ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

241498
(11) (B2)

(51) Int. Cl.[4]
A 01 N 43/50
A 01 N 43/647

(22) Přihlášeno 14 05 81
(21) (PV 3393-84)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 16 05 80
(P 30 18 866.0)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno **16 07 85**

(45) Vydáno 15 09 87

(72)
Autor vynálezu
HOLMWOOD GRAHAM dr., WUPPERTAL; BÜCHEL KARL HEINZ prof. dr., BURSCHEID; LÜRSSEN KLAUS dr., BERGISCH-GLADBACH; FROHBERGER PAUL-ERNST dr., LEVERKUSEN; BRANDES WILHELM dr., LEICHLINGEN (NSR)

(73)
Majitel patentu
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Prostředek k regulaci růstu rostlin a fungicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

1

Předložený vynález se týká prostředků k regulaci růstu rostlin a fungicidních prostředků, které obsahují jako účinnou složku nové deriváty 1-hydroxyethylazolu. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových účinných látek.

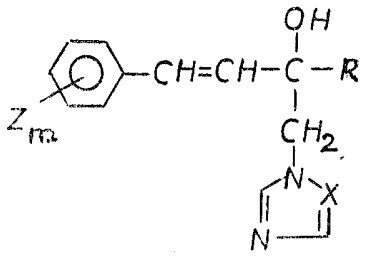
Je již známo, že určité 2-halogenethyltrialkylamoniumhalogenidy mají schopnost regulovat růstu rostlin (srov. americký patentový spis 3 156 554). Tak se dá například pomocí 2-chlorethyltrimethylamoniumchloridu dosáhnout ovlivnění růstu rostlin, zejména potlačení vegetativního růstu rostlin u důležitých kulturních rostlin. Účinnost této látky, především při nízkých aplikovaných množstvích, není však vždy dostačující.

Dále je známo, že 2-chlorethylfosfonová kyselina má schopnost regulovat růst rostlin (srov. DOS 1 667 968). Výsledky dosahované za použití této látky nejsou však rovněž vždy uspokojující.

Dále je známo, že ethylen-1,2-bisdithiokarbamát zinečnatý je dobrým prostředkem k potírání houbových chorob rostlin [srov. Phytopathology **33**, 1 113 (1963)]. Jeho použití je však možné jen v omezené míře, vzhledem k tomu, že zejména při nízkých aplikovaných množstvích a koncentracích není vždy účinný v uspokojivé míře.

2

Nyní byly nalezeny nové deriváty 1-hydroxyethylazolu obecného vzorce I



(I)

v němž

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě alkylovou skupinou s 1 nebo 2 atomy uhlíku substituovanou cykloalkylovou skupinu se 3 až 7 atomy uhlíku nebo popřípadě halogenem nebo/a alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou fenylovou skupinu,

X znamená atom dusíku nebo skupinu —CH—,

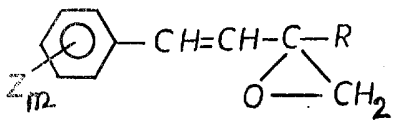
Z znamená atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylthioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou sku-

pinu s 1 nebo 2 atomy uhlíku a s 1 až 5 atomy halogenu, halogenalkoxyskupinu s 1 nebo 2 atomy uhlíku a s 1 až 5 atomy halogenu nebo popřípadě halogenem nebo/a alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou fenylovou skupinu, a

m znamená číslo 0, 1, 2 nebo 3, jakož i jejich adiční soli s chlorovodíkovou kyselinou nebo s naftalen-1,5-disulfonovou kyselinou, které mají schopnost regulovat růst rostlin a dále mají fungicidní účinnost.

Sloučeniny vzorce I mají asymetrický atom uhlíku a mohou tudíž vznikat v obou optických isomerních formách. Navíc se mohou sloučeniny vzorce I vyskytovat ve dvou geometrických isomerních formách. Předložený vynález se týká jak směsí isomerů, tak i jednotlivých isomerů.

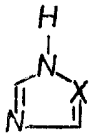
Podle vynálezu se deriváty 1-hydroxyethylazolu obecného vzorce I vyrábějí tím, že se oxirany obecného vzorce II



(II)

v němž

R, Z a m mají shora uvedený význam, uvádějí v reakci s azoly obecného vzorce III



(III)

v němž

X má shora uvedený význam, v přítomnosti ředidla a popřípadě v přítomnosti báze, načež se popřípadě na získané sloučeniny vzorce I aduje chlorovodíková kyselina nebo naftalen-1,5-disulfonová kyselina.

Předmětem vynálezu jsou tedy prostředky k regulaci růstu rostlin a fungicidní prostředky, které se vyznačují tím, že jako účinnou složku obsahují alespoň jeden derivát 1-hydroxyethylazolu nebo jeho adiční sůl s chlorovodíkovou kyselinou nebo s naftalen-1,5-disulfonovou kyselinou.

S překvapením vykazují deriváty 1-hydroxyazolu vzorce I podle vynálezu lepší schopnost regulovat růst rostlin než známý 2-chlorethyltrimethylamoniumchlorid a než rovněž známá 2-chlorethylfosfonová kyselina, které jsou — jak známo — dobře účinnými látkami se stejným typem účinku. Kromě toho mají sloučeniny podle vynálezu překvapivě lepší fungicidní účinek, než ze stavu techniky známý ethylen-1,2-bisdithiokarbamát zinečnatý, který je co do účinku nejblíže příbuznou sloučeninou. Účinné látky podle vynálezu tak představují obohacení techniky.

Deriváty 1-hydroxyethylazolu podle vynálezu jsou obecně definovány vzorcem I. V tomto vzorci znamená symbol R výhodně přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě alkylovou skupinou s 1 až 2 atomy uhlíku substituovanou cykloalkylovou skupinu se 3 až 7 atomy uhlíku, jakož i popřípadě halogenem nebo/a alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou fenylovou skupinu. Symbol Z znamená výhodně halogen, přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinu a alkylthioskupinu vždy s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu a halogenalkoxyskupinu vždy s 1 až 2 atomy uhlíku a s 1 až 5 stejnými nebo rozdílnými atomy halogenu, jako zejména atomy fluoru a chloru, jakož i vždy popřípadě halogenem nebo/a alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou fenylovou skupinu, X a index **m** mají výhodně význam uvedený pod vzorcem I.

