

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

236878
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 12 05 83
(21) [PV 3337-83]
(32) (31) (33) Právo přednosti od 14 05 82
(P 32 18 130.2)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 17 09 84
(45) Vydáno 15 04 87

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/50
C 07 D 403/06

(72)
Autor vynálezu

JANSSEN BERND dr., LUDWIGSHAFEN, MEYER NORBERT dr.,
LADENBURG, POMMER ERNST-HEINRICH dr., LIMBURGERHOF,
AMMERMAN EBERHARD dr., LUDWIGSHAFEN (NSR)

(73)
Majitel patentu

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

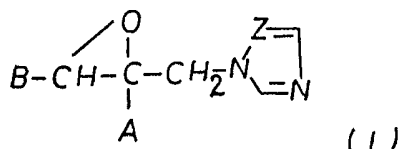
(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

1

Vynález popisuje nové azolylmethyloxirany, způsob jejich výroby, jakož i fungicidní prostředky obsahující tyto sloučeniny jako účinné látky.

Je již známo používání azolylderivátů, například azolylmethylkarbinolů nebo azolylmethylketonů [viz DE-OS č. 24 31 407 a francouzský patentní spis č. 22 49 616] jako fungicidů. Účinek těchto látek však není uspokojivý.

Nyní bylo zjištěno, že azolylmethyloxirany obecného vzorce I



ve kterém

každý ze symbolů A a B, které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, naftyllovou skupinu, bifenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž fenylový zbytek může být substituován halogenem, nitroskupinou, alkylovou, alkoxylovou nebo halogenalkylovou skupinou obsahující vždy 1 až 4 atomy uhlíku, fenoxyskupinou nebo fenylsulfonylovou skupinou a

2

Z představuje skupinu CH nebo atom dusíku, a jejich pro rostliny snášitelné adiční soli s kyselinami a kovové komplexy mají dobrou fungicidní účinnost.

Nové sloučeniny obecného vzorce I obsahují chirální centra a obecně se získávají ve formě racemátů nebo jako směsi diastereomerů erythro-, jakož i threo-forem.

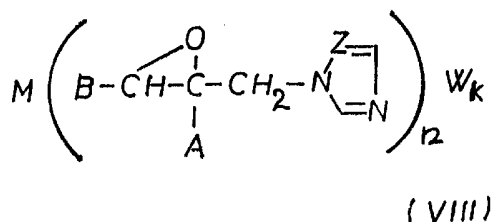
Erythro- a threodiastereomery je možno v případě těchto nových sloučenin dělit například na základě rozdílů v rozpustnosti nebo sloupcovou chromatografií, a izolovat v čisté formě. Z takovýchto jednotných diastereomerních párů je možno známými metodami získat jednotné enantiomery. Vynález zahrnuje jak tyto enantiomery tak jejich směsi (racemáty). Jako fungicidní prostředky je možno používat jak jednotné diastereomery, popřípadě enantiomery, tak i jejich směsi.

Jednotlivé symboly A a B znamenají například methylovou, ethylovou, propylovou, isopropylovou, butylovou, sek.butylovou, isobutylovou, terc.butylovou, 1-naftyllovou, 2-naftyllovou, p-bifenylovou, fenylovou, 2-chlorfenylovou, 3-chlorfenylovou, 4-chlorfenylovou, 4-fluorfenylovou, 4-bromfenylovou, 2,4-dichlorfenylovou, 3,4-dichlorfenylovou, 3,5-dichlorfenylovou, 3-chlor-4-methylfenylovou, 2-methoxyfenylovou, 3-methoxyfenylo-

vou, 2,4-dimethoxyfenylovou, 3,4-dimethoxyfenylovou, 4-methoxyfenylovou, 4-ethoxyfenylovou, 4-terc.butoxyfenylovou, 4-methylfenylovou, 4-ethylfenylovou, 4-isopropylfenylovou, 4-terc.butylfenylovou, 4-fenoxyfenylovou, 3-fenoxyfenylovou, 3-nitrofenylovou, 4-nitrofenylovou, 3-trifluormethylfenylovou, 4-trifluormethylfenylovou a 4-fenylsulfonylfenylovou skupinu.

Adičními solemi s kyselinami jsou například hydrochloridy, bromidy, sulfáty, nitráty, fosfáty, oxaláty nebo dodecylbenzensulfonáty. Účinnost soli zakládá kationt, takže aniont lze volit libovolně. Výhodné jsou nefytotoxické anionty. Shora zmíněné soli se připravují reakcí azolylmethyloxiranů s odpovídajícími kyselinami.

Kovovými komplexy jsou sloučeniny odpovídající obecnému vzorci VIII



ve kterém

A, B a X mají shora uvedený význam,

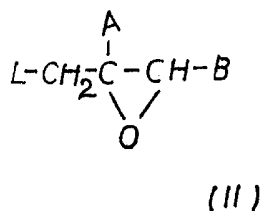
M představuje kov, například měď, zinek, cín, mangan, železo, kobalt nebo nikl,

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

n a k jsou čísla o hodnotě 1, 2, 3 nebo 4.

Tyto komplexy se získávají reakcí azolylmethyloxiranů s příslušnými solemi kovů.

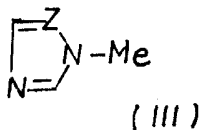
Nové fungicidně účinné sloučeniny obecného vzorce I je možno vyrobit tak, že se oxiran obecného vzorce II



ve kterém

A a B mají shora uvedený význam a

L představuje nukleofilně substituovatelnou odštěpitelnou skupinu, jako brom, chlor, methylsulfonyloxyskupinu nebo 4-methylfenylsulfonyloxyskupinu, nechá reagovat s azolem obecného vzorce III



ve kterém

Z má shora uvedený význam a

Me znamená atom vodíku nebo s výhodou atom kovu, jako sodíku nebo draslíku.

