

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214717
(11) (B2)



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 04 08 80
(21) (PV 5395-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 04 08 79
(P 29 31 755.3)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 09 84

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/64

(72)
Autor vynálezu

DRABER WILFRIED, WUPPERTAL, BÜCHEL KARL HEINZ, BURSCHEID, FROHBERGER PAUL-ERNST, LEVERKUSEN, BRANDES WILHELM, LEICHLINGEN (NSR)

(73)
Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

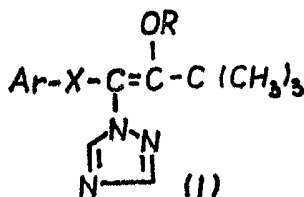
(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

1

Vynález se týká nových 1,2,4-triazolyl-enoetherů, způsobu jejich výroby a jejich použití jako fungicidů.

Je již známo, že 1,2,4-triazolyloethery, jako například 1-(4-chlorfenoxy)-2-(2,4-dichlorbenzyloxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan, jakož i 1,2,4-triazolylpentanon, jako například 1-(4-chlorfenyl)-4,4-dimethyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-3-pentanon, vykazují dobré fungicidní vlastnosti (viz DOS č. 27 20 949 a DOS č. 27 34 426). Účinek těchto sloučenin však, zejména při jejich použití v nižších množstvích a koncentracích, není vždy zcela uspokojivý.

Nyní byly nalezeny nové 1,2,4-triazolyl-enoethery obecného vzorce I



ve kterém

Ar znamená fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem,

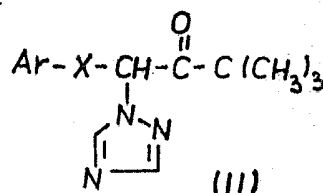
R, představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

2

X znamená atom kyslíku nebo methylenovou skupinu, jakož i jejich adiční soli s kyselinami.

Sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu se vyskytují ve formě geometrických isomerů E(trans) a Z(cis). V E,Z-nomenklatuře jsou substituenty nacházející se na dvojně vazbě seřazeny podle klesající priority podle Cahn-Ingold-Prelogova pravidla. Pokud se výhodné substituenty nacházejí na téže straně dvojně vazby, jedná se o konfiguraci Z, nacházejí-li se na protějších stranách, jedná se o konfiguraci E. Jak jednotlivé isomery, tak i jejich směsi spadají do rozsahu vynálezu.

Dále bylo zjištěno, že 1,2,4-triazolyl-enoethery obecného vzorce I se získají tak, že se 1,2,4-triazolylketony obecného vzorce II



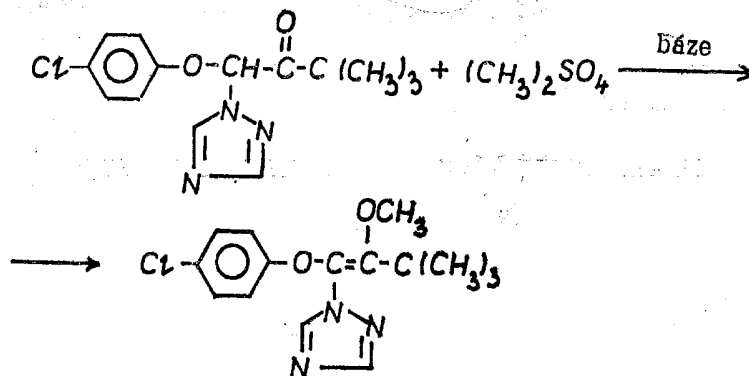
ve kterém

Ar a X mají shora uvedený význam, nechají reagovat s alkylsulfáty, popřípadě alkyl-

halogenidy v přítomnosti báze a v přítomnosti organického ředidla, nebo ve vodně-organickém dvoufázovém systému v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu, a na výsledný produkt se popřípadě aduje kyselina nebo sůl kovu.