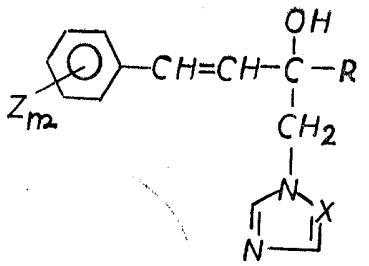
Zvláště výhodné jsou ty sloučeniny obecného vzorce I, v němž

R znamená terc.butylovou skupinu, isopropylovou skupinu nebo methylovou skupinu, vždy popřípadě methylovou skupinou substituovanou cyklopropylovou skupinu, cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu, jakož i popřípadě jednu nebo dvakrát stejnými nebo různými atomy fluoru, chloru nebo methylovou skupinou substituovanou fenylovou skupinu,

Z znamená fluor, chlor, brom, methylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, methoxyskupinu, methylthioskupinu, trifluormethylovou skupinu, trifluormethoxyskupinu, jakož i popřípadě jednou nebo dvakrát, stejnými nebo různými atomy fluoru, chloru nebo/a methylem substituovanou fenylovou skupinu, a

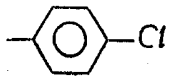
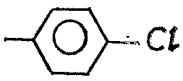
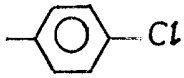
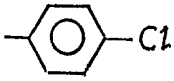
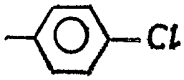
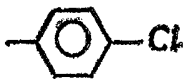
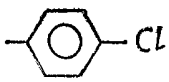
X a **m** mají významy uvedené pod vzorcem I.

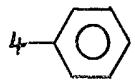
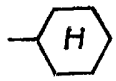
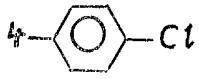
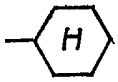
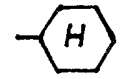
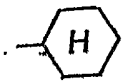
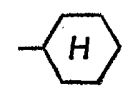
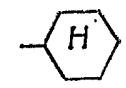
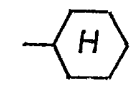
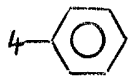
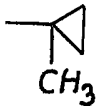
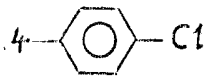
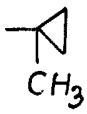
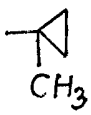
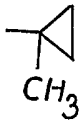
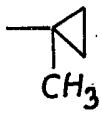
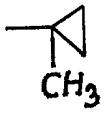
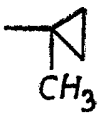
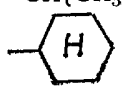
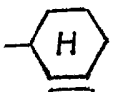
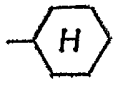
Jednotlivě lze kromě sloučenin uvedených v příkladech ilustrujících způsob výroby účinných látek jmenovat následující sloučeniny obecného vzorce I:

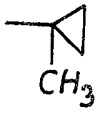
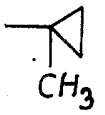
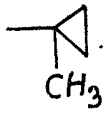


(I)

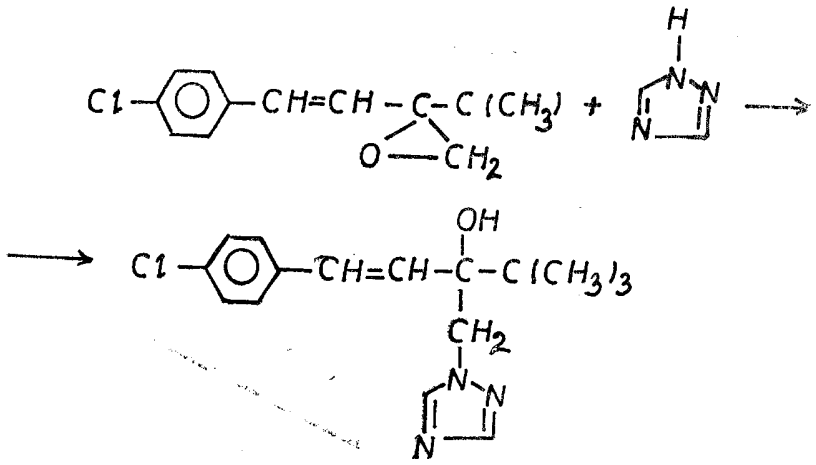
Tabulka 1

Z_m	R	X
4-	$-C(CH_3)_3$	N(CH)
4-Cl	$-C(CH_3)_3$	N(CH)
3,4-Cl_2	$-C(CH_3)_3$	N(CH)
4-CF_3	$-C(CH_3)_3$	N(CH)
4-OCF_3	$-C(CH_3)_3$	N(CH)
4-SCH_3	$-C(CH_3)_3$	N(CH)
4-$C(CH_3)_3$	$-C(CH_3)_3$	N(CH)
4-		N(CH)
4-Cl		N(CH)
3,4-Cl_2		N(CH)
4-CF_3		N(CH)
4-OCF_3		N(CH)
4-SCH_3		N(CH)
4-$C(CH_3)_3$		N(CH)
4-	$-CH(CH_3)_2$	N(CH)
4-Cl	$-CH(CH_3)_2$	N(CH)
3,4-Cl_2	$-CH(CH_3)_2$	N(CH)
4-CF_3	$-CH(CH_3)_2$	N(CH)
4-OCF_3	$-CH(CH_3)_2$	N(CH)
4-SCH_3	$-CH(CH_3)_2$	N(CH)
4-SCH_3—	$-CH(CH_3)_2$	N(CH)

Z_m	R	X
		N[CH]
		N[CH]
$3,4\text{-}Cl_2$		N[CH]
$4\text{-}CF_3$		N[CH]
$4\text{-}OCF_3$		N[CH]
$4\text{-}SCH_3$		N[CH]
$4\text{-}C(CH_3)_3$		N[CH]
		N[CH]
		N[CH]
$3,4\text{-}Cl_2$		N[CH]
$4\text{-}CF_3$		N[CH]
$4\text{-}OCF_3$		N[CH]
$4\text{-}SCH_3$		N[CH]
$4\text{-}C(CJ_3)_3$		N[CH]
4-Cl	$-CH(CH_3)_2$	N[CH]
4-F	$-CH(CH_3)_2$	N[CH]
$4\text{-}CH_3$	$-CH(CH_3)_2$	N[CH]
4-Cl		N[CH]
4-F		N[CH]
$4\text{-}CH_3$		N[CH]

Z_m	R	X
4-Cl		N(CH)
4-F		N(CH)
4-CH_3		N(CH)
2,4-Cl_2	$-C(CH_3)_3$	N(CH)
4-CH_3	$-C(CH_3)_3$	N(CH)
4-Cl, 2-CH_3	$-C(CH_3)_3$	N(CH)
4-F	$-C(CH_3)_3$	N

Použije-li se jako výchozích látek například 2-(4-chlorfenylethenyl)-2-terc.butyloxiranu a 1,2,4-triazolu, pak lze průběh reakce podle vynálezu znázornit následujícím reakčním schématem:



Oxirany používané při provádění postupu podle vynálezu jako výchozí látky jsou obecně definovány vzorcem II. V tomto vzorci mají symboly R, Z a index **m** výhodně ty významy, které již byly v souvislosti s popisem sloučenin obecného vzorce I uvedeny pro tyto substituenty a index **m** jako výhodné.