Reakce se popřípadě provádí v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla, popřípadě za přídavku anorganické nebo organické báze a popřípadě za přídavku urychlovače reakce při teplotě mezi -10 a 120°C . K výhodným rozpouštědlům nebo ředidlům náleží ketony, jako aceton, methylethylketon nebo cyklohexanon, nitrily, jako acetonitril, estery, jako ethylacetát, ethery, jako diethylether, tetrahydrofuran nebo dioxan, sulfoxidy, jako dimethylsulfoxid, amidy, jako dimethylformamid, dimethylacetamid nebo N-methylpyrrolidon, dále sulfolan nebo příslušné směsi těchto rozpouštědel.

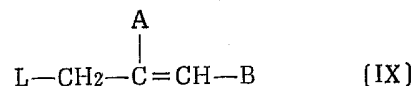
Vhodnými bázemi, které je popřípadě možno používat při této reakci jako činidla vazující kyselinu, jsou například hydroxidy alkalických kovů, jako hydroxid lithný, sodný nebo draselný, uhličitany alkalických kovů, jako uhličitán sodný či draselný, nebo hydrogenuhlíčan sodný či draselný, nabytek 1,2,4-triazolu, pyridinu nebo 4-dimethylaminopyridinu. Je však možno používat i jiné obvyklé báze.

Jako urychlovače reakce přicházejí s výhodou v úvahu halogenidy kovů, jako jodid sodný nebo jodid draselný, kvartérní amoniové soli, jako tetrabutylamoniumchlorid, -bromid nebo -jodid, benzyltriethylamoniumchlorid nebo -bromid, nebo crown-ethery, jako 12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6, dibenzo-18-crown-6 nebo dicyklohexano-18-crown-6.

Reakce se obecně provádí při teplotě mezi -10 a 120°C , bez tlaku nebo za tlaku, kontinuálně nebo diskontinuálně.

Výchozí látky obecného vzorce II jsou nové.

Tyto sloučeniny se připravují epoxidací olefinů obecného vzorce IX

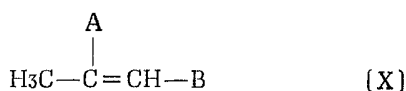


Obecný způsob syntézy oxiranů z olefinů je známý (viz například Dittus v Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1959, sv. VI, 3, str. 385 a další).

Podle podmínek uvedených v této práci nebo podle příslušně obměněných podmínek se olefiny obecného vzorce IX oxidují peroxykarboxylovými kyselinami, jako kyselinou perbenzoovou, 3-chlorperbenzoovou, 4-nitroperbenzoovou, monoperoftalovou, peroctovou, perpropionovou, permaleinovou, monoperojantarovou, perpelargonovou nebo trifluoroperoctovou v inertních rozpouštědlech, s výhodou v chlorovaných uhlovodících, například v methylenchloridu, chloroformu, tetrachlormethanu či dichlorethanu, ale popřípadě i v kyselině octové, ethylacetátu, acetonu nebo dimethylformamidu, popřípadě v přítomnosti pufru, jako octanu sodného, uhličitanu sodného, hydrogenuhlíčanu sodného

nebo monohydrogenfosforečnanu sodného. Pracuje se mezi 10 a 100 °C a reakce se popřípadě katalyzuje jodem, wolframem sodným nebo světlem. K oxidaci se hodí rovněž alkalické roztoky peroxidu vodíku (zhruba 30%) v methanolu, ethanolu, acetonu nebo acetonitrilu při teplotě 25 až 30 °C, jakož i alkylhydroperoxydy, například terc.butylhydroperoxid, za přídavku katalyzátoru, například wolframu sodného, perwolframové kyseliny, karbonylu molybdenu nebo vanylacetylacetonátu. Shora uvedená oxidační činidla lze zčásti rovněž připravit in situ.

Sloučeniny obecného vzorce IX jsou z převážné části nové. Tyto látky se získají tak, že se olefiny obecného vzorce X



princiálně známými metodami halogenují nebo oxidují v allylové poloze. Vhodnými halogenačními činidly jsou N-chlor- nebo N-bromsukcinimid v halogenovaných uhlovodících, jako v tetrachlormethanu, trichlorethanu nebo methylenchloridu, přičemž se pracuje při teplotě mezi 20 a 100 °C. K oxidaci v allylové poloze se používají perestery, jako terc.butylester perbenzoové kyseliny nebo terc.butylester peroctové kyseliny v přítomnosti soli těžkého kovu, jako například chloridu měďného nebo bromidu měďného. Pracuje se v inertních rozpouštědlech při teplotě mezi 10 a 100 °C.

Zčásti ještě neznámé sloučeniny obecného vzorce X je možno připravit příslušnými obecně známými postupy syntézy olefinů (Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, sv. V, 1b).

Takto získané sloučeniny obecného vzorce I se izolují obvyklými metodami, popřípadě se vyčistí a popřípadě se podrobí reakci s kyselinami (nebo solemi kovů) za vzniku soli (nebo komplexů s kovy).

Přípravu nových sloučenin podle vynálezu a výchozích látek objasňují následující příklady a předpisy, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Předpis 1

Do roztoku 229 g 2,4-dichlorbenzyltrifenylylphosphoniumchloridu v 800 ml suchého methanolu se při teplotě 10 °C vnese 63,6 g terc.butoxidu draselného ve 300 ml suchého methanolu a po půl hodině se přidá 77,2 gramů 4-chloracetofenonu. Reakční roztok se 3 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem, pak se vyloučená sůl při teplotě místnosti odfiltruje a filtrát se odpaří ve vakuu. Digerováním zbytku s petroletherem (50 až 70 °C) se odstraní trifenylylphosphinoxid a roztok se odpaří ve vakuu.

