



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208679

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 24 10 79
(21) (PV 7207-79)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 28 10 78
(P 28 46 980.9) Německá spolková republika

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/64
A 01 N 43/56
C 07 D 231/10
C 07 D 249/08

(40) Zveřejněno 31 12 80

(45) Vydáno 15 03 84

(72) Autor vynálezu

(73) Majitel patentu

JÄGER GERHARD dr., KRAATZ UDO dr., LEVERKUSEN, BÜCHEL KARL HEINZ dr.,
WUPPERTAL, FROHBERGER PAUL-ERNST dr., LEVERKUSEN, BRANDES WILHELM dr.,
LEICHLINGEN (NSR)

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

1

Předložený vynález se týká fungicidních prostředků, které obsahují jako účinnou složku nové deriváty 1-ethenazolů. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových účinných látek a jejich použití jako fungicidů.

Je již známo, že deriváty 1-ethylimidazolu a -triazolu, jako zejména ve fenylové části substituované 1-(imidazol-1-yl)- popřípadě -(1,2,4-triazol-1-yl)-1-fenoxy-4,4-dimethylpentan-3-ony, mají dobré fungicidní vlastnosti (srov. DOS 2 306 495 a DOS 2 335 020). Jejich účinek není však vždy, zejména při nízkých aplikovaných množstvích a koncentracích, zcela dostatečný.

Nyní byly nalezeny nové deriváty 1-ethylenazolů obecného vzorce I



v němž

R¹ znamená fenyloxy skupinu, která je popřípadě substituována halogenem, methylovou skupinou a/nebo fenylovou skupinou,

R² znamená fenylovou skupinu, chlorfenylovou skupinu nebo terc.butylovou skupinu, a

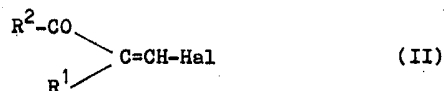
Y znamená skupinu CH nebo atom dusíku,

a jejich fyziologicky použitelné adiční soli s kyselinami a komplexy s kovy.

Sloučeniny vzorce I se mohou vyskytovat ve dvou geometrických isomerních formách, vždy podle uspořádání skupin, které jsou vázány na atomy uhlíku, které jsou spojeny dvojnou

vazbou. Jak isomery tak i směsi obou jsou předmětem tohoto vynálezu.

Deriváty 1-ethenazolů obecného vzorce I se podle tohoto vynálezu získají tím, že se uvádějí v reakci deriváty 1-halogenethenu obecného vzorce II



v němž

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam a

Hal znamená halogen

se solemi azolů s alkalickými kovy obecného vzorce III



v němž

Y má shora uvedený význam a

M znamená alkalický kov,

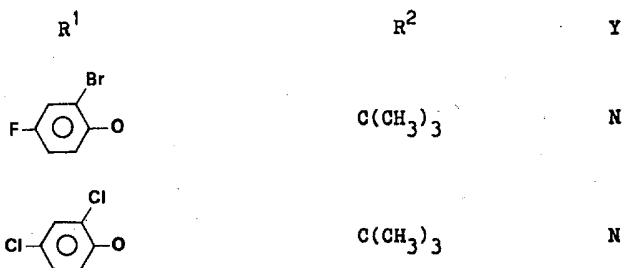
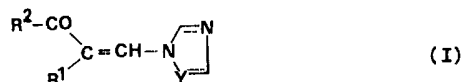
v přítomnosti ředidla.

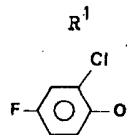
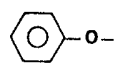
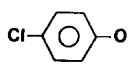
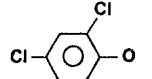
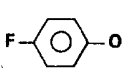
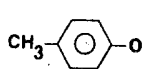
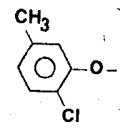
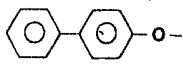
Dále se mohou deriváty 1-ethenazolů obecného vzorce I získané podle vynálezu převádět reakcí s kyselinami na soli, popřípadě se mohou reakcí se solemi kovů získat odpovídající komplexy se solí kovů. V mnoha případech se ukázalo výhodným získávat sloučeniny vzorce I přes jejich soli v čisté formě.

Nové deriváty 1-ethenazolů mají silné fungicidní vlastnosti. S překvapením vykazují sloučeniny podle vynálezu značně vyšší fungicidní účinnost než ze stavu techniky známé deriváty 1-ethylimidazolu a -triazolu, jako zejména ve fenylové části substituované 1-(imidazol-1-yl)- popřípadě -(1,2,4-triazol-1-yl)-1-fenoxy-4,4-dimethylpentan-3-ony, které jsou po stránce chemické a po stránce účinku nejbližší srovnatelnými sloučeninami. Látky podle vynálezu tak představují obohacení techniky.

