



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

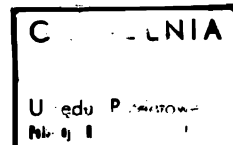
Zgłoszono: 06.05.78 (P. 206645)

Pierwszeństwo: 10.05.77 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 12.02.79

Opis patentowy opublikowano: 25.02.1981

Int. Cl.² A01N 9/22



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen
(Republika Federalna Niemiec)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający nowe pochodne eterów azolilowych jako substancję czynną.

Wiadomo, że określone pochodne azolowe, zwłaszcza podstawione w części fenylowej 3,3-dwumetylo-1-fenoksy-1 (1,2,4-triazolilo-1)- względnie -imidazolilo-1-butanole-2 oraz 3,3-dwumetylo-1-(imidazolilo-1)-1-fenoksy-butanony-2, jak również podstawione w części fenoksylowej ω-(imidazolilo-1)-ω-fenoksy-acetofenony, wykazują dobre właściwości grzybobójcze (opis RFN DOS nr 2 324 010 lub nr 2 333 354 oraz nr 2 325 156). Działanie ich jednak, zwłaszcza w niższych dawkach i stężeniach, nie zawsze jest zadawalające.

Stwierdzono, że silne właściwości grzybobójcze wykazują nowe pochodne eterów azolilowych o wzorze 1, w którym A oznacza grupę CH lub atom azotu, R oznacza rodnik alkilowy, alkenylowy, alkinylowy, ewentualnie podstawiony rodnik fenylowy albo ewentualnie podstawiony rodnik benzylowy, X oznacza atom chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową, alkilotio, alkilosulfonylową, chlorowcoalkilową, alkoksykarbonylową, nitrową, cyjanową, ewentualnie podstawiony rodnik fenylowy, ewentualnie podstawioną grupę fenoksylową lub ewentualnie podstawioną grupę fenylotio, Y oznacza ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy lub ewentualnie podstawiony rodnik fenylowy, a n oznacza liczbę całkowitą 0—5, a także ich fizjologicznie dopuszczalne sole oraz związki kompleksowe z metalami.

Związki o wzorze 1 posiadają dwa asymetryczne atomy węgla, mogą więc występować w postaci obydwu izo-

2

merów geometrycznych (erytro i treo) w różnych stosunkach ilościowych. W obydwu przypadkach występują w postaci izomerów optycznych. Wynalazek obejmuje wszelkie możliwe izomery.

Nowe pochodne eterów azolilowych o wzorze 1 otrzymuje się w ten sposób, że alkoholany pochodnych 1-azolilo-2-hydrokso-1-fenoksy-alkanów o wzorze 2, w którym A, X, Y i n mają znaczenie wyżej podane, a M oznacza atom metalu alkalicznego, albo czwartorzędową grupę amoniową lub fosfoniową, poddaje się reakcji z halogenkiem o wzorze 3, w którym R ma znaczenie wyżej podane, a Hal oznacza atom chloru lub bromu, w obecności rozcieńczalnika.

Nowe pochodne eterów azolilowych o wzorze 1 można przeprowadzić w sole przez reakcję z kwasami, względnie w odpowiednie związki kompleksowe z metalami przez reakcję z solami metali.

Niespodziewanie nowe pochodne eterów azolilowych wykazują znacznie wyższą aktywność grzybobójczą, zwłaszcza przeciwko mączniakom, niż znane 1-azolilo-3,3-dwumetylo-1-fenoksy-butanony-2 i -ole-2 oraz ω-(imidazolilo)-ω-fenoksy-acetofenony, które są najbardziej zbliżonymi substancjami pod względem budowy chemicznej i kierunku działania. Nowe substancje czynne stanowią więc wzbogacenie techniki.

W przypadku stosowania alkanolanu sodowego 1-(4-chlorofenoksy)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butanolu-2 i chlorku allilu jako związków wyjściowych przebieg reakcji można przedstawić podanym na rysunku schematem.

3

Stosowane jako substancje wyjściowe alkoholany pochodnych 1-azolilo-2-hydroksy-1-fenoksy-alkanów określone są ogólnym wzorem 2. We wzorze tym M oznacza korzystnie atomy metalu alkalicznego, takiego jak lit, sód i potas, ponadto M oznacza korzystnie czwartorzędowe grupy amoniowe, takie jak grupa czterobutyloamoniowa, N-benzyl-N,N,N-trójmetyloamoniowa, heksadecylo-trójmetyloamoniowa, 2-hydroksyetylo-trójmetyloamoniowa, czteroetyloamoniowa, czterometyloamoniowa, cztero-n-propylo-amoniowa, (cyklopropylometylo)-trójmetylo-amoniowa, metylo-trójoktyloamoniowa, N-fenyl-N,N,N-trójmetylo-amoniowa, N-benzyl-N,N-dwumetylo-N-dodecylo-amoniowa, N,N-dwubenzyl-N,N-dwumetylo-amoniowa, benzylodwumetylo-N-heksadecyloamoniowa, benzylodwumetylo-tetradecyloamoniowa, benzyl-trójbutyloamoniowa, benzyl-trójetylo-amoniowa, butylo-trójpropylo-amoniowa, aktadecylo-trójmetylo-amoniowa, czteroheksyloamoniowa, cztero-oktyloamoniowa, czteropentyloamoniowa, trójkaprylometyloamoniowa i heksadecylopirydyniowa oraz korzystnie grupy fosfoniowe, takie jak grupa czterofenylfosfoniowa, heksadecylotrójbutylofosfoniowa, etylo-trójfenylfosfoniowa albo metylo-trójfenylfosfoniowa.

Podstawnik X oznacza korzystnie atom chlorowca, zwłaszcza fluoru, chloru i bromu, grupę nitrową, i cyjanową ponadto korzystnie oznacza grupę alkilową, alkoksyloową, alkilotio, alkilosulfonyloową i alkoksykarbonyloową każdorazowo o 1—4 atomach węgla w części alkilowej oraz grupę chlorowcoalkilową zawierającą do 4 atomów węgla i do 5 atomów chlorowca, zwłaszcza do 2 atomów węgla i do 3 jednakowych lub różnych atomów chlorowca, przy czym jako chlorowiec występuje zwłaszcza fluor i chlor, jak na przykład w grupie trójfluorometylowej, ponadto X korzystnie oznacza ewentualnie podstawioną grupę fenyloową, fenoksyloową lub fenylotio, przy czym grupy te mogą korzystnie zawierać podstawniki takie, jak atomy chlorowca, zwłaszcza fluoru, chloru i bromu, grupy cyjanowa, nitrowa i chlorowcoalkilowa zawierająca do 2 atomów węgla i do 3 jednakowych lub różnych atomów chlorowca, przy czym jako atomy chlorowca występują zwłaszcza atomy fluoru i chloru, jak na przykład w grupie trójfluorometylowej.