Zbytek se vyjme 1 litrem tetrachlormetha-

nu a vaří se pod zpětným chladičem s 81,7 g N-bromsukcinimidu a 4 g 2,2'-azobisisobutyronitrilu. Po ukončení reakce se sukcinimid odfiltruje, filtrát se odpaří ve vakuu a zbytek se překrystaluje z methanolu. Získá se 73,4 gramů (38,8 %) Z-1-(2,4-dichlorfenyl)-2-(4-chlorfenyl)-3-bromprop-1-enu o teplotě tání 128 °C.

Předpis 2

K 14,6 g hořčikovými hoblin ve 400 ml suchého diethyletheru se za varu přikape 118 g 2,4-dichlorbenzylchloridu. Po ukončení reakce se přidá 77,3 g 4-chloracetofenonu ve 400 ml suchého diethyletheru, reakční směs se rozloží vodným roztokem chloridu amonného, organická fáze se oddělí, promyje se do neutrální reakce a vysuší se síranem sodným. Po odpaření ve vakuu se zbytek vyjme 1 litrem toluenu a spolu se 4 g 4-methylbenzonsulfonové kyseliny se zahřívá k varu pod zpětným chladičem opatřeným odlučovačem vody. Po skončení dehydrataci se toluenová fáze promyje roztokem uhličitanu sodného a vodou, vysuší se síranem sodným a rozpuštědlo se odpaří. Zbytek poskytne po krystalizaci z methanolu 107 g (81,9 %) E-1-(2,4-dichlorfenyl)-2-(4-chlorfenyl)prop-1-enu o teplotě tání 84 až 85 °C.

Předpis 3

104 g E-1-(2,4-dichlorfenyl)-2-(4-chlorfenyl)prop-1-enu se spolu s 62,3 g N-bromsukcinimidu a 5 g 2,2'-azobisisobutyronitrilu v 1 litru tetrachlormethanu zahřívá k varu pod zpětným chladičem, pak se vyloučený sukcinimid odfiltruje a filtrát se odpaří ve vakuu.

Po zpracování zbytku methanolem se získá 91,5 g (69,4 %) Z-1-(2,4-dichlorfenyl)-2-(4-chlorfenyl)-3-bromprop-1-enu o teplotě tání 128 °C.

Předpis 4

58,9 g Z-1-(2,4-dichlorfenyl)-2-(4-chlorfenyl)-3-bromprop-1-enu se spolu s 52,3 g 3-chlorperbenzoové kyseliny v 590 ml chloroformu zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Po ukončení reakce se chloroformová fáze promytím roztokem hydrogenuhličitanu sodného a vodou zbaví kyselých podílů, vysuší se síranem sodným a odpaří se ve vakuu. Ze zbytku se za použití methanolu získají dvě krystalické frakce, a to

4.1 41,3 g (70,2 %) 2-brommethyl-2-(4-chlorfenyl)-3-(2,4-dichlorfenyl)oxiranu (isomer A) o teplotě tání 98 až 99 °C a

4.2 12 g (20,4 %) 2-brommethyl-2-(4-chlorfenyl)-3-(2,4-dichlorfenyl)oxiranu (isomer B) o teplotě tání 93 až 95 °C.

Příklad 1

K tavenině sestávající z 15,6 g imidazolu s 1,37 g methoxidu sodného, z níž byl uvolněný methanol předem oddestilován, se při teplotě 100 °C přikape roztok 10 g 2-brommethyl-2-(4-chlorfenyl)-3-(2,4-dichlorfenyl)-oxiranu (isomer A) v 50 ml N,N-dimethylformamidu. Po 8 hodinách se reakční roztok vylije do vody a extrahuje se ethylacetátem. Organická fáze se promyje vodou, vysuší se síranem sodným a odpaří se ve vakuu. Odparek se chromatografuje na sloupci silikagelu za použití směsi methylenchloridu a methanolu (100:2) jako elučního činidla. Vyčištěné frakce se odpaří a zbytek se krystaluje z diisopropyletheru. Získá se 4,6 g (47,5 %) 2-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-2-(4-chlorfenyl)-3-(2,4-dichlorfenyl)oxiranu (isomer A) o teplotě tání 102 až 103 °C (sloučenina 1).

Příklad 2

6,2 g imidazolu a 1,3 g natriumhydridu (50% disperze v minerálním oleji) se disperguje v 50 ml N,N-dimethylformamidu a k této disperzi se při teplotě místnosti (20 °C) přidá roztok 12 g 2-brommethyl-2-(4-chlorfenyl)-3-(2,4-dichlorfenyl)oxiranu (isomer B) a 5 g jodidu draselného v 50 ml N,N-dimethylformamidu. Po 8 hodinách se reakční roztok vylije do vody a extrahuje se ethylacetátem. Organická fáze se promyje vodou, vysuší se síranem sodným a rozpouštědlo se odpaří ve vakuu.

Zbytek poskytne po překrystalování z diisopropyletheru 9,4 g (82,5 %) 2-(1H-imidazol-1-yl-methyl)-2-(4-chlorfenyl)-3-(2,4-dichlorfenyl)oxiranu o teplotě tání 109 °C. (sloučenina 2).

Příklad 3

20,9 g 1,2,4-triazolu a 4,4 g natriumhydridu (50% disperze v minerálním oleji) se disperguje ve 150 ml N,N-dimethylformamidu a k této disperzi se při teplotě místnosti přidá roztok 39,2 g 2-brommethyl-2-(4-chlorfenyl)-3-(2,4-dichlorfenyl)oxiranu (isomer A) a 16,6 g jodidu draselného ve 150 ml N,N-dimethylformamidu. Po 8 hodinách se reakční směs zpracuje jako v příkladu 2. Po překrystalování z diisopropyletheru se získá 31 g (81,9 %) 2-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2-(4-chlorfenyl)-3-(2,4-dichlorfenyl)oxiranu (isomer A) o teplotě tání 119 °C (sloučenina 3).

