



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

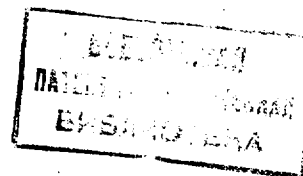
(19) **SU** (11) **1551247**

A3

(51)5 C 07 D 249/12//A 01 N 43/64

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

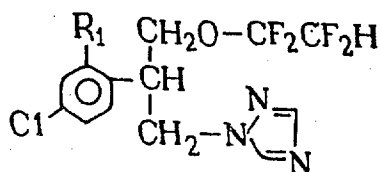


- (21) 4028826/23-04
(22) 20.01.87
(31) 19169A/86
(32) 23.01.86
(33) IT
(46) 15.03.90. Бюл. № 10
(71) Монтэдисон С.п.А (ИТ)
(72) Роберто Колле, Франческо Корда,
Джованни Камаджи, Франко Гоццо,
Луиджи Миренна и Карло Гаравадлиа (ИТ)
(53) 547.791.07(088.8)
(56) Патент Великобритании № 1589852,
кл. С 2 С, опублик. 1979.
Патент Великобритании № 1462521,
кл. С 2 С, опублик. 1978.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ
ТРИАЗОЛА
(57) Изобретение относится к гетеро-
циклическим соединениям, в частности

к получению 1-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-
2-(4-хлор-2-Р-фенил)-3-(1,1,2,2-тетра-
фторэтокси)-пропана, где R - Н или
Cl, которые обладают фунгицидным дей-
ствием. Цель - разработка способа по-
лучения более активных соединений.
Получение ведут реакцией 2-(4-хлор-
2-Р-фенил)-3-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-
пропанола с тетрафторэтиленом в среде
диполярного апротонного растворителя,
такого как диметилформамид, в присут-
ствии стехиометрического количества
сильного основания, такого как гид-
рид щелочного металла, при 30°C. Но-
вые соединения обладают фунгицидным
действием, особенно более высоким
против фитопатогенных грибов, которые
поражают злаковые, виноград и фрукто-
вые деревья. 4 табл.

(19) **SU** (11) **1551247** **A3**

Изобретение относится к способу
получения новых производных триазола,
общей формулы I



где R₁ - водород или хлор,
обладающих фунгицидным действием.

Цель изобретения - получение но-
вых производных 1,2,4-триазола, об-
ладающих более сильным фунгицидным
действием, чем известный структурный
аналог подобного действия -1-[2-(2,4-
дихлорфенил)пентил]-14-1,2,4-триазол
(соединение 3).

Следующие примеры иллюстрируют
изобретение.

Пример 1. Получение 1-(1Н-
1,2,4-триазол-1-ил)-2-(4-хлорфенил)-3-
(1,1,2,2-тетрафторэтокси)-пропана
(соединение 1).

NaN в количестве 0,4 г в 50%-ной
масляной суспензии диспергируют в
10 мл безводного диметилформамида в
атмосфере азота. При комнатной тем-
пературе добавляют 2,4 г 2-(4-
хлорфенил)-3-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-
пропанола, растворенного в 10 мл без-
водного диметилформамида. После за-
вершения реакции (приблизительно че-
рез 30 мин) реагирующую смесь охлаж-
дают до 0°C и добавляют тетрафторэти-
лен, подбирая такую объемную скорость

потока, чтобы температура реакции не превышала 30°C.

После выделения тепла температуру вновь поднимают до комнатной.

Реагирующую смесь выливают в воду и экстрагируют дихлорэтаном. Органический экстракт промывают водой, высушивают над Na_2SO_4 и выпаривают в вакууме. Остаточное масло (2,9 г) очищают с помощью силикагеля, используя в качестве растворителя элюирования смесь *n*-гексана и диэтилового эфира в соотношении 8:2. Получают 0,5 г бесцветного вязкого масла, имеющего структуру, указанную в названии примера, что было определено на основании следующих спектральных данных.

И.К. (ν , см) 680, 1120, 1210, 1275, 1500.

^1H -ЯМР (200 МГц) в CDCl_3 , δ =3,56 (к, 1H); 4,11 (м, 2H); 4,42 (2 гг, 2H); 5,667 (тт, 1H); 6,954-7,013, 7,181, 7,249 (2м, 4H); 7,681 (с, 1H); 7,853 (с, 1H).

Пример 2. Получение 1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)-2-(2,4-дихлорфенил)-3-(1,1,2,2-тетрафторэтоксипропана (соединение 2).

Это соединение получают способом, аналогичным описанному в примере 1, исходя из 2-(2,4-дихлорфенил)-3-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)-пропанола.

Соединение 2 выделяют в виде бесцветного вязкого масла, которое характеризуется следующими спектральными данными:

И.К. (ν , см $^{-1}$) 683; 1120; 1210; 1278; 1505.

^1H -ЯМР (60 МГц) в CCl_4 , δ =4-4,7 (м, 5H); 5,72 (тт, 1H); 7-7,6 (м, 3H); 7,74 (с, 1H); 7,8 (с, 1H).