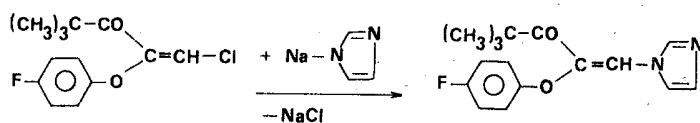
Deriváty 1-ethenazolů podle vynálezu jsou obecně definovány vzorcem I.

Jednotlivě lze kromě sloučenin uvedených v příkladech ilustrujících způsob výroby účinné složky uvést následující sloučeniny obecného vzorce I



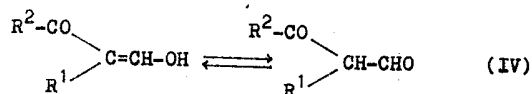
R^1	R^2	Y
	$C(CH_3)_3$	N
		N nebo CH
		N nebo CH
		N nebo CH
		N nebo CH
		N nebo CH
		N nebo CH
		N nebo CH

Použije-li se například jako výchozích látek 1-chlor-2-(4-fluorfenoxy)-4,4-dimethylpenten-3-onu a sodné soli imidazolu, pak lze průběh reakce znázornit následujícím reakčním schématem:



Deriváty 1-halogenethenu používané jako výchozí látky pro postup podle vynálezu jsou obecně definovány vzorcem II. V tomto vzorci mají symboly R^1 a R^2 shora definovaný význam. Hal znamená výhodně chlor nebo brom.

Deriváty 1-halogenethenu obecného vzorce II jsou částečně známé nebo se mohou získat obecně známým způsobem tím, že se příslušné deriváty ethenu obecného vzorce IV



v němž

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam,

uvádějí v reakci s halogenačním činidlem, jako s halogenidy fosforu a halogenidy síry, například s thionylchloridem, sulfurylchloridem, chloridem fosforitým, bromidem fosforitým a oxychloridem fosforečným, popřípadě v přítomnosti ředidla, jako například toluenu nebo xylenu při teplotách mezi 20 a 100 °C (srov. též příklady provedení).

Deriváty 1-hydroxyethenu obecného vzorce IV jsou částečně známy [srov. kromě jiného Liebigs Ann. Chem. 372 (1911)] popřípadě se mohou získat obecně známým způsobem, že se známy ketony obecného vzorce V



v němž

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam,

uvádějí v reakci s estery mravenčí kyseliny obecného vzorce VI



v němž

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

Soli azolů s alkalickými kovy používané dále jako výchozí látky při postupu podle vynálezu jsou obecně definovány vzorcem III. V tomto vzorci znamená symbol Y totéž co bylo pro tento symbol uvedeno pod obecným vzorcem I a M znamená výhodně sodík a draslík.

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

Jako ředidla přicházejí pro reakci podle vynálezu v úvahu všechna inertní organická rozpouštědla. K těm náleží výhodně nitrily, jako propionitril, zejména acetonitril, ketony, jako diethylketon, zejména aceton, aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen nebo xylen, halogenované uhlovodíky, jako chloroform nebo methylenchlorid, jakož i formamidy jako zejména dimethylformamid.

Reakční teploty se mohou měnit při provádění postupu podle vynálezu v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 0 a 150 °C, výhodně mezi 20 a 120 °C.

Při provádění postupu podle vynálezu se pracuje výhodně v molárních množstvích. Izolace sloučeniny vzorce I se provádí obvyklým způsobem.

Při provádění postupu podle vynálezu se obecně získá 1 isomer (cis nebo trans) ve větším množství než druhý isomer. Tyto isomery se mohou popřípadě rozdělit obecně známými metodami, například za použití chromatografie a to chromatografie plynové i kapalinové. Může však být také účelné používat účinnou látku jako směs isomerů.

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

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

Pro tvorbu komplexních sloučenin vzorce I se solemi kovů přicházejí v úvahu výhodně soli kovů II. až IV. hlavní a I. a II., jakož i IV. až VIII. vedlejší skupiny periodického systému prvků, přičemž jako příklady lze uvést měď, zinek, mangan, hořčík, cín, železo a nikl. Jako anionty solí přicházejí v úvahu takové anionty, které se odvozují od fyziologicky použitelných kyselin. K těm náleží výhodně halogenovodíkové kyseliny, jako například chlorovodíková kyselina a bromovodíková kyselina, dále fosforečná kyselina, dusičná kyselina a sírová kyselina.

Komplexní sloučeniny vzorce I se solemi kovů se mohou získávat jednoduchým způsobem obvyklými postupy, jako například rozpuštěním soli kovu v alkoholu, například v ethanolu a přidáním sloučeniny vzorce I. Komplexní sloučeniny se solemi kovů lze izolovat známým způsobem, například odfiltrováním a potom se čistí popřípadě překrystalováním.