Nové 1,2,4-triazolyl-enoletery obecného vzorce I mají silné fungicidní vlastnosti. Sloučeniny podle vynálezu přitom překvapivě vykazují značně vyšší účinek než z dosavadního stavu techniky známý 1-(4-chlorfenoxy)-2-(2,4-dichlorbenzyloxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan a 1-(4-chlorfenyl)-4,4-dimethyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-3-pentanon, kteréžto látky jsou z chemického hlediska a z hlediska účinku příbuzné sloučeninám podle vynálezu. Účinné látky podle vynálezu představují tudíž obohacení dosavadního stavu techniky.

Předmětem vynálezu je fungicidní prostře-



1,2,4-Triazolylketony, používané jako výchozí látky při práci způsobem podle vynálezu, jsou obecně definovány shora uvedeným vzorcem II. V tomto obecném vzorci představují Ar a X s výhodou tytéž zbytky, které již byly pro tyto substituenty jmenovány jako výhodné v souvislosti s popisem sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu.

1,2,4-Triazolylketony obecného vzorce II jsou známé [viz DAS č. 2 201 063 a DOS číslo 2 734 426] a lze je získat postupy uvedenými v těchto publikacích, a to například tak, že se odpovídající halogenketony nechají reagovat s 1,2,4-triazolem v přítomnosti ředidla a v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu [viz rovněž příklady provedení].

Jako další výchozí látky používané alkylsulfáty, popřípadě alkylhalogenidy, jsou v organické chemii obecně známými sloučeninami. Jako příklady těchto výchozích látek používaných při práci způsobem podle vynálezu je možno uvést dimethylsulfát, diethylsulfát, methylbromid, methyljodid, ethylbromid, ethyljodid, isopropyljodid a isobutyljodid.

Jako ředidla pro práci způsobem podle vynálezu přicházejí v úvahu inertní organická rozpouštědla, k nimž náležejí s výhodou aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen nebo xylen, halogenované uhlovodíky, jako methylenchlorid, tetrachlormethan, chloroform,

dek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden 1,2,4-triazolyl-epoloether shora uvedeného obecného vzorce I nebo jeho adiční sůl s kyselinou, jakož i shora popsáný způsob výroby těchto účinných látek.

Nejvýhodnější jsou ty 1,2,4-triazolyl-enoletery obecného vzorce I, v němž Ar znamená fenylovou skupinu, popřípadě nesoucí jeden nebo dva stejné či rozdílné substituenty vybrané ze skupiny zahrnující fluor, chlor, brom a jod, R znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu, isopropylovou skupinu, isobutylovou skupinu nebo terc.butylovou skupinu a X má význam uvedený výše.

Použijí-li se jako výchozí látky například 1-(4-chlorfenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-on a dimethylsulfát, je možno průběh reakce podle vynálezu popsat následujícím reakčním schématem:

nebo chlorbenzen, estery, jako ethylacetát, formamidy, jako dimethylformamid, jakož i dimethylsulfoxid.

Reakce podle vynálezu se provádí v přítomnosti báze. K danému účelu je možno použít všechny obvyklé organické a zejména anorganické báze, s výhodou hydroxidy nebo uhličitany alkalických kovů, jako například hydroxid sodný a hydroxid draselný.

Reakční teploty při práci způsobem podle vynálezu se mohou pohybovat v širokých mezích. Obecně se pracuje při teplotě mezi 0 a 100 °C, s výhodou mezi 20 a 80 °C.

Při práci způsobem podle vynálezu se na 1 mol 1,2,4-triazolylketonu obecného vzorce II s výhodou nasazuje 1 až 2 mol alkylsulfátu, popřípadě alkylhalogenidu. Při této reakci rezultují sloučeniny obecného vzorce I ve formě směsi geometrických isomerů. Izolace jednotlivých geometrických isomerů se provádí obvyklými metodami, například na základě rozdílné rozpustnosti těchto isomerů, za použití tvorby solí, Craigovým rozdělováním nebo chromatografickým dělením, popřípadě za použití kombinací těchto metod. Jednoznačné přisouzení struktury se provádí na základě údajů ¹H-NMR spekter, zejména za použití látek způsobujících posun signálů. Posuny signálů, způsobené těmito činidly, jsou tím větší, čím menší je prostorová vzdálenost mezi příslušným pro-

tonem a centrálním atomem činidla způsobujícího posun, který se podílí na vzniku komplexu (viz rovněž příklady provedení).