Далее приводятся примеры фунгицидного действия соединений, полученных по предлагаемому способу.

Пример 3. Соединение фунгицидного действия против оидиума огурца (*Sphaerotheca fuliginea* (Sclech) Salmon).

Профилактическое действие.

У растения огурца, сорт Marketer, растущего в горшке в проветриваемой среде, опрыскивали нижнюю часть листьев испытываемым веществом в растворе воды и ацетона с 20%-ным содержанием ацетона. Затем растения продержали 1 день в проветриваемой среде, после чего опрыскивали верхнюю поверхность листьев водной суспензией конидии

Sphaerotheca fuliginea (200000 конидий на мл). Затем растения снова поместили в проветриваемую среду. По окончании инкубационного периода грибов (8 дней) определили степень заражения по шкале от 100 (здоровые растения) до 0 (полностью зараженные растения).

Лечебное действие.

У растений огурца, сорт Marketer, растущих в горшке в проветриваемой среде, опрыскивали верхнюю поверхность листьев водным раствором конидии *Sphaerotheca fuliginea* (200000 конидий на мл). Через 24 ч после внесения инфекции растения обрабатывали испытываемым продуктом в растворе воды и ацетона с 20%-ным содержанием ацетона, опрыскивая с двух сторон листья растения.

По окончании инкубационного периода грибов (8 дней), в течение которого растения находились в проветриваемой среде, определяли степень заражения по шкале от 100 (здоровые растения) до 0 (полностью зараженные растения). Результаты приводятся в табл. 1.

Пример 4. Определение фунгицидного действия против оидиума пшеницы (*Erysiphe graminis* D.C.).

Профилактическое действие.

Листья пшеницы, сорт Irnerio, растущей в горшке в проветриваемой среде, опрыскивали с двух сторон испытываемыми продуктами в растворе воды и ацетона с 20%-ным содержанием ацетона. Через день после нахождения в проветриваемой среде листья растений опрыскивали с двух сторон водной суспензией *Erysiphe graminis* (200000 конидий на мл). Через 24 ч после нахождения во влажной среде при 21°C растения держали в проветриваемой среде для инкубации грибов. По окончании указанного инкубационного периода (12 дней) визуально определяли степень зараженности по шкале от 100 (здоровые растения) до 0 (полностью зараженные растения).

Лечебное действие.

Листья пшеницы, сорт Irnerio, растущей в горшке, опрыскивали с двух сторон водной суспензией *Erysiphe graminis* (200000 конидий на мл). Через 24 ч после нахождения во влажной среде при 21°C листья обрабатывали ис-

пытываемым продуктом в растворе воды и ацетона с 20%-ным содержанием ацетона, опрыскивая их с двух сторон.

По окончании инкубационного периода (12 дней) визуально определяли степень зараженности по шкале от 100 (здоровые растения) до 0 (полностью зараженные растения).

Результаты приводятся в таблице.

Пример 5. Определение фунгицидного действия против гниения пшеницы (*Russinia graminis* Pers.).

Профилактическое действие.

Листья пшеницы, сорт Irnerio, растущей в горшке в проветриваемой среде, обрабатывали, опрыскивая с двух сторон испытываемым продуктом в растворе воды и ацетона с 20%-ным содержанием ацетона. Через один день нахождения при 23°C и относительной влажности 70% листья растений опрыскивали с двух сторон смесью спор *Russinia graminis* в тальке (100 мг спор на 5 г талька). Через 48 ч нахождения в насыщенной влажной среде при

21°C растения содержали в проветриваемой среде в течение инкубационного периода.

По окончании инкубационного периода (14 дней) была определена степень зараженности по шкале от 100 (здоровые растения) до 0 (полностью зараженные растения).

Лечебное действие.

Листья пшеницы, сорт Irnerio, растущей в горшке в проветриваемой среде, опрыскивали с двух сторон смесью спор *Russinia graminis* в тальке (100 мл спор на 5 г талька). Через 48 ч нахождения в насыщенной влажной среде при 21°C листья обрабатывали испытываемым продуктом в растворе воды и ацетона с 20%-ным содержанием ацетона, опрыскивая их с двух сторон.

По окончании инкубационного периода (14 дней) визуально определяли степень зараженности по шкале от 100 (здоровые растения) до 0 (полностью зараженные растения). Результаты приводятся в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Соединение, №	Доза, г/л	Огурец <i>Spharotheca fuliginea</i>		Пшеница <i>Erysiphe graminis</i>		Пшеница <i>Russinia graminis</i>	
		Профилактическое действие	Лечебное действие	Профилактическое действие	Лечебное действие	Профилактическое действие	Лечебное действие
1	0,5	100	100	100	100	100	100
	0,25	100	100	100	100	100	100
	0,125	100	100	100	100	70	100
2	0,5	100	100	100	100	100	100
	0,25	100	100	100	100	100	100
	0,125	100	100	100	100	100	100
3 (пенкона- зол)	0,5	100		100		50	
	0,25	100		100		0	
	0,125	100		100		0	

Пример 6. Определение действия лиственной системы на оидиум пшеницы (*Erysiphe graminis* d.c.).