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

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

Dobrá snášitelnost účinných látek podle vynálezu rostlinami v koncentracích nutných k potírání chorob rostlin dovoluje ošetření nadzemních částí rostlin, rostlin a osiva, jakož i půdy.

Jako prostředky k ochraně rostlin se mohou účinné látky podle vynálezu používat se zvláště dobrým výsledkem k potírání takových hub, které vyvolávají choroby typu pravého padlí. Tak se mohou používat k potírání druhů Erysiphe, jako například proti původci padlí okurkového (*Erysiphe cichoracearum*) nebo padlí travního na obilovinách (*Erysiphe graminis*), jakož i k potírání druhů Venturia, jako například proti původci strupovitosti jablek (*Fusicladium dendriticum*) a k potírání druhů Puccinia, jako například proti původci rzi obilovin (*Puccinia recinidita*). Dobré účinky se dosahují také proti houbám *Pyricularia oryzae* a *Pellicularia sasakii* na rýži.

V příslušných aplikovaných koncentracích vykazují látky podle vynálezu také schopnost regulovat růst rostlin.

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

Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s plnidly, tedy kapalnými rozpouštědly, zkapalněnými plyny nacházejícími se pod tlakem a/nebo pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tedy emulgátorů a/nebo dispergátorů a/nebo zpěňovacích činidel. V případě použití vody jako plnidla je možno jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla.

Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v úvahu: aromáty, jako xylen, toluen nebo alkylnaftaleny, chlorované aromáty nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chlorethyleny nebo methylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafiny, například ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich ethery a estery, dále ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisobutylketon nebo cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako dimethylformamid a dimethylsulfoxid, jakož i voda. Zkapalněnými plynnými plnidly nebo nosnými látkami se míní takové kapaliny, které jsou za normální teploty a normálního tlaku plynné, například aerosolové propelanty, jako halogenované uhlovodíky, jakož i butan, propen, dusík a kysličník uhličitý.

Jako pevné nosné látky přicházejí v úvahu: přírodní kamenné moučky, jako kaoliny, aluminy, mastek, křída, křemen, attapulgit, montmorillonit nebo křemelina, a syntetické kamenné moučky, jako vysoce disperzní kyselina křemičitá, kysličník hlinitý a křemičitany. Jako pevné nosné látky pro přípravu granulátů přicházejí v úvahu drcené a frakcionované přírodní kamenné materiály jako vápenec, mramor, pemza, sepiolit a dolomit, jakož i syntetické granuláty z anorganických a organických mouček a granuláty z organického materiálu, jako z pilin, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných palic a tabákových stonků.

Jako emulgátory a/nebo zpěňovací činidla přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyethylenestery mastných kyselin, polyoxyethylenethery mastných alkoholů, například alkylarylpolyglykolether, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfonáty a hydrolyzáty bílkovin, a jako dispergátory například lignin, sulfitové odpadní louhy a methylcelulóza.

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

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

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

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

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

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

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

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

Některé možnosti použití ilustrují následující příklady:

P ř í k l a d A

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

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

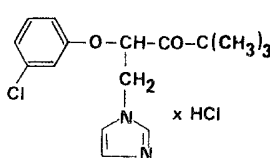
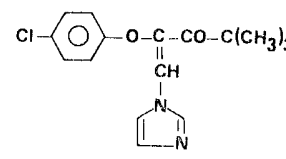
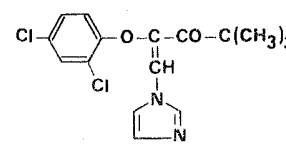
Ke stanovení protektivního účinku se mladé rostlinky ječmene (druh Amsel) ve stadiu jednoho listu postřikají do zvlhčení připraveným účinným prostředkem a po oschnutí se popráší sporami *Erysiphe graminis* var. *hordei*.

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

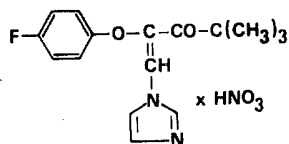
Zjišťují se účinné látky, koncentrace účinných látek v postřikové suspenzi a stupeň napadení. V tomto testu vykazují například následující sloučeniny velmi dobrý účinek, který zřetelně převyšuje účinek sloučenin známých ze stavu techniky: sloučeniny z příkladů ilustrujících způsob výroby účinných látek: 3, 4, 1 a 10.