Analogickým způsobem se získají sloučeniny uvedené v následující tabulce, které jsou charakterizovány svými teplotami tání. Struktura těchto látek byla potvrzena ¹H-NMR, popřípadě ¹³C-NMR spektroskopii.

Ty sloučeniny, pro které nejsou uvedeny žádné fyzikální údaje, je možno vyrobit stejným způsobem jako skutečně připravené látky, přičemž je možno očekávat, že tyto sloučeniny budou mít v důsledku své analogické konstituce obdobné účinky jako blíže analyzované látky.

příklad číslo	A	B	Z	diastereo- mer	teplota tání [°C]
1	4-Cl-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH	A	102 až 103
2	4-Cl-C ₆ H ₄	2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH	B	109
3	4-Cl-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	A	119
4	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH	A	152 až 153
5	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH	A × 1/2 CuCl ₂	198 — 200
6	4-Br-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	A	143 — 144
7	C ₆ H ₅	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH	A	103
8	4-Br-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH	A	107 — 108
9	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	A	135
10	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH	A	138
11	4-Br-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₂	N	A	133 až 134
12	CH ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH	B	113 — 117,5
13	CH ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH	A	98—104
14	C(CH ₃) ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	79—80
15	C(CH ₃) ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	A × HCl	214—216
16	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	N	A × HCl	148
17	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	CH	A	75
18	C(CH ₃) ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	A	124
19	C(CH ₃) ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH	A	95
20	4-Cl-C ₆ H ₄	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	CH	B	160 — 162
21	4-Cl-C ₆ H ₄	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	N	A	176 — 177
22	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	CH	A	132 — 134
23	CH ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	A	105 — 108
24	CH ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	B	80 — 85
25	CH ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	A : B = 1 : 1	70 — 81
26	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	A	100 — 152
27	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	105 — 107
28	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH	A	101 — 113
29	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	A	108 — 111
30	4-Cl-C ₆ H ₄	3-OCH ₃ -C ₆ H ₄	CH	A × HCl	173
31	4-Cl-C ₆ H ₄	3-OCH ₃ -C ₆ H ₄	N	A	77
32	C ₆ H ₅	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	A	159 — 161
33	4-Cl-C ₆ H ₄	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	CH	A	101 — 104
34	4-Cl-C ₆ H ₄	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	N	A	107 — 109
35	C ₆ H ₅	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	CH	A	77 — 78,5
36	C ₆ H ₅	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	N	A × HCl	131 — 132
37	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH	A	108 — 110
38	4-Cl-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	CH	A	130 — 132
39	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	A	105 — 106
40	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	N	A	116 — 118
41	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	114 — 115
42	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	N	A	106 — 110
43	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	163 — 165
44	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	N	A	115 — 120
45	4-Br-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	115 — 120
46	4-Cl-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	N	A	112 — 117
47	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	N	A	115 — 119
48	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	CH	A	114 — 116
49	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	CH	B	179 — 181
50	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Br-C ₆ H ₄	CH	A	135 — 139
51	4-Cl-C ₆ H ₅	4-F-C ₆ H ₄	N	B	219 — 223
52	4-Cl-C ₆ H ₅	4-Br-C ₆ H ₄	N	B	210 — 213
53	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Br-C ₆ H ₄	N	A	108 — 110
54	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	CH	A	pryskyřice
55	2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	CH	B	118 — 121
56	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	N	A	pryskyřice
57	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	N	B	pryskyřice
58	4-(SO ₂ -C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	A	193 — 195
59	4-(SO ₂ -C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	B	204 — 205
60	4-(SO ₂ -C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	132 — 135

příklad číslo	A	B	Z	diastereo- mer	teplota tání (°C)
61	4-(SO ₂ -C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	N	B	175 — 177
62	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	
63	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH		
64	2-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH		
65	2-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	N		
66	4-Cl-C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	CH		
67	4-Cl-C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	N		
68	C ₆ H ₅	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH		
69	C ₆ H ₅	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N		
70	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	CH		
71	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	N		
72	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH		
73	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N		
74	3,4-(O-CH ₂ -O)-C ₆ H ₃	4-Br-C ₆ H ₄	CH		
75	3,4-(O-CH ₂ -O)-C ₆ H ₃	4-Br-C ₆ H ₄	N		
76	4-O-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH		
77	4-O-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N		
78	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH		
79	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	N		
80	4-(O-C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	CH		
81	4-(O-C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	N		
82	C ₆ H ₅	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	CH		
83	C ₆ H ₅	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	N		
84	2-C ₁₀ H ₇	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH	A	135
85	2-C ₁₀ H ₇	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	A	151
86	4-Cl-C ₆ H ₄	1-C ₁₀ H ₇	CH		
87	4-Cl-C ₆ H ₄	1-C ₁₀ H ₇	N		
88	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	A	115 — 120
89	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	105 — 108
90	2-C ₁₀ H ₇	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	A	140
91	2-C ₁₀ H ₇	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	107
92	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	130 — 134
93	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	CH	B	142 — 143

Sloučeniny podle vynálezu a jejich soli a kovové komplexy se vyznačují účinností proti široké paletě fytopatogenních hub, zejména z třídy Ascomycetes a Basidiomycetes. Popisované sloučeniny jsou zčásti systemicky účinné a lze je používat jako listové a půdní fungicidy. Dále je lze používat i k ochraně materiálů.