Листья пшеницы, сорт Irnerio, растущей в горшке в проветриваемой среде, опрыскивали с двух сторон испытываемым продуктом в растворе воды и ацетона с 20%-ным содержанием ацетона. Через 5 дней после обработки обработанные и вновь появившиеся листья опрыскивали с двух сторон водной суспензией *Erysiphe graminis* (200000 ко-

нидий на см.). Через 24 ч содержания в насыщенной влажной среде при 21°C растения держали в проветриваемой среде в течение инкубационного периода.

По окончании указанного инкубационного периода (12 дней) визуально определяли степень зараженности по шкале от 100 (здоровые растения) до 0 (полностью зараженные растения).

Были получены результаты, которые приводятся в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Соединение, №	Доза	Листья	
		Обрабатываемые	Необрабатываемые
2	0,0018	100	100
Пенконазол	0,0018	42	14
Пропиконазол*	0,0018	40	30
Триадимефон**	0,0018	0	0

*Пропиконазол = 1-(2-)-2,4-дихлорфенил(-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил)-1Н-1,2,4-триазол.

**Триамидефон = 1-(4-хлорфенокси)-3,3-диметил-1-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-бутанон.

Пример 10. Определение действия лиственной системы на оидиум гниения пшеницы (*Russinia graminis* Pers)

Листья пшеницы, сорт Irnerio, растущей в горшке в проветриваемой среде, опрыскивали с двух сторон испытываемым продуктом в растворе воды и ацетона с 20%-ным содержанием ацетона. Через 5 дней после обработки обработанные и новые листья опрыскивали с двух сторон смесью спор *Russinia graminis* в тальке (100 мл на спор на 5 г талька). Через 48 ч нахождения в насыщенной влагой среде при 21°C растения содержали в проветриваемой среде для инкубации грибов.

По окончании инкубационного периода (14 дней) визуально измеряли степень зараженности по шкале от 100 (здоровые растения) до 0 (полностью зараженные растения).

Полученные результаты приводятся в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Соединение, №	Доза, г/л	Листья	
		Обрабатываемые	Необрабатываемые
2	0,5	100	100
Пенконазол	0,5	20	0

Пример 14. Определение фунгицидного действия на бурую пятнистость

яблонь (*Ventouria inaequalis* (che) wint).

Профилактическое действие.

Листья яблони, сорт Starking, растущей в горшке в теплице, опрыскивали с двух сторон испытываемым продуктом в растворе воды и ацетона с 20%-ным содержанием ацетона. Через один день нахождения при 20°C и 70%-ной относительной влажности листья растения опрыскивали с двух сторон водной суспензией конидии *Ventouria inaequalis* (200000 конидий на см²).

Через 2 дня нахождения в насыщенной влагой среде при 21°C растения содержали в проветриваемой среде в течение инкубационного периода грибов.

По окончании инкубационного периода (14 дней) визуально определяли степень зараженности по шкале от 100 (здоровые растения) до 0 (полностью зараженные растения).

Лечебное действие.

Листья яблони, сорт Starking, растущей в горшке в теплице одинаково опрыскивали водной суспензией конидии *Ventouria inaequalis* (20000 конидий на см²). Через 2 дня нахождения в насыщенной влагой среде указанные листья обрабатывали испытываемым продуктом в растворе воды и ацетона, с 20%-ным содержанием ацетона, опрыскивая их с двух сторон.

По окончании инкубационного периода (14 дней) визуально определяли степень зараженности по шкале от 100 (здоровые растения) до 0 (полностью зараженные растения).

Результаты приводятся в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

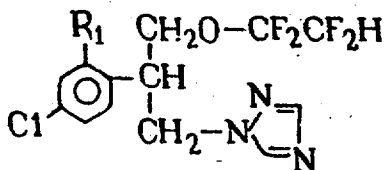
Соединение, №	Доза	Профилактическое действие	Лечебное действие
2	0,05	100	100
Пенконазол	0,05	88	88
Пропиконазол	0,05	77	75

Как видно из представленных данных, новые соединения обладают фунгицидным действием особенно более высоким против фитопатогенных грибов, ко-

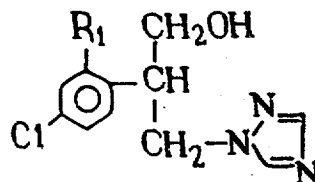
торые поражают злаковые, виноград и фруктовые деревья.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я .

Способ получения производных триазола общей формулы



где R_1 - водород, хлор, отличающийся тем, что спирт общей формулы



где R_1 имеет приведенные выше значения, подвергают взаимодействию с тетрафторэтиленом в среде диполярного апротонного растворителя, такого как диметилформамид, в присутствии стехиометрического количества сильного основания, такого как гидрид щелочного металла, при 30°C.

Составитель Г. Коннова

Редактор А. Долинич

Техред М. Ходанич

Корректор Л. Бескид

Заказ 280

Тираж 325

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101