V souhlase s výhodným provedením se reakce podle vynálezu provádí ve dvoufázovém systému, jako například v systému vodný loup sodný nebo draselný — toluen nebo methylenchlorid, popřípadě za přídavku 0,1 až 1 mol katalyzátoru fázového přenosu, například amoniové nebo fosfonové sloučeniny, jako benzyldodecyldimethylamoniumchloridu nebo triethylbenzylamoniumchloridu (viz rovněž příklady provedení).

Sloučeniny obecného vzorce I, připravené způsobem podle vynálezu, je možno převádět na adiční soli s kyselinami.

K přípravě fyziologicky snášitelných adičních solí sloučenin obecného vzorce I s kyselinami přicházejí v úvahu s výhodou následující kyseliny:

halogenovodíkové kyseliny, jako například kyselina chlorovodíková a kyselina bromovodíková, zejména kyselina chlorovodíková, dále kyselina fosforečná, kyselina dusičná, kyselina sírová, jedno- a dvojsytné karboxylové a hydroxykarboxylové kyseliny, jako například kyselina octová, kyselina maleinová, kyselina jantarová, kyselina fumarová, kyselina vinná, kyselina citrónová, kyselina salicylová, kyselina sorbová a kyselina mléčná, jakož i sulfonové kyseliny, jako například kyselina p-toluensulfonová a kyselina 1,5-naftalendisulfonová.

Adiční soli sloučenin obecného vzorce I s kyselinami je možno získat jednoduchým způsobem běžnými metodami používanými pro přípravu solí, například rozpuštěním sloučeniny obecného vzorce I ve vhodném inertním rozpouštědle a přidáním kyseliny, například kyseliny chlorovodíkové. Vzniklé soli je možno izolovat obvyklým způsobem, například odfiltrováním, a popřípadě vyčistit promytím inertním organickým rozpouštědlem.

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

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

Protože rostliny účinné látky podle vynálezu v koncentracích, potřebných pro potí-

rání houbových chorob rostlin, dobře snášejí, lze tyto látky používat k ošetřování nadzemních částí rostlin, sazenic a semen, jakož i k ošetřování půdy.

Jako prostředky k ochranně rostlin je možno účinné látky podle vynálezu se zvlášť dobrými výsledky používat k potírání chorob obilovin, jako padlí travního a padlí ječného, k potírání druhů Podospaera, jako je původce padlí jabloňového (Podospaera leucotricha), jakož i k potírání druhů Erysiphe, jako je původce padlí okurkového (Erysiphe cichoracearum). Výhodné je, že účinné látky podle vynálezu vykazují nejen protektivní účinek, ale že jsou zčásti i systemicky účinné, což umožňuje chránit rostliny před napadením houbami přívodem účinné látky do nadzemních částí rostliny prostřednictvím půdy a kořenového systému nebo prostřednictvím osiva.

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

Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s plnidly, tedy kapalnými rozpouštědly, zkapalněnými plyny nacházejícími se pod tlakem a/nebo pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tedy emulgátorů a/nebo dispergátorů a/nebo zpěňovacích činidel. V případě použití vody jako plnidla je možno jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v úvahu aromáty, jako xylene, 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, methyloisobutylketon 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 kyslík uhlíčitý. Jako pevné nosné látky přicházejí v úvahu například 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 například drcené a frakcionované přírodní kamenné materiály, jako vápenec, mramor, pemza, sepiolit a dolomit, jakož i syntetické granuláty z anorganických a organických mouček a granuláty z organického materiálu, jako z pilin, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných palic a tabákových stonků. Jako emulgátory a/nebo zpěňovací činidla přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyethylenestery mastných kyselin, polyoxyethylenethery mastných alkoholů, například alkylarylpolyglykoether, 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.

Konzentráty 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 účinnými látkami, jako fungicidy, baktericidy, insekticidy, akaricidy, nematocidy, herbicidy, ochrannými látkami, živinami ozobu ptáky, růstovými látkami, živinami pro rostliny a činidly zlepšujícími strukturu půdy.