T a b u l k a A

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

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi % hmot.	Napadení v % neošetřené kontroly
 (známá)	0,025	32,3
 (3)	0,025	0,0
 (4)	0,025	5,0

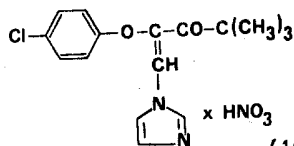
Účinná látka

Koncentrace
účinné látky
v postřikové
suspenzi % hmot.Napadení
v %
neošetřené
kontroly

0,025

0,0

(1)



0,025

12,5

(10)

P ř í k l a d B

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

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

Ke stanovení protektivní účinnosti se inokulují mladé rostliny pšenice druhu Michigan Amber, ve stadiu jednoho listu, suspenzí uredospór rzi *Puccinia recondita* v 0,1% vodném agaru. Po oschnutí suspenze spór se rostliny pšenice postřikají až do zvlhčení účinným přípravkem a za účelem inkubace se umístí do skleníku na 24 hodin při teplotě asi 20 °C a 100% relativní vlhkosti vzduchu.

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

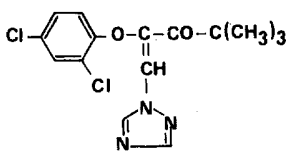
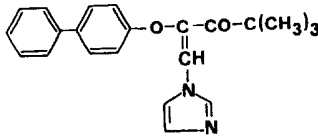
Při testu se zjišťují účinné látky, koncentrace účinných látek a výsledky.

V tomto testu vykazují například následující sloučeniny lepší účinek, než sloučeniny známé z dosavadního stavu techniky:
sloučeniny z příkladů ilustrujících způsob výroby účinných látek: 3, 4, 24 a 5.

Tabulka B

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

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi v % hmot.	Napadení v % neošetřené kontroly
<chem>Clc1ccc(OCC(=O)C(C)(C)C)cc1C1=CN=CN1</chem> (známá)	0,025	33,8
<chem>Clc1ccc(OCC(=O)C(C)(C)C)cc1C1=CN=CN1</chem> x HCl (známá)	0,025	27,5
<chem>BrCc1ccc(OCC(=O)C(C)(C)C)cc1C1=CN=CN1</chem> x HCl (známá)	0,025	30,0
<chem>Cc1cc(C)cc(OCC(=O)C(C)(C)C)cc1C1=CN=CN1</chem> x HCl (známá)	0,025	55,0
<chem>Clc1ccc(OCC(=O)C(C)(C)C)cc1C1=NN=C1</chem> (známá)	0,025	100
<chem>Clc1ccc(OCC(=O)C(C)(C)C)cc1C1=NN=C1</chem> (známá)	0,025	100
<chem>Clc1ccc(OCC(=O)C(C)(C)C)cc1C1=NN=C1</chem> (známá)	0,025	0,0
<chem>Clc1ccc(OCC(=O)C(C)(C)C)cc1C1=NN=C1</chem> (3)	0,025	3,8
<chem>Clc1ccc(OCC(=O)C(C)(C)C)cc1C1=NN=C1</chem> (4)	0,025	

Účinná látka	Koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi v % hmot.	Napadení v % neošetřené kontroly
 (24)	0,025	3,8
 (5)	0,025	0,0

P ř í k l a d C

Protektivní test na strupovitost jabloní (*Fusicladium*)

Rozpouštědlo: 4,7 hmotnostního dílu acetonu

Emulgátor: 0,3 hmotnostního dílu alkylarylpolyglykoletheru

Voda: 95 hmotnostních dílů

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

Postřikem se až do orosení postřikají mladé jabloně ve stadiu 4 až 6 listů. Rostliny se ponechají 24 hodiny ve skleníku při teplotě 20 °C a relativní vlhkosti vzduchu 70 %, načež se inokulují vodnou suspenzí spór houby *Fusicladium denderiticum* (strupovitost jabloní) a inkubují se 18 hodin ve vlhké komoře při teplotě 18 až 20 °C a 100% relativní vlhkosti vzduchu.

Rostliny se pak znovu přenesou na 14 dnů do skleníku.

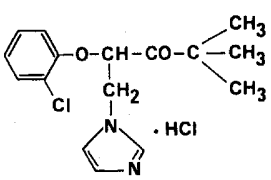
15 dnů po inokulaci se zjistí napadení semenáčků. Získané hodnoty se přepočtou na napadení v %.

0 % znamená žádné napadení, 100 % znamená úplné napadení rostlin.

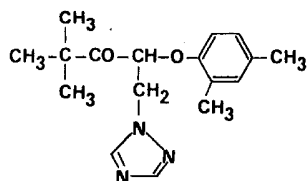
Při testu se zjišťují účinné látky, koncentrace účinných látek a výsledky. Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu velmi dobrý účinek, který převyšuje účinek sloučenin známých ze stavu techniky. Sloučeniny z příkladu provedení č. 3, 23, 4, 24 a 26.