Sloučeniny obecného vzorce II jsou nové. Příprava těchto sloučenin se popisuje v čs. patentovém spisu 241 500.

Azoly, které se kromě toho používají při postupu podle vynálezu jako výchozí látky, jsou obecně definovány vzorcem III. V tomto vzorci znamená symbol X výhodně ty zbytky, které již byly v souvislosti s definicí těchto substituentů v případě sloučenin obecného vzorce I uvedeny jako výhodné pro tyto substituenty.

Azoly vzorce III jsou obecně známými sloučeninami organické chemie.

Jako ředidla přicházejí pro reakci podle vynálezu v úvahu výhodně všechna inertní organická rozpouštědla. K těm náleží výhodně alkoholy, jako například ethanol a methoxyethanol, ketony, jako například 2-butanon, nitrily, jako například acetonitril, estery, jako například ethylacetát, ethery, jako například dioxan, aromatické uhlovodíky, jako například benzen a toluen, nebo amidy, jako například dimethylformamid.

Jako báze přicházejí pro reakci podle vynálezu v úvahu všechny obvykle použitelné anorganické a organické báze. K těm náleží výhodně uhličitany alkalických kovů, jako například uhličitan sodný a uhličitan draselný, hydroxidy alkalických kovů, jako například hydroxid sodný, alkoxidy alkalických kovů, jako například methoxid a ethoxid sodný a draselný, hydridy alkalických kovů, jako například hydrid sodný, jakož i nižší terciární alkylaminy, cykloalkylaminy a aralkylaminy, jako zejména triethylamin.

Reakční teploty se mohou při provádění postupu podle vynálezu měnit v širokém roz-

mezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 0 a 200 °C, výhodně mezi 60 a 150 °C.

Reakce podle vynálezu se může popřípadě provádět za zvýšeného tlaku. Obecně se pracuje při tlacích 0,1 až 5,0 MPa, výhodně mezi 0,1 a 2,5 MPa.

Při provádění postupu podle vynálezu se používá na 1 mol oxiranu vzorce II výhodně 1 až 2 mol azolu a popřípadě 1 až 2 mol báze.

Izolace reakčních produktů se provádí obecně obvyklým způsobem.

Sloučeniny vzorce I získané postupem podle vynálezu se mohou převádět na adiční soli s kyselinou chlorovodíkovou nebo s kyselinou naftalen-1,5-disulfonovou.

Adiční soli sloučenin vzorce I s kyselinami se mohou získávat jednoduchým způsobem podle obvyklých metod přípravy solí, například rozpuštěním sloučeniny vzorce I ve vhodném inertním rozpouštědle a přidáním chlorovodíkové nebo naftalen-1,5-disulfonové kyseliny, a mohou se izolovat známým způsobem, například odfiltrováním a popřípadě se čistí promýváním inertním organickým rozpouštědlem.

Účinné látky používané ve smyslu vynálezu zasahují do metabolismu rostlin a lze je proto používat jako regulátory růstu.

Pro druh účinku regulátorů růstu rostlin platí podle dosavadní zkušenosti, že účinná látka může na rostliny působit jedním nebo také několika různými účinky. Účinky látek závisí v podstatě na době aplikace, vztaženo na vývojové stadium semene nebo rostliny, jakož i na množství účinné látky aplikované na rostliny nebo v jejich okolí, a dále na způsobu aplikace. V každém případě mají regulátory růstu rostlin pozitivně ovlivňovat kulturní rostliny žádoucím způsobem.

Látky regulující růst rostlin se mohou používat například k potlačení vegetativního růstu rostlin. Takovéto potlačování růstu má hospodářský význam kromě jiného u travních porostů, neboť potlačením růstu trávy se může snížit například četnost kosení v okrasných zahradách, v parcích a na sportovních zařízeních, na okrajích silnic, na letištích a v ovocných sadech. Význam má také potlačování růstu bylinovitých a dřevnatých rostlin na okrajích silnic a v blízkosti nadzemních vedení nebo zcela obecně tam, kde je silný růst porostu nežádoucí.

Důležité je také použití regulátorů růstu rostlin k potlačení růstu do výšky u obilí, neboť se tím sníží nebo zcela odstraní nebezpečí poléhání rostlin před sklizní v důsledku zkrácení stébel. Kromě toho mohou regulátory růstu rostlin způsobit o obilí zesílení stébla, což rovněž působí proti poléhání. Použití regulátorů růstu ke zkrácení stébel a zesílení stébel umožňuje aplikaci vyšších množství hnojiv ke zvýšení výnosů, aniž by se bylo třeba obávat poléhání obilí.

Potlačení vegetativního růstu dovoluje u mnoha kulturních rostlin hustší výsev nebo výsadbu kultur, takže se může dosáhnout zvýšení výnosů na jednotku plochy. Takto vypěstované menší rostliny mají rovněž tu přednost, že kulturu je možno snadněji obdělávat a sklízet.

Potlačení vegetativního růstu rostlin může vést i ke zvýšení výnosů, protože živiny a asimiláty se v intenzívnější míře využívají pro tvorbu květů a plodů než k růstu vegetativních částí rostlin.

Pomocí regulátorů růstu se dá často dosáhnout také stimulace vegetativního růstu. To má značný význam v případech, kdy se sklízí vegetativní části rostlin. Stimulace vegetativního růstu může však vést současně také ke stimulaci generativního růstu tím, že se tvoří více asimilátů, takže se může tvořit například více plodů nebo mohou vznikat větší plody.

Zvýšení výnosů je možno dosáhnout také v mnoha případech zásahem do metabolismů rostlin, aniž by přitom byly pozorovatelné změny vegetativního růstu. Regulátory růstu mohou dále působit na změny ve složení rostlin, čímž se opět může dosáhnout lepší kvality sklízených produktů. Tak je například možné zvýšit obsah cukru v cukrové řepě, cukrové třtině, ananasu, jakož i v citrusových plodech nebo zvýšit obsah proteinů v sóji nebo obilí. Dále je například možno pomocí regulátorů růstu před nebo po sklizni brzdit odbourávání žádaných látek obsažených v rostlinách, jako například cukru v cukrové řepě nebo cukrové třtině. Mimoto je možno pozitivně ovlivňovat produkci nebo výron (výtok) sekundárních rostlinných látek. Jako příklad je možno uvést stimulaci výtoku latexu u kaučukovníků.