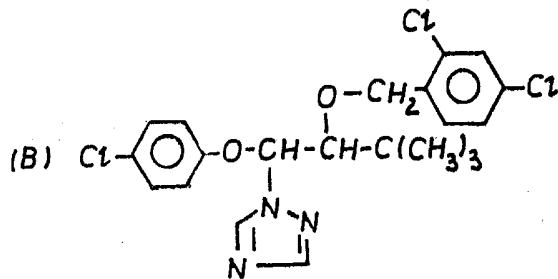
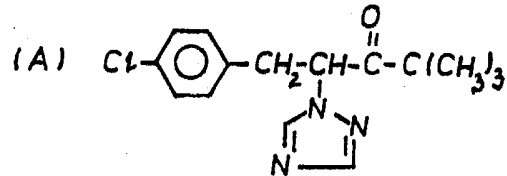
Účinné látky podle vynálezu je možno aplikovat jako takové, ve formě koncentrátů nebo z nich dalším ředěním připravených aplikačních forem, jako přímo použitelných roztoků, emulzí, suspenzí, prášků, past a granulátů. Aplikace se provádí obvyklým způsobem, například závlivkou, namáčením, postřikem zamlžováním,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

Při ošetřování nadzemních částí rostlin se mohou koncentrace účinných látek v aplikačních formách pohybovat v širokých mezích. Tyto koncentrace obecně leží mezi 1 a 0,0001 % hmot., s výhodou mezi 0,5 a 0,001 procent hmot.

Při ošetřování osiva je obecně zapotřebí na každý kilogram osiva použít 0,001 až 50 gramů, s výhodou 0,01 až 10 g účinné látky.

K ošetření půdy je zapotřebí použít účinné látky v koncentracích 0,00001 až 0,1 % hmot., s výhodou 0,0001 až 0,02 %, a to v závislosti na žádaném druhu účinku.

V níže uvedených příkladech se jako srovnávací látky používají následující sloučeniny:



Příklad A

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

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

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

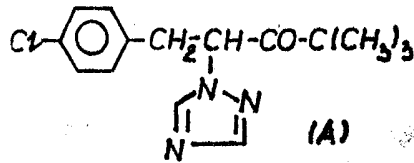
Po šesti dnech, kdy se rostlinky pěstují při teplotě 21 až 22 °C a 80 až 90% vlhkosti vzduchu, se vyhodnotí rozsah choroby na rostlinách. Stupeň napadení se vyjadřuje v procentech napadení neošetřených kontrolních rostlin, přičemž 0 % znamená žádné napadení a 100 % stejné napadení jako u neošetřených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

Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka A

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

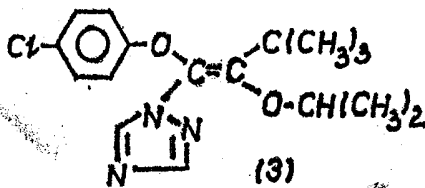
Účinná látka	Koncentrace účinné látky v postřiku [hmot. %]	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
--------------	---	--



0,001

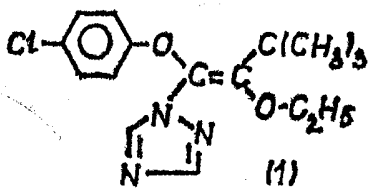
72,5

(známá)



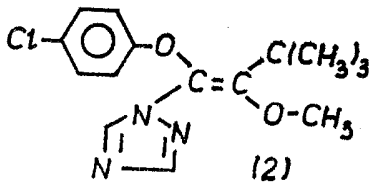
0,001

26,9



0,001

25,0



0,001

0,0

Příklad B

Test systemického účinku na padlí (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) — houbová choroba výhonků obilí

Účinná látka se používá ve formě práškového mořidla osiva. Toto mořidlo se připraví tak, že se příslušná účinná látka promísí se směsí stejných hmotnostních dílů mastku a křemeliny na jemně práškovou směs obsahující účinnou látku v žádané koncentraci.

