

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

211371

(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 23 05 80

(21) (PV 3654-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 25 05 79
(P 29 21 131.2)

Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 15 07 84

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/34

(72)

Autor vynálezu

HIMMELE WALTER dr., WALLDORF, POMMER ERNST-HEINRICH dr.,
LIMBURGERHOF (NSR)

(73)

Majitel patentu

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

(54) Fungicidní prostředek

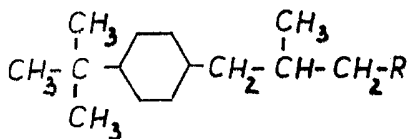
1

Vynález se týká fungicidního prostředku pro ochranu rostlin, který se vyznačuje tím, že obsahuje trans-isomer 3-(p-terc.butylcyklohexyl)-2-methyl-propanu nebo jeho sůl, který v poloze 1 je vázán na dusíkový atom dusík obsahujícího heterocyklu.

Z DE-OS 27 52 135 je známo, že 3-[4'-terc.-butylcyklohexyl-1']-2-methyl-1-piperidino-propan a jeho soli se mohou použít pro boj s houbami patogenními pro rostliny.

Jmenované sloučeniny se mohou vyskytovat s ohledem na oba substituenty cyklohexanového kruhu v poloze 1, 4 ve formě cis-a trans-isomerů.

Nyní bylo nalezeno, že trans-sloučeniny obecného vzorce



kde R je zbytek přes dusík vázaného nasyceného pětičlenného, šestičlenného nebo sedmičlenného dusíkatého heterocyklického zbytku, který obsahuje jeden atom dusíku a

2

je popřípadě jednou nebo vícekrát substituován methylem a popřípadě v poloze 4 k atomu dusíku obsahuje místo methylen skupiny atom kyslíku nebo zbytek $\text{C} = \text{O}$ nebo soli těchto trans-sloučenin, mají lepší fungicidní účinek než odpovídající cis sloučeniny. Je překvapující, že trans-sloučeniny jsou vůči ržím (druhy Puccinia) na obilí a fazolích mimo jiné desetkrát až stokrát fungicidně účinnější než odpovídající cis-sloučeniny.

Pod pojmem trans-sloučenina se rozumí jak čistá trans-sloučenina, ale také směsi, které obsahují více než 50 % (hmot. %) trans-sloučeniny. Příklady pro zbytek R jsou zbytky piperidinu, hexamethyleniminu, 3,5-dimethyl-4-piperidonu a 2,6-dimethylmorfolinu.

Jako soli se například používá soli s halogenovodíkovými kyselinami, jako je například kyselina chlorovodíková, kyselina bromovodíková nebo soli s kyselinou sírovou, kyselinou octovou nebo kyselinou p-toulen-sulfonovou.

Trans-sloučeniny se připravují tak, že cis-trans-směs vzniklá při hydrogenaci odpovídající 1,4-disubstituované fenylsloučeniny na cyklohexansloučeninu se po oddestilování rozpouštědla použitého pro hydrogenaci frakčně destilují při tlaku na hlavě kolony

6,6 až 6665 Pa na deseti až stopatrové koloně ze refluxu 1:1 až 1:1000, při kterém se trans-podíl obohatí na 85 % a čistý trans-isomer se získá převedením na sůl se silnou kyselinou a krystalizací z organického rozpouštědla.

Způsob přípravy:

1. Příprava cis- a trans-3-(4-terc.butylcyklohexyl-1-2-methyl-1-(3'-methyl-1-piperidino)propanu

a) Syntéza aromatického aminu

Do dvoulitrové tříhrdlé baňky se umístí 306 g 3-(p-terc.butylfenyl)-2-methylpropanolu a přikape se 72,5 g 98 % (hmot. %) kyseliny mravenčí. Pak se v průběhu tří hodin přikape 149 g 3-methylpiperidinu. Přitom se teplota zvýší z 25 na 50 °C. Reakční směs se ještě zahřívá 12 hodin k varu pod zpětným chladičem, přičemž dojde k uvolňování CO₂.