Vlivem regulátorů růstu může docházet rovněž ke vzniku parthenokarpních plodů (plodů bez semen). Dále je možno těmito regulátory ovlivňovat pohlaví květů. Rovněž lze docílit sterilitu pylu, což má velký význam při šlechtění a produkci hybridního osiva.

Použitím regulátorů růstu je možno řídit vznik postranních výhonů u rostlin. Na jedné straně je možno porušením apikální dominance podpořit vývoj postranních výhonků, což může být velmi žádoucí zejména při pěstování okrasných rostlin, a to i ve spojení s potlačením růstu. Naproti tomu je však rovněž možno zbrzdit růst postranních výhonků. Tento účinek je například zvláště zajímavý při pěstování tabáku nebo při výsadbě rajčat.

Vliv účinných látek na olistění rostlin lze regulovat tak, že lze rostliny úplně zbavit listů k požadovanému časovému okamžiku. Takováto defoliace má význam pro usnadnění mechanické sklizně bavlníku, ale hraje velkou roli i u jiných kultur, například u vinné révy, kde usnadňuje sklizeň. Defoliaci rostlin je možno rovněž provádět ke sní-

žení transpirace rostlin před jejich přesazováním.

Pomocí regulátorů růstu je rovněž možno řídit opadávání plodů. Na jedné straně je možno zabránit předčasnému opadávání plodů. Naproti tomu je však rovněž možno opadávání plodů nebo dokonce květů ve smyslu jakési „chemické probírky" do určité míry podpořit, aby se porušila tzv. „alternance". Alternancí se míní zvláštní chování některých druhů ovoce spočívající v endogenně podmíněných velmi rozdílných výnosech z roku na rok. Regulátory růstu mohou sloužit také k tomu, aby se u kulturních rostlin snížila síla potřebná v času sklizně k odtržení plodů, takže se umožní mechanická sklizeň, popřípadě se ulehčí manuální sklizeň.

Pomocí regulátorů růstu se dá dále dosáhnout urychlení nebo také zpomalení zrání sklízených produktů před sklizní nebo po sklizni. Tato skutečnost je zvláště výhodná, neboť při jejím využití je možno dosánout optimálního přizpůsobení se požadavkům trhu.

Dále mohou regulátory růstu v mnoha případech sloužit ke zlepšení vybarvení plodů. Kromě toho lze pomocí regulátorů růstu dosáhnout koncentrace zrání plodů do určitého časového období. Tím se vytvoří předpoklady pro to, aby například u tabáku, rajských jablíček nebo kávovníků bylo možno provádět plně mechanickou nebo manuální sklizeň pouze v jednom pracovním stupni.

Použitím regulátorů růstu lze rovněž ovlivňovat u rostlin období klidu semen nebo pupenů, tedy endogenní roční rytmus, takže rostliny, jako například ananas nebo okrasné rostliny v zahradnictví, klíčí, raší nebo kvetou v době, kdy by za normálních podmínek samy neklíčily, nerašily resp. nekvetly.

Pomocí regulátorů růstu lze také dosáhnout zpožděného rašení pupenů nebo zpožděného klíčení semen, a to například k zamezení škod způsobovaných podzními mrazy v oblastech s chladnějším klimatem.

Konečně je možno pomocí regulátorů růstu vyvolat u rostlin rezistenci proti mrazu, suchu nebo vysokému obsahu solí v půdě, což umožňuje pěstování rostlin v oblastech, jež by byly pro tyto rostliny za normálních okolností nevhodné.

Účinné látky podle vynálezu vykazují také silný mikrobicidní účinek a lze je v praxi používat k potírání nežádoucích mikroorganismů. Popisované účinné látky jsou vhodné k upotřebení jako prostředky k ochraně rostlin.

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

Vzhledem k tomu, že rostliny účinné látky podle vynálezu v koncentracích potřebných k potírání houbových chorob rostlin dobře snášejí, lze tyto sloučeniny používat k ošetřování nadzemních částí rostlin, sazenic a semen, jakož i k ošetřování půdy.

Jako prostředky k ochraně rostlin je možno účinné látky podle vynálezu se zvláště dobrými výsledky používat k potírání hub vyvolávajících onemocnění pravým padlím, jako k potírání druhů Erysiphe, například k boji proti původci padlí travního, popřípadě obilního (Erisiphe graminis).

Zvláště výhodné je, že účinné látky podle vynálezu nevykazují pouze protektivní účinek, ale že jsou účinné i systemicky, což umožňuje chránit rostliny proti napadení houbami přívodem účinné látky do nadzemních částí rostliny prostřednictvím půdy a kořenového systému nebo prostřednictvím semen.

Účinné látky se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, suspenze, prášky, pěny, pasty, granuláty, aerosoly, malé částice obalené polymerními látkami a obalovací hmoty pro osivo jakož i na ULV-prostředky.

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

ké granuláty z anorganických a organických mouček a granuláty z organického materiálu, jako z pilin, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných palic a tabákových stonků. Jako emulgátory nebo/a 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 adheziva, 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, insekticidy, akaricidy, herbicidy, jakož i ve směsi s hnojivy a dalšími regulátory růstu rostlin.

Účinné látky je možno aplikovat jako takové, ve formě koncentrátů nebo z nich připravených aplikačních forem, jako přímo použitelných roztoků, emulgovatelných koncentrátů, emulzí, pěn, suspenzí, smáčitelných prášků, past, rozpustných prášků, poprašů a granulátů. Aplikace se provádí obvyklým způsobem, například zaléváním, rozstřikováním, postřikem, posypem, poprašováním, formou pěny, natíráním atd.

Dále je možno aplikovat účinné látky, tzv. ULV-postupem nebo je možno aplikovat účinný prostředek nebo dokonce samotnou účinnou látku injekčně do půdy. Dále je možno ošetřovat osivo rostlin.

Při použití sloučenin podle vynálezu jako regulátorů růstu rostlin se mohou aplikovaná množství pohybovat ve velkém rozsahu. Obecně se používá na 1 ha povrchu půdy 0,01 až 50 kg, výhodně 0,05 až 10 kg účinné látky.

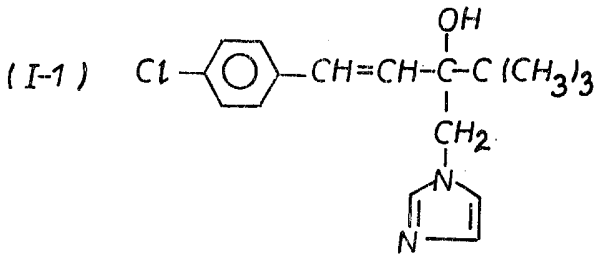
Při použití látek podle vynálezu jako regulátorů růstu rostlin platí, že aplikace se provádí ve výhodném časovém intervalu, jehož přesné vymezení se řídí klimatickými a vegetačními podmínkami.