Symbol n oznacza korzystnie liczby 0—3. Podstawnik Y oznacza korzystnie prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—9 atomach węgla ewentualnie jedno- lub wielopodstawiony podstawnikami takimi, jak chlorowiec, zwłaszcza chlor lub brom, grupa hydroksyloowa, cyjanowa, grupa -CO-OR¹, w której R¹ oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, grupa -CO-NR²R³, w której R² i R³ są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla albo rodniki fenyłowe ewentualnie podstawione chlorowcem, grupa -O-CO-R⁴, w której R⁴ oznacza rodnik alkilowy o 1—18 atomach węgla, rodnik chlorowcoalkilowy, o 1—4 atomach węgla i 1—3 atomach chlorowca, zwłaszcza fluoru i chloru ewentualnie jedno- lub wielopodstawiony chlorowcem, zwłaszcza fluorem lub chlorem, rodnik fenyłowy lub benzylowy i rodnik cykloalkilowy o 5 lub 6 atomach węgla, ponadto Y oznacza korzystnie ewentualnie jedno- lub wielopodstawiony rodnik fenyłowy, przy czym jako podstawniki korzystnie występują atomy chlorowca, zwłaszcza fluoru, chloru lub bromu. Szczególnie korzystnie Y oznacza grupę III-rzęd. butyloową, 2,4-dwuchlorofenyloową, 1,1-dwumetylo-2-chloro(bromo)-etyloową oraz 2-etoksy(metoksy)-karbonylobutyloową-2.

Alkoholany o wzorze 2 nie są jeszcze znane. Otrzymuje się

4

je w ten sposób, że odpowiednie pochodne 1-azolilo-2-hydroksy-1-fenoksy-alkanów poddaje się reakcji z odpowiednimi mocnymi zasadami, takimi jak amidki lub wodorki metali alkalicznych, czwartorzędowe wodorki amoniowe lub wodorki fosfoniowe, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika. Wymienione pochodne 1-azolilo-2-hydroksy-1-fenoksy-alkanów są po części znane (opisy RFN DOS nr 2 324 010 i nr 2 333 354). Otrzymuje się je drogą redukcji odpowiednich pochodnych azolilo-alkanonów o wzorze 4, w którym A, X, Y i n mają znaczenie wyżej podane, za pomocą kompleksowych wodorków, takich jak borowodorek sodowy, za pomocą izopropylanu glinu lub za pomocą kwasu formamidynosulfonowego i wodorotlenku metalu alkalicznego w znany sposób.

Związki o wzorze 4 również są po części znane (opisy RFN DOS nr 2 201 063 i nr 2 325 156). Otrzymuje się je przez reakcję chlorowcoketonów o wzorze 5, w którym X, Y i n mają znaczenie wyżej podane, a Hal oznacza atom chloru lub bromu, z azolami o wzorze 6, w którym A ma znaczenie wyżej podane, w obecności rozcieńczalnika i środka wiążącego kwas.

Chlorowcoketony o wzorze 5 są znane. Można je wytwarzać przez reakcję fenoli o wzorze 7, w którym X i n mają znaczenie wyżej podane, z chlorowcoketonami o wzorze 8, w którym Y ma znaczenie wyżej podane, a Hal oznacza atom chloru lub bromu. Pozostały jeszcze aktywny atom wodoru wymienia się następnie na chlorowiec w znany sposób.

Jako przykłady pochodnych 1-azolilo-2-hydroksy-1-fenoksy-alkanów, z których wywodzą się stosowane jako substancje wyjściowe alkoholany o wzorze 2 wymienia się następujące związki, przy czym azolil oznacza grupę 1,2,4-triazolilową-1 lub grupę imidazolilową-1: 1-azolilo-1-fenoksy-2-hydroksy-3,3-dwumetylobutan, 1-azolilo-1-(4-chlorofenoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylobutan, 1-azolilo-1-(2,4-dwuchlorofenoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylobutan, 1-azolilo-1-(4-bromofenoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylobutan, 1-azolilo-1-(4-dwufenylikoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylobutan, 1-azolilo-1-(4'-chloro-4-dwufenylikoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylobutan, 1-azolilo-1-(4-fenoksyfenoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylobutan, 1-azolilo-1-(4-fenylotio-fenoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylobutan, 1-azolilo-1-(4'-chloro-4-fenoksyfenoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylobutan, 1-azolilo-1-(4-nitrofenoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylobutan, 1-azolilo-1-(4-metoksykarbonylofenoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylobutan, 1-azolilo-1-(4-fluorofenoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylobutan, 1-azolilo-1-(4-chlorofenoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-4-chlorobutan, 1-azolilo-1-(2,4-dwuchlorofenoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-4-chlorobutan, 1-azolilo-1-(4-dwufenylikoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-4-chlorobutan, 1-azolilo-1-(4'-chloro-4-dwufenylikoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-4-chlorobutan, 1-azolilo-1-(4'-chloro-4-fenoksyfenoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-4-chlorobutan, 1-azolilo-1-(4-nitrofenoksy)-2-hydroksy-3,3-dwumetylo-4-chlorobutan, 1-azolilo-1-(4-chlorofenoksy)-2-hydroksy-3-metylo-4-acetylo-butan, 1-azolilo-1-(2,4-dwuchlorofenoksy)-2-hydroksy-3-metylo-4-acetylo-butan, 1-azolilo-1-(4-dwufenylikoksy)-2-hydroksy-3-metylo-4-acetylo-butan, 1-azolilo-1-(4'-chloro-4-dwufenylikoksy)-2-hydroksy-3-metylo-4-acetylo-butan, 1-azolilo-1-(4'-chloro-4-fenoksyfenoksy)-2-hydroksy-3-metylo-4-acetylo-butan, 1-azolilo-1-(4-nitrofenoksy)-2-hydroksy-3-metylo-4-acetylo-butan, 1-azolilo-1-(4-chlorofenoksy)-2-hydroksy-3-metylo-3-etok-

albo chlorek metylenu, z dodatkiem 0,01—1 mola katalizatora przenoszenia faz, takiego jak związku amoniowe lub fosfoniowe, przy czym w fazie organicznej albo na powierzchni granicznej powstają alkoholany i reagują z halogenkami znajdującymi się w fazie organicznej.