Po skončené reakci se reakční směs frakčně destiluje za sníženého tlaku. Po předku 47 g, který destiluje při 130 °C za tlaku 26,6 Pa, destiluje 3-(p-terc.butylfenyl)-2-methyl-1-(3'-methyl-1'-piperidino)propan mezi 130 až 133 °C při 26,6 Pa. Získá se 355 g, což odpovídá výtěžku 82,4 %, vztaženo na použitý aldehyd.

b) Hydrogenace na cyklohexanový derivát

V třílitrovém rotačním autoklávu se umístí 309 g 3-(p-terc.butylfenyl)-2-methyl-1-(3'-methyl-1'-piperidino)propanu v 1000 g dioxanu a hydrogenuje se za přítomnosti 0,5 g Ru₂O₃-hydrátu. Při tlaku 10 MPa vodíku a 120 stupních Celsia po 3 hodinách nedochází již ke spotřebě vodíku. Pak při 140 °C a tlaku vodíku 12 MPa dojde po 12 hodinách k poklesu o 3,5 MPa a po novém nastavení tlaku vodíku na 16 MPa při teplotě 160 °C poklesne tlak v průběhu dalších 10 hodin v MPa. Při dalším zvýšení tlaku vodíku na 16 MPa a teploty na 180 °C nedojde k další spotřebě vodíku.

c) Frakční destilace

Reakční směs, 1310 g, se frakčně destiluje na síťové koloně s 10 patry při tlaku 1 kPa. Po oddestilování dioxanu se při poměru zpětného toku 1 : 5 získají následující frakce:

1. do 185 °C 27 g obsahující 85 % cis- a 10 procent trans-sloučeniny (zbytek 5 % je předek),
2. při 185 °C 114 g obsahující 75 % cis a 25 % trans-sloučeniny,
3. do 186 °C 60 g obsahující 40 % cis- a 60 % trans-sloučeniny,

4. do 187 °C 55 g obsahující 30 % cis- a 70 % trans-sloučeniny.

Destilační zbytek 40 g se predestiluje bez kolony při 1 kPa a 187 °C. Získá se 38 g složení 92 % trans- a pouze 8 % cis-sloučeniny. Zbude 2 g destilačního zbytku.

Poměr cis- a trans-sloučeniny se stanovuje plynovou chromatografií.

504 g výše popsanou metodou připraveného 3-(4'-terc.butylcyklohexyl-1'-)2-methyl-1-(3'-methyl-1-piperidino)propanu, obsahujícího 54 % cis- a 46 % trans-cyklohexanderivátu (celkem 425 g), se frakčně destiluje na koloně s 20 síťovými patry.

Použije se poměr zpětného toku 1 : 3.

Do teploty 192 °C se jímá 70 g předku. Pak se jímají následující frakce.

1. do 197 °C/2,8 kPa 13 g obsahující 85 % cis- a 3 % trans-sloučeniny (zbytek 12 % je předek),
2. do 198 °C/2,6 kPa 52 g obsahující 93 % cis a 7 % trans-sloučeniny,
3. do 197 °C/2,5 kPa 87 g obsahující 90 % cis- a 10 % trans-sloučeniny,
4. do 192 °C/2,2 kPa 82 g obsahující 85 % cis- a 15 % trans-sloučeniny,
5. do 196 °C/2,2 kPa 81 g obsahující 80 % cis- a 20 % trans-sloučeniny,
6. do 202 °C/2,8 kPa 87 g obsahující 30 % cis- a 70 % trans-sloučeniny,
7. do 196 °C/2,2 kPa 73 g obsahující 97 % trans-sloučeniny a 3 % cis-sloučeniny.

Destilační zbytek 27 g se predestiluje a získá se 24 g produktu sestávajícího z trans-sloučeniny (více než 98 %).

d) Příprava HBr-soli čisté cis-formy

Další čištění počátečních a/nebo koncových frakcí na čistou cis-formu se provádí krystalizací hydrobromidu ve směsi kyselina octová-voda a v případě trans-sloučeniny pomocí chlorovodíku v methanolu.

25 g výše získané první frakce se nechá reagovat s 20 g vodné 48% kyseliny bromovodíkové.