Při použití látek podle vynálezu jako fungicidů může aplikované množství vždy podle druhu aplikace kolísat ve velkém rozmezí. Tak koncentrace účinných látek při ošetřování částí rostlin kolísá v aplikačních formách obecně mezi 1 a 0,0001 % hmotnostního, výhodně mezi 0,5 a 0,001 % hmotnostního. Při ošetřování osiva je zapotřebí obecně množství účinné látky od 0,001 až do 50 g na 1 kg osiva, výhodně od 0,01 do 10 g na 1 kg osiva. Při ošetřování půdy jsou zapotřebí v místě, kde má být účinku dosaženo, koncentrace účinné látky od 0,00001 do 0,1 % hmotnostního, výhodně od 0,0001 do 0,02 %.

Příklady ilustrující způsob výroby účinných látek:

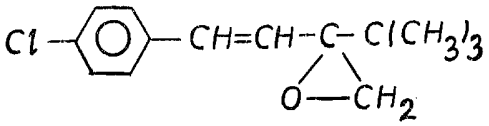
Příklad 1

(I-1)



Roztok 17,75 g (0,075 mol) 2-(4-chlorfenylethenyl)-2-terc.butyloxiranu a 6,8 g (0,1 mol) imidazolu ve 30 ml ethanolu se zahřívá 20 hodin při teplotě 150 °C v zatavené trubici. Potom se reakční směs zahustí a krystalický zbytek se rozmíchá s etherem. Pevná látka se potom odfiltruje a překrystaluje se z acetonitrilu. Získá se 1-(4-chlorfenyl)-4,4-dimethyl-3-(imidazol-1-ylmethyl)-1-penten-3-ol o teplotě tání 158,5 až 162 stupňů Celsia.

Příprava výchozí látky



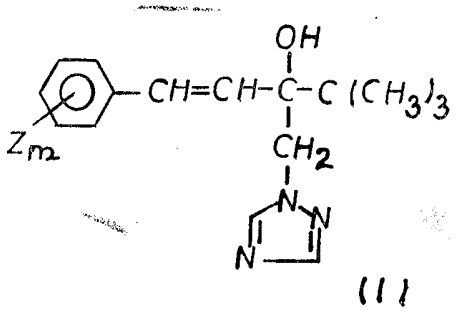
(II-1)

Roztok 162 ml (2,2 mol) dimethylsulfidu ve 400 ml absolutního acetonitrilu se přidá k roztoku 189 ml (2,0 mol) dimethylsulfátu v 1 200 ml absolutního acetonitrilu při teplotě místnosti. Reakční směs se míchá přes noc při teplotě místnosti a pak se přidá 118,8 g (2,2 mol) methoxidu sodného. Směs se míchá 30 minut a potom se během 30 minut přikape roztok 267 g (1,2 mol) 1-(4-chlorfenyl)-4,4-dimethylbut-1-en-3-onu v 600 ml absolutního acetonitrilu. Reakční směs se potom míchá přes noc. Poté se reakční směs zahustí a zbytek se rozdělí mezi vodu a ethylacetát, organická fáze se oddělí, dvakrát se promyje vodou a jednou se promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem sodným a zahustí se. Zbytek se destiluje ve vakuu. Získá se

2-(4-chlorfenylethenyl)-2-terc.butyloxiran o teplotě tání 61 až 62,5 °C.

Analogickým způsobem se získají následující sloučeniny obecného vzorce I.

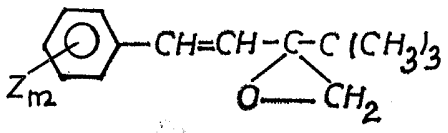
Tabulka 2



(I)

příklad číslo	Z_m	X	teplota tání (°C)
I— 2	2-CH_3	N	149—150
I— 3	4-F	CH	144—146
I— 4	2-CH_3	CH	127—132
I— 5	4-CH_3	N	117—119
I— 6	4-CH_3	CH	144—146
I— 7	2,6-Cl_2	CH	110—116
I— 8	4-F	N	129—131
I— 9	4-Cl	N	115—117 trans-forma
I—10	2-Cl	N	146—147
I—11	2,4-Cl_2	N	101—104
I—12	4-Cl	N	76— 81 cis-forma

Analogicky jako je popsáno v příkladu1 byly získány následující výchozí látky obecného vzorce II



(II)

příklad číslo	Z_m	teplota varu (°C/Pa)
II—2	2,5-Cl_2	produkt neizolován
II—3	4-CH_3	produkt neizolován
II—4	4-F	75/0,7 Pa
II—5	2-CH_3	71—74/1,3 Pa
II—6	2,6-Cl_2	produkt neizolován

Příklady ilustrující biologickou účinnost

Příklad A

Zbrzdění růstu cukrové řepy

rozpouštědlo:

30 dílů hmotnostních dimethylformamidu

emulgátor:

1 díl hmotnostní polyoxyethylensorbitanmonolaurátu

K přípravě vhodného účinného prostředku se smísí 1 díl hmotnostní účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla a emulgátoru a směs se doplní vodou na požadovanou koncentraci.

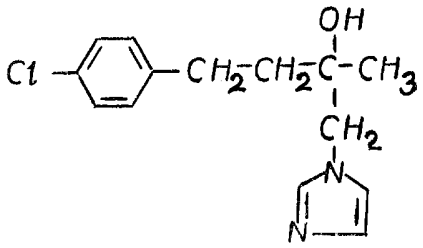
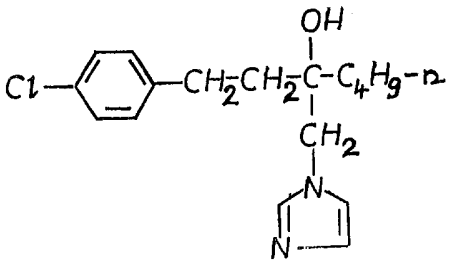
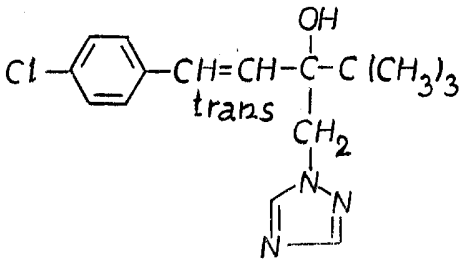
Rostliny cukrové řepy se pěstují ve skleníku až do úplného rozvinutí klíčních listů. V tomto stadiu se rostliny postříkají až do orosení účinnými prostředky. Po 14 dnech se změří přírůstek rostlin a vypočte se zbrdění růstu v procentech přírůstku kontrol-

ních rostlin. Přitom znamená 0% zrbzdění růstu stav odpovídající růstu kontrolních rostlin, 100% zbrzdění růstu znamená stav, kdy rostliny již dále nerostou.

