



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

250237
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 43/653

(22) Přihlášeno 12 12 83
(21) (PV 9326-83)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 14 12 82
(7269/82) Švýcarsko

(40) Zveřejněno 18 09 86

(45) Vydáno 15 05 88

(72) Autor vynálezu STURM ELMAR dr., AESCH, MEYER ALFRED dr., BASILEJ (Švýcarsko)

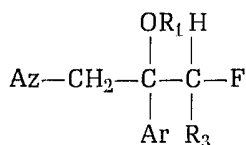
(73) Majitel patentu CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

1

Předložený vynález se týká fungicidních prostředků, které obsahují jako účinnou složku nové, substituované 1-azolyl-2-aryl-3-fluoralkan-2-oly a jejich ethery dále uvedeného obecného vzorce I, jakož i jejich adiční soli s kyselinami, kvartérní azoliové soli a komplexy s kovy. Předložený vynález se dále týká způsobu výroby těchto účinných látek. Vynález se rovněž týká přípravky uvedených prostředků, jakož i použití účinných látek nebo prostředků k boji proti škodlivým houbám, výhodně k boji proti houbám poškozujícím rostliny.

Novými sloučeninami podle tohoto vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce I



(I)

v němž

Az znamená 1H-1,2,4-triazolylovou skupinu nebo 1H-imidazolylovou skupinu,

Ar znamená popřípadě substituovaný aromatický zbytek ze skupiny tvořené fenylo-

2

vou skupinou nebo fenoxifynylovou skupinou;

R₁ znamená vodík, methylovou skupinu, alkenylovou skupinu se 3 atomy uhlíku nebo benzylovou skupinu, a

R₃ znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, přičemž každý aromatický substituent nebo aromatická část substituentu je popřípadě jednou nebo několikrát substituována halogenem nebo/a methylovou skupinou, včetně adičních solí s kyselinami, kvartérních azoliových solí a komplexů s kovy.

Výrazem „alkyl“ samotným nebo jako složkou jiného substituentu se rozumí podle počtu uvedených atomů uhlíku například následující skupiny: methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, butylová skupina, jakož i jejich isomery, jako jsou například isopropylová skupina, isobutylová skupina, terc.butylová skupina. Halogenem se zde i v další části rozumí fluor, chlor, brom nebo jód, výhodně fluor, chlor nebo brom. Alkenylovou skupinou se rozumí 1-propenylová skupina, allylová skupina.

Předložený vynález se týká volných sloučenin obecného vzorce I, jejich adičních solí s kyselinami, kvartérních azoliových solí a komplexů s kovy. Výhodné jsou volné slou-

čeniny, zejména 1H-1,2,4-triazolové deriváty v rámci rozsahu vzorce I.

Jako příklad solitvorných kyselin lze uvést následující anorganické kyseliny:

Halogenovodíkové kyseliny, jako je fluorovodíková kyselina, chlorovodíková kyselina, bromovodíková kyselina nebo jodovodíková kyselina, jakož i sírovou kyselinu, fosforečnou kyselinu, fosforitou kyselinu, dusičnou kyselinu a organické kyseliny, jako octovou kyselinu, trifluoroctovou kyselinu, trichloroctovou kyselinu, propionovou kyselinu, mravenčí kyselinu, benzensulfonovou kyselinu, p-toluensulfonovou kyselinu nebo methansulfonovou kyselinu.

Komplexy sloučenin vzorce I s kovy sestávají ze základní organické molekuly a organické nebo anorganické soli s kovem, například z halogenidů, dusičnanů, síranů, fosforečnanů, acetátů, trifluoracetátů, trichloracetátů, propionátů, tartrátů, sulfonátů, salicylátů, benzoátů atd. prvků třetí a čtvrté hlavní skupiny periodického systému prvků, jako je hliník, cín nebo olovo, jakož i první až osmé vedlejší skupiny periodického systému prvků, jako je chrom, mangan, železo, kobalt, nikl, zirkonium, měď, zinek, stříbro, rtuť atd. Výhodné jsou prvky 4. vedlejší skupiny.

Tyto kovy mohou být přitom přítomny v různých mocenstvích, které jim odpovídají. Komplexy sloučenin vzorce I s kovy se mohou vyskytovat jako jednojaderné nebo vícejaderné, tzn. že mohou obsahovat jako ligandy jednu nebo několik částí organické molekuly. Výhodné jsou komplexy s mědi, zinkem, manganem, cínem a zirkoniem jako kovem.

Sloučeniny vzorce I jsou při teplotě místnosti stálými oleji, pryskyřicemi nebo převážně pevnými látkami, které se vyznačují velmi cennými mikrobicidními vlastnostmi. Dají se používat v zemědělství a v příbuzných oblastech preventivně a kurativně k potírání hub, které poškozují rostliny, přičemž jsou v rámci sloučenin vzorce I výhodné triazolylmethylderiváty. Účinné látky vzorce I podle vynálezu se při nízkých aplikovaných koncentracích vyznačují velmi dobrým fungicidním účinkem při ochraně rostlin a bezproblémovou aplikací. Kromě toho mají uvedené sloučeniny také schopnost regulovat růst rostlin, zejména pak brzdit růst rostlin, především pak v případě rostlin, které se pěstují v tropických oblastech ke krytí půdy (cover-crops) proti erozi.

Fungicidně zvláště výhodnými jednotlivými látkami jsou například následující sloučeniny:

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-fluorbutan-2-ol,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2-chlor-4-fluorfenyl)-3-fluorbutan-2-ol,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-fluorpentan-2-ol,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-fluor-4-methylpentan-2-ol,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2-chlor-4-fluorfenyl)-3-fluorpentan-2-ol,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-(4-chlorfenoxy)-3-fluorpropan-2-ol,

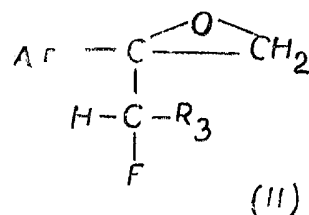
1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-[p-(4-chlorfenoxy)fenyl]-3-fluorpropan-2-ol,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(4-chlorfenyl)-3-fluorhexan-2-ol,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-fluorhexan-2-ol,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-[p-(4-chlorfenoxy)-2-methylfenyl]-2-hydroxy-3-fluorpropan.

Sloučeniny obecného vzorce I se připravují podle tohoto vynálezu tím, že se nechá reagovat oxiran obecného vzorce II



v němž

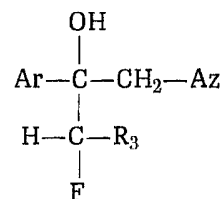
Ar a R₃ mají shora uvedený význam, s azoem obecného vzorce III



v němž

Az má shora uvedený význam a

M znamená vodík nebo výhodně atom kovu, zejména atom alkalického kovu, jako atom lithia, sodíku nebo draslíku, nejprve za vzniku sloučeniny obecného vzorce Ia



(Ia)

v němž

Ar, Az a R₃ mají shora uvedený význam, a popřípadě se alkohol obecného vzorce Ia převede obvyklým způsobem, například reakcí se sloučeninou obecného vzorce IV



v němž

R₁ má shora uvedený význam a

W znamená hydroxylovou skupinu nebo obvyklou odštěpitelnou skupinu, na ether vzorce I.

Obvyklé odštěpitelné skupiny jsou známé z literatury.

Reakce sloučenin vzorců II a III za vzniku sloučenin vzorce Ia se provádí v přítomnosti kondenzačních činidel nebo činidel vázajících kyseliny. Jako takové přicházejí v úvahu organické a anorganické báze, například terciární aminy, jako trialkylaminy (trimethylamin, triethylamin, tripropylamin atd.), pyridin a pyridinové báze (4-dimethylaminopyridin, 4-pyrrolidylaminopyridin atd.), oxidy, hydridy a hydroxidy, uhličitany a hydrogenuhličitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin (oxid vápenatý, oxid barnatý, hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydrid sodný, hydroxid vápenatý, hydrogenuhličitan draselný, hydrogenuhličitan sodný, hydrogenuhličitan vápenatý, uhličitan draselný a uhličitan sodný), jakož i octany alkalických kovů, jako octan sodný nebo octan draselný.

Kromě toho jsou vhodné také alkoxidy alkalických kovů, jako ethoxid sodný, n-propoxid sodný atd. V některých případech může být výhodné, když se volný azol vzorce III (M = vodík) převede nejprve, například in situ působením alkoxidu, na odpovídající sůl, a ta se potom nechá reagovat s oxiranem vzorce II. Při výrobě derivátů 1,2,4-triazolu vznikají obecně paralelně také 1,3,4-triazolylové isomery, které se dají vzájemně rozdělit obvyklým způsobem, například s různými rozpouštědly.