Pak se přidá 50 g kyseliny octové a krystalický podíl se rozpustí zahřátím. Ochlazením vykristaluje hydrobromid cis-formy. NMR-analýza potvrzuje přítomnost čisté cis-formy. Získá se 28 g produktu t. t. 210 °C.

vypočteno:

64,15 % C, 10,77 % H, 3,74 % N,
20,34 % Br,

nalezeno:

64,5 % C, 10,3 % H, 3,60 % N,
20,6 % Br.

e) Příprava HCl soli čisté trans-formy.

35 g výše získané frakce 5 se nechá reagovat s 60 g chlorovodíku. Při ochlazení se získá 28 g hydrochloridu t. t. 168 °C. NMR-analýza potvrzuje přítomnost trans-formy.

2) Příprava cis- a trans-3-(4'-terc.-butylcyklohexyl)-1'-2-methyl-1-(3',5'-dimethyl-1'-piperidino)propanu

a) 361 g 3-(p-terc.butylfenyl)-2-methylpropanolu se postupem podle příkladu 1 nechá reagovat s 200 g 3,5-dimethylpiperidinu a 86 g 98% kyseliny mravenčí. Čištění aminu se provádí frakční destilací za tlaku 20 Pa na koloně s 10 patry. Při 136 °C se získá 406 gramů čistého aminu.

b) Hydrogenace cyklohexanové sloučeniny
V třepaném autoklávu o objemu 250 ml se umístí 70 g 3-(p-terc.butylfenyl)-2-methyl-1-(3',5'-dimethyl-1'-piperidino)propanu v 80 g dioxanu. Jako hydrogenační katalyzátor se přidá 0,5 g Ru₂O₃-hydrátu. Při tlaku 10 MPa vodíku a 120 °C se během 37 hodin přidá ještě 35,8 MPa vodíku.

Frakční destilace reakčního produktu (139 g) poskytne 64 g cyklohexanového derivátu, destilujícího při 136 až 146 °C při tlaku 0,4 kPa. Plynová chromatografie prokazuje, že jde o isomerní směs obou forem cis- a trans-cyklohexanových derivátů.

c) Frakční destilace

562 g aromatického aminu v 1000 g dioxanu se hydrogenuje 20 hodin pomocí Ru₂O₃-hydrátu při tlaku 14 MPa vodíku při teplotě 120 °C a pak se frakčně destiluje na koloně s 10 síťovými patry při zpětném toku 1:5, postupem popsaným v příkladu 1.

Frakce obsahující více než 90 % cis-cyklohexanderivátu destiluje při tlaku 13,3 Pa mezi 124 a 125 °C. Frakce obsahující více než 90 % trans-cyklohexanderivátu destiluje mezi 129–131 °C.

Opakování frakční destilace na 80 cm dlouhé koloně naplněné sedýlky ze stříbrné síťoviny při 1,6 až 1,7 kPa umožní získání 154 gramů cis-sloučeniny obsahující více než 90 procent. Mezifrakce 136 g sestává ze směsi 1:1 cis- a trans-isomerů cyklohexanderivátu. Obohacený trans-cyklohexanový derivát (obohacený přes 90 %) se získá ve výtěžku 98 g.

Mezifrakce se znovu podrobí frakční destilaci. Tvorba destilačního zbytku při frakční destilaci směsi cis- a trans-isomerů probíhá velmi omezeně a z 390 g vzniká pouze 2 g vysokovroucího podílu. Při tlaku 1,6 kPa destiluje cis-derivát mezi 193 až 195 °C a obohacený trans-isomer mezi 199 a 200 °C.

d) Krystalisace čisté cis-sloučeniny přes HCl-sůl
20 g cis-produktu obohaceného přes 90 % se rozpustí v 25 g methanolického roztoku kyseliny chlorovodíkové, přičemž se roztok rychle ohřeje k varu. Při ochlazení vykřystaluje 12 g hydrochloridu (účinná lát-

ka č. 19). Teplota tání překrystalovaného cis-cyklohexanderivátu leží při 240 °C. Vzorek soli, která byla rozložena KOH, vykazuje při analýze plynovou chromatografií, že se jedná o cis-sloučeninu prostou trans-isomeru.

e) Krystalisace čisté trans-sloučeniny přes HCl sůl.