T a b u l k a C

Protektivní test na strupovitost jabloní (*Fusicladium*)

Účinná látka	Napadení v % při koncentraci účinné látky 0,01 %
 (známá)	47

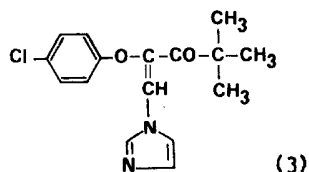
Účinná látka



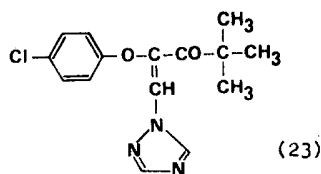
Napadení v % při
koncentraci účinné
látky 0,01 %

72

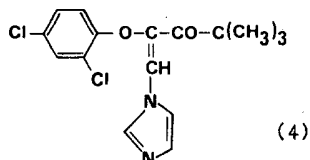
(známá)



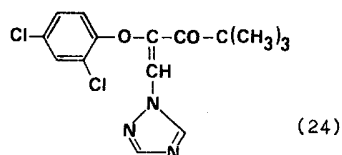
29



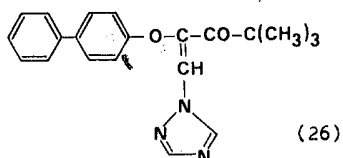
35



29



5



6

P ř í k l a d D

Test na padlí (Erysiphe) - protektivní účinek (okurky)

Rozpouštědlo: 4,7 hmotnostního dílu acetonu

Emulgátor: 0,3 hmotnostního dílu alkylarylpolýglykoletheru

Voda: 95,0 hmotnostních dílů

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

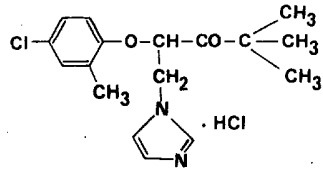
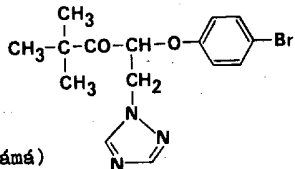
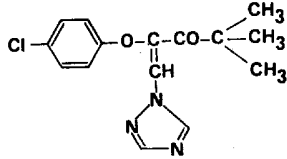
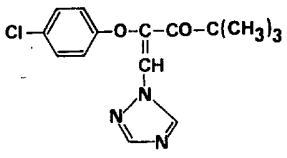
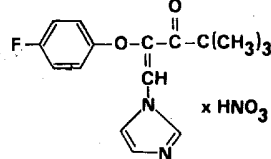
Kapalným postřikem se až do orosení postřikají mladé rostliny okurek mající asi 3 listy. Rostliny se nechají 24 hodiny oschnout ve skleníku, načež se inokulují poprášením spórami houby Erysiphe cichoracearum (padlí). Rostliny se pak uchovávají ve skleníku při teplotě 23 až 24 °C a cca 75% relativní vlhkosti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

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

Při tomto testu se zjišťují účinné látky, koncentrace účinných látek a výsledky. Při tomto testu vykazují například následující sloučeniny podle vynálezu velmi dobrý účinek, který převyšuje účinek sloučenin známých ze stavu techniky: sloučeniny z příkladů provedení 23, 24 a 1.

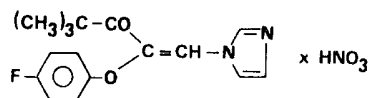
T a b u l k a D

Test na padlí (Erysiphe) - protektivní účinek (okurky)

Účinná látka	Napadení v % při koncentraci účinné látky
	0,0062 0,005
(známá)	46
	50
(známá)	
	34
(23)	
	12
(24)	
	41
x HNO ₃ (1)	

Příklad ilustrující způsob výroby účinných látek

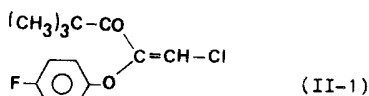
P ř í k l a d 1



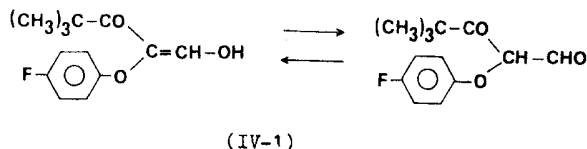
K suspenzi 90 g (1 mol) sodné soli imidazolu, která byla vyrobena z methoxidu sodného a imidazolu v methanolu, v 2 500 ml acetonitrilu se za míchání přikape 256,7 g (1 mol) 1-chlor-2-(4-fluorfenoxy)-4,4-dimethylpenten-3-onu ve 150 ml acetonitrilu. Potom se reakční směs zahřívá 6 hodin k varu. Reakční směs se nechá vychladnout a zahustí se oddestilováním rozpouštědla ve vakuu. Zbytek se vyjme 1 000 ml ethylacetátu, ethylacetátový roztok se třikrát promyje vždy 200 ml vody, organická fáze se vysuší síranem sodným a zahustí se oddestilováním rozpouštědla ve vakuu. Získá se 272,4 g (94,5 % teorie) surového 1-(imidazol-1-yl)-2-(4-fluorfenoxy)-4,4-dimethylpenten-3-onu ve formě hnědého oleje.