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

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

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

Erysiphe graminis
(padlí travní) na obilninách

Erysiphe cichoracearum
(padlí řepné) na tykvovitých

Podosphaera leucotricha
(padlí jabloňové) na jabloních

Uncinula necator
(padlí révové) na révě vinné

Erysiphe polygoni
(padlí rdesnové) na fazolích a bobech

Sphaerotheca pannosa (padlí) na růžích

druhy *Puccinia* (rez) na obilovinách

Rhizoctonia solani
(kořenomorka bramborová) na bavníku

druhy *Helminthosporium*
(helminthosporiíza) na obilovinách

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

Rhynchosporium secalis (rhynchosporiová skvrnitost) na obilovinách

Venturia inaequalis (strupovitost jabloní)

Botrytis cinerea (plíseň šedá)
na jahodách a révě vinné

Septoria nodorum

(braničnatka plevová) na obilovinách.

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

Za použití prostředků podle vynálezu je možno potírat následující houby způsobující nežádoucí zbarvení dřeva a nátěrů, trouchnivění a rozpad dřeva:

Aureobasidium pullulans,
Sclerophoma pityophila,
Ceratocystis spec.,
Paecilomyces variotii,
Hormiscium spec.,
Stemphylium spec.,
Phoma violacea,
Cladosporium herbarum,
Trichoderma viride,
Chaetomium globosum,
Humicola grisea,
Merulius lacrimans,
Coniphora puteana,
Lentinus lepideus,
Lenzites trabea,
Trametes versicolor,
Stereum hirsutum,
Fomes annosus.

Účinné látky podle vynálezu je možno převádět na obvyklé prostředky, jako na roztoky, emulze, suspenze, popraše, práškové prostředky, pasty a granuláty. Aplikační formy se zcela řídí účely použití, v každém případě však mají zajistit jemné a rovnoměrné rozptýlení účinné látky. Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s rozpouštědly nebo/a nosnými látkami, popřípadě za použití emulgátorů a dispergátorů, přičemž v případě použití vody jako ředidla je možno používat jako pomocná rozpouštědla také organická rozpouštědla. Jako nosné a pomocné látky přicházejí přitom v úvahu hlavně: rozpouštědla, jako aromáty, (například xylen nebo benzen), chlorované aromáty (například chlorbenzeny), parafiny (například ropné frakce), alkoholy (například methanol nebo butanol), aminy (například ethanolamin), dimethylformamid a voda; nosné látky, jako přírodní kamenné moučky (například kaoliny, aluminy, mastek nebo křída) a syntetické kamenné moučky (např. vysoce disperzní kyselina křemičitá nebo křemičitany); emulgátory, jako neionogenní a anionické emulgátory (například polyoxyethylenethery mastných alkoholů, alkylsulfonáty a arylsulfonáty) a dispergátory, jako lignin, sulfitové odpadní louhy a methylcelulóza.

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

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

Při použití účinných látek k ochraně materiálů, například jako fungicidy pro nátěrové barvy a měkčený polyvinylchlorid, se spotřeby pohybují od 0,05 do 5 % (hmotnostní procenta) účinné látky, vztaženo na celkovou hmotnost konzervovaných barev, popřípadě mikrobicidně upraveného polyvinylchloridu. Nové účinné látky je možno k ochraně dřeva používat ve formě prostředků, jako roztoků, emulzí, past a olejových disperzí. Tyto prostředky obecně obsahují mezi 0,1 a 95 % hmotnostními účinné látky, s výhodou od 0,25 do 50 % účinné látky. Spotřeba se, v závislosti na druhu žádaného účinku, pohybuje od 0,5 do 8 g účinné látky na každý m² ošetřovaného povrchu dřeva, popřípadě od 50 do 4000 g účinné látky na m³ dřeva. Nátěrové hmoty obsahují 1,5 až 2 % hmotnostní účinné látky. K ochraně dřevěných materiálů se účinné látky používají ve formě emulze nebo se přimíchávají k pojidlu v množství od 2 do 6 % hmotnostních.

Aplikace účinných látek se provádí natíráním, postříkáním, poléváním, namáčením, tlakovou impregnací nebo difuzními metodami.

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

Jako příklady výše zmíněných prostředků se uvádějí následující preparáty:

I. 90 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 5 se smísí s 10 díly hmotnostními N-methyl- α -pyrrolidonu, čímž se získá roztok, který je vhodný k aplikaci ve formě co nejmenších kapiček.

II. 10 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 7 se rozpustí ve směsi, která sestává z 90 dílů hmotnostních xylenu, 6 dílů hmotnostních adičního produktu 8 až 10 ml ethylenoxidu na 1 mol N-monoethanolamidu kyseliny olejové, 2 dílů hmotnostních vápenaté soli kyseliny dodecylbenzensulfonové a 2 dílů hmotnostních adičního produktu 40 ml ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením roztoku ve vodě se získá vodná disperze.

III. 20 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 8 se rozpustí ve směsi, která sestává ze 60 dílů hmotnostních cyklohexanonu, 30 dílů hmotnostních isobutanolu, 10 dílů hmotnostních adičního produktu 40 ml ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením roztoku ve vodě se získá vodná disperze.

IV. 20 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 10 se rozpustí ve směsi, která sestává z 25 hmotnostních dílů cyklohexanonu, 65 dílů hmotnostních frakce minerálního oleje o teplotě varu 210 až 280 °C a 10 dílů hmotnostních adičního produktu 40 mol ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením roztoku ve vodě se získá vodná disperze.

V. 80 dílů hmotnostních účinné látky z příkladu 14 se dobře promísí se 3 díly hmotnostními sodné soli kyseliny diisobutyl-naf-talen- α -sulfenové, 10 díly hmotnostními sodné soli kyseliny ligninsulfonové z odpadních sulfitových louhů a 7 díly hmotnostními práškovitého silikagelu a získaná směs se rozeemele v kladivovém mlýnu. Jemným rozptýlením směsi ve vodě se získá postřiková suspenze.