Jako przykłady szczególnie aktywnych przedstawicieli nowych substancji czynnych poza związkami podanymi w przykładach wymienia się 1-(4-chlorofenoksy)-2-(2,4-dwumitrofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan, 2-propargiloksy-1-(4-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan, 2-propargiloksy-1-(4-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(imidazolilo-1)-butan, 2-metoksy-1-(4-cyjanofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan, 2-metoksy-1-(4-metoksykarbonylofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan, 2-metoksy-1-(3-trójfluorometylofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan, 2-etoksy-1-(4-nitrofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-pentan, 2-metoksy-1-(2,4-dwuchlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(imidazolilo-1)-butan, 2-etoksy-1-(4-chloro-2-metylofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan, 2-etoksy-1-(4-chlorofenoksy)-3-metylo-3-etoksykarbonylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-pentan, 2-allyloksy-1-(4-chlorofenoksy)-3-metylo-3-etoksykarbonylo-1-(imidazolilo-1)-pentan, 2-metoksy-1-(4-chlorofenoksy)-3-butyl-3-metoksykarbonylo-1-(imidazolilo-1)-heptan, 2-(2,4-dwuchlorobenzyl-1-(4-chlorofenoksy)-3-metylo-3-metoksykarbonylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-heksan, 2-(4-chlorobenzyl-1-(4-chlorofenoksy)-3-benzyl-3-metoksykarbonylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-heptan, 2-metoksy-1-(4-chlorofenoksy)-3-metylo-3-chlorometyleno-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan, 2-etoksy-1-(4-chlorofenoksy)-3-metylo-3-chlorometyleno-1-(imidazolilo-1)-butan, 2-etoksy-1-(4-chlorofenoksy)-3-metylo-3-bromometyleno-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan, 2-alkoksy-1-(4-chlorofenoksy)-3,3-dwuchlorometyleno-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan, 2-etoksy-1-(4-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-4-acetoksy-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butan, 2-allyloksy-1-(4-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-4-hydroksy-1-(1,2,3-triazolilo-1)-butan.

Nowe substancje czynne wykazują silne działanie fungitoksyczne i bakteriotoksyczne, przy czym nie uszkadzają one roślin uprawnych w stężeniach stosowanych do zwalczania grzybów i bakterii. Z tych względów nadają się one do stosowania jako środki ochrony roślin do zwalczania grzybów i bakterii. Środki fungitoksyczne w dziedzinie ochrony roślin stosuje się do zwalczania *Plasmodiophoromycetes*, *Oomycetes*, *Chytridiomycetes*, *Zygomycetes*, *Ascomycetes*, *Basidiomycetes*, *Deuteromycetes*.

Nowe substancje czynne mają szeroki zakres działania. Można je stosować przeciwko pasożytnym grzybom zakażającym nadziemne części roślin lub atakującym rośliny z gleby, a także przeciwko patogenom przenoszonym przez nasiona,

Szczególnie skutecznie działają one przeciwko grzybom pasożytnym na nadziemnych częściach roślin, takim jak rodzaje *Erysiphe*, *Podosphaera* i *Venturia*, jak również przeciwko rodzajom *Pyricularia* i *Pellicularia*. Dobre działanie obserwuje się również przeciwko *Fusicladium dendriticum*, *Podosphaera leucotricha*, *Erysiphe cichoracearum* oraz przeciwko *Pyricularia oryzae* i *Pellicularia sasakii*. Wykazują one ponadto wysoką aktywność przeciwko chorobom zbóż, takim jak mączniak zbożowy, rdza zbożowa i mączniak jęczmienia.

Należy podkreślić, że nowe substancje czynne wykazują nie tylko działanie zapobiegawcze, lecz również systemiczne. Tak więc rośliny można chronić przed zakażeniem

grzybami doprowadzając substancję czynną do nadziemnych części roślin poprzez glebę i korzenie albo poprzez nasiona.

Jako środki ochrony roślin można stosować nowe substancje do traktowania gleby, do traktowania nasion i do traktowania nadziemnych części roślin.

Substancje czynne można przeprowadzać w zwykłe zestawy w postaci roztworów, emulsji, zawiesin, proszków, past i granulatów. Otrzymuje się je w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, to jest ciekłymi rozpuszczalnikami, skroplonymi pod ciśnieniem gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie stosując substancje powierzchniowo-czynne, takie jak emulgatory i/lub dyspergatory i/lub środki pianotwórcze.

W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować np. rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki można stosować zasadniczo związki aromatyczne, np. ksylen, toluen, benzen lub alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne, takie jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, np. cykloheksan lub parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, takie jak butanol lub glikol oraz ich etery i estry, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, rozpuszczalniki o dużej polarności, takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy, a także wodę. Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki lub nośniki stosuje się ciecze, które w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem są gazami, np. gazy aerozolutwórcze, takie jak dwuchlorodwufuorometan lub trójchlorofluorometan.

Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, takie jak kaoliny, tenki glinu, talk, kreda, kwarc, atapulgit, montmorylonit lub ziemia okrzemkowa i syntetyczne mączki nieorganiczne, takie jak kwas krzemowy, tlenek glinu i krzemiany.

Jako emulgatory stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, takie jak estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, etery politlenku etylenu, i alkoholi tłuszczowych, np. etery alkiloarylopoliglikolowe, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe, arylosulfoniany i hydrolizaty białka. Jako środki dyspergujące stosuje się np. ligninę, ługi posiarzynowe i metylocelulozę.

Preparaty nowych substancji czynnych mogą zawierać domieszki innych, znanych substancji czynnych, takich jak fungicydy, insektycydy, akarycydy, neuratocydy, herbicydy, substancje chroniące przed żerowaniem ptaków, substancje wzrostowe, odżywcze i substancje polepszające strukturę gleby.

Preparaty zawierają na ogół 0,1—95% wagowych, korzystnie 0,5—90% wagowych substancji czynnej.

Substancje czynne można stosować same, w postaci koncentratów lub przygotowanych z nich preparatów roboczych, takich jak gotowe do użycia roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty.