Ječmenné osivo se ošetří protřepáním s připraveným mořidlem v uzavřené skleněné nádobě. Osivo se pak zasije (3×12 zrn) 2 centimetry hluboko do květináčů obsahujících směs jednoho objemového dílu standardní rašelinné půdy a 1 objemového dílu kře-

menného písku. Klíčení a vzházení rostlin se uskutečňuje za příznivých podmínek ve skleníku. 7 dnů po zasetí, kdy rostliny ječmene rozvinou svůj první list, popráší se čerstvými sporama houby *Erysiphe graminis* var. *hordei* a dále se kultivují při teplotě 21 až 22 °C a 80 až 90% relativní vlhkosti vzduchu při šestnáctihodinovém osvětlování denně. Během 6 dnů se na listech rostlin vytvoří typické skvrny padlí.

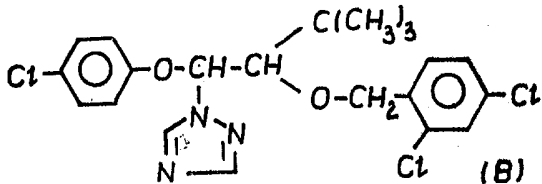
Stupeň napadení se vyjadřuje v procentech napadení neošetřených kontrolních rostlin, přičemž 0 % znamená žádné napadení a 100 % stejné napadení jako u neošetřených kontrolních rostlin. Účinná látka je tím účinnější, čím nižší je rozsah choroby.

Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka B

Test systemického účinku na padlí (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) — houbová cho-
roba výhonků obilí

účinná látka (příklad číslo)	Koncentrace účinné látky v mořidle (hmot. %)	Spotřeba mořidla (g/kg osiva)	Napadení v % napadení neošetřených kontrolních rostlin
---------------------------------	---	--	--

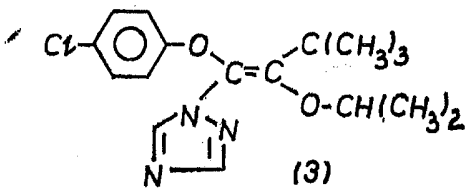


25

10

100

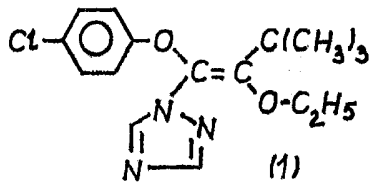
(známá)



25

10

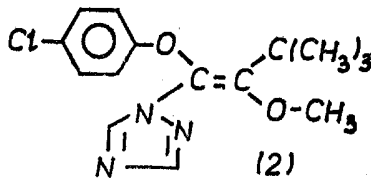
50,0



25

10

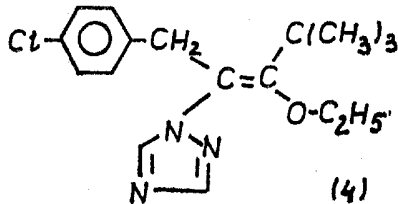
0,0



25

10

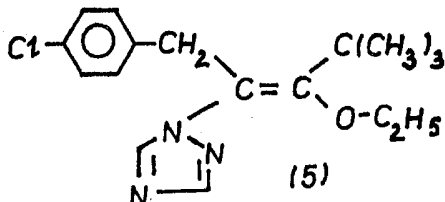
0,0



25

10

33,8



25

10

0,0

Příklad C

Protektivní test na padlí jabloňové (*Podosphaera*)

Rozpouštědlo:

4,7 hmotnostního dílu acetonu

Emulgátor:

0,3 hmotnostního dílu alkylarylpolyglykol-
etheru

Voda:

95,0 hmotnostních dílů

Množství účinné látky, potřebné pro do-
sažení žádané koncentrace účinné látky v
postřiku, se smísí s uvedeným množstvím
rozpouštědla a koncentrát se zředí udaným
množstvím vody, která obsahuje shora uve-
dené přísady.

