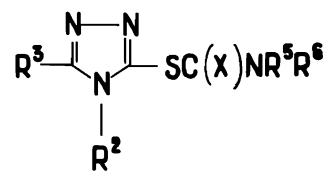
Wzór 12.



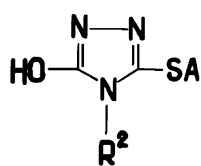
Wzór 5.



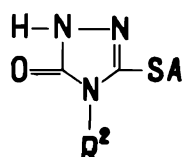
Wzór 6.



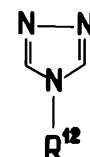
Wzór 13.



Wzór 7.



Wzór 8.



Wzór 14.