Środki stosuje się w znany sposób, np. przez podlewanie, opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, opylanie, rozsiewanie, zaprawianie na sucho, na wilgotno, na mokro lub w zawieszynie albo przez inkrostowanie.

Stężenie substancji czynnych w preparatach roboczych może wahać się w szerokich granicach, na ogół wynosi 0,1—0,00001% wagowych, korzystnie 0,05—0,0001%.

Do traktowania materiału siewnego stosuje się na ogół 0,001—50 g substancji czynnej na kg nasion, korzystnie 0,01—10 g. Do traktowania gleby stosuje się 1—1000 g na m³ gleby, zwłaszcza 10—200 g.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Testowanie *Podospaera* (jabłoni) — działanie zapobiegawcze.

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu

Emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylopoligliko-owego

Woda: 95,0 części wagowych

Substancję czynną w ilości niezbędnej do uzyskaniażądanego stężenia substancji czynnej w cieczy do opryskiwania miesza się z podaną ilością rozpuszczalnika i koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki. Cieczą do opryskiwania spryskuje się do orosienia młode sadzonki jabłoni w stadium 4—6 liści, po czym rośliny pozostawia się w cieplarni w ciągu 24 godzin w temperaturze 20°C i przy względnej wilgotności powietrza 70%. Następnie zakaża się je przez opylenie zarodnikami *Podospaera leucotrucha* i umieszcza w cieplarni w temperaturze 21—23°C i względnej wilgotności powietrza około 70%. Po upływie 10 dni od zakażenia określa się stopień zakażenia sadzonek. Uzyskane dane przelicza się na wartości procentowe, przy czym 0% oznacza brak zakażenia, a 100% oznacza, że rośliny zostały całkowicie zaatakowane.

W tablicy 1 podaje się badane substancje czynne, stężenie substancji czynnych i uzyskane wyniki.

Tablica 1

Testowanie *Podospaera* (jabłoni) — działanie zapobiegawcze

Substancja czynna	Stopień zaatakowania w % przy stężeniu substancji czynnej		
	0,00125%	0,001%	0,00062%
związek o wzorze 9 (znany)	100		
związek o wzorze 10 (znany)	100		
związek o wzorze 11 (znany)		100	
związek o wzorze 12 (znany)		100	
związek o wzorze 13			29
związek o wzorze 14			0
związek o wzorze 15			0
związek o wzorze 16			0
związek o wzorze 17			0
związek o wzorze 18			7
związek o wzorze 19			4
związek o wzorze 20			1
związek o wzorze 21			2
związek o wzorze 22			2
związek o wzorze 23			4
związek o wzorze 24			55
związek o wzorze 25			7
związek o wzorze 26			0
związek o wzorze 27		50	
związek o wzorze 28		30	
związek o wzorze 29		57	
związek o wzorze 30		57	

Przykład II. Testowanie *Fusicladium* (jabłoni) — działanie zapobiegawcze.

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu

Emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylopoliglikolowego

Woda: 95,0 części wagowych

Substancję czynną w ilości niezbędnej do uzyskaniażądanego stężenia w cieczy do opryskiwania miesza się z podaną ilością rozpuszczalnika i koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki. Cieczą do opryskiwania spryskuje się do orosienia młode sadzonki jabłoni w stadium 4—6 liści. Rośliny przechowuje się w cieplarni w ciągu 24 godzin przy względnej wilgotności powietrza 70%. Następnie zakaża się je wodną zawiesiną zarodników *Fusicladium dendriticum* i hoduje w ciągu 18 godzin w komorze wilgotnej w temperaturze 18—20°C przy względnej wilgotności powietrza 100%. Następnie rośliny ponownie przenosi się do cieplarni na okres 14 dni. Po upływie 15 dni od zakażenia określa się stopień zaatakowania sadzonek. Uzyskane wielkości przelicza się na wartości procentowe, przy czym 0% oznacza brak zaatakowania, a 100% oznacza całkowite zakażenie. W tablicy 2 podaje się badane substancje czynne, stężenie substancji czynnych i uzyskane wyniki.

Tablica 2

Testowanie *Fusicladium* (jabłoni) — działanie zapobiegawcze

Substancja czynna	Stopień zaatakowania w % przy stężeniu substancji czynnej 0,0025%
związek o wzorze 31 (znany)	83
związek o wzorze 27	54
związek o wzorze 28	40
związek o wzorze 29	51
związek o wzorze 30	40
związek o wzorze 32	67
związek o wzorze 33	65

Przykład III. Test na traktowanie pędów (mączniak zbożowy — grzybica niszcząca liście) — działanie zapobiegawcze.

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej rozpuszcza się 0,25 części wagowych substancji czynnej w 25 częściach wagowych dwumetyloformamidu i 0,06 częściach wagowych eteru alkiloarylopoliglikolowego i dodaje 975 części wagowych wody. Koncentrat rozcieńcza się wodą do uzyskaniażądanego stężenia końcowego w cieczy do opryskiwania.

W celu zbadania działania zapobiegawczego jednolistne młode rośliny jęczmienia gatunku *Amsel* spryskuje się do orosienia preparatem substancji czynnej. Po wysuszeniu rośliny jęczmienia opyla się zarodnikami *Erysiphe graminis* var. *hordei*. Rośliny przechowuje się w ciągu 6 dni w temperaturze 21—22°C i przy wilgotności powietrza 80—90%, po czym określa stopień zaatakowania roślin pęcherzykami mączniaka. Stopień zakażenia wyraża się w procentach w stosunku do porażenia nietraktowanych roślin kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak zakażenia, a 100% oznacza stopień zaatakowania równy nietraktowanej próbie kontrolnej. Substancja czynna jest

tym aktywniejsza, im mniejszy jest stopień zaatakowania mączniakiem.

W tablicy 3 podaje się badane substancje czynne, stężenia substancji czynnej w cieczy do opryskiwania i uzyskane wyniki.