Postřikem se až do orosení postřikají mla-
dé jabloňové semenáčky mající 4 až 6 listů.
Rostliny se ponechají 24 hodiny ve sklení-

ku při 20 °C a relativní vlhkosti vzduchu 70 procent, načež se inokulují poprášením konidiami houby *Podospheara leucotricha* (padlí jabloňové) a umístí se do skleníku s teplotou 21 až 23 °C a relativní vlhkostí vzduchu asi 70 %.

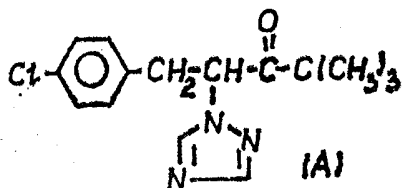
10 dnů po inokulaci se určí napadení o-

Tabulka C

Protektivní test na padlí jabloňové (*Podospheara*)

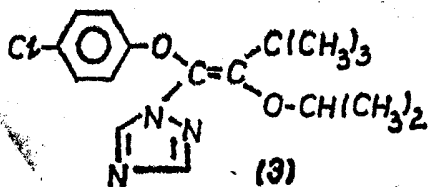
Účinná látka
(příklad číslo)

napadení v % při koncentraci
účinné látky 0,001 %

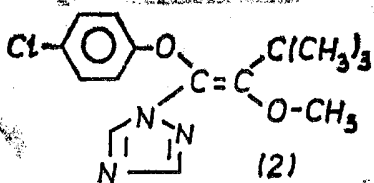


62

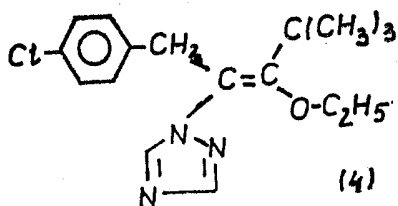
(známá)



25



22



32

Příklad D

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

Rozpouštědlo:

4,7 hmotnostního dílu acetonu

Emulgátor:

0,3 hmotnostního dílu alkylarylpolyglykol-etheru

Voda:

95,0 hmotnostních dílů

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

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

Po 12 dnech se zjistí napadení rostlin oku-

rek. Získané hodnoty se přepočtou na napadení v %.

0 % znamená žádné napadení, 100 % zna-

mená úplné napadení rostlin.

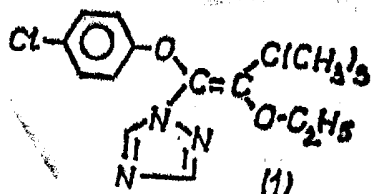
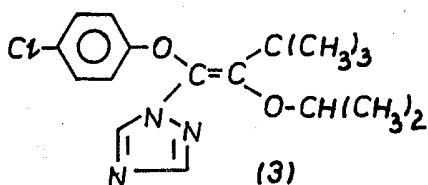
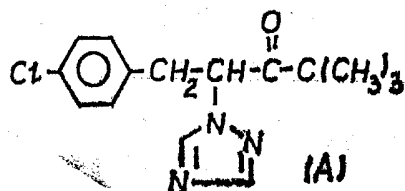
Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka D

test na padlí (Erysiphe) protektivní účinek (okurky)

účinná látka
(příklad číslo)

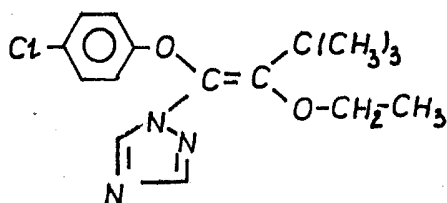
napadení v % při koncentraci
účinné látky 0,0005 %



Přípravu účinných látek podle vynálezu ilustrují následující příklady provedení.