V následující tabulce jsou uvedeny testované účinné látky, koncentrace účinných látek a výsledky.

Tabulka A

Zbrzdění růstu cukrové řepy

účinná sloučenina	koncentrace v %	zbrzdění růstu v %
kontrola	—	0
známé látky:		
	0,05	0
(americký patentový spis 4 123 542)		
	0,05	5
(americký patentový spis 4 123 542)		
Sloučeniny podle vynálezu:		
	0,05	27*)**)

*) intenzívně zeleně zbarvené listy
**) tlusté listy

Příklad B

Test na Erysiphe graminis/protektivní účinek/ječmen

rozpouštědlo:
100 dílů hmotnostních dimethylformamidu
emulgátor:
0,25 dílu hmotnostního alkylarylpolyglykoletheru

K přípravě vhodného účinného prostředku se smísí 1 díl hmotnostní účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla a emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na požadovanou koncentraci.

Ke stanovení protektivní účinnosti se mladé pokusné rostliny postříkají až do zvlhčení účinným prostředkem. Po oschnutí povlaku naneseného postřikem se rostliny popráší sporami houby Erysiphe graminis f. sp. hordei.

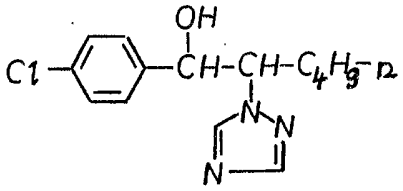
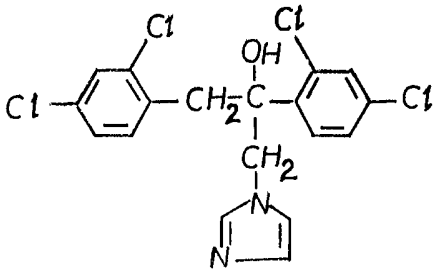
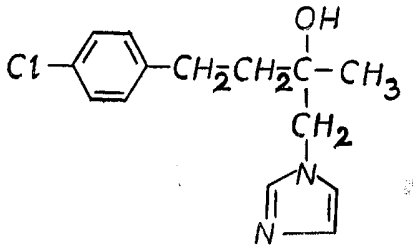
Rostliny se pak uchovávají ve skleníku při teplotě asi 20 °C a při relativní vlhkosti vzduchu asi 80 %, aby se vytvořily příznivé podmínky pro vývoj typických skvrn padlí.

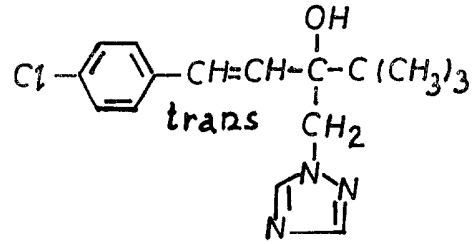
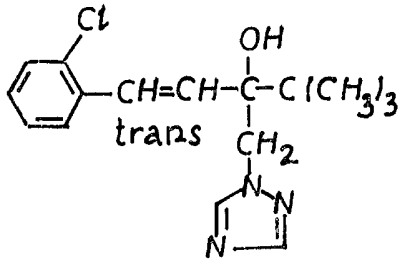
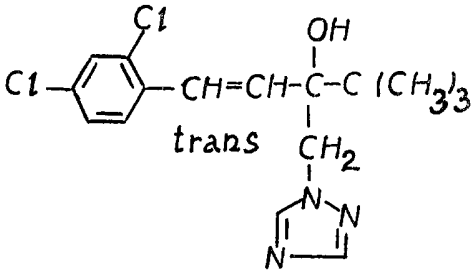
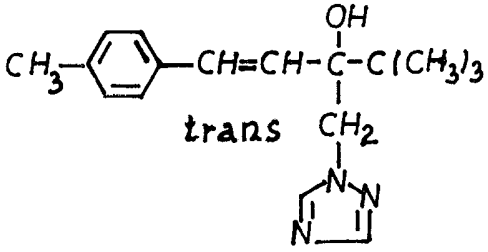
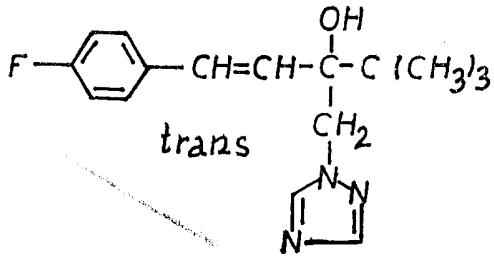
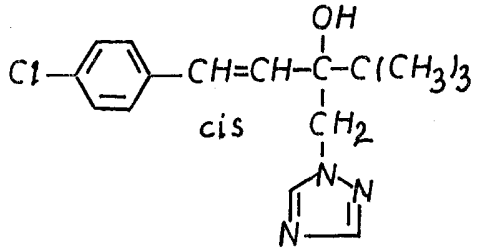
7 dnů po inokulaci se provede vyhodnocení pokusu.

V následující tabulce B jsou shrnuty dosažené výsledky, dále jsou zde uvedeny testované sloučeniny a použitá koncentrace testovaných látek.

Tabulka B

Test na Erysiphe graminis/protektivní účinek/ječmen

testovaná sloučenina	koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi v % hmot.	stupeň zamoření v % neošetřené kontroly
známé látky:		
	0,0025	58,7
(DE—OS 26 54 890)		
	0,0025	100
(DE—OS 27 36 122)		
	0,0025	100
(americký patentový spis 4 123 542)		

testovaná sloučenina	koncentrace účinné látky v postřikové suspenzi v % hmot.	stupeň zamoření v % neošetřené kontroly
Sloučeniny podle vynálezu:		
	0,0025	12,5
	0,0025	33,7
	0,0025	8,7
	0,0025	8,7
	0,0025	12,5
	0,0025	0,0

Příklad C

Test na Erysiphe graminis f. sp. hordei (ječmen)/ošetření semen

Účinné sloučeniny se používají ve formě suchého mořidla. To se připraví důkladným smísením účinné látky s rozemletou minerální látkou, přičemž se získá jemná prášková směs, která zajišťuje dokonalé rozptýlení účinné látky na povrchu semen.

Aplikace se provádí tak, že se semena protřepávají v uzavřené skleněné láhvi s mořidlem po dobu 3 minut.

Ječmenné osivo se potom zasije 2 cm hluboko do standardní půdy (3 × 12 zrn). 7 dnů po zasetí, když mladé rostliny rozvinou svůj první list, popráší se sporami houby Erysiphe graminis f. sp. hordei.