VI. 3 díly hmotnostní sloučeniny z příkladu 15 se důkladně promísí s 97 díly hmotnostními jemně rozmělněného kaolinu. Tímto způsobem se získá popraš, která obsahuje 3 % hmotnostní účinné látky.

VII. 30 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 16 se důkladně smísí se směsí 92 dílů hmotnostních práškovitého silikagelu a 8 dílů hmotnostních parafinového oleje, který byl nastříkán na povrch tohoto silikagelu. Tímto způsobem se získá účinný přípravek s dobrou přilnavostí.

VIII. 40 dílů hmotnostních účinné látky z příkladu 18 se důkladně promísí s 10 díly sodné soli kondenzačního produktu fenol-sulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu, 2 díly silikagelu a 48 díly vody, čímž se získá stabilní vodná disperze.

IX. 20 dílů účinné látky z příkladu 40 se důkladně promísí s 2 díly vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny, 8 díly polyglykoetheru mastného alkoholu, 2 díly sodné soli kondenzačního produktu fenolsulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu, a 68 díly parafinické frakce minerálního oleje, čímž se získá stabilní olejová disperze.

X. K přípravě olejovitého prostředku k ochraně dřeva, obsahujícího 1 % účinné látky, se nejprve 1 díl hmotnostní účinné látky z příkladu 42 rozpustí za mírného zahřevu v 55 dílech benzinové frakce bohaté na aromáty, pak se přidá 10 dílů alkydové pryskyřice a prostředek se při teplotě místnosti doplní benzinem do 100 dílů.

Odpovídajícím způsobem se připraví olejové prostředky k ochraně dřeva, obsahující 0,25 až 5 % hmotnostních účinné látky.

K přípravě vodoodpudivých impregnačních nátěrů je možno olejové prostředky k ochraně dřeva doplnit přísadou látek odpuzujících vodu. Vhodnými látkami jsou například stea-

rát zinečnatý, stearát hlinitý a vosky. Dále je možno k těmto prostředkům přidávat anorganické nebo organické pigmenty k docílení barevných efektů.

K ochraně dřeva před napadením houbami se na každý m² povrchu dřeva nanáší 50 až 200 ml shora uvedeného olejovitého prostředku k ochraně dřeva, přičemž tato aplikace se obecně provádí natíráním, postříkem nebo namáčením.

Účinné látky mohou být ve shora uvedených aplikačních formách obsaženy rovněž spolu s jinými účinnými látkami, jako například s herbicidy, insekticidy, regulátory růstu a fungicidy, nebo je lze také mísit s hnojivy a v této formě aplikovat. Při smísení s fungicidy se přitom v četných případech docílí rozšíření spektra účinnosti.

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

Fungicidy, s nimiž je možno kombinovat sloučeniny podle vynálezu, jsou například

síra,

dithiokarbamáty a jejich deriváty, jako

dimethyldithiokarbamát železitý,

dimethyldithiokarbamát zinečnatý,

ethylendiamin-bis-dithiokarbamát
manganatozinečnatý,

ethylen-bis-dithiokarbamát zinečnatý,

tetramethylthiuramidsulfid,

amoniakální komplex N,N'-ethylen-bis-
-dithiokarbamátu zinečnatého a

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

N,N'-propylen-bis-dithiokarbamát zinečnatý,
amoniakální komplex N,N'-propylen-bis-
-dithiokarbamátu zinečnatého a

N,N'-polypropylen-bis-(thiokarbamoyl)-
-disulfidu;

nitroderiváty, jako

dinitro-(1-methylheptyl)fenylkrotonát,

2-sek.butyl-4,6-dinitrofenyl-3,3-dimethyl-
akrylát,

2-sek.butyl-4,6-dinitrofenyl-isopropyl-
karbonát;

heterocyklické sloučeniny, jako

N-(1,1,2,2-tetrachlorethylthio)tetrahydroftalimid,
 N-trichlormethylthio-tetrahydroftalimid,
 2-heptadecyl-2-imidazolin-acetát,
 2,4-dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
 O,O-diethylftalimidofosfonothionát,
 5-amino-1-[bis-(dimethylamino)fosfinyl]-3-fenyl-1,2,4-triazol,
 2,3-dikyan-1,4-dithiaanthrachinon,
 2-thio-1,3-dithio[4,5-b]chinoxalin,
 methylester 1-butylkarbamoyl-2-benzimidazolkarbamové kyseliny,
 4-(2-chlorfenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazonol,
 pyridin-2-thiol-1-oxid,
 8-hydroxychinolin nebo jeho měďnatá sůl,
 2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
 2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
 2-(2-furyl)benzimidazol,
 piperazin-1,4-diyl-bis-[1-(2,2,2-trichlor-ethyl)formamid],
 2-(4-thiazolyl)benzimidazol,
 5-butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin,
 bis-(p-chlorfenyl)-3-pyridinmethanol,
 1,2-bis-(3-ethoxykarbonyl-2-thioureido)-benzen,
 1,2-bis-(3-methoxykarbonyl-2-thioureido)-benzen;
 a různé další fungicidy, jako
 dodecylguanidinacetát,
 3-[3-(3,5-dimethyl-2-hydroxycyklohexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimid,
 hexachlorbenzen,
 N-dichlorfluormethylthio-N,N'-dimethyl-N-fenyldiamid kyseliny sírové,
 2,5-dimethylfuran-3-karboxanilid,
 anilid 2-methylbenzoové kyseliny,
 anilid 2-jodbenzoové kyseliny,