Příklad 1

(E)-forma



K 29,5 g (0,1 mol) 1-(4-chlorofenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-onu, 16 g (0,1 mol) ethyljodidu a 0,5 g benzyl-dodecyldimethylamoniumchloridu v 50 ml dimethylsulfoxidu se při teplotě místnosti pozvolna přikape 4,4 g (0,11 mol) hydroxidu sodného rozpuštěného v malém množství vody. Probíhající reakce je mírně exotermní (teplota vystoupí až na cca 50 °C). Reakční

směs se ještě 3 hodiny míchá při teplotě místnosti, pak se vnese do vody, neutralizuje se kyselinou octovou a extrahuje se methylenchloridem. Organická fáze se vytřepe vodou, vysuší se síranem sodným a odpaří se. Po rozdělení Craigovým roztřepáváním (protiproudé roztřepávání) se získá 6,0 g (22 % teorie) 1-(4-chlorofenoxy)-3,3-dimethyl-2-ethoxy-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-butenu ve formě směsi isomerů (Z/E = 1/3).

Preparativní vysokotlakou kapalinovou chromatografií se získají (Z)- a (E)-forma 1-(4-chlorofenoxy)-3,3-dimethyl-2-ethoxy-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-butenu, přičemž (E)-forma má teplotu tání 57 až 62 °C.

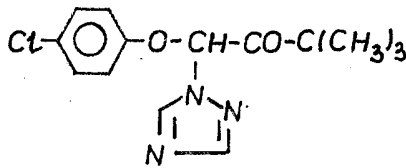
Přisouzení struktury oběma těmito isomery se provádí za pomoci ¹H-NMR spektroskopie za použití Eu(TFC)₃ [tris-(3-trifluor-methylhydroxymethylen)-d-kafratoeuropium; viz Merck, Konstante, sešit 2/1978, str. 9] jako činidla způsobujícího posun signálů (zkratka VR). Měření se provádí v deuteriochloroformu. Dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka

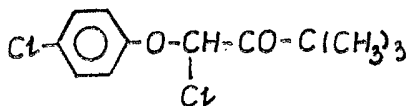
Hodnoty posunů a rozdíly posunů rezonančních signálů při měření s činidlem a bez činidla způsobujícího posun signálů

Fragment	(Z)-isomer			(E)-isomer		
	δ (ppm) bez VR	δ (ppm) s VR	ΔS	δ (ppm) bez VR	δ (ppm) s VR	ΔS
C(CH ₃) ₃	1,00	2,77	1,77	1,15	2,16	1,01
CH ₃	1,22	1,80	0,58	1,02	2,70	1,68
CH ₂	4,02	5,10	1,08	3,33	6,45	3,12
triaz. H	7,94	>12	>4	7,91	>12	>4
	8,10			8,31		
arom. H	7,02	7,80	0,78	6,92	7,58	0,66
	7,25	8,60	1,35	7,19	8,46	1,27

Příprava výchozích látek:



418 g (6,6 mol) 1,2,4-triazolu se rozpustí ve 3000 ml acetonu, k roztoku se přidá 934 gramů (7,2 mol) bezvodého práškového uhličitanu draselného, suspenze se zahřeje k varu a přikape se k ní roztok 1565 g (6 mol) 1-(4-chlorfenoxy)-1-chlor-3,3-dimethylbutan-2-onu v 1500 ml acetonu takovou rychlostí, aby směs bez zahřívání vřela pod zpětným chladičem. Po skončení přidávání se reakční směs k dokončení reakce 15 hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem, vyloučená sraženina se odfiltruje, promyje se acetonem a odloží se. Z filtrátu se ve vakuu vodní vývěvy odpaří rozpouštědlo, zbytek se vyjme 3000 ml toluenu a jednou se promyje roztokem 100 g 37% kyseliny chlorovodíkové ve 2000 ml vody. Vodná fáze se oddělí a odloží, organická fáze se promyje 5000 ml vody a po přidání dalších 4000 ml toluenu se 6 hodin míchá při teplotě místnosti s roztokem 145 g hydroxidu sodného ve 3500 ml vody. Organická fáze se pak oddělí, promyje se vodou do neutrální reakce a ve vakuu vodní vývěvy se zbaví rozpouštědla. Získá se 1535 g (87 % teorie) 1-(4-chlorfenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-onu o teplotě tání 75 až 76 °C.