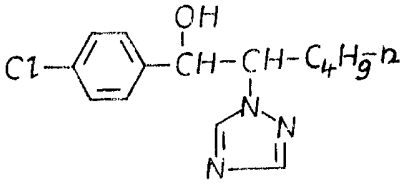
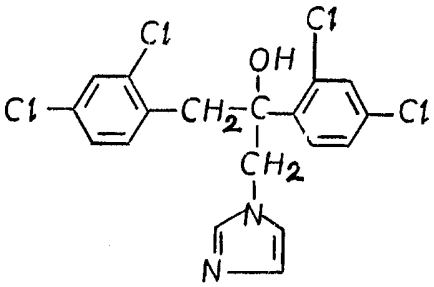
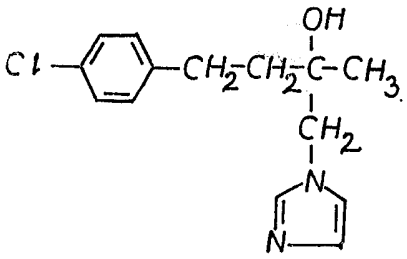
Rostliny se umístí do skleníku, kde se uchovávají při teplotě kolem 20 °C a při relativní vlhkosti vzduchu asi 80 %, aby se vytvořily příznivé podmínky pro vývoj kupek padlí.

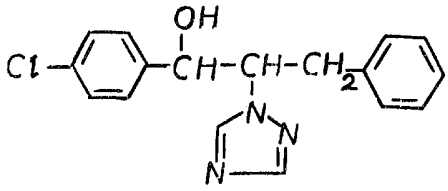
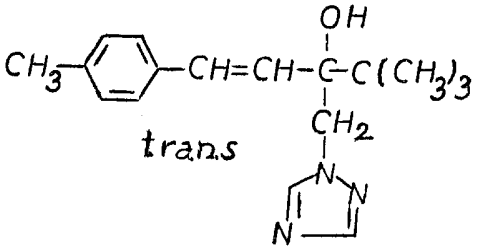
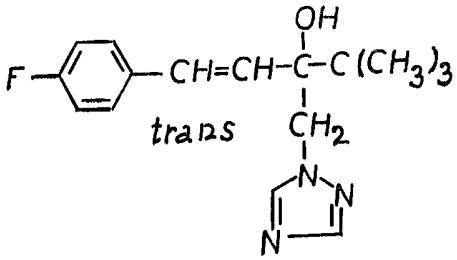
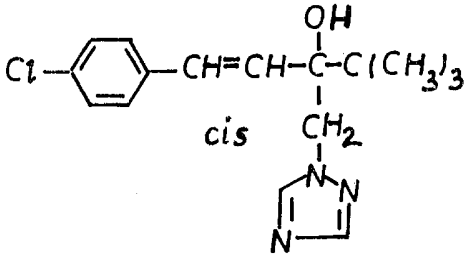
Pokus se vyhodnotí 7 dnů po zamoření.

Následující tabulka C obsahuje výsledky testu včetně údajů testovaných sloučenin a jejich koncentrace.

Tabulka C

Test na Erysiphe graminis f. sp. hordei (ječmen)/ošetření semen

testované sloučeniny	množství účinné látky v mg/kg semen	zamoření v % neošetřené kontroly
známé látky:		
	500	75,0
(DE—OS 26 54 890)		
	500	100
(DE—OS 27 36 122)		
	500	100
(americký patentový spis 4 123 542)		

testované sloučeniny	množství účinné látky v mg/kg semen	zamoření v % neošetřené kontroly
	500	100
	500	12,5
	500	0,0
	500	0,0

(DE—OS 26 54 870)
Sloučeniny podle vynálezu:

Příklad D

Test na padlí (Sphaerotheca fuliginea (okurka)/protektivní účinek

rozpouštědlo:
4,7 dílu hmotnostního acetonu
emulgátor:
0,3 dílu hmotnostního alkylarylpolyglykoletheru

K přípravě vhodného účinného prostředku se smísí 1 díl hmotnostní účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla a emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na požadovanou koncentraci.

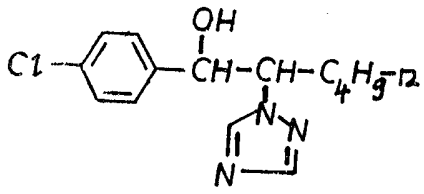
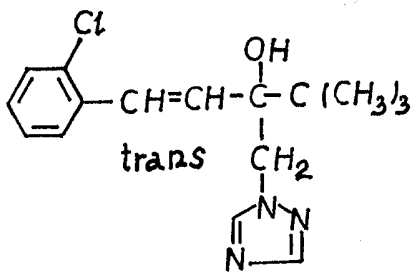
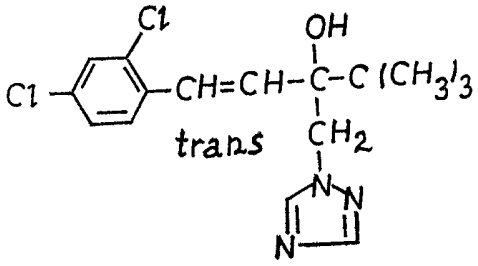
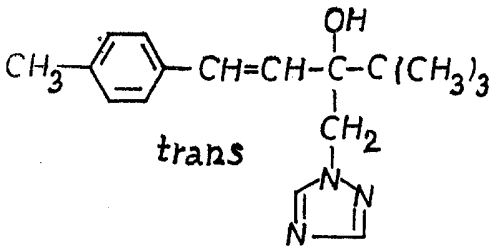
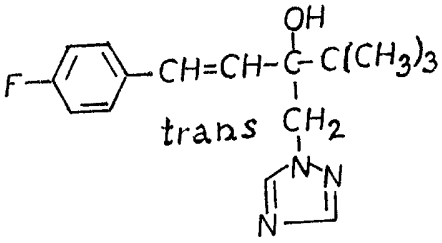
Za účelem stanovení protektivního účinku se mladé rostliny postříkají účinným prostředkem až do stadia orosení. Po oschnutí postřikové vrstvy se rostliny popráší konidiemi houby Sphaerotheca fuliginea.

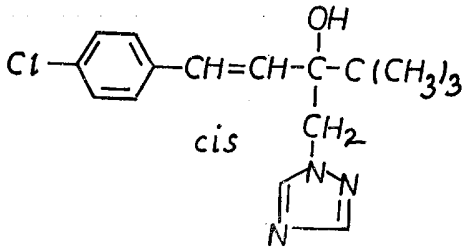
Rostliny se potom umístí do skleníku při teplotě 23 až 24 °C a při relativní vlhkosti vzduchu 75 %. Vyhodnocení testu se provádí 10 dnů po inokulaci.