Tato reakce (sloučeniny vzorce II se sloučeninou vzorce III za vzniku sloučeniny vzorce Ia) se provádí výhodně v relativně polárním, avšak za reakčních podmínek inertním organickém rozpouštědle, jako například v N,N-dimethylformamidu, N,N-dimethylacetamidu, dimethylsulfoxidu, acetonitrilu, benzonitrilu a dalších. Takovými rozpouštědly mohou být v kombinaci s dalšími rozpouštědly inertními za reakčních podmínek, například benzen, toluen, xylene, hexan, petrolether, chlorbenzen, nitrobenzen a další. Reakční teploty se pohybují v rozsahu teplot od 0 °C do 150 °C, výhodně od 20 °C do 100 °C.

V ostatním lze tuto reakci (sloučeniny vzorce II se sloučeninou vzorce III za vzniku sloučeniny vzorce Ia) provádět analogicky podle již známých reakcí jiných oxiranů s azoly (srov. DE-OS 29 12 288).

Při uvedených dílčích reakcích se mohou

meziprodukty izolovat z reakčního prostředí a popřípadě se mohou před další reakcí čistit obvyklým způsobem, například promýváním, dleťerováním extrakcí, krystalizací, chromatografií, destilací atd.

Další reakce sloučenin vzorce Ia na sloučeniny vzorce I se provádí v případech, kdy W ve vzorci IV znamená obvyklou odštěpitelnou skupinu, za nepřítomnosti nebo výhodně v přítomnosti rozpouštědla, které je za reakčních podmínek inertní.

Vhodná jsou například následující rozpouštědla:

N,N-dimethylformamid,
N,N-dimethylacetamid,
hexamethyltriamid fosforečné kyseliny,
dimethylsulfoxid,
2-methyl-2-pentanon, atd.

Používat se mohou také směsi těchto rozpouštědel navzájem nebo s dalšími obvyklými inertními organickými rozpouštědly, například s aromatickými uhlovodíky, jako je benzen, toluen, xylene atd.

V mnoha případech se ukázalo účelným, pracovat ke zvýšení reakční rychlosti v přítomnosti báze, jako například hydridu, hydroxidu nebo uhličitanu alkalického kovu. Může být také výhodné, jestliže se alkohol vzorce Ia (R₁ = OH) nejprve převede o sobě známým způsobem, například reakcí se silnou bází, na vhodnou sůl kovu.

Vhodnými silnými bázemi jsou například hydridy alkalických kovů a hydridy kovů alkalických zemin (hydrid sodný, hydrid draselný, hydrid vápenatý atd.) a organické sloučeniny s alkalickými kovy, jako například butyllithium nebo terc.butoxid alkalického kovu, kromě toho se mohou používat také hydroxidy alkalických kovů, jako hydroxid sodný nebo hydroxid draselný, jestliže se pracuje ve vodném dvofázovém systému a v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu.

Je však také možné převést alkohol vzorce Ia před další reakcí nejprve obvyklým způsobem na alkoxid alkalického kovu, a potom jej nechat reagovat se sloučeninami vzorce IV (v nichž W znamená odštěpitelnou skupinu), přičemž se pracuje výhodně v přítomnosti korunového etheru (crown etheru). V případě M = K se pracuje zejména v přítomnosti 18-crown-6; v případě M = Na se pracuje zejména v přítomnosti 15-crown-5.

Reakce se přitom provádí účelně v prostředí, které je inertní vůči reakčním složkám. Jako rozpouštědla jsou vhodné například ethery a etherické sloučeniny, například di(nižší)alkylethery (diethylether, diisopropylether, terc.butylmethylether atd.), tetrahydrofuran, dioxan a aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen nebo xylene.

Pro organickou, s vodou nemísitelnou fázi přitom přicházejí v úvahu například ná-

sledující rozpouštědla: alifatické a aromatické uhlovodíky, jako pentan, hexan, cyklohexan, petrolether, ligroin, benzen, toluen, xyleny atd., halogenované uhlovodíky, jako dichlormethan, chloroform, tetrachlormethan, ethylendichlor, 1,2-dichlorethan, tetrachlorethylen atd. nebo alifatické ethery, jako diethylether, diisopropylether, terc.butylmethylether atd. Jako příklady vhodných katalyzátorů fázového přenosu lze uvést: tetraalkylamoniumhalogenidy, tetraalkylhydrogensulfáty nebo tetraalkylamoniumhydroxidy, jako tetrabutylamoniumchlorid, tetrabutylamoniumbromid, tetrabutylamoniumjodid; triethylbenzylamoniumchlorid, triethylbenzylamoniumbromid, tetrapropylamoniumchlorid, tetrapropylamoniumbromid, tetrapropylamoniumjodid; atd.

Jako katalyzátory fázového přenosu přicházejí v úvahu také fosfoniové soli. Reakční teploty se pohybují obecně mezi 30 °C a 130 °C, popřípadě až do teploty varu rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel.

V případech, kdy ve vzorci IV znamená symbol W hydroxylové skupiny, se provádí výhodně kondenzační reakce. Obě reakční složky se zahřívají ve vhodném rozpouštědle za varu pod zpětným chladičem.

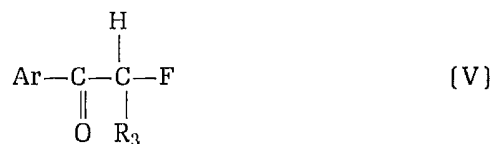
Přitom se zásadně používá rozpouštědel, které jsou vůči reakčním složkám inertní a s vodou tvoří účelně azeotropní směs. Pro tento účel se hodí například aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen, xyleny nebo halogenované uhlovodíky, jako dichlormethan, chloroform, tetrachlormethan, 1,2-dichlorethan, tetrachlorethylen, chlorbenzen, avšak také etherické sloučeniny, jako terc.butylmethylether, dioxan a další. V mnoha případech se může sloučenina vzorce III samotná používat jako rozpouštědlo. Při této kondenzační reakci se pracuje účelně v přítomnosti silné kyseliny, například paratoluensulfonové kyseliny a při teplotách varu azeotropní směsi.

Pro účely přípravy etherů vzorce I je také možné vyměnit volnou hydroxylovou skupinu ve sloučeninách vzorce Ia nejprve některou ze shora uvedených odštěpitelných skupin W, a potom takto získanou sloučeninu nechat reagovat se sloučeninou vzorce IV (s $W = OH$).

Výchozí sloučeniny vzorce III jsou obecně známými látkami nebo se dají vyrábět o sobě známými metodami.

Oxirany obecného vzorce II jsou nové a představují zvláště vyvinuté meziprodukty pro výrobu nových účinných látek vzorce I. Na základě své struktury dají se tyto sloučeniny jednoduchým způsobem převádět na sloučeniny vzorce Ia, a kromě toho vykazují sloučeniny vzorce II z části fungicidní účinnost vůči škodlivým houbám z čeledi Ascomycetes. Basidiomycetes nebo Fungi imperfecti.

Epoxidy obecného vzorce II se mohou vyrábět o sobě známým způsobem z ketonů obecného vzorce V



v němž

Ar a R_3 mají shora uvedený význam, reakcí s dimethylsulfoniummethylidem nebo dimethyloxosulfoniummethylidem (srov. Corey a Chaykovsky, JACS, 1962, **84**, 3782).

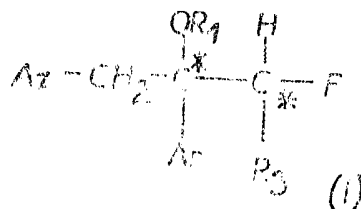
Ketony vzorce V lze získat metodami, které jsou samy o sobě známé z literatury [srov. J. Leroy, J. Org. Chem. **46**, 206 (1981) nebo Houben-Weyl, sv. V/3, str. 211] z odpovídajících známých α -bromketonů obvyklou výměnou bromu fluorem nebo se mohou vyrábět také acylací základních aromatů fluorovanými deriváty karboxylové kyseliny, například Friede-Craftsovou reakcí.

Při výrobě všech zde uváděných výchozích látek, meziproduktů a reakčních produktů se zásadně, pokud není výslovně v jednotlivých případech uvedeno jinak, pracuje v přítomnosti jednoho nebo několika rozpouštědel nebo ředidel, které jsou inertní vůči složkám reakční směsi. V úvahu přicházejí například alifatické a aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen, xyleny, petrolether; halogenované uhlovodíky, jako chlorbenzen, methylenchlorid, ethylenchlorid, chloroform, tetrachlormethan, tetrachlorethylen; ethery a etherické sloučeniny, jako dialkylethery (diethylether, diisopropylether, terc.butylmethylether atd.), anisol, dioxan, tetrahydrofuran; nitrily jako acetonitril, propionitril; N,N-dialkylované amidy, jako dimethylformamid; dimethylsulfoxid; ketony, jako aceton, diethylketon, methylenketon a směsi takových rozpouštědel navzájem.