20 g trans-sloučeniny obohacené přes 90 % se rozpustí v 30 g ethanolické kyseliny chlorovodíkové. Při ochlazení vykřystaluje hydrochlorid čisté trans-sloučeniny t. t. 202 °C (účinná látka č. 20). Získá se 13 g čistého produktu. Volná base, připravená rozložením vzorku soli vykazuje podle plynové chromatografie, že se jedná o trans-sloučeninu prostou cis-sloučeniny. NMR-analýsy obou krystalických podílů potvrzují výsledky získané z analýsy plynovou chromatografií.

3. Příprava cis- a trans-3-(4'-terc.butylcyklohexyl)-1'-2-methyl-1-(2',6'-cis-dimethyl-morfolyl)propanu.

a) Příprava 3-(p-terc.butylfenyl)-2-methyl-1-(2',6'-cis-dimethylmorfolyl)propanu se provádí postupem popsaným v příkladu 1 reakcí 3-(p-terc.butylfenyl)-2-methylpropanolu s 2,6-dimethylmorfolinem a kyselinou mravenčí. Čištění aromatického aminu se provádí destilací. Amin destiluje při 170 až 175 °C/300 Pa.

b) Hydrogenace na cyklohexanovou sloučeninu

720 g výše popsaného morfolinderivátu se rozpustí v 500 g dioxanu. Jako hydrogenační katalyzátor se přidá 0,5 g Ru₂O₃ hydrátu. Hydrogenace se provádí za tlaku vodíku 12 MPa při teplotě 140 °C. Během 24 hodin se do 2,6 litrového rotačního autoklávu připustí 13 MPa vodíku.

c) Frakční destilace

623 g získané směsi cis- a trans-isomerů, složené z 60 % cis- a 40 % trans-kyseliny, se frakčně destiluje na 80 cm koloně naplněné kroužky ze stříbrné síťoviny za tlaku 300 Pa a za zpětného toku 1:5. Cis-sloučenina destiluje při 144–145 °C/300 Pa. Obohacení cis-sloučeniny v prvních třech frakcích, obsahujících asi 70 g, je vyšší než 90 %. Poslední tři frakce obsahují obohacenou trans-sloučeninu. Tyto frakce obsahují 71 g, 54 g a 38 gramů. Podíl trans-sloučeniny je vyšší než 85 %.

d) Krystalisace čistých hydrochloridů cis- a trans-sloučenin

Postupem popsaným v příkladech 1 a 2 se připraví čistý hydrochlorid cis-sloučeniny reakcí s roztokem ethanolické kyseliny chlorovodíkové. T. t. 161 °C (účinná látka č. 23).

Čistá trans-sloučenina tvoří hydrochlorid t. t. 199 °C (účinná látka č. 24).

Volné base, připravené z obou solí reakcí s KOH, jsou podle analýsy plynovou chromatografií dostatečně čistými basemi. Takto vyčištěný cis-cyklohexanový derivát obsahuje méně než 0,5 % trans-produktu; trans-

-produkt pak obsahuje méně než 1 % cis-sloučeniny. NMR-analyza potvrzuje údaje získané z plynové chromatografie.

Analogickým způsobem se připraví zbylé účinné sloučeniny.

Seznam účinných látek:

účinná látka č.	R	isomer		t. t./t. v. °C	
1	pyrrolidin	cis	base	t. v. 2,1 kPa	177
2	pyrrolidin	trans	base	t. v. 533 Pa	130
3	pyrrolidin	cis	HCl-sůl	t. t. 170	
4	pyrrolidin	trans	HCl-sůl	t. t. 208	
5	piperidin	cis	base	t. v. 1,3 kPa	180
6	piperidin	trans	base	t. v. 400 Pa	135
7	4-methyl-piperidin	cis	base	t. v. 2,7 kPa	205—206
8	4-methyl-piperidin	trans	base	t. v. 400 Pa	146—147
9	hexamethylenimin	cis	base	t. v. 26,6 Pa	151
10	hexamethylenimin	trans	base	t. v. 26,6 Pa	153
11	3,5-dimethyl-4-piperidon	cis	base	t. v. 400 Pa	144
12	3,5-dimethyl-4-piperidon	trans	base	t. v. 400 Pa	148
13	4-ethylpiperidin	cis	base	t. v. 400 Pa	157
14	4-ethylpiperidin	trans	base	t. v. 533 Pa	159
15	4-ethylpiperidin	cis	HCl-sůl	t. t. 214	
16	4-ethylpiperidin	trans	HCl-sůl	t. t. 240	
17	3,5-dimethylpiperidin	cis	base	t. v. 2,4 kPa	195
18	3,5-dimethylpiperidin	trans	base	t. v. 2,4 kPa	199
19	3,5-dimethylpiperidin	cis	HCl-sůl	t. t. 240	
20	3,5-dimethylpiperidin	trans	HCl-sůl	t. t. 202	
21	cis-2,6-dimethylmorfolin	cis	base	t. v. 400 Pa	145
22	cis-2,6-dimethylmorfolin	trans	base	t. v. 400 Pa	148
23	cis-2,6-dimethylmorfolin	cis	HCl-sůl	t. t. 161	
24	cis-2,6-dimethylmorfolin	trans	HCl-sůl	t. t. 199	