K roztoku 252 g (0,874 mol) tohoto oleje ve 315 ml chloroformu se za míchání a za chlazení ledem při teplotě 10 až 20 °C přidá roztok 52,5 ml 96% kyseliny dusičné ve 105 ml chloroformu. Potom se k žirému roztoku pomalu přidá 860 ml diethyletheru. Získá se 194,5 g (63,3 % teorie) 1-(imidazol-1-yl)-2-(4-fluorfenoxy)-4,4-dimethylpenten-3-on-nitrátu o teplotě tání 132 až 133 °C (rozklad).

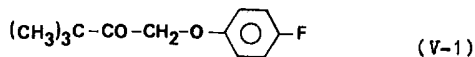
Výroba meziproduktů:



297,5 g (2,5 mol) thionylchloridu se pomalu vmíchá do roztoku 404,6 g (1,7 mol) 1-hydroxy-2-(4-fluorfenoxy)-4,4-dimethylpenten-3-onu v 3 000 ml bezvodého toluenu, zahřátého na teplotu 60 °C. Reakční směs se udržuje 12 hodin při této teplotě a potom se oddestiluje rozpouštědlo a nadbytečný thionylchlorid. Zbylý olej se destiluje ve vakuu. Získá se 353,3 g (81 % teorie) 1-chlor-2-(4-fluorfenoxy)-4,4-dimethylpenten-3-onu o teplotě varu 95 až 103 °C/40 Pa.

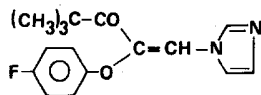


163 g (2,2 mol) ethylesteru mravenčí kyseliny se při teplotě 0 °C přikape do roztoku 136 g ethoxidu sodného v 1 500 ml ethanolu. Potom se při teplotě 0 °C pomalu vmíchá 420 g (2 mol) 2,2-dimethyl-4-(4-fluorfenoxy)butan-3-onu. Po 24hodinové reakční době při 0 °C se nechá reakční směs zahřát na teplotu místnosti a při této teplotě se míchá 296 hodin. Reakční směs se vylije na 5 000 ml ledové vody a organická fáze se oddělí extrakcí chloroformem. Z tohoto chloroformového roztoku lze izolovat nezreagovanou výchozí látku a tu lze znovu použít. Vodná fáze se za chlazení okyselí 10% chlorovodíkovou kyselinou a vyloučený olej se vyjme chloroformem. Chloroformová fáze se vysuší síranem sodným a po oddestilování rozpouštědla se zahustí ve vakuu. Zbylý olej se destiluje ve vakuu. Získá se 170 g (83 % teorie, vztaženo na nezreagovaný produkt) 1-hydroxy-2-(4-fluorfenoxy)-4,4-dimethylpenten-3-onu o teplotě varu 101 až 102 °C/80 Pa ($n_D^{20} = 1,5132$).



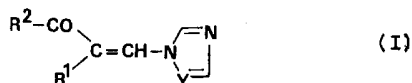
418,3 g (3,11 mol) 2,2-dimethyl-4-chlorbutan-3-onu se přikape k vroucí suspenzi 315 g (2,8 mol) 4-fluorfenolu a 386,4 g (2,8 mol) uhličitanu draselného v 1 500 ml acetonu. Reakční směs se míchá za varu pod zpětným chladičem 4 hodiny. Po ochlazení na teplotu místnosti se vyloučená sůl odfiltruje a filtrát se zahustí ve vakuu. Zbylý olej se destiluje ve vakuu. Získá se 101,5 g (86,2 % teorie) 2,2-dimethyl-4-(4-fluorfenoxy)butan-3-onu o teplotě varu 83 až 84 °C/6,7 Pa ($n_D^{20} = 1,4919$).

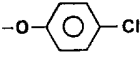
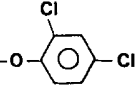
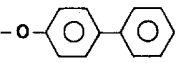
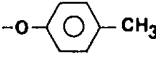
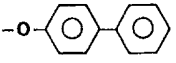
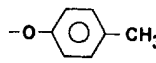
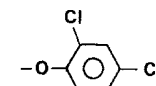
P ř í k l a d 2

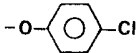
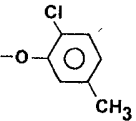
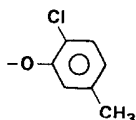
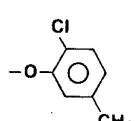
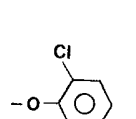
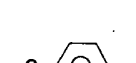
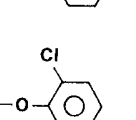
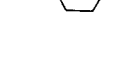
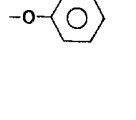
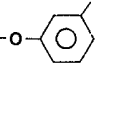