V mnoha případech může být také výhodné jestliže se reakce nebo dílčí stupně reakce provádějí pod atmosférou ochranného plynu nebo/a v absolutních rozpouštědlech.

Jako ochranné plyny se hodí inertní plyny, jako dusík, hélium, argon nebo v určitých případech také oxid uhlíčitý.

Sloučeniny obecného vzorce I



v němž

obecné symboly mají shora uvedené význa-

my, mají v sousední poloze k substituentům Ar a OR₁ vždy asymetrický atom uhlíku C* a mohou se tudíž vyskytovat ve dvou enantiomerních formách. Obecně vzniká při výrobě těchto látek směs obou enantiomerů, která se dá rozštěpit obvyklým způsobem, například frakční krystalizací solí s opticky aktivními, silnými kyselinami, na čisté optické antipody.

Enantiomery mohou mít rozdílné biologické účinky. Tak může například u jedné formy převažovat fungicidní účinek a druhé formy účinek na regulaci růstu rostlin. Také se může při stejném spektru účinku vyskytovat odstupňovaný rozdíl v aktivitě. Jestliže R₃ neznamena vodík, pak vzniká další střed asymetrie (*), který vede k existenci diastereomerních směsí (threo- a erythro-forma), které se mohou rozdělit fyzikálními metodami.

Předložený vynález se týká všech čistých enantiomerů popřípadě diastereomerů a jejich směsí.

Popsaný způsob výroby, včetně jeho všech důležitých stupňů, je důležitou součástí předloženého vynálezu.

S překvapením bylo zjištěno, že sloučeniny vzorce I mají pro praktické požadavky velmi příznivé spektrum mikrobicidních účinků proti fytopathogenním houbám a bakteriím. Uvedené sloučeniny mají velmi výhodné kurativní, systemické a zejména preventivní vlastnosti a dají se používat k ochraně četných kulturních rostlin. Pomocí účinných látek vzorce I se mohou na rostlinách nebo na částech rostlin (plodech, květech, listech, stoncích, hlízách, kořenech) nejrozličnějších užitkových rostlin pokračovat nebo ničit vyskytující se mikroorganismy, přičemž pak zůstávají chráněny před takovými mikroorganismy i později vyrostlé části rostlin.

Účinné látky jsou účinné proti fytopathogenním houbám náležejícím do následujících tříd: Fungi imperfecti (například Botrytis, Helminthosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora a Alternaria); Basidiomycetes (například čeledi Hemileia, Rhizoctonia, Puccinia); zejména jsou účinné proti houbám ze třídy Ascomycetes (například Venturia, Podosphaera, Erysiphe, Monilinia, Uncinula).

Kromě toho jsou sloučeniny vzorce I účinné také systemicky. Dále se mohou tyto sloučeniny používat jako mořidla osiva k ošetřování osiva (plodů, hlíz, semen) a sazenic rostlin k ochraně před houbovými infekcemi jakož i proti fytopathogenním houbám, které se vyskytují v půdě.

Předmětem předloženého vynálezu jsou tudíž fungicidní prostředky, které jako účinnou složku obsahují alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, jakož i použití sloučenin vzorce I k boji proti fytopathogenním mikroorganismům, zejména houbám poškozujícím rostliny popřípadě k preventivnímu zabránění napadení rostlin.

Kromě toho zahrnuje předložený vynález také výrobu agrochemických prostředků, která spočívá v tom, že se důkladně smísí účinná látka s alespoň jednou z látek či skupin látek zde popsaných. Vynález se rovněž týká způsobu ošetřování rostlin, který spočívá v aplikaci sloučenin vzorce I popřípadě nových prostředků.

Jako kulturní rostliny, pro které platí shora uvedené možnosti aplikace, přicházejí v rámci tohoto vynálezu v úvahu například následující druhy rostlin: obiloviny (pšenice, ječmen, žito, oves, rýže, čirok a příbuzné rostliny); řepy (cukrová řepa a krmné řepy); ovocné stromy rodící plody s jádrem, peckami a bobuloviny (jablono, hrušeň švestka, broskvoň, mandlovník, třešeň, jahodník, maliník a ostružiník); luskoviny (fazol, čočka, hrách, sója); olejoviny (řepka, hořčice, mák, olivovník, slunečnice, kokosovník, skořec, kakaovník, podzemnice olejná); tykvovité rostliny (dýně, okurky, melouny); vlákniny (bavlník, len, konopí, juta); citrusovníky (oranžovník, citroník, citroník největší, mandarinka); různé druhy zeleniny (špenát, salát, chřest, hlávkové zelí, mrkev, cibule, rajská jablčka, brambory, paprika); vavřínovité rostliny (avokádo, skořicovník, kařovník) nebo další rostliny jako kukuřice, tabák, ořešák, kávovník, cukrová třtina, čajovník, vinná réva, chmel, banánovník a kaučukovník, jakož i okrasné rostliny (Compositae).

Účinné látky vzorce I se používají obvykle ve formě prostředků a mohou se aplikovat na ošetřované plochy nebo na rostliny současně nebo postupně s dalšími účinnými látkami. Těmito dalšími účinnými látkami mohou být jak hnojiva, prostředky obsahující stopové prvky nebo další přípravky, které ovlivňují růst rostlin. Mohou jimi být také selektivní herbicidy, insekticidy, fungicidy, baktericidy, nematocidy, moluskicidy nebo směsi těchto přípravků společně s případně dalšími nosnými látkami, tensidy nebo dalšími přísadami podporujícími aplikaci, které se používají při přípravě takovýchto prostředků.

Vhodné nosné látky mohou být pevné nebo kapalné a odpovídají látkám, které se používají při přípravě takovýchto prostředků, jako jsou například přírodní nebo rezerované minerální látky, rozpouštědla, dispergátory, smáčedla, adheziva, zahušťovadla, pojídla nebo hnojiva.

Vhodný způsob aplikace účinné látky vzorce I popřípadě agrochemického prostředku, který obsahuje alespoň jednu z těchto účinných látek je představován aplikací na listy rostlin. Počet aplikací se přitom řídí rozsahem napadení pro odpovídající původce choroby (druh houby). Účinné látky vzorce I však mohou být rostlině přiváděny také prostřednictvím půdy a kořenů (systemický účinek) tím, že se místo, kde rostliny rostou, zalije kapalným pří-

pravkem nebo se účinné látky aplikují do půdy v pevné formě, například ve formě granulátu (půdní aplikace). Sloučeniny vzorce I se však mohou aplikovat také na semena (Coating) tím, že se semena buď impregnují kapalným přípravkem účinné látky, nebo se na nich vytvoří vrstva pevného přípravku účinné látky. Kromě toho jsou ve zvláštních případech možné další způsoby aplikace, jako je například záměrné ošetřování stonků rostliny nebo pupenů.

Sloučeniny vzorce I se používají při této aplikaci v nezměněné formě nebo výhodně společně s pomocnými látkami, které jsou obvyklé při přípravě takovýchto prostředků, a zpracovávají se tudíž například na emulzní koncentráty, pasty, které lze aplikovat natíráním, přímo rozstříkovatelné nebo ředitelné roztoky, zředěné emulze, smáčitelné prášky, rozpustné prášky, popraše, granuláty a na prostředky enkapsulované například do polymerních látek a to o sobě známým způsobem. Aplikční postupy, jako je postřikování, zamlžování, poprašování, posypávání, natírání nebo zalévání se stejně jako druh prostředků volí v souladu s požadovanými cíli a s danými podmínkami. Příznivá aplikovaná množství se pohybují obecně v rozmezí od 50 g až do 5 kg účinné látky na 1 ha, výhodně v rozmezí od 100 g do 2 kg účinné látky, zejména 200 gramů až 600 g účinné látky na 1 ha.

Uvedené přípravky, tj. prostředky obsahující účinnou látku vzorce I a popřípadě pevnou nebo kapalnou přísadu, koncentráty nebo aplikční formy se připravují známým způsobem, například důkladným smísením nebo/a rozemletím účinných látek s nosnými látkami, jako například s rozpouštědly, pevnými nosnými látkami a popřípadě povrchově aktivními sloučeninami (tensidy).