Fungicidy jsou zejména vhodné pro boj s chorobami rostlin, jako je například Erysiphe graminis (padlí trávni) na obilí, Erysiphe cichoriacearum (padlí čekankové) na tykvích, Podosphaera leucotricha (padlí jablono- vé) na jabloních, Uncinula necator (padlí ré- vové) na révě, Erysiphe polygoni na fazolích, Sphaerotheca pannosa na růžích, Microspha- era quercu na dubu, Botrytis cinerea na ja- hodách, révě, Mycosphaerella musicola na banánech, Puccinia-druhy rzi na obilí, Uromyces appendiculatus a U. phaseoli na fazo- lích, Hemileia vastatrix na kávovníku a Rhi- zoctonia solani. Jsou systemicky účinné, jsou přijímány jak kořeny, tak také listy a trans- portují se v rostlinách.

Při použití účinné složky po ošetření rost- lin proti plísňové infekci se používá množ- ství 0,025 až 5 kg účinné složky na hektar. Pro povrchové ošetření stromů nebo ovoce se mohou účinné látky také použít ve spo- jení s 0,25 % až 5 % disperzní plastické hmoty, vztaženo na hmotnost disperze. Fun- gicid běžně obsahuje mezi 0,1 a 95 hmot. % účinné látky, s výhodou 0,5 až 90 %.

Účinná látka se může mísit s jinými zná- mými fungicidy. V mnoha případech se při- tom dosáhne zvětšení fungicidně účinného spektra. Při množství fungicidních směsí v hmotnostním poměru 1 : 10 až 10 : 1 dochází také synergickým účinkům, to jest fungicid- ní účinnost kombinačních produktů je větší než součet účinností jednotlivých komponent.

Fungicidy, které se mohou kombinovat se sloučeninami podle vynálezu, jsou například:

dithiokarbamáty a jejich deriváty,

dimethyldithiokarbamát zinečnatý,

ethylenbisdithiokarbamát manganatý,

ethylendiamin-bis-dithiokarbamát
zinečnatomanganatý,

ethylenbisdithiokarbamát zinečnatý,

tetramethylthiuramdisulfid,

komplex N,N-ethylen-bis-dithiokarbamátu
zinečnatého a amoniaku;