1-(3,4-dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,
 2,6-dimethyl-N-tridecylmorfolin a jeho soli,
 2,6-dimethyl-N-cyklododecylmorfolin a jeho soli,
 D,L-methyl-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-2-furyloylalaninát,
 methylester D,L-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)anilinu,
 diisopropylester 5-nitroisofthalové kyseliny,
 1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-1-(4'-chlorfenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on,
 1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-1-(4'-chlorfenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-ol,
 N-(2,6-dimethylfenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolakton,
 N-(n-propyl)-N-(2,4,6-trichlorfenoxyethyl)-N'-imidazolylmočovina,
 N-cyklohexyl-N-methoxyamid 2,5-dimethylfuran-3-karboxylové kyseliny,
 2,4,5-trimethylfuran-3-karboxanilid,
 5-methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorfenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
 5-methoxymethyl-5-methyl-3-(3,5-dichlorfenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
 N-[3-(p-terc.butylfenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylformolin,
 N-formyl-N-morfolin-2,2,2-trichlorethyl-acetal,
 1-[2-(2,4-dichlorfenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]-2H-1,2,4-triazol,
 1-[2-(2,4-dichlorfenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,
 organické sloučeniny cínu, jako
 tributylcínoxid a tributylcínbenzoát,
 methylenbisthiokyanát,
 alkyl-dimethyl-benzylamoniumchlorid,
 acetylpyridiniumchlorid,
 chlorované fenoly, jako
 tetra a pentachlorfenol,
 dinitril tetrachlorisofthalové kyseliny,

anilid 2-halogenbenzoové kyseliny,

N-cyklohexyl-N-methoxy-2,5-dimethylfuran-3-karboxamid,

N,N-dimethyl-N'-fenyl-(N-fluormethylthio)-sulfonamid,

N-fenyl-N,N'-dimethyl-N'-fluordichlor-methyl-thiosulfonyldiamid,

methylester benzimidazol-2-karbamové kyseliny,
2-thiokyanomethyl-thiobenzothiazol,

naftenát mědi,

měďnatý derivát 6-hydroxychinolinu,

alkalické a kovové soli N'-hydroxy-N-cyklohexyldiazeniumoxidu.

Při níže popsáných pokusech byly jako srovnávací látky používány následující známé účinné sloučeniny:

A 1-(2,4-dichlorfenyl)-2-(1-imidazolyl)-ethan-1-cl (francouzský patentní spis č. 22 49 616) a

B (2,4-dichlorfenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methylketon (DE-OS č. 24 31 407).

P o k u s 1

Účinnost proti padlí pšeničnému

Listy klíčnicích rostlin pšenice (druh „Jubilár“), pěstovaných v květináčích, se postříkají vodnými suspenzemi obsahujícími v sušině 80 % (hmotnostní %) účinné látky a 20 % emulgátoru, a po oschnutí povlaku naneseného postříkem se popráší sporami (oidiemi) *Erysiphe graminis* var. *tritici* (padlí pšeničné). Pokusné rostliny se pak uchovávají ve skleníku při teplotě 20 až 22 °C a při 75 až 80% relativní vlhkosti vzduchu. Po 7 dnech se vyhodnotí vývoj padlí.

Z výsledků pokusu vyplývá, že například sloučeniny z příkladů 1, 28, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 42, 44 a 46 při aplikaci v 0,025%, 0,006% a 0,0015% postřikové suspenzi mají lepší fungicidní účinek (například 100% účinek) než účinná látka A nebo B (například 90% účinek).

P o k u s 2

Účinnost proti rzi pšeničné

Listy klíčnicích rostlin pšenice (druh „Jubilár“), pěstovaných v květináčích, se popráší spórmi houby *Puccinia recondita* (rez pšeničná). Květináče se pak 24 hodiny uchovávají při teplotě 20 až 22 °C v komoře s vysokou vlhkostí vzduchu (90 až 95 %). Během této doby spory vyklíčí a jejich klíčky pro-

níknou do tkaniva listů. Infikované rostliny se pak až do orosení postříkají vodnými postřikovými suspenzemi obsahujícími v sušině 80 % účinné látky a 20 % emulgátoru. Po oschnutí povlaku naneseného postříkem se pokusné rostliny umístí do skleníku s teplotou 20 až 22 °C a 65 až 70 % relativní vlhkostí vzduchu. Po 8 dnech se vyhodnotí napadení listů rzi.

Z výsledků pokusu vyplývá, že sloučeniny z příkladů 3, 4, 6, 10, 11, 30, 31, 32, 33, 34, 38, 41, 42, 43, 44 a 46 při aplikaci v 0,025%, 0,006% a 0,0015% postřikové suspenzi mají lepší fungicidní účinek (například 100% účinek) než účinná látka A nebo B (například 50% účinek).

P o k u s 3

Účinnost proti padlí na okurkách

Listy klíčnicích rostlin pšenice (druh „Chinesische Schlange“), pěstovaný v květináčích, se v době, kdy se rostliny nacházejí ve stadiu dvou listů, postříkají suspenzí spor *Erysiphe cichoracearum* (padlí čekankové). Zhruba po 20 hodinách se pak pokusné rostliny do orosení postříkají vodnou postřikovou suspenzí obsahující v sušině 80 % účinné látky a 20 % emulgátoru. Po oschnutí povlaku naneseného postříkem se rostliny umístí do skleníku s teplotou 20 až 22 °C a relativní vlhkostí vzduchu 70 až 80 %. K stanovení účinnosti nových sloučenin podle vynálezu se po 21 dnu vyhodnotí rozsah vývoje houby.

Z výsledků pokusu vyplývá, že například sloučeniny z příkladů 1, 4, 6, 10, 11, 12, 14, 15, 18, 19, 28, 31, 32, 33, 34, 36, 38, 40, 41, 42, 43, 44 a 45 při aplikaci ve formě 0,025% postřikové suspenze vykazují dobrou fungicidní účinnost (například 100% účinek).