20 g (0,057 mol) 1-(imidazol-1-yl)-2-(4-fluorfenoxy)-4,4-dimethylpenten-3-on-nitrátu (získaného podle příkladu 1) se suspenduje ve vodě. Tato suspenze se zalkalizuje 10% roztokem uhličitanu sodného. Extrakcí vodně-alkalické fáze chloroformem se po obvyklém zpracování získá 16,4 g (100 % teorie) 1-(imidazol-1-yl)-2-(4-fluorfenoxy)-4,4-dimethylpenten-3-onu o indexu lomu $n_D^{20} = 1,5590$.

Odpovídajícím způsobem se vyrobí následující sloučeniny obecného vzorce I



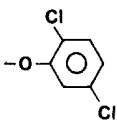
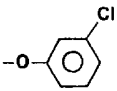
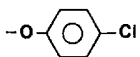
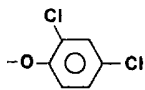
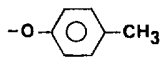
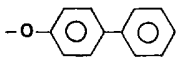
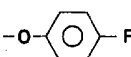
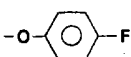
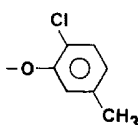
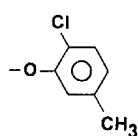
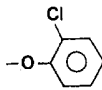
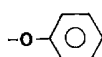
Příklad č.	R ¹	R ²	Y	Teplota tání (°C)
3		C(CH ₃) ₃	CH	93 až 94
4		C(CH ₃) ₃	CH	98 až 99
5		C(CH ₃) ₃	CH	117 až 118
6		C(CH ₃) ₃	CH	104 až 105
7		C(CH ₃) ₃	CH	164 (rozklad) (x HNO ₃)
8		C(CH ₃) ₃	CH	145 (rozklad) (x HNO ₃)
9		C(CH ₃) ₃	CH	132 (rozklad) (x HNO ₃)

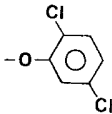
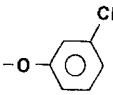
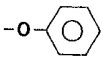
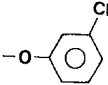
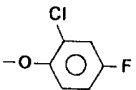
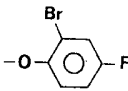
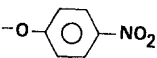
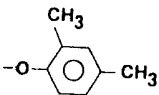
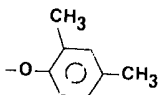
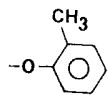
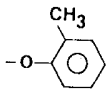
Příklad 8.	R ¹	15 R ²	Y	Teplota tání (°C)
10		C(CH ₃) ₃	CH	144 (rozklad) (x HNO ₃)
11		C(CH ₃) ₃	CH	128 až 129
12		C(CH ₃) ₃	CH	153 (rozklad) (x HNO ₃)
13		C(CH ₃) ₃	CH	250 až 252 (rozklad) (x HNO ₃)
14		C(CH ₃) ₃	CH	115 až 116
15		C(CH ₃) ₃	CH	110 až 111
16		C(CH ₃) ₃	CH	145 (rozklad) (x HNO ₃)
17		C(CH ₃) ₃	CH	202 až 205 (x HCl)
18		C(CH ₃) ₃	CH	140 (rozklad) (x HNO ₃)
19		C(CH ₃) ₃	CH	123 (rozklad) (x HNO ₃)
20		C(CH ₃) ₃	CH	152 (rozklad) (x HNO ₃)

208679

Příklad
č.

16

	R ¹	R ²	Y	Teplota tání (°C)
21		C(CH ₃) ₃	CH	115 až 117
22		C(CH ₃) ₃	CH	84 až 85
23		C(CH ₃) ₃	N	87 až 88
24		C(CH ₃) ₃	N	117 až 118
25		C(CH ₃) ₃	N	74 až 75
26		C(CH ₃) ₃	N	166 až 167
27		C(CH ₃) ₃	N	113 (rozkład) (x HNO ₃)
28		C(CH ₃) ₃	N	n _D ²⁰ = 1,5460
29		C(CH ₃) ₃	N	104 až 107 (x HNO ₃)
30		C(CH ₃) ₃	N	95 až 98
31		C(CH ₃) ₃	N	103 (rozkład) (x HNO ₃)
32		C(CH ₃) ₃	N	103 (rozkład) (x HNO ₃)