N,N'-polyethylen-bis-(thiokarbamoyl)-
disulfid,

N,N'-propylen-bis-dithiokarbamát
zinečnatý,

komplex N,N'-propylen-bis-dithio-
karbamátu zinečnatého a amoniaku,

N,N'-polypropylen-bis-(thiokarbamoyl)-
disulfid,

heterocyklické sloučeniny, jako je

N-trichlormethylthio-tetrahydroftalimid,
 N-trichlormethylthio-ftalimid,
 N-(1,1,2,2-tetrachlorethylthio)-
 -tetrahydroftalimid,
 methylester 1-(butylkarbamoyl)-2-
 -benzimidazolkarbamové kyseliny,
 2-methyloxykarbonylaminobenzimidazol,
 2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-
 -1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
 2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-
 -1,4-oxathiin,
 5-butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-
 -6-methylpyrimidin,
 1,2-bis-(3-ethoxykarbonyl-2-thioureido)-
 -benzen,
 1,2-bis-(3-methoxykarbonyl-2-thioureido)-
 -benzen,
 a různé jiné fungicidy, jako je
 dodecylguanidinacetát,
 diamid N-dichlorfluormethylthio-N',N'-
 -dimethyl-N-fenyl sulfonové kyseliny,
 anilid 2,5-dimethyl-furan-3-karboxylové
 kyseliny,
 cyklohexylamid 2,5-dimethyl-furan-3-
 -karboxylové kyseliny,
 anilid 2-jodbenzoové kyseliny,
 anilid 2-brombenzoové kyseliny,
 diisopropylester 3-nitroisofthalové kyseliny,
 1-(1,2,4-triazolyl-1')-[1-(4'-chlorfenoxy)]-
 -3,3-dimethylbutan-2-on,
 1-(1-imidazolyl)-2-allyloxy-2-
 -(2,4-dichlorfenyl)ethan,
 piperazin-1,4-diyl-bis-1-(2,2,2-trichlor-
 ethyl)formamid,
 2,4,5,6-tetrachlorisofthalonitril,
 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazolinium-
 methylsulfát.

Fungicidní prostředek se používá napří-
 klad ve formě přímo rozstřikovatelných roz-
 toků, prášků, suspenzí nebo disperzí, emulzí,
 olejové disperze, past, popraší, granulátů,
 které se rozstřikují, zamlžují, rozprašují, roz-
 hazují, močí nebo zalévají. Formy použití se
 zcela řídí podle účelu použití, v každém pří-

padě se má dosáhnout co nejmenějšího roz-
 ptýlení účinné látky podle vynálezu.

Pro přípravu přímo rozstřikovatelných
 roztoků, emulzí, past a olejových disperzí
 přicházejí v úvahu frakce minerálního oleje
 se střední až vysokou teplotou varu, jako je
 kerosin, nafta, olej z kamenouhelného dehtu
 apod., jakož i oleje rostlinného nebo živo-
 čišného původu, alifatické, cyklické a aro-
 matické uhlovodíky, jako je například ben-
 zen, toluen, xylen, parafin, tetrahydronafta-
 len, alkylované naftaleny nebo jejich derivá-
 ty, methanol, ethanol, propanol, butanol,
 chloroform, chlorid uhličitý, cyklohexanol,
 cyklohexanon, chlorbenzen, isoforon apod.
 silně polární rozpouštědla, například dime-
 thylformamid, dimethylsulfoxid, N-methyl-
 pyrrolidon, voda apod. Soli se mohou použít
 ve formě vodných roztoků.

Používané vodné roztoky se mohou použít
 z emulzních koncentrátů, past nebo smáči-
 telných prášků (rozstřikovatelných prášků),
 olejových disperzí přidáním vody. Pro pří-
 pravu emulzí, past nebo olejových disperzí
 se mohou sloučeniny použít jako takové ne-
 bo rozpuštěné v oleji nebo rozpouštědle ne-
 bo homogenizované ve vodě smáčedlem,
 apretačním činidlem, dispergačním činidlem
 nebo emulgačním činidlem. Rovněž tak se
 mohou připravit koncentráty sestávající z
 účinné složky, smáčedla, apretačního činidla,
 dispergačního činidla nebo emulgačního či-
 nidla a popřípadě rozpouštědla nebo oleje,
 které jsou vhodné pro zředění vodou.

Jako povrchové látky je možno jmenovat:
 soli alkalických kovů, kovů alkalických ze-
 mín a amonné soli ligninsulfonové kyseliny,
 naftalensulfonových kyselin, fenolsulfono-
 vých kyselin, alkylarylsulfonáty, alkylsulfo-
 náty, soli alkalických kovů a kovů alkalic-
 kých zemin dibutyl-naftalensulfonové kyseliny,
 laurylethersulfátu, sulfátů mastných
 alkoholů, soli alkalických kovů a kovů alka-
 lických zemin mastných kyselin, soli sulfa-
 tovaného hexadekanolu, heptadekanolu, ok-
 tadekanolu, soli sulfatovaného glykoetheru
 mastného alkoholu, kondenzační produkty
 sulfonovaného naftalenu a derivátů naftale-
 nu s formaldehydem, kondenzační produkty
 naftalenu, popřípadě naftalensulfonové ky-
 seliny s fenolem a formaldehydem, polyoxy-
 ethylen-oktylfenoether, ethoxylovaný isook-
 tylfenol-, oktylfenol-, nonylfenol-, alkylfe-
 nol-, polyglykoether, tributylfenylpolygly-
 koether, alkylaryl-polyetheralkoholy, isotri-
 decylalkohol, kondenzát mastného alkoholu
 a ethylenoxidu, ethoxylovaný ricinový olej,
 polyoxyethylenalkylether, ethoxylovaný po-
 lyoxypropylen, laurylalkohol-polyglykol-
 etheracetal, ester sorbitolu, lignin, sulfitové
 výluhy a methylcelulóza.