Následující tabulka D obsahuje údaje testovaných sloučenin, jejich koncentrace a dosažené výsledky.

Tabulka D

Test na padlí (Sphaerotheca fuliginea) (okurka)/protektivní účinek

testované sloučeniny	poškození v % při koncentraci účinné látky 5 ppm
známá látka:  (DE—OS 26 54 890)	30
sloučeniny podle vynálezu: 	10
	10
	20
	10

testované sloučeniny	poškození v % při koncentraci účinné látky 5 ppm
	0

Příklad E

Test na strupovitost jabloní (Venturia inaequalis) (jabloň)/protektivní účinek

rozpouštědlo:
4,7 dílu hmotnostního acetonu
emulgátor:
0,3 dílu hmotnostního alkylarylpolyglykoletheru

K získání vhodného účinného prostředku se smísí 1 díl hmotnostní účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla a emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na požadovanou koncentraci.

Za účelem testování protektivního účinku se mladé rostliny postříkají účinným prostředkem až do stadia orosení. Po oschnutí povlaku postřikové vrstvy se rostliny inokulují vodnou suspenzí konidií původce strupovitosti jabloní (Venturia inaequalis) a potom se ponechají v inkubační komoře 1 den při teplotě 20 °C a při 100% relativní vlhkosti vzduchu.

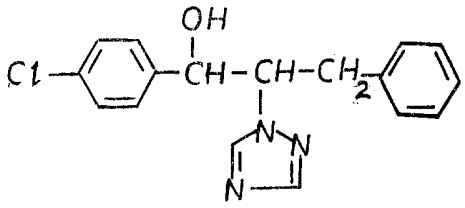
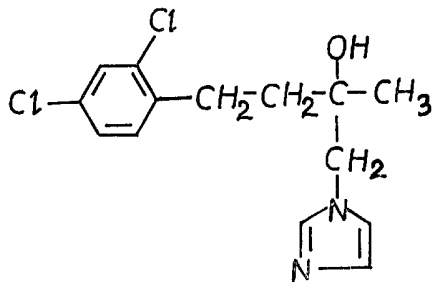
Rostliny se potom umístí do skleníku při teplotě 20 °C a při relativní vlhkosti vzduchu kolem 70 %.

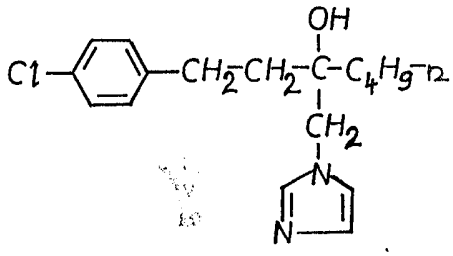
Vyhodnocení se provádí 12 dnů po inokulaci.

V následující tabulce E jsou uvedeny testované sloučeniny, koncentrace testovaných sloučenin a dosažené výsledky.

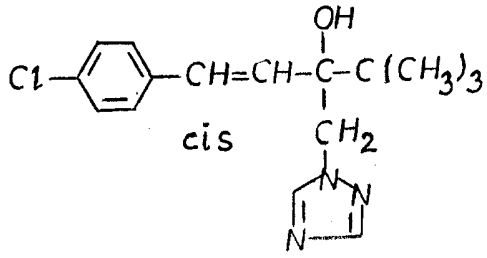
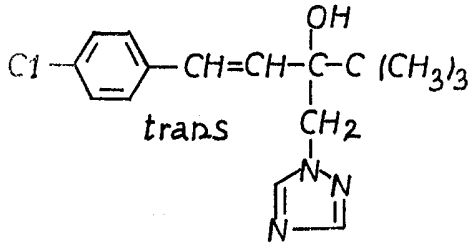
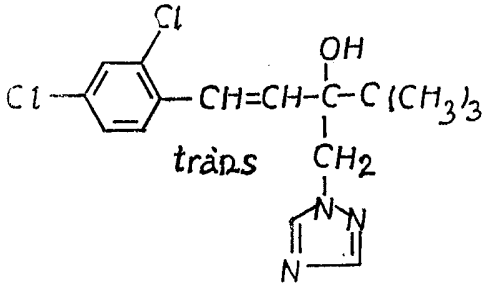
Tabulka E

Test na strupovitost jabloní (Venturia inaequalis) (jabloň)/protektivní účinek

testované sloučeniny	napadení v % při koncentraci účinné látky 1 ppm
známé látky:	
	51
(DE—OS 26 54 890)	
	50
(americký patentový spis 4 123 542)	

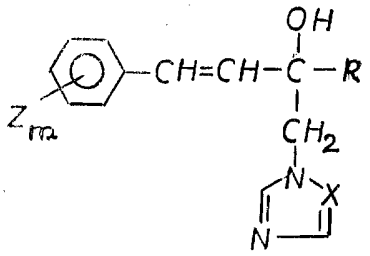
testované sloučeniny	napadení v % při koncentraci účinné látky 1 ppm
	49

(americký patentový spis 4 123 542)
sloučeniny podle vynálezu:

	9
	30
	34

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Prostředek k regulaci růstu rostlin a fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden derivát 1-hydroxyethylazolu obecného vzorce I



(I)

v němž

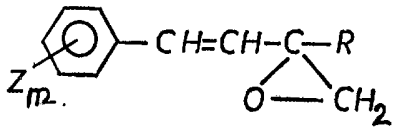
R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě alkylovou skupinou s 1 nezbo 2 atomy uhlíku substituovanou cykloalkylovou skupinu se 3 až 7 atomy uhlíku nebo popřípadě halogenem nebo/a alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou fenylovou skupinu,

X znamená atom dusíku nebo skupinu —CH—,

Z znamená atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylthioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu s 1 nebo 2 atomy uhlíku a s 1 až 5 atomy halogenu, halogenalkoxyskupinu s 1 nebo 2 atomy uhlíku a s 1 až 5 atomy halogenu nebo popřípadě halogenem nebo/a alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou fenylovou skupinu, a

m znamená číslo 0, 1, 2 nebo 3, nebo jeho adiční sůl s chlorovodíkovou kyselinou nebo s naftalen-1,5-disulfonovou kyselinou.

2. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se na oxirany obecného vzorce II

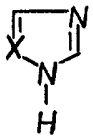


(II)

v němž

R, Z a m mají význam uvedený v bodě 1, působí azoly obecného vzorce III

(III)



v němž

X má význam uvedený v bodě 1, v přítomnosti ředidla a popřípadě v přítomnosti báze, načež se popřípadě na získané sloučeniny vzorce I aduje chlorovodíková kyselina nebo naftalen-1,5-disulfonová kyselina.