P o k u s 4

Účinnost proti plísni šedé na paprikách

Klíční rostliny papriky (druh „Neusiedler Ideal Elite“) se po dobrém vyvinutí 4 až 5 listů až do orosení postříkají vodnými suspenzemi obsahujícími v sušině 80 % účinné látky a 20 % emulgátoru. Po oschnutí povlaku naneseného postříkem se rostliny postříkají suspenzí kodidií houby *Botrytis cinerea* (plíseň šedá) a přemístí se do komory s teplotou 22 až 24 °C a vysokou vlhkostí vzduchu. Po 5 dnech se na neošetřených kontrolních rostlinách vyvine choroba tak silně, že vzniklé listové nekrosy pokryjí převážnou část listů.

Z výsledků pokusu vyplývá, že například sloučeniny z příkladů 1, 3, 4, 6, 10, 11, 12, 19, 30, 31, 32, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 42, 44 a 46 při aplikaci ve formě 0,05% postřikové suspenze mají lepší fungicidní účinnost (například 87% účinek) než účinné látky A a B (například 70% účinek).

Pokus 5

Kruhové výřezy filtračního papíru o průměru 13 mm a tloušťce 1 mm se impregnují vždy 0,2 ml roztoku obsahujícího 200 ppm účinné látky (200 dílů účinné látky na každý milión dílů roztoku). Tyto kruhové výřezy se pak položí na agarové živné prostředí s 2 % sladového výluhu, předložené v Petriho miskách. Toto prostředí bylo předem odděleně naočkováno sporami houby *Pullularia pullulans*, způsobující zbarvování dřeva. Misky se 3 dny kultivují při teplotě 22 až 24 °C. Po této době je houba v kontrolních miskách velmi dobře vyvinuta.

Fungicidní účinnost testované účinné látky se vyhodnocuje na základě velikosti prstenců prostých houby (inhibiční prstence), které vzniknou okolo kruhových výřezů filtračního papíru. Vyhodnocování se provádí za pomoci následující stupnice:

- žádný inhibiční prstenec (žádná fungicidní účinnost)
- + malý inhibiční prstenec 2 mm (malá fungicidní účinnost)
- ++ středně velký inhibiční prstenec 2 až 6 mm (dobrá fungicidní účinnost)
- +++ velký inhibiční prstenec 6 mm (velmi dobrá fungicidní účinnost).

Dosažené výsledky jsou shrnuty do následujícího přehledu:

účinná látka č.	účinnost proti <i>Pullularia pullulans</i>
22	+++
42	+++
50	+++
kontrola	—

účinná látka číslo	účinnost proti			
	<i>Coniophora puteana</i>	<i>Trametes versicolor</i>	<i>Chaetomium globosum</i>	<i>Trichoderma viride</i>
10	0	0	0	0
14	0	0	0	0
15	0	0	3	1
22	1	0	1	1
23	0	0	0	0
42	0	0	0	0
44	0	0	1	0
45	0	0	1	0
46	0	0	0	0
48	0	0	0	0
49	0	0	1	0
50	0	0	0	0
kontrola (bez účinné látky)	5	5	5	5

Pokus 6

Testované účinné látky se rozpustí v acetonu a v množství 40 ppm se vnesou do zkapalněného agaru s 5 % sladového výluhu. Agar se rozlije do Petriho misek a po ztuhnutí se agarové plotny s obsahem fungicidu centrálně naočkují myceliem hub *Coniophora puteana* a *Trametes versicolor*, způsobujících rozpad dřeva, houby *Chaetomium globosum* způsobující trouchnivění a skvrny na kmenech stromů, jakož i sporami houby *Trichoderma viride* (zelená plíseň).

Misky se 5 dnů kultivují při teplotě 25 °C, načež se vyhodnotí vývoj kolonií hub na živné půdě v porovnání s kontrolním pokusem (živná půda bez přídavku účinné látky).

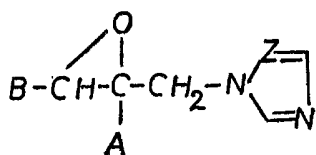
Vyhodnocování se provádí za pomoci následující stupnice:

- 0 = žádný růst houby (mycelium zničeno)
- 1 = mírný růst houby (povrch agaru porostlý do jedné třetiny)
- 3 = střední růst houby (povrch agaru porostlý do dvou třetin)
- 5 = nepotlačený růst houby (porostlý celý povrch agaru)

Dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje azoly-methyloxiran obecného vzorce I



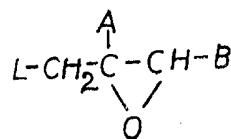
(I)

ve kterém

každý ze symbolů A a B, které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, naftylovou skupinu, bifenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž fenylový zbytek může být substituován halogenem, nitroskupinou, alkylovou, alkoxylovou nebo halogenalkylovou skupinou obsahující vždy 1 až 4 atomy uhlíku, fenoxyskupinou nebo fenylsulfonylovou skupinou a

Z představuje skupinu CH nebo atom dusíku, nebo jeho pro rostliny snášitelnou adiční sůl s kyselinou nebo jeho kovový komplex, a pevnou nebo kapalnou inertní přísadu.

2. Způsob výroby účinných látek obecného vzorce I podle bodu 1 a jejich pro rostliny snášitelných adičních solí s kyselinami a kovových komplexů, vyznačující se tím, že se oxiran obecného vzorce II

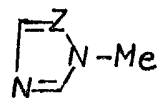


(II)

ve kterém

A a B mají shora uvedený význam a

L představuje nukleofilně substituovatelnou odštěpitelnou skupinu, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III



(III)

ve kterém

Z má shora uvedený význam a

Me představuje atom vodíku nebo atom kovu,

v inertním rozpouštědle, přičemž v případě, že Me znamená atom vodíku, provádí se reakce v přítomnosti báze, a takto získané sloučeniny se popřípadě převedou na své pro rostliny snášitelné adiční soli s kyselinami nebo kovové komplexy.