Příklad č.	R ¹	17	Y	208679
		R ²		Teplota tání (°C)
33		C(CH ₃) ₃	N	126 až 128
34		C(CH ₃) ₃	N	103 (rozklad) (x HNO ₃)
35		C(CH ₃) ₃	N	120 až 122
39		C(CH ₃) ₃	N	52 až 53
40		C(CH ₃) ₃	CH	127 (rozklad) (x HNO ₃)
41		C(CH ₃) ₃	CH	124 (rozklad) (x HNO ₃)
42		C(CH ₃) ₃	N	98 až 100
43		C(CH ₃) ₃	CH	119 až 120
44		C(CH ₃) ₃	N	86 až 88
45		C(CH ₃) ₃	CH	110 až 111
46		C(CH ₃) ₃	N	87 až 88

208679

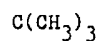
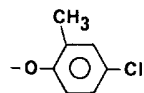
18

Příklad
č. R^1 R^2

Y

Teplota tání ($^{\circ}\text{C}$)

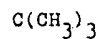
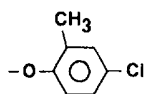
47



CH

111 až 112

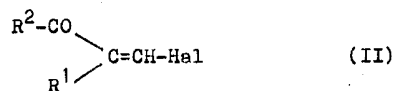
48



N

98 až 100

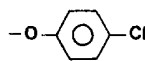
Podle známého postupu a v soulase s příkladem provedení pro stupeň II-1 (viz shora)
se získají výchozí látky obecného vzorce II

Příklad
číslo R^1 R^2

Hal

Teplota varu ($^{\circ}\text{C}/\text{Pa}$)
Teplota tání ($^{\circ}\text{C}$)

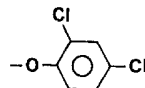
II-2



Cl

115 až 117/13,3

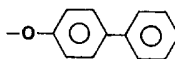
II-3



Cl

135 až 137/9,3

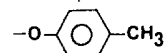
II-4



Cl

olej

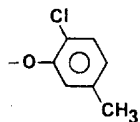
II-5



Cl

114 až 116/53,3

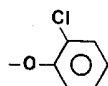
II-6



Cl

121 až 123/53,3

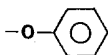
II-7



Cl

107 až 110/20

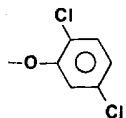
II-8



Cl

98 až 100/33

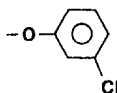
II-9



Cl

132/40

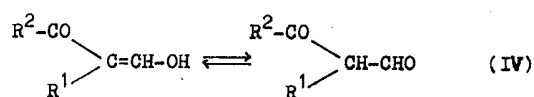
II-10

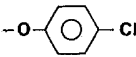
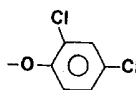
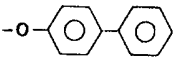
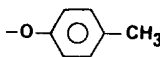
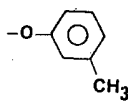
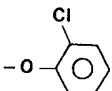
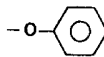
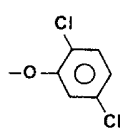
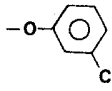
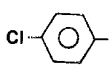


Cl

126 až 130/26,7

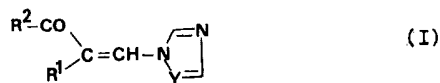
Podle známého postupu a v soulase s příkladem provedení pro meziprodukt vzorce IV-1 (viz shora) se získají meziprodukty obecného vzorce V



Příklad číslo	R ¹	R ²	Teplota varu (°C/Pa) Teplota tání (°C)
IV-2		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	112 až 113/20
IV-3		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	t. t. 81 až 83
IV-4		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	olej
IV-5		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	olej
IV-6		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	t. t. 67 až 70
IV-7		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	101 až 103/13,3
IV-8		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	77 až 79/4
IV-9		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	117/9,3
IV-10		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	98 až 99/9,3
IV-11			t. t. 112 až 113
IV-12			t. t. 104 až 105

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

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

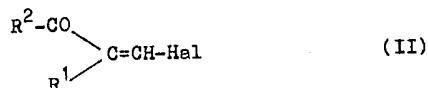


v němž

R^1 znamená fenoxyskupinu, která je popřípadě substituována halogenem, methylovou skupinou a/nebo fenylovou skupinou,
 R^2 znamená fenylovou skupinu, chlorfenylovou skupinu nebo terc.butylovou skupinu a
 Y znamená skupinu CH nebo atom dusíku,

nebo jeho fyziologicky použitelnou adiční sůl s kyselinou nebo jeho komplexy se solí kovu.

2. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se uvádějí v reakci deriváty 1-halogenethenu obecného vzorce II



v němž

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam a

Hal znamená halogen,

se solemi azolů s alkalickými kovy obecného vzorce III



v němž

Y má shora uvedený význam a

M znamená alkalický kov,

v přítomnosti ředidla, načež se popřípadě získané deriváty 1-ethenazolů převedou reakcí s kyselinami na soli popřípadě reakcí se solemi kovů na odpovídající komplexní sloučeniny se solemi kovů.