Tablica 3

Test na traktowanie pędów (mączniak zbożowy) — działanie zapobiegawcze

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w cieczy do opryskiwania w % wagowych	Stopień zaatakowania w % w stosunku do nietraktowanej próby kontrolnej
próba nietraktowana	—	100
związek o wzorze 34 (znany)	0,01	26,3
związek o wzorze 35 (znany)	0,01	21,3
związek o wzorze 36 (znany)	0,01	37,5
związek o wzorze 37 (znany)	0,01	78,8
związek o wzorze 38 (znany)	0,01	66,3
związek o wzorze 39 (znany)	0,01	46,3
związek o wzorze 40	0,0025	25,0
związek o wzorze 28	0,0025	0,0
związek o wzorze 29	0,0025	0,0
związek o wzorze 30	0,0025	0,0
związek o wzorze 41	0,0025	36,3
związek o wzorze 32	0,0025	0,0
związek o wzorze 42	0,0025	12,5
związek o wzorze 14	0,0025	0,0
związek o wzorze 15	0,0025	0,0
związek o wzorze 16	0,0025	0,0
związek o wzorze 17	0,0025	0,0
związek o wzorze 43	0,0025	0,0
związek o wzorze 18	0,0025	0,0
związek o wzorze 19	0,0025	0,0
związek o wzorze 20	0,0025	0,0
związek o wzorze 21	0,0025	0,0
związek o wzorze 22	0,0025	0,0
związek o wzorze 23	0,0025	0,0
związek o wzorze 44	0,0025	0,0

Przykład IV. Testowanie mączniaka zbożowego (*Erysiphe graminis* var. *hordei* — grzybica pędów zbóż) — działanie systemiczne.

Substancje czynne stosuje się w postaci sproszkowanego środka do zaprawiania materiału siewnego. Środek taki wytwarza się przez zmieszanie substancji czynnej z mieszaniną równych części wagowych talku i ziemi okrzemkowej i sporządzenie drobno sproszkowanej mieszaniny o żądanym stężeniu substancji czynnej.

W celu dokonania obróbki materiału siewnego wytrząsa się nasiona jęczmienia ze środkiem zawierającym substancję czynną w zamkniętej butelce szklanej. Następnie nasiona wysiewa się do doniczek 3 razy po 12 ziaren na głębokości 2 cm do mieszaniny jednej części obję-

tościowej gleby standardowej Fruhstorfer i jednej części objętościowej piasku kwarcowego.

Kielkowanie i wzrost prowadzi się w korzystnych warunkach w cieplarni. Po upływie 7 dni po wysianiu, gdy 5 rozwinie się pierwszy liść w roślinach jęczmienia, opyla się rośliny świeżymi zarodnikami *Erysiphe graminis* var. *hordei* i utrzymuje w temperaturze 21—22°C przy względnej wilgotności powietrza 80—90%, stosując 16-godzinne naświetlenie. W ciągu 6 dni na liściach tworzą się charakterystyczne pęcherzyki mączniaka.

Stopień zaatakowania określa się w % w stosunku do nietraktowanych roślin kontrolnych, przy czym 0 % oznacza brak zakażenia, a 100% oznacza stopień zakażenia 15 równy nietraktowanej próbie kontrolnej. Substancja czynna jest tym aktywniejsza, im mniejszy jest stopień zaatakowania mączniakiem.

W tablicy 4 podaje się badane substancje czynne, stężenie substancji czynnych w środku do zaprawienia nasion, stosowane dawki i procentowy stopień zaatakowania mączniakiem.

Tablica 4

Testowanie mączniaka jęczmienia — *Erysiphe graminis* var. *hordei* (działanie systemiczne) przy stężeniu substancji 25 czynnej w środku do zaprawiania 25% wagowych i przy dawce środka 10 g na kg materiału siewnego

Substancja czynna	Stopień zakażenia w % w stosunku do nietraktowanej próby kontrolnej
próba nie zaprawiana	100
związek o wzorze 45 (znany)	100
związek o wzorze 10 (znany)	100
związek o wzorze 46 (znany)	100
związek o wzorze 13	10,0
związek o wzorze 14	0,0
związek o wzorze 15	0,0
związek o wzorze 16	0,0
związek o wzorze 47	55,0
związek o wzorze 42	33,8

Przykład V. Testowanie *Pellicularia*.

Rozpuszczalnik: 11,75, części wagowych acetonu

Dyspergator: 0,75 części wagowych eteru alkiloarylopoliglikolowego

Woda: 987,50 części wagowych

Inne dodatki: —

Substancję czynną w ilości niezbędnej do uzyskania 55 żądanego stężenia substancji czynnej w cieczy do opryskiwania miesza się z podaną ilością rozpuszczalnika i dyspergatora i koncentrat rozcieńcza podaną ilością wody.

Cieczą do opryskiwania spryskuje się do ociekania 30 około 2—4-tygodniowych roślin ryżu, po czym rośliny utrzymuje się do obeschnięcia w cieplarni w temperaturze 22—24°C przy względnej wilgotności powietrza około 70%. Następnie rośliny zakaża się wyhodowaną na agarze 60 słodowym hodowlą *Pellicularia sasakii* i utrzymuje w temperaturze 28—30°C przy względnej wilgotności powietrza 100%. Stopień zakażenia roślin za pomocą *Pellicularia sasakii* na blaszkach liści określa się po upływie 5— 65 —8 dni w stosunku do nietraktowanej, lecz również zaka-

zonej próby kontrolnej. Wyniki testu określa się za pomocą liczb 1—9, przy czym 1 oznacza działanie 100%, 3 oznacza dobre działanie, 5 oznacza mierne działanie, a 9 oznacza brak działania.

W tabelicy 5 podaje się badane substancje czynne, stężenie substancji czynnych i uzyskane wyniki.

Tablica 5
Testowanie Pellicularia

Substancja czynna	Stopień zakażenia przy stężeniu substancji czynnej 0,025%
związek o wzorze 48 (znany)	9
związek o wzorze 28	3
związek o wzorze 29	1
związek o wzorze 30	5

Przykład VI. Testowanie wzrostu grzybni.

Stosowana pożywka:

20 części wagowych agar-agar

200 części wagowych wyciągu ziemniaczanego

5 części wagowych słoju

15 części wagowych dekstrozy

5 części wagowych peptonu

2 części wagowych Na_2HPO_4

0,3 części wagowych $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Stosunek mieszaniny rozpuszczalników do pożywki:

2 części wagowe mieszaniny rozpuszczalników

100 części wagowych pożywki agarowej

Skład mieszaniny rozpuszczalników:

0,19 części wagowych dwumetyloformamidu lub acetonu

0,01 części wagowych emulgatora eteru alkiloarylopoliglikolowego

1,80 części wagowych wody

2,00 części wagowe mieszaniny rozpuszczalników

Substancję czynną w ilości niezbędnej do uzyskania żądanego stężenia substancji czynnej w pożywce miesza się z podaną ilością mieszaniny rozpuszczalników. Koncentrat w podanym stosunku ilościowym miesza się dokładnie z pożywką ochłodzoną do temperatury 42°C i wylewa do szalek Petriego o średnicy 9 cm. Ponadto przygotowuje się płytki kontrolne bez dodatku preparatu. Gdy pożywka

ochłodzi się i zakrzepnie, płytki zaszczepia się podanymi w tabelicy rodzajami grzybów i hoduje w temperaturze około 21°C.