Prášky, popraše a prostředky pro rozhazo-
 vání se mohou připravit smíšením nebo spo-
 lečným rozemletím účinných složek s pev-
 ným nosičem.

Granuláty, například obalované, impregnované a homogenní granuláty, se mohou připravit vázáním účinné látky na pevný nosič. Jako pevné nosiče se například používají minerální hlinky, jako je kyselina křemičitá, silikáty, talek, kaolin, vápenec, bolus, spraš, jííl, dolomit, diatomická hlínka, síran vápenatý, síran hořečnatý, kysličník hořečnatý, rozemleté plastické hmoty, hnojiva, jako je například síran amonný, fosforečnan amonný, disičnan amonný, močovina a rostlinné produkty, jako jsou rozemleté obilí, rozemletá kůra stromů, rozemleté dřevo a rozemleté skořápky ořechů, prášková celulóza a jiné pevné nosiče.

K směsím nebo jednotlivým účinným látkám se mohou přidávat oleje různých typů, herbicidy, fungicidy, nematocidy, insektici-

dy, baktericidy, stopové prvky, hnojiva, protipěnicí činidla (silikony), regulátory růstu, protijedy nebo jiné účinné sloučeniny.

P o k u s 1

Účinek na padlí travní

Listy v květináčích vyklíčené pšenice sorty „Jubilar“ se postříkají vodnou emulzí 80 % (hmot) účinné látky a 20 % emulgačního činidla a po vysušení postřiku se naočkují sporami padlí travního (*Erysiphe graminis* var. *tritici*). Pokusné rostliny se pak umístí do skleníku při teplotě mezi 20 až 22 °C s relativní vlhkostí 75 až 80 %. Po 10 dnech se hodnotí napadení padlím travním.

účinná látka	napadení listů po postřiku x% roztokem (suspenzí) účinné látky			
	x=0,006	0,003	0,0015	0,0007
9 (cis-forma)	0	2	3	3
10 (trans-forma)	0	0	0	0
23 (cis-forma)	0	2	2—3	2—3
24 (trans-forma)	0	0	0	0
kontrola (neošetřeno)	5			

0 = žádné napadení odstupňované do 5 = úplné napadení.

P o k u s 2

Účinek na rez pšeničnou

Listy v květináči pěstovaných rostlin pšenice se uměle infikují sporami rzi pšeničné (*Puccinia recondita*) a na 48 hodin se umístí při 20 až 25 °C do komory nasycené

vodními parami. Pak se rostliny postříkají vodným roztokem nebo vodnou emulzí směsi obsahující 80 % účinné látky a 20 % ligninsulfonátu sodného a umístí se do skleníku při teplotě 20 až 22 °C a 75 až 80 % relativní vlhkosti. Po 10 dnech se hodnotí vývin rzi pšeničné.

účinná látka	napadení listů po postřiku x% účinnou látkou			
	x=0,012	0,006	0,003	0,0015
5 (cis-forma)	2—3	2—3	2—3	4
6 (trans-forma)	0	0	0	3
11 (cis-forma)	2	2—3	4	4—5
12 (trans-forma)	0	0	0	2
21 (cis-forma)	2	3	3	4
22 (trans-forma)	0	0	0	0
23 (cis-forma)	3	5	5	5
24 (trans-forma)	0	0	0	2
kontrola (neošetřeno)	5			

0 = žádné napadení odstupňované do 5 = úplné napadení.

P ř í k l a d 1

Sloučenina č. 10 (90 dílů) se smísí s 10 hmotnostními díly N-methyl- α -pyrrolidonu a získá se roztok, který je vhodný pro použití ve formě nejmenších kapiček.