Jako rozpouštědla mohou přicházet v úvahu: aromatické uhlovodíky, výhodně frakce s 8 až 12 atomy uhlíku, jako například směsi xyleneů nebo substituované naftaleny, estery ftalové kyseliny, jako dibutylftalát nebo dioktylftalát, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafiny, alkoholy, a glykoly, jakož i jejich ethery a estery, jako ethanol, ethylenglykol, ethylenglykolmonomethylether nebo ethylenglykolmonomethylether, ketony, jako cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako N-methyl-2-pyrrolidon, dimethylsulfoxid nebo dimethylformamid, jakož i popřípadě epoxidované rostlinné oleje, jako epoxidovaný kokosový olej nebo sójový olej nebo voda.

Jako pevné nosné látky, například pro popraše a dispergovatelné prášky, se používají zpravidla přírodní kamenné moučky, jako vápenec, mastek kaolin, montmorillonit nebo attapulgit. Ke zlepšení fyzikálních vlastností se může přidávat také vysocedisperzní kyselina křemičitá nebo vysocedisperzní savé polymery. Jako zrněné adsorptivní nosiče granulátu přicházejí v

úvahu porézní typy, jako například pemeza, cihlová drť, sepiolit nebo bentonit; jako nesorptivní nosné látky pak například vápenec nebo písek. Kromě toho se může používat celá řada předem granulovaných materiálů anorganického nebo organického původu, jako zejména dolomit nebo rozmělněné zbytky rostlin.

Zvláště výhodnými přísadami podporujícími aplikaci, které mohou vést ke značnému snížení používaného množství, jsou dále přírodní (živočišné nebo rostlinné) nebo syntetické fosfolipidy z řady kefalínů a lecitínů jako je například fosfatidylethanolamin, fosfatidylserin, fosfatidylcholin, sphingomyelin, fosfatidylinosit, fosfatidylglycerin, lysolecitin, plasmalogen nebo kardiolipin, které lze získat například ze zvířecích nebo rostlinných buněk, zejména z mozku, srdce, jater, žloutku nebo ze sójových bobů. Použitelnými směsmi, které jsou na trhu, jsou například směsi fosfatidylcholinu. Syntetickými fosfolipidy jsou například dioktanoylfosfatidylcholin a dipalmitoylfosfatidylcholin.

Jako povrchově aktivní sloučeniny přicházejí v úvahu podle druhu zpracovávané účinné látky vzorce I neionogenní, kationaktivní nebo/a anionaktivní tensidy, s dobrými emulgačními, dispergačními a smáčecími vlastnostmi. Tensidy se rozumí také směsi tensidů.

Vhodnými anionickými tensidy mohou být jak tak zvaná ve vodě rozpustná mýdla, tak i ve vodě rozpustné syntetické povrchově aktivní sloučeniny.

Jako mýdla lze uvést soli vyšších mastných kyselin (s 10 až 22 atomy uhlíku) s alkalickými kovy, s kovy alkalických zemin nebo popřípadě substituované amoniové soli, jako například soli sodné nebo draselné olejové kyseliny nebo stearové kyseliny, nebo směsi přírodních mastných kyselin, které se získávají například z kokosového oleje nebo z loje. Uvést nutno také směsi methyltaurinu s mastnými kyselinami.

Častěji se však používá tzv. syntetických tensidů, zejména mastných sulfonátů, mastných sulfátů, sulfonovaných derivátů benzimidazolu nebo alkylarylsulfonátů.

Mastné sulfonáty nebo sulfáty se vyskytují zpravidla ve formě solí s alkalickými kovy, s kovy alkalických zemin nebo ve formě popřípadě substituovaných amoniových solí a obsahují alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku, přičemž alkylový zbytek může zahrnovat také alkylovou část acylových zbytků, jako je například sodná nebo vápenatá sůl ligninsulfonové kyseliny esteru dodecylsírové kyseliny nebo směsi sulfatovaných mastných alkoholů, které byly vyrobeny z přírodních mastných kyselin. Sem náleží také soli esterů sírové kyseliny a sulfonových kyselin aduktů mastných alkoholů s ethylenoxidem. Sulfonované deriváty benzimidazolu obsahují výhodně 2 zbytky sulfo-

nové kyseliny a zbytek mastné kyseliny s 8 až 22 atomy uhlíku.

Alkylarylsulfonáty jsou představovány například sodnými, vápenatými nebo triethanolamoniovými solemi dodecylbenzensulfonové kyseliny, dibutyl-naftalensulfonové kyseliny nebo kondenzačního produktu naftalensulfonové kyseliny a formaldehydu.

V úvahu přicházejí také odpovídající fosfáty, jako například soli esteru fosforečné kyseliny aduktu 4–14 mol ethylenoxidu s p-nonylphenolem.

Jako neionogenní tensidy přicházejí v úvahu především deriváty polyglykoetherů alifatických nebo cykloalifatických alkoholů, nasycených nebo nenasyčených mastných kyselin a alkylfenolů, které mohou obsahovat 3 až 30 glykoetherových skupin a 8 až 20 atomů uhlíku v (alifatickém) uhlovodíkovém zbytku a 6 až 18 atomů uhlíku v alkylovém zbytku alkylfenolů.

Dalšími vhodnými neionogenními tensidy jsou ve vodě rozpustné adukty polyethylenoxidu na propylenglykol, ethylendiaminopolypropylenglykol a alkylpolypropylenglykol s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylovém řetězci, které obsahují 20 až 250 ethylenglykoetherových skupin a 10 až 100 propylenglykoetherových skupin. Uvedené sloučeniny obsahují obvykle na jednu jednotku propylenglykolu 1 až 5 jednotek ethylenglykolu.

Jako příklady neionogenních tensidů lze uvést nonylfenolpolyethoxyethanol, polyglykoethery ricinového oleje, adukty polypropylenu s polyethylenoxidem, tributylfenoxypolyethoxyethanol, polyethylenglykol a oktylfenoxypolyethoxyethanol.

Dále přicházejí v úvahu také estery polyoxyethylensorbitanu s mastnými kyselinami, jako polyoxyethylensorbitan-trioleát.

U kationických tensidů se jedná především o kvartérní amoniové soli, které jako substituenty na atomu dusíku obsahují alespoň jeden alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku a jako další substituenty obsahují nižší, popřípadě halogenované alkyl-, benzyl- nebo nižší hydroxyalkylové zbytky. Tyto soli se vyskytují výhodně ve formě halogenidů, methylsulfátů nebo ethylsulfátů, jako například stearyltrimethylamoniumchlorid nebo benzyl-di-(2-chlorethyl)ethylamoniumbromid.

Tensidy běžné při přípravě takovýchto prostředků jsou kromě jiného popsány v následujících publikacích:

„MC Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual“ BC Publishing Corp., Ringewood New Jersey, 1981.

Helmut Stache „Tensid - Taschenbuch“ Carl Hauser - Verlag München/Wien 1981.

Agrochemické prostředky obsahují zpravidla 0,1 až 99 % účinné látky vzorce I, zejména 0,1 až 95 % účinné látky vzorce

I, 99,9 až 1 %, zejména 99,8 až 5 % pevné nebo kapalné přísady a 0 až 25 %, zejména 0,1 až 25 % tensidu.

Zatímco na trhu jsou výhodně spíše koncentrované prostředky, používá konečný spotřebitel zpravidla zředěné prostředky.

Tyto prostředky mohou obsahovat také ještě další přísady, jako stabilizátory, prostředky proti pění, regulátory viskozity, pojidla, adheziva, jakož i hnojiva nebo další účinné látky k dosažení speciálních účinků.

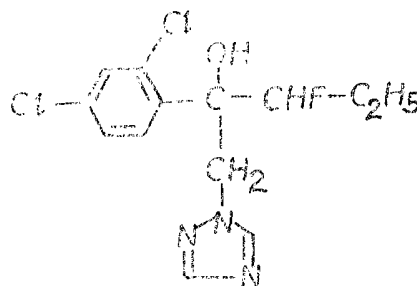
Takovéto agrochemické prostředky jsou součástí předloženého vynálezu.

Následující příklady slouží k bližšímu objasnění vynálezu, aniž by rozsah vynálezu nějakým způsobem omezovaly. Procenta a díly se vztahují na hmotnost.