Określanie wyników prowadzi się w zależności od prędkości wzrostu grzybów po 4—10 dniach. Przy ocenie wyników porównuje się promienisty wzrost grzybni na traktowanej pożywce ze wzrostem na pożywce kontrolnej. Wyniki określa się według następującego klucza: 1 — brak wzrostu grzyba, do 3 — bardzo silne hamowanie wzrostu, do 5 — mierne hamowanie wzrostu, do 7 — słabe hamowanie wzrostu, 9 — wzrost równy nietraktowanej próbie kontrolnej.

W tabelicy 6 podaje się badane substancje czynne, stężenie substancji czynnych i uzyskane wyniki.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład VII. Związek o wzorze 15.

Do 222 g (0,75 mola) 1-(4-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butanolu-2 w 700 ml toluenu wkrapla się mieszaninę 900 ml 33% ługu sodowego, 75 ml 50% roztworu soli butylo-dwumetylo-dodecylo-amoniowej i 242 g (1,5 mola) chlorku p-chlorobenzylu i miesza się w ciągu 16 godzin w temperaturze 80°C. Po ochłodzeniu fazę organiczną oddziela się i przemywa 2 litrami 5% kwasu solnego, suszy nad siarczanem sodu i zateża w próżni przez oddestylowanie rozpuszczalnika. Olej uzyskany jako pozostałość roztwarza się w 1,2 litra acetonu i zadaje roztworem 100 g kwasu naftalenodwusulfonowego-1,5 w 500 ml acetonu. Krystaliczny osad odsysa się, przemywa 1000 ml acetonu i suszy w próżni nad pięciotlenkiem fosforu w temperaturze 50°C. Otrzymuje się 280 g (66% wydajności teoretycznej) naftalenodwusulfonianu-1,5 2-(4-chlorobenzylkso)-1-(4-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butanu o temperaturze topnienia 190°C.)

Wytwarzanie związków wyjściowych.

Związek o wzorze 51. 587 g (2 mole) 1-(4-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butanonu-2 rozpuszcza się w 3 litrach metanolu. Następnie porcjami po 5 g dodaje się, mieszając i chłodząc lodem, w temperaturze 0—10°C 80 g (2 mole) borowodoru sodowego i miesza w ciągu 2 godzin w temperaturze 5—10°C i następnie w ciągu 12 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie chłodzi się do temperatury 10°C i w tempe-

Tablica 6
Testowanie wzrostu grzybni (stężenie substancji czynnej 10 ppm)

Substancja czynna	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeanum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinerea	Pyricularia oryzae	Helminthosporium gramineum	Pellicularia sasakii
związek o wzorze 49 (znany)	9	9	9	9	9	—	3	3	5
związek o wzorze 50 (znany)	9	9	9	9	9	9	3	5	—
związek o wzorze 28	1	1	3	3	5	3	1	1	1
związek o wzorze 29	3	3	5	—	5	5	1	3	1
związek o wzorze 30	2	3	5	3	2	3	1	3	1
związek o wzorze 41	3	3	5	5	3	5	1	3	1
związek o wzorze 32	3	3	3	5	3	5	1	2	1

raty 10—20°C dodaje 300 g (3 mole) stężonego wodnego roztworu kwasu solnego. Po 6-godzinnym mieszananiu w temperaturze pokojowej zawiesinę rozcieńcza się 3,8 litra wody zawierającej 400 g (4,8 mola) wodorowęglanu sodowego, po czym odsąca się wytworzony osad. Otrzymuje się 502 g (85% wydajności teoretycznej) 1-(4-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butanolu-2 o temperaturze topnienia 112—117°C.

Związek o wzorze 52. 418 g (6,6 mola) 1,2,4-triazolu rozpuszcza się w 3000 ml acetonu, po czym dodaje 934 g (7,2 mola) bezwodnego sproszkowanego węgla potasu, zawiesinę ogrzewa do wrzenia i wkrapla roztwór 1565 g (6 moli) 1-(4-chlorofenoksy)-1-chloro-3,3-dwumetylo-butanonu-2 w 1500 ml acetonu w taki sposób, aby mieszanina wrzała pod chłodnicą zwrotną bez ogrzewania. Po zakończeniu dodawania mieszaninę w celu doprowadzenia reakcji do końca ogrzewa się w ciągu 15 godzin pod chłodnicą zwrotną, po czym otrzymany osad odsąca się, przemywa acetonem i odrzuca. Przesącz uwalnia się od rozpuszczalnika w próżni wytworzonej za pomocą strumieniowej pompki wodnej, pozostałość roztwarza w 3000 ml toluenu i przemywa raz roztworem 100 g 37% kwasu solnego w 2000 ml wody. Fazę wodną oddziela się i odrzuca. Fazę organiczną przemywa się 5000 ml wody, dodaje dalsze 4000 ml toluenu i miesza w ciągu 6 godzin w temperaturze pokojowej z roztworem 145 g wodorotlenku sodu w 3500 ml wody. Następnie fazę organiczną oddziela się, przemywa wodą do odczynu obojętnego i uwalnia od rozpuszczalnika w próżni wytworzonej strumieniową pompką wodną. Otrzymuje się 1535 g (87% wydajności teoretycznej) 1-(4-chlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butanon-2 o temperaturze topnienia 75—76°C.