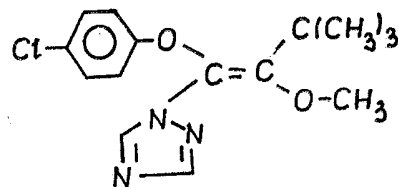


771 g (6 mol) 4-chlorfenolu se rozpustí ve 3600 ml acetonu, k roztoku se přidají 3 gramy bezvodého jodidu draselného a 910 g (6,6 mol) bezvodého práškového uhličitanu draselného, a k směsi se za varu pod

zpětným chladičem přikape 895 g (6,3 mol) 94,6 % monochlorpinakolinu. Po dvaceti hodinovém míchání za varu pod zpětným chladičem se vyloučená sraženina odfiltruje, promyje se acetonem a odloží se. Filtrát se ve vakuu vodní vývěvy zbaví rozpouštědla, bílý odparek se vyjme 3000 ml tetrachlormethanu a zahřeje se na 60 °C. K vzniklému roztoku se bez dalšího zahřívání přikape 891 g (6,6 mol) sulfurylchloridu takovou rychlostí, aby neustále docházelo k vývoji plynu. Po skončení přidávání se reakční směs 15 hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem, načež se z ní ve vakuu vodní vývěvy oddestiluje rozpouštědlo. V kvantitativním výtěžku se získá 1565 g 1-(4-chlorfenoxy)-1-chlor-3,3-dimethylbutan-2-onu, který je možno bez dalšího čištění používat k shora popsané reakci.

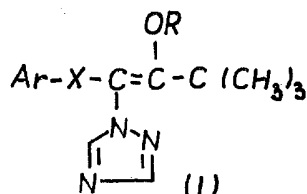
Příklad 2

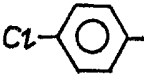
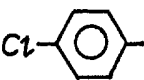
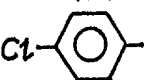
(E)-forma



K 146,5 g (0,5 mol) 1-(4-chlorfenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-onu ve 250 ml dimethylsulfoxidu se přikape 30 gramů hydroxidu draselného rozpuštěného v malém množství vody. Směs se ještě 1 hodinu míchá, načež se k ní přikape 65 g (0,51 mol) dimethylsulfátu, přičemž se teplota udržuje chlazením ledem na cca 40 °C. Reakční směs se 2 hodiny míchá, pak se k ní přidá voda, krystalická sraženina se odsaje a překrystaluje se z petroletheru. Získá se 51 g (33 % teorie) (E)-1-(4-chlorfenoxy)-3,3-dimethyl-2-methoxy-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butenu o teplotě tání 134 až 138 °C.

Odpovídajícím způsobem se získají následující sloučeniny:

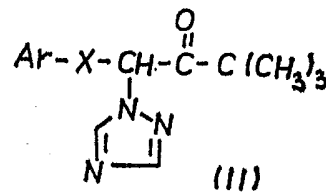
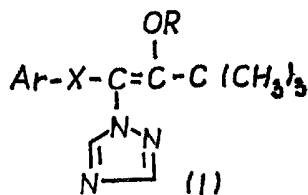


Příklad číslo	Ar	X	R	Teplota tání (°C)
3		O	i-C ₃ H ₇	129—132 (E-forma)
4		CH ₂	C ₂ H ₅	103—105 (Z-forma)
5		CH ₂	C ₂ H ₅	n _D ²² =1,5370 (E-forma)

PŘEDMĚT VYNÁLEZU.

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden 1,2,4-triazolyl-enoether obecného vzorce I

2. Způsob výroby účinných látek obecného vzorce I podle bodu 1 a jejich adičních solí s kyselinami, vyznačující se tím, že se 1,2,4-triazolyketony obecného vzorce II



ve kterém

Ar znamená fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem,

R představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

X znamená atom kyslíku nebo methylenovou skupinu, nebo jeho adiční sůl s kyselinou.

ve kterém

Ar a X mají v bodu 1 uvedený význam, nechají reagovat s alkylsulfáty, popřípadě alkylhalogenidy v přítomnosti báze a v přítomnosti organického ředidla, nebo ve vodně-organickém dvoufázovém systému v přítomnosti báze a v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu, a na výsledný produkt se popřípadě aduje kyselina.