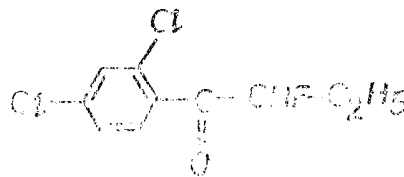
Příklady ilustrující způsob výroby účinných látek:

Příklad H1

Příprava 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-fluorpentan-2-olu



a) Výroba výchozí látky, tj. 1-(2,4-dichlorfenyl)-2-fluorbutanonu

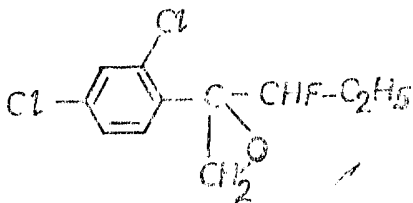


Ke směsi 77 g 1-(2,4-dichlorfenyl)-2-brombutanonu a 500 mg 18-crown-6 v 750 ml absolutního acetonitrilu se přidá 31 absolutního fluoridu draselného a směs se pozvolna zahřívá za míchání na teplotu 100 až 110 °C. Asi po 48 hodinách se reakce ukončí (kontrola se provádí plynovou chromatografií nebo pomocí NMR spektra).

Reakční roztok se nyní vylije na 2 litry ledové vody a několikrát se provede extrakce diethyletherem. Spojené extrakty se promyjí vodou, vysuší se síranem sodným a odpaří se. Výtěžek 57 g olejovitého pro-

duktu [kopulační konstanta H—F 50 Hz].
Teplota varu 77 až 78 °C/0,8 Pa.

b) Výroba další výchozí látky, tj. 2-(2,4-dichlorfenyl)-2-(1-fluorpropyl)oxiranu



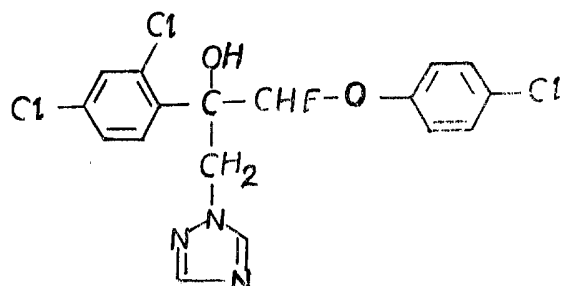
8 g 80% hydridu sodného se suspenduje ve 300 ml absolutního dimethylsulfoxidu. K získané suspenzi se pod atmosférou dusíku za míchání po částech přidá 68 g trimethyl-oxosulfoniumjodidu. Po ukončení vývinu vodíku a po odeznění exotermní reakce se směs míchá 2 hodiny při teplotě místnosti. Potom se během 30 minut přikape roztok 57 g 1-(2,4-dichlorfenyl)-2-fluorbutanonu ve 100 ml tetrahydrofuranu, výsledná směs se míchá 3 hodiny a potom se ledovou vodou zředí na pětinašobný objem a několikrát se extrahuje diethyletherem. Spojené extrakty se promyjí vodou, vysuší se síranem sodným a ve vakuu se zbaví rozpouštědla. Výtěžek činí 55 g ve formě hnědého oleje.

c) Výroba konečného produktu:

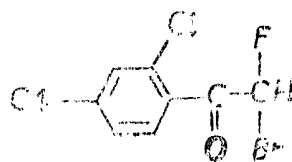
Směs 55 g 2-(2,4-dichlorfenyl)-2-(1-fluorpropyl)oxiranu, 30 g 1,2,4-triazolu a 3,5 g terc.butoxidu draselného v 500 ml dimethylformamidu se míchá 20 hodin při teplotě 80 °C. Potom se reakční roztok ochladí na teplotu místnosti, vylije se na 2 litry ledové vody, několikrát se extrahuje diethyletherem. Spojené extrakty se promyjí vodou, vysuší se síranem sodným a zahustí se. Výtěžek 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-fluorpentan-2-olu činí 26 g ve formě bezbarvých krystalů. Teplota tání 204 až 206 °C.

Příklad H2

Výroba 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-(4-chlorfenoxy)-3-fluorpropan-2-olu

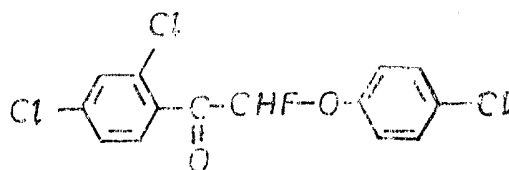


a) Příprava výchozí látky, tj. 1-(2,4-dichlorfenyl)-2-brom-2-fluorethanonu



K roztoku 20,7 g α -fluor-2,4-dichloracetofenonu ve 100 ml tetrachlormethanu se při teplotě 40 °C až 45 °C přidá roztok 16 g bromu ve 100 ml tetrachlormethanu. Asi po 1 hodině se hnědý roztok odbarví. Roztok se dále míchá ještě 1 hodinu a potom se extrahuje vodným roztokem hydrogenuhlčitanu sodného a odpaří se ve vakuu. Olejovitý zbytek se potom destiluje ve vysokém vakuu. Výtěžek 17 g. Teplota varu 89 až 92 °C/2 Pa.

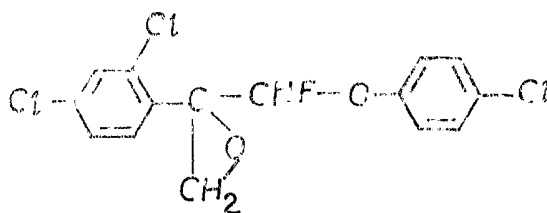
b) Výroba další výchozí látky, tj. 1-(2,4-dichlorfenyl)-2-(4-chlorfenoxy)-2-fluorethanonu



12,8 g chlorfenolu a 13,8 g uhlčitanu draselného se míchá 1 hodinu ve 200 ml acetonu. K této suspenzi se přikape 28 g 1-(2,4-dichlorfenyl)-2-brom-2-fluorethanonu v 50 mililitrech acetonu a směs se zahřívá 3 hodiny k varu pod zpětným chladičem. Po ochlazení se teplotu místnosti se bezbarvá sraženina odfiltruje, aceton se odstraní ve vakuu a přidá se diethylether. Etherický roztok se promyje vodou, vysuší se síranem sodným, zfiltruje se a filtrát se zahustí.

Olejovitý surový produkt krystaluje po digerování s n-hexanem. Výtěžek 21,5 g ve formě nažloutlých krystalů. Teplota tání 85 až 87 °C.

c) Výroba další výchozí látky:
2-(2,4-dichlorfenyl)-2-(4-chlorfenoxy)-fluormethyl)oxiran



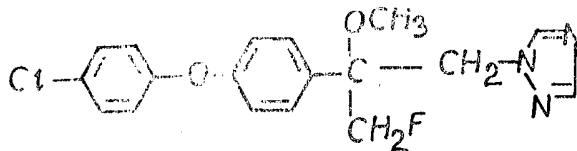
1 g 80% hydridu sodného se míchá pod atmosférou dusíku v 80 ml dimethylsulfoxidu a po částech se přidá 10,3 g trimethyloxosulfoniumjodidu. Po odeznění exotermní reakce se směs míchá ještě 1 hodinu při teplotě místnosti, potom se přikape roztok 2-(2,4-dichlorfenyl)-2-(4-chlorfenoxy)-2-fluorethanonu ve 30 ml tetrahydrofuranu, výsledná směs se dále míchá 5 hodin při teplotě 25 až 30 °C a potom se vylije na 1 litr vody. Produkt se extrahuje diethyletherem, extrakty se promyjí vodou, vysuší se síranem sodným, zfiltrují se a filtrát se zahustí. Výtěžek 15 g ve formě nažloutlého oleje.

d) Výroba konečného produktu:

Roztok 13 g 2-(2,4-dichlorfenyl)-2-(4-chlorfenoxyfluormethyl)oxiranu, 4 g 1,2,4-triazolu a 0,5 g terc.butoxidu draselného ve 100 ml dimethylformamidu se míchá 15 hodin při teplotě 80 až 100 °C. Po ochlazení na teplotu místnosti se reakční roztok vylije do 500 ml vody, přičemž se surový produkt vyloučí ve formě oleje. Ten se extrahuje diethyletherem, spojené extrakty se promyjí vodou, vysuší síranem sodným, zfiltrují se a zahustí se. Získá se 11 g olejovitého surového produktu, který krystaluje při dígrování s n-hexanem. Výtěžek čistého produktu činí 7 g. Teplota tání 155 až 157 stupňů Celsia.

Příklad H3

Výroba 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-[p-(4-chlorfenoxy)fenyl]-2-methoxy-3-fluorpropanu



(sloučenina č. 34)

K 0,7 g disperze hydridu sodného (55% v minerálním oleji) ve 20 ml dimethylformamidu se nechá pod atmosférou dusíku přikapat za míchání roztok 5 g 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-[p-(4-chlorfenoxy)fenyl]-3-fluorpropan-2-olu, 25 ml dimethylformamidu a 3 ml absolutního tetrahydrofuranu.