P ř í k l a d 2

20 hmotnostních dílů sloučeniny č. 6 se

rozpuští ve směsi obsahující 80 hmotnostních dílů xylenu, 10 hmotnostních dílů adičního produktu 8 až 10 mol ethylenoxidu na mol N-monoethanolamidu olejové kyseliny, 5 hmotnostních dílů vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny a 5 hmotnostních dílů adičního produktu 40 molů ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Nalítím a jemným rozptýlením roztoku do 100 000

hmotnostních dílů vody se získá vodná disperze obsahující 0,02 hmotnostních % účinné látky.

Příklad 3

20 hmotnostních dílů sloučeniny č. 12 se rozpustí ve směsi obsahující 40 hmotnostních dílů cyklohexanonu, 30 hmotnostních dílů isobutanolu, 20 hmotnostních dílů adičního produktu 7 mol ethylenoxidu na 1 mol isoktylphenolu a 10 hmotnostních dílů adičního produktu 40 molu ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Nalitím a jemným rozptýlením roztoku v 100 000 hmotnostních dílech vody se získá vodná disperze obsahující 0,02 hmotnostních % účinné látky.

Příklad 4

20 hmotnostních dílů sloučeniny č. 22 se rozpustí ve směsi obsahující 25 hmotnostních dílů cyklohexanolu, 60 hmotnostních dílů minerální olejové frakce t. v. 210 až 280 °C a 10 hmotnostních dílů adičního produktu 40 mol ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Nalitím a jemným rozptýlením roztoku v 100 000 hmotnostních dílech vody se získá vodná disperze obsahující 0,02 hmotnostních procent účinné látky.

Příklad 5

20 hmotnostních dílů účinné látky č. 6 se dobře rozptýlí s 3 hmotnostními díly sodné soli diisobutyl-naftalen- α -sulfonové kyseliny, 17 hmotnostními díly sodné soli ligninsulfonové kyseliny ze sulfitových výluhů a 60 hmotnostními díly práškové kyseliny křemičité a rozemele se v kladivovém mlýně. Jemně rozptýlená směs v 20 000 hmotnost-

ních dílech vody poskytne suspenzi obsahující 0,1 hmotnostních % účinné látky.

Příklad 6

3 hmotnostní díly sloučeniny č. 12 se dokonale smísí s 97 hmotnostními díly kaolínu. Získá se popraš obsahující 3 hmotnostní procenta účinné látky.

Příklad 7

30 hmotnostních % sloučeniny č. 22 se dokonale smísí se směsí obsahující 92 hmotnostních dílů práškové kyseliny křemičité a 8 hmotnostních dílů parafinového oleje, nastříkaného na povrch kyseliny křemičité. Tímto způsobem se získá prostředek vykazující dobrou adhezi.

Příklad 8

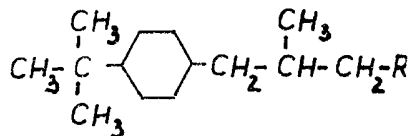
40 hmotnostních dílů účinné látky č. 6 se dokonale smísí s 10 díly sodné soli kondenzátu připraveného z fenolsulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu, 2 díly silikagelu a 48 díly vody. Získá se stabilní vodná disperze. Zředěním s 100 000 hmotnostními díly vody se získá vodná disperze obsahující 0,04 hmotnostních % účinné látky.

Příklad 9

20 hmotnostních dílů účinné látky č. 4 se dokonale smísí s 12 díly vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny, 8 díly polyglykoletheru mastného alkoholu, 2 díly sodné soli kondenzátu fenolsulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu a 68 díly parafinického minerálního oleje. Získá se stabilní olejová disperze.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Fungicidní prostředek pro ochranu rostlin, vyznačený tím, že obsahuje pevný nebo kapalný nosič a trans-isomer sloučeniny vzorce



kde R je zbytek přes dusík vázaného nasyceného pětičlenného, šestičlenného nebo sedmičlenného dusíkatého heterocyklického zbytku, který obsahuje jeden atom dusíku a je popřípadě jednou nebo vícekrát substituován methylem a který popřípadě v poloze 4 k dusíkovému atomu obsahuje místo methylenového zbytku atom kyslíku nebo zbytek C=O, nebo odpovídající soli trans-isomeru.