Związek o wzorze 53. 771 g (6 moli) 4-chlorofenolu rozpuszcza się w 3600 ml acetonu, po czym dodaje się 3 g bezwodnego jodku sodu i 910 g (6,6 moli) bezwodnego sproszkowanego węgla potasu i wkrapla pod chłodnicą zwrotną 895 g (6,3 moli) 94,6% monochloropinakoliny. Po 20-godzinnym mieszananiu w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną osad odsąca się, przemywa acetonem i odrzuca. Przesącz uwalnia się od rozpuszczalnika w próżni wytworzonej za pomocą strumieniowej pompki wodnej. Otrzymaną białą pozostałość roztwarza się w 3000 ml czterochloru węgla i ogrzewa do temperatury 60°C. Do roztworu tego wkrapla się 891 g (6,6 moli) chlorku siarczyny bez dalszego ogrzewania tak, aby następowało stałe wydzielanie gazu. Po zakończeniu dodawania mieszaninę ogrzewa się w ciągu 15 godzin pod chłodnicą zwrotną, po czym oddestylowuje rozpuszczalnik w próżni wytworzonej za pomocą strumieniowej pompki wodnej. Otrzymuje się z ilościową wydajnością 1565 g 1-(4-chlorofenoksy)-1-chloro-3,3-dwumetylo-butanonu-2,

który bez dalszego oczyszczania można stosować w wyżej opisanej reakcji.

Przykład VIII. Związek o wzorze 54. 34 g (0,1 mola) 1-(4-bromofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazolilo-1)-butanolu-2 zawieszają się w 175 ml dioksanu i mieszają wkrapla do mieszaniny 3,5 g 80% wodoroku sodowego i 125 ml dioksanu, po czym ogrzewa w ciągu 1 godziny, pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu do tak otrzymanej, soli sodowej wkrapla się 14,5 g (0,12 mola) bromku metylenu, przemywa dwukrotnie porcjami po 1000 ml wody, suszy nad siarczanem sodowym i zatęża. Pozostałość destyluje się w wysokiej próżni, otrzymując 30 g (79% wydajności teoretycznej) 2-alliloksy-1-(4-bromofenoksy (-3,3-dwumetylo-1)-1,2,4-triazolilo-1)-butanu o temperaturze wrzenia 152—154°C/0,2 mm Hg.

Przykład IX. Związek o wzorze 25. 19,2 g (0,05 mola) 1-(4-chlorofenoksy)-2-(2,4-dwuchlorofenilo)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-etanolu-2 rozpuszcza się w 100 ml dioksanu i wkrapla do mieszaniny 2 g 80% wodoroku sodowego w 100 ml dioksanu w temperaturze 80°C. Po zakończeniu wydzielania wodoru wkrapla się 10 g (0,05 mola) chlorku 2,4-dwuchlorobenzylu i ogrzewa w ciągu 15 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu rozpuszczalnik oddestylowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a pozostałość roztwarza w 100 ml wody i 100 ml chlorku metylenu. Fazę organiczną oddziela się, dwukrotnie przemywa porcjami po 100 ml wody, suszy nad siarczanem sodowym i zatęża pod obniżonym ciśnieniem przez oddestylowanie rozpuszczalnika. Stałą pozostałość przekryształizowuje się z eteru, otrzymując 9 g (31% wydajności teoretycznej) 1-(4-chlorofenoksy)-2-(2,4-dwuchlorobenzyl)-2-(2,4-dwuchlorofenilo)-1-(1,2,4-triazolilo-1)-etanu o temperaturze topnienia 132—135°C.

Przykład X. Związek o wzorze 55. 53 g (0,1 mola) 1-(2,4-dwuchlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-imidazolilo-1-butanolu-2 rozpuszcza się w 150 ml dioksanu i wkrapla pod chłodnicą zwrotną do 3,5 g 80% wodoroku sodowego w 150 ml dioksanu, po czym mieszaninę miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie dodaje się 13,1 g (0,1 mola) bromku i miesza w ciągu 17 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu rozpuszczalnik oddestylowuje się pod obniżonym ciśnieniem, pozostałość roztwarza w 600 ml chlorku metylenu, dwukrotnie przemywa porcjami po 1000 ml wody, suszy nad siarczanem sodowym i destyluje w wysokiej próżni. Otrzymuje się 10 g (28% wydajności teoretycznej) 2-etoksy-1-(2,4-dwuchlorofenoksy)-3,3-dwumetylo-1-imidazolilo-1-butanu o temperaturze wrzenia 170—175°C/0,2 mm Hg.

W analogiczny sposób można też otrzymać związki o wzorze 1 zebrane w tablicy 7.

Tablica 7

Podany w tablicy skrót NDS oznacza kwas 1,5-naftalenodwusulfonowy, a symbole A i B oznaczają każdorazowo jeden z dwu możliwych izomerów geometrycznych

Nr kodowy związku	A	R	X _n	Y	Temperatura topnienia °C lub temperatura wrzenia w °C/mm Hg
1	2	3	4	5	6
5	N	-CH ₂ -CH=CH ₂	4-Cl	C(CH ₃) ₃	140-45 (xHCl)
6	N	-CH ₂ -CH=CH ₂	4-Cl	wzór 61	164-66 (xHCl)
7	N	wzór 56	wzór 59	C(CH ₃) ₃	137-45