Směs se míchá až do ukončení vývinu vody při teplotě 30 °C. Potom se reakční směs nechá vychladnout na teplotu místnosti a přikape se k ní 1 ml methyljodidu. Reakční směs se míchá ještě asi 12 hodin při teplotě místnosti, potom se vylije na nasycený roztok chloridu sodného a směs se třikrát extrahuje ethylacetátem. Spojené extrakty se ještě dvakrát promyjí zředěným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem sodným, zfiltrují se a zahustí se. Surový produkt se čistí sloupcovou chromatografií na silikagelu (za použití směsi dichlormathanu a methanolu v poměru 9 : 1 jako elučního činidla).

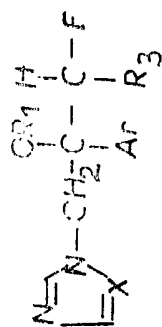
Získá se sloučenina č. 34 ve formě vysoce viskózního oleje. Výtěžek 5 g, tj. 96 % teorie.

$n_D^{50} = 1,5998$.

Analogickým způsobem se dají vyrobit také dále uvedené sloučeniny:

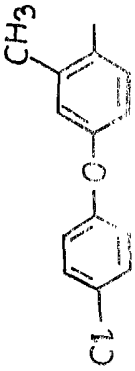
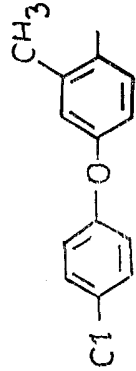
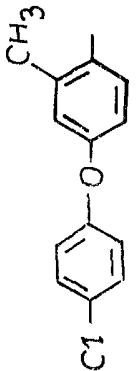
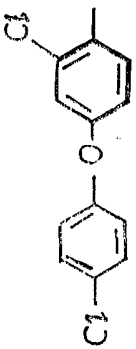
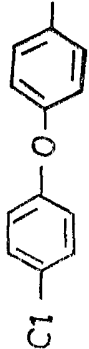
Tabulka 1

Sloučeniny vzorce



Sloučení- na číslo	Ar	R ₁	R ₃	X	fyzikální konstanty
1	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	H		N	t. t. 155 až 157 °C
2	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	H	C ₂ H ₅	N	t. t. 204 až 206 °C
3	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	H	H	N	t. t. 142 až 143 °C
4	C ₆ H ₄ Cl(4)	H	C ₃ H ₇ -n	N	t. t. 149—151 °C
5	C ₆ H ₃ Cl(2)F(4)	H	H	N	t. t. 132—133 °C
6		H	H	N	t. t. 118—120 °C
7		H	H	CH	t. t. 156—157 °C
8	C ₆ H ₃ Cl(2,4)	H	CH ₃	N	t. t. 202—204 °C
9		H	H	N	t. t. 87—100 °C
10		H	H	CH	t. t. 100—105 °C
11	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	CH ₃	C ₂ H ₅	N	t. t. 176—179 °C
12	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	benzyl	H	N	pryskyřice n _D ²² 1,5762
13	C ₆ H ₃ Cl(2)F(4)	H	C ₂ H ₅	N	t. t. 171—173 °C

Sloučení- na číslo	Ar	R ₁	R ₃	X	fyzikální konstanty
14		H	H	N	t. t. 160—163 °C
15		CH ₂ CH=CH ₂	C ₂ H ₅	N	pryskyřice n _D ²² 1,5832 t. t. 175—176 °C
16		H	CH(CH ₃) ₂	N	
17			H	N	pryskyřice n _D ²³ 1,7801
18		CH ₃	CH ₃	N	pryskyřice n _D ²² 1,5332
19		H	CH ₃	N	t. t. 163—165 °C
20		H	CH ₃	CH	t. t. 173—174 °C
21		H	CH ₃	N	t. t. 146—147 °C
22		H	CH ₃	CH=	t. t. 186—198 °C
23		H	C ₂ H ₅	CH	t. t. 195—196 °C
24		H	C ₃ H _{7-n}	N	t. t. 141—142 °C
25		H	C ₄ H _{9-n}	N	t. t. 101—102 °C
26		H	H	N	t. t. 118—119 °C
27		H	H	CH	t. t. 120—125 °C
28		H	C ₂ H ₅	N	t. t. 141—143 °C
29		H	C ₂ H ₅	N	t. t. 154—156 °C

Sloučení- na číslo	Ar	R ₁	R ₃	X	fyzikální konstanty
30		H	H	N	viskózní olej n_D^{50} 1,5444
31		CH ₃	CH ₃	N	pryskyřice n_D^{22} 1,5903
32		H	C ₂ H ₅	N	pryskyřice n_D^{23} 1,5131
33		H	C ₂ H ₅	N	t. t. 107—108 °C
34		CH ₃	H	N	olej; n_D^{50} 1,5998

Příklady ilustrující složení a přípravu prostředků pro kapalné účinné látky vzor-
ce I

(% = % hmotnostní)

F1. Emulzní koncentrát

	a)	b)	c)
účinná látka z tabulky	25 %	40 %	50 %
vápenatá sůl dodecylbenzen- sulfonové kyseliny	5 %	8 %	6 %
polyethylenglykoether ricinového oleje (36 mol ethylenoxidu)	5 %	—	—
tributylfenylpolyethylenglykol- ether (30 mol ethylenoxidu)	—	12 %	4 %
cyklohexanon	—	15 %	20 %
směs xylenů	65 %	25 %	20 %

Z takových koncentrátů se mohou vyrábět ředěním vodou emulze každé požado-
vané koncentrace.

F2. Roztoky

	a)	b)	c)	d)
účinná látka z tabulky	80 %	10 %	5 %	95 %
ethylenglykolmonoethyl- ether	20 %	—	—	—
polyethylenglykol (molekulová hmotnost 400)	—	70 %	—	—
N-methyl-2-pyrrolidon	—	20 %	—	—
epoxidovaný kokosový olej	—	—	1 %	5 %
benzín (rozsah teplot varu 160 až 190 °C)	—	—	94 %	—

Tyto roztoky se hodí pro aplikace ve formě minimálních kapek.

F3. Granulát

	a)	b)
účinná látka z tabulky	5 %	10 %
kaolín	94 %	—
vysocedisperzní kyselina	—	—
křemičitá	1 %	—
attapulgit	—	90 %

Účinná látka se rozpustí v methylenchloridu, roztok se nastříká na nosnou látku a
rozpouštědlo se potom odpaří ve vakuu.

F4. Popraš:

	a)	b)
účinná látka z tabulky	2 %	5 %
vysocedisperzní kyselina	—	—
křemičitá	1 %	5 %
mastek	97 %	—
kaolín	—	90 %

Důkladným smísením nosných látek s účinnou látkou se získá přímo upotřebitelná
popraš.

Příklady ilustrující složení a přípravu prostředků pro pevné nosné látky vzorce I:

{% = % hmotnostní}

F5. Smáčitelný prášek:

	a)	b)	c)
účinná látka z tabulky	25 %	50 %	75 %
sodná sůl ligninsulfonové kyseliny	5 %	5 %	—
natriumlaurylsulfát	3 %	—	5 %
natriumdiisobutyl-naftalen-sulfonát	—	6 %	10 %
oktylfenolpolyethylenglykol-ether (7 až 8 mol ethylenoxidu)	—	2 %	—
vysocedisperzní kyselina křemičitá	5 %	10 %	10 %
kaolin	62 %	27 %	—

Účinná látka se dobře smísí s přísadami a směs se dobře rozele ve vhodném mlýnu. Získá se smáčitelný prášek, který se dá ředit vodou na suspenze každé požadované koncentrace.

vápenatá sůl dodecylbenzensulfonové kyseliny 3 %
polyglykolether ricinového oleje (35 mol ethylenoxidu) 4 %
cyklohexanon 30 %
směs xyleňů 50 %

F6. Emulzní koncentrát:

účinná látka z tabulky	10 %
oktylfenolpolyethylenglykolether (4 až 5 mol ethylenoxidu)	3 %

Z tohoto koncentrátu se mohou vyrábět ředěním vodou emulze každé požadované koncentrace.

F7. Popraš:

	a)	b)
účinná látka z tabulky	5 %	8 %
mastek	95 %	—
kaolin	—	92 %

Účinná látka se smísí s nosnou látkou a směs se rozele na vhodném mlýnu. Tak se získá přímo upotřebitelná popraš.

či rovnoměrně nanese na kaolin zvlhčený polyethylenglykolem. Tímto způsobem se získá obalovaný granulát, který je prostý prachu.

F8. Granulát získaný vytlačováním:

účinná látka z tabulky	10 %
sodná sůl ligninsulfonové kyseliny	2 %
karboxymethylcelulóza	1 %
kaolin	87 %

Účinná látka se smísí s přísadami, směs se rozele a zvlhčí se vodou. Tato směs se zpracuje na vytlačovacím stroji a potom se vysuší v proudu vzduchu.

F10. Suspenzní koncentrát:

účinná látka z tabulky	40 %
ethylenglykol	10 %
nonylfenolpolyethylenglykolether (15 mol ethylenoxidu)	6 %
sodná sůl ligninsulfonové kyseliny	10 %
karboxymethylcelulóza	1 %
37% vodný roztok formaldehydu	0,2 %
silikonový olej ve formě 75% vodné emulze	0,8 %
voda	32 %

F9. Obalovaný granulát:

účinná látka z tabulky	3 %
polyethylenglykol (molekulová hmotnost 200)	3 %
kaolin	84 %

Jemně rozemletá účinná látka se důkladně smísí s přísadami. Takto se získá suspenzní koncentrát, ze kterého se mohou vyrábět ředěním vodou suspenze každé požadované koncentrace.

Příklady ilustrující biologickou účinnost:

Jemně rozemletá účinná látka se v mísi-

Příklad B1

Účinek proti rzi travní (*Puccinia graminis*) na pšenici

a) Reziduálně-protektivní účinek

Rostliny pšenice se 6 dnů po zasetí postříkají suspenzí vyrobenou ze smáčitelného prášku účinné látky (koncentrace 0,02 %). Po 24 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí uredospor rzi travní. Po inkubaci trvající 48 hodin při 95- až 100% relativní vlhkosti vzduchu a teplotě asi 20 °C se infikované rostliny umístí do skleníku při teplotě asi 22 °C. Posouzení vývoje kupek rzi se provádí 12 dnů po infekci.

b) Systemický účinek

Rostliny pšenice se 5 dnů po zasetí zalijí suspenzí vyrobenou ze smáčitelného prášku účinné látky (0,006 % účinné látky vztaženo na objem půdy). Po 48 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí uredospor houby. Po inkubaci trvající 48 hodin při 95- až 100% relativní vlhkosti vzduchu a při teplotě asi 20 °C se infikované rostliny umístí do skleníku při teplotě asi 22 °C. Posouzení vývoje kupek rzi se provádí 12 dnů po infekci.

Sloučeniny z tabulky vykazují proti rzi *Puccinia* velmi dobrý účinek. Neošetřené, avšak infikované kontrolní rostliny vykazují napadení rzi *Puccinia* 100 %. Kromě jiných potlačují sloučeniny 1 až 22, 23 až 28 a 30 až 33 napadení rzi *Puccinia* na 0 až 5 %.

Příklad B2

Účinek proti *Cercospora arachidicola* na rostlinách podzemnice olejné

a) Reziduálně-protektivní účinek

10 až 15 cm vysoké rostliny podzemnice olejné se postříkají suspenzí vyrobenou ze smáčitelného prášku účinné látky (0,006 % účinné látky) a po 48 hodinách se rostliny infikují suspenzí konidií houb. Infikované rostliny se inkubují po dobu 72 hodin při teplotě asi 21 °C a při vysoké vlhkosti vzduchu a potom se umístí do skleníku až do výskytu typických skvrn na listech. Posouzení fungicidního účinku se provádí 12 dnů po infekci na základě počtu a velikosti vyskytujících se skvrn.

Ve srovnání s neošetřenými, avšak infikovanými rostlinami (počet a velikost skvrn = 100 %), vykazují rostliny podzemnice olejné, které byly ošetřeny účinnými látkami z tabulky, silně snížené napadení houbou *Cercospora*. Tak zabraňují slouče-

niny 1 až 9, 13, 16, 17, 18, 19, 22, 23 až 28 a 31 ve shora uvedených pokusech téměř úplně výskytu skvrn (napadení 0 až 10 %).

Příklad B3

Účinek proti padlí travnímu (*Erysiphe graminis*) na ječmeni

a) Reziduálně-protektivní účinek

Asi 8 cm vysoké rostliny ječmene se postříkají suspenzí vyrobenou ze smáčitelného prášku účinné látky (0,002 % účinné látky). Po 3 až 4 hodinách se ošetřené rostliny popráší konidii houby. Takto infikované rostliny ječmene se umístí do skleníku při teplotě asi 22 °C a posoudí se napadení houbou po 10 dnech.

b) Systemický účinek

Asi 8 cm vysoké rostliny ječmene se zalijí suspenzí vyrobenou ze smáčitelného prášku účinné látky (0,006 % účinné látky na objem půdy). Přitom se dbá na to, aby suspenze nepřišla do styku s nadzemními částmi rostlin. Po 48 hodinách se ošetřené rostliny popráší konidii houby. Infikované rostliny ječmene se vystaví ve skleníku při asi 22 °C a po 10 dnech se posoudí napadení houbou.

Sloučeniny vzorce I vykazují dobrý účinek proti houbě *Erysiphe*. Neošetřené, avšak infikované kontrolní rostliny vykazují 100% napadení houbou *Erysiphe*. Kromě jiných sloučenin z tabulky potlačují sloučeniny 1 až 10, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23—28 a 30 až 33 napadení houbou na ječmeni na 0 až 5 %, zejména pak sloučenina č. 2 zcela zamezuje napadení houbou.

Příklad B4

Reziduálně-protektivní účinek proti strupovitosti jabloní (*Venturia inaequalis*) na výhoncích jabloní

Jabloňové semenáčky s čerstvými výhonky o délce 10 až 20 cm se postříkají suspenzí vyrobenou ze smáčitelného prášku účinné látky (0,006 % účinné látky). Po 24 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí konidií houb. Rostliny se potom po dobu 5 dnů inkubují při 90 až 100% relativní vlhkosti a po dobu dalších 10 dnů se umístí do skleníku při teplotě 20 až 24 °C. Napadení strupovitostí se posoudí 15 dnů po infekci. Sloučeniny 1 až 6, 8, 9, 13, 15, 16, 17, 19, 24, 26 až 28 a 30 až 33 potlačují napadení chorobou na méně než 10 %. Neošetřené, avšak infikované kontrolní výhonky byly naproti tomu zcela napadeny (napadení 100 %).

Příklad B5

Účinek proti plísni šedé (*Botrytis cinerea*) na fazolu

Reziduálně-protektivní účinek

Asi 10 cm vysoké rostliny fazolu se postříkají suspenzí, která byla připravena ze smáčitelného prášku účinné látky (0,02 % účinné látky).

Po 48 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí konidií houby. Po inkubaci infikovaných rostlin po dobu 3 dnů při 95 až 100% relativní vlhkosti vzduchu a při teplotě 21 °C se provede posouzení napadení houbou. Sloučeniny z tabulky potlačují velmi silně v mnoha případech houbovou infekci. Při koncentraci 0,02 % se jako zcela účinné ukázaly například sloučeniny 1 až 6, 8, 9, 13, 14, 17, 18, 19, 21, 24, 26, 27, 28 a 30. Napadení chorobou činilo 0 až 8 proc.

U neošetřených, avšak infikovaných rostlin fazolu činilo napadení plísni šedou (*Botrytis cinerea*) 100 %.

Příklad B6

Účinek proti *Pyricularia oryzae* na rostlinách rýže

Reziduálně-protektivní účinek

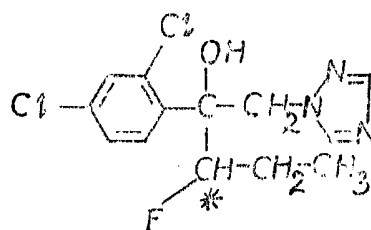
Rostliny rýže se po dvoutýdenním pěstování postříkají suspenzí připravenou ze smáčitelného prášku účinné látky (koncentrace 0,002 %). Po 48 hodinách se ošetřené rostliny infikují suspenzí konidií houby. Po 5 dnech inkubace při 95 až 100% relativní vlhkosti vzduchu a teplotě 24 °C se posoudí stupeň napadení houbou.

Rostliny rýže, které byly ošetřeny postřikovou suspenzí, která obsahovala jako účinnou složku některou ze sloučenin z tabulky, jako například sloučeninu č. 13 nebo 19, vykazují ve srovnání s neošetřenými kontrolními rostlinami (100% napadení) napadení houbou menší než 10 %.