1	2	3	4	5	6
8	N	wzór 57	wzór 60	C(CH ₃) ₃	96
9	N	CH ₃	4-Cl	C(CH ₃) ₃	gęsty olej
10	N	C ₂ H ₅	wzór 60	C(CH ₃) ₃	gęsty olej
11	N	C ₂ H ₅	2,4-Cl ₂	C(CH ₃) ₃	145-58/0,2
12	N	-CH ₂ -CH=CH ₂	2,4-Cl ₂	C(CH ₃) ₃	169-74/0,2
13	N	C ₂ H ₅	4-Cl	C(CH ₃) ₃	gęsty olej
14	N	wzór 56	2,4-Cl ₂	C(CH ₃) ₃	285 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$
15	N	C ₂ H ₅	wzór 59	C(CH ₃) ₃	gęsty olej
16	N	-CH ₂ -CH=CH ₂	wzór 59	C(CH ₃) ₃	89-91
17	N	wzór 58	wzór 59	C(CH ₃) ₃	152 (xHCl)
18	N	-CH ₂ -CH=CH ₂	wzór 60	C(CH ₃) ₃	197/0,2
19	N	wzór 58	wzór 60	C(CH ₃) ₃	134-38 (xHCl)
20	N	wzór 57	wzór 59	C(CH ₃) ₃	154-57
21	N	CH ₃	2,4-Cl ₂	C(CH ₃) ₃	gęsty olej
22	N	C ₂ H ₅	4-Br	C(CH ₃) ₃	154-58/0,2
23	N	wzór 58	4-Br	C(CH ₃) ₃	175-77 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$
24	N	wzór 57	4-Br	C(CH ₃) ₃	176-79 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$
25	N	CH ₃	wzór 60	C(CH ₃) ₃	119-21 (A)
26	N	CH ₃	wzór 60	C(CH ₃) ₃	96
27	N	wzór 56	4-Br	C(CH ₃) ₃	192-98 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$
28	N	CH ₃	wzór 59	C(CH ₃) ₃	180-86 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$
29	N	CH ₃	4-Br	C(CH ₃) ₃	155-58/0,2
30	N	wzór 56	wzór 60	C(CH ₃) ₃	132-42 (x HCl)
31	N	wzór 58	2,4-Cl ₂	C(CH ₃) ₃	194-96 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$
32	N	wzór 57	4-Cl	C(CH ₃) ₃	190- $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$
33	N	wzór 56	4-Cl	C(CH ₃) ₃	116
34	CH	wzór 56	4-Cl	C(CH ₃) ₃	197-205 (x HCl)
35	CH	wzór 57	4-Cl	C(CH ₃) ₃	213-15 (x HCl)
36	CH	CH ₃	4-Cl	C(CH ₃) ₃	gęsty olej
37	CH	C ₂ H ₅	4-Cl	C(CH ₃) ₃	gęsty olej
38	CH	C ₂ H ₅	4-Br	C(CH ₃) ₃	166-68/0,2
39	CH	-CH ₂ -CH=CH ₂	4-Br	C(CH ₃) ₃	170-73/0,2
40	CH	-CH ₂ -CH=CH ₂	4-Cl	C(CH ₃) ₃	164-66/02
41	CH	wzór 58	4-Cl	C(CH ₃) ₃	211-16 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$
42	CH	wzór 58	4-Br	C(CH ₃) ₃	227-30 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$
43	CH	-CH ₂ -CH=CH ₂	2,4-Cl ₂	C(CH ₃) ₃	181-85
44	CH	wzór 57	2,4-Cl ₂	C(CH ₃) ₃	210-20 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$ rozkład
45	CH	wzór 58	2,4-Cl ₂	C(CH ₃) ₃	250 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$
46	CH	wzór 56	2,4-Cl ₂	C(CH ₃) ₃	238-42 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$
47	CH	C ₂ H ₅	wzór 59	C(CH ₃) ₃	240 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$ (A)
48	CH	C ₂ H ₅	wzór 59	C(CH ₃) ₃	246 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$ (B)
49	CH	-CH ₂ -CH=CH ₂	wzór 59	C(CH ₃) ₃	247 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$
50	CH	wzór 56	wzór 59	C(CH ₃) ₃	174-76 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$
51	CH	wzór 58	wzór 59	C(CH ₃) ₃	228-32 $\left(x \frac{1}{2} \text{ NDS} \right)$ (A)

1	2	3	4	5	6
52	CH	wzór 58	wzór 59	C(CH ₃) ₃	170—73 $\left(x \frac{1}{2} \text{NDS}\right)$ (B)
53	CH	wzór 56	4-Br	C(CH ₃) ₃	249—50 $\left(x \frac{1}{2} \text{NDS}\right)$
54	CH	wzór 57	4-Br	C(CH ₃) ₃	212 (x HCl)
55	CH	CH ₃	2,4-Cl ₂	C(CH ₃) ₃	165-68/0,2
56	CH	CH ₃	wzór 59	C(CH ₃) ₃	230—32 $\left(x \frac{1}{2} \text{NDS}\right)$
57	CH	CH ₃	4-Br	C(CH ₃) ₃	169-74/0,35
58	N	CH ₃	4-Cl	wzór 61	200—12 $\left(x \frac{1}{2} \text{NDS}\right)$
59	N	C ₂ H ₅	4-Cl	wzór 61	162-65 (x HCl)
60	N	CH ₃	2,4-Cl ₂	wzór 61	140-48 (x HCl)
61	CH	C ₂ H ₅	wzór 59	C(CH ₃) ₃	211 (xHCl) (A)
62	CH	-CH ₂	wzór 59	C(CH ₃) ₃	200 (xHCl) (A)
63	N	wzór 57	4-Cl	C(CH ₃) ₃	75-77 (A)
64	N	wzór 58	4-Cl	C(CH ₃) ₃	84-86 (A)

Podobnie można również otrzymywać związki o wzorze 1 zebrane w tablicy 8.

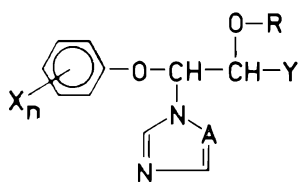
25

Tablica 8

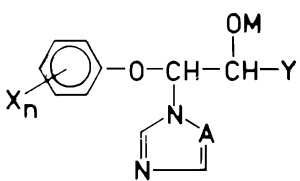
A	R	X _n	Y
1	2	3	4
CH	CH ₃	4-Cl	wzór 61
CH	C ₂ H ₅	4-Cl	wzór 61
CH	-CH ₂ -CH=CH ₂	4-Cl	wzór 61
CH	-CH ₂ -C=CH	4-Cl	wzór 61
CH	wzór 57	4-Cl	wzór 61
CH	CH ₃	2,4-Cl ₂	wzór 61
CH	C ₂ H ₅	2,4-Cl ₂	wzór 61
CH	n-C ₃ H ₇	2,4-Cl ₂	wzór 61
N	C ₂ H ₅	4-Cl	wzór 61
N	-CH ₂ -C=CH	4-Cl	wzór 61
N	CH ₃	2,4-Cl ₂	wzór 61
N	C ₂ H ₅	2-4-Cl ₂	wzór 61
N	n-C ₃ H ₇	2,4-Cl ₂	wzór 61
N	CH ₃	4-F	wzór 61
N	C ₂ H ₅	4-F	wzór 61
N	wzór 57	4-F	wzór 61

Zastrzeżenie patentowe

Środek grzybobójczy, zawierający substancje czynną oraz stały lub ciekły nośnik, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jedną nową pochodną eterów azolilowych o wzorze 1, w którym A oznacza grupę CH lub atom azotu, R oznacza rodnik alkiłowy, alkenyłowy, alkinyłowy, ewentualnie podstawiony rodnik fenyłowy lub ewentualnie podstawiony rodnik benzyłowy, X oznacza atom chlorowca, rodnik alkiłowy, grupę alkoksylową, alkilotio, alkilosulfonyłową, chlorowcoalkilową, alkoksykarbonyłową, nitrową