Srovnávací pokusy:

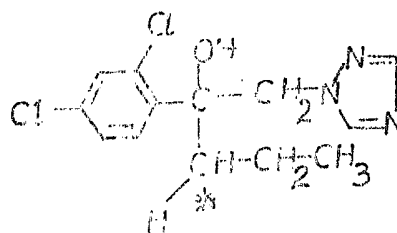
Za účelem srovnání s účinnými látkami podle vynálezu byly v následujících testech testovány následující strukturně nejbližší srovnatelné látky:

(A)



sloučenina č. 2
(podle vynálezu)

(i)



sloučenina č. 150
(známá z evropského patentu č. 47 594)

Sloučenina A podle předloženého vynálezu se liší od dříve známé srovnávací látky (i) ze stavu techniky pouze jediným strukturním prvkem, tj. atomem fluoru na atomu uhlíku v poloze 3 (*C) alifatického uhlíkatého řetězce. Zavedení tohoto atomu fluoru na specifické koordinační místo molekuly způsobuje značný rozdíl ve fyzikálně-chemickém chování:

látko rozpustnost ve vodě při 25 °C

A	0,05 ppm
i	40,0 ppm

Tak vykazuje látka A podle vynálezu ve srovnání s dříve známou látkou (i) překvapivě o faktor 800 nižší rozpustnost ve vodě a odpovídajícím způsobem zvýšenou lipofilii. Tyto fyzikálně-chemické vlastnosti účinné látky hrají důležitou roli při aplikaci na rostlinu. Při vysoké rozpustnosti ve vodě se účinná látka snadno smývá z listů, zatímco nízká rozpustnost ve vodě, která souvisí s příslušně vysokou lipofilií, penetrační možností účinné látky pronikat lipofilní vrstvou listů se zvyšuje a tím se do-

sahuje zejména lepšího přijímání účinné látky rostlinou a rychlejšího uplatnění fungicidního účinku.

Z toho vyplývá prodloužení intervalu postřiku po celý časový úsek ošetřování a tím snížení celkového použitého množství po dobu celé sezóny vegetace.

Při následujících pokusech prováděných za skutečných podmínek (polní pokus) se zkouší dlouhodobá aktivita shora uvedených látek A a i. Jako pokusné houby se přitom používají obě důležité varianty škodlivé houby *Puccinia hordei* na ječmeni a *Puccinia triticea* na pšenici:

Test 1

Dlouhodobý účinek vůči rzi (*Puccinia hordei*) na ječmeni

Dvě prostorově oddělené polní parcely s obdělávanou plochou vždy 4 m² se osejí ječmenem a po zakořenění se postříkají postřikovou suspenzí připravenou ze smáčitelného prášku (62,5 g účinné látky na 1 ha). 24 hodin po aplikaci účinné látky se rostliny inokulují standardní suspenzí uredospor houby *Puccinia hordei*. Tyto parcely se potom po dobu několika týdnů vystaví přírodním povětrnostním podmínkám, jako je denní rytmus dne a noci, sluneční záření, srážky, atd., a hodnotí se vývoj kupek rzi na povrchu listů rostlin a srovnává se s vý-

vojem na neošetřených, avšak rovněž infikovaných rostlin pěstovaných za polních podmínek. Pokus se třikrát opakuje. Vyhodnocení pokusu se provádí 5 týdnů po aplikaci účinné látky. Výsledky pokusu jsou shrnuty v dále uvedené tabulce 1.

Test 2

Dlouhodobý účinek vůči rzi (*Puccinia triticea*) na pšenici

Dvě prostorově oddělené polní parcely s obdělávanou plochou vždy 4 m² se osejí pšenicí a po zakořenění se postříkají postřikovou suspenzí připravenou ze smáčitelného prášku (62,6 g účinné látky na 1 ha). 24 hodin po aplikaci účinné látky se rostliny inokulují standardní suspenzí uredospor houby *Puccinia triticea*. Parcely se potom po dobu několika týdnů vystaví přírodním povětrnostním podmínkám, jako je denní rytmus dne a noci, sluneční záření, srážky atd., a zkoumá se vývoj kupek rzi na prvku listů rostlin po dobu celého pokusu a srovnává se s vývojem kupek rzi na neošetřených, avšak rovněž infikovaných rostlinách pěstovaných za polních podmínek. Pokus se třikrát opakuje. Vyhodnocení pokusu se provádí 5 týdnů po aplikaci účinné látky. Výsledky testu jsou shrnuty v následující tabulce 1.

Tabulka 1

Výsledky testů:

testovaná látky	napadení houbou 5 týdnů po aplikaci			
	test 1 <i>Puccinia hordei</i> na ječmeni		test 2 <i>Puccinia triticea</i> na pšenici	
	relativní vzhledem ke kontrole	absolutní	relativní vzhledem ke kontrole	absolutní
A	11 %	10 %	8 %	7 %
i	71 %	68 %	52 %	48 %
ne- ošetřená kontrola	100 %	96 %	100 %	82 %

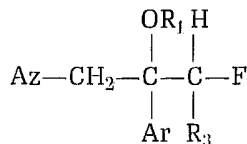
Při shora popsáných testech 1) a 2) vůči fytopathogenním houbám poskytuje látka A (sloučenina podle vynálezu) dokonce ještě 5 týdnů po aplikaci účinné látky prakticky úplnou ochranu kulturní rostlině (napadení houbou 11 %, popřípadě 8 %; kontrola 100 %) vůči napadení uvedenými druhy fytopathogenních hub, zatímco bezprostředně nejbližší srovnatelná sloučenina

(i) známá ze stavu techniky nemá žádný fungicidní účinek, který by byl upotřebitelný pro praktické upotřebení za polních podmínek (napadení houbou 71 %, popřípadě 52 %).

Látka (A) podle vynálezu tak při tomto polním pokusu jasně převyšuje srovnávací látku (i) známou ze stavu techniky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že vedle nosných látek nebo přísad obsahuje jako alespoň jednu účinnou složku sloučeninu obecného vzorce I



(I)

v němž

Az znamená 1H-1,2,4-triazolylovou skupinu nebo 1H-imidazolylovou skupinu,

Ar znamená popřípadě substituovaný aromatický zbytek ze skupiny tvořené fenylovou skupinou nebo fenoxymetylovou skupinou;

R₁ znamená vodík, methylovou skupinu, alkenylovou skupinu se 3 atomy uhlíku nebo benzylovou skupinu, a

R₃ znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, přičemž každý aromatický substituent nebo aromatická část substituentu je popřípadě jednou nebo několikrát substituována halogenem nebo/a methylovou skupinou, nebo její adiční sůl s kyselinou, kvartérní azoliovou sůl nebo komplex s kovem.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu vzorce I, zvolenou ze skupiny tvořené

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-fluorbutan-2-olem,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2-chlor-4-fluorfenyl)-3-fluorbutan-2-olem,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-fluorpentan-2-olem,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-fluor-4-methylpentan-2-olem,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2-chlor-4-fluorfenyl)-3-fluorpentan-2-olem,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-[p-(4-chlorfenoxymethyl)fenyl]-3-fluorpropan-2-olem,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-(4-chlorfenoxymethyl)-3-fluorpropan-2-olem.

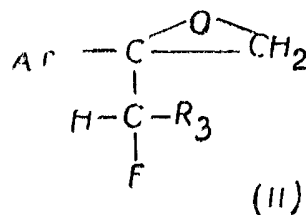
3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu vzorce I zvolenou ze skupiny tvořené

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(4-chlorfenyl)-3-fluorhexan-2-olem,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorfenyl)-3-fluorhexan-2-olem,

1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-[p-(4-chlorfenoxymethyl)-2-methylfenyl]-2-hydroxy-3-fluorpropanem.

4. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1 obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se nechá reagovat oxiran obecného vzorce II



v němž

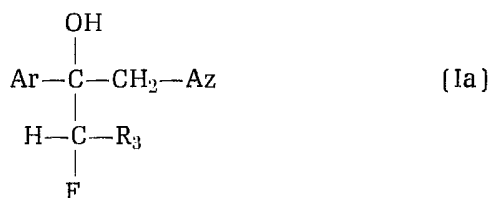
Ar a R₃ mají význam uvedený v bodě 1, s azolem obecného vzorce III



v němž

Az má význam uvedený v bodě 1, a

M znamená vodík nebo atom kovu, nejprve za vzniku sloučeniny obecného vzorce Ia



v němž

Ar, Az a R₃ mají shora uvedený význam, a popřípadě se alkohol vzorce Ia převede obvyklým způsobem, například reakcí se sloučeninou obecného vzorce IV



v němž

R₁ má význam uvedený v bodě 1,

W znamená hydroxylovou skupinu nebo odštěpitelnou skupinu, na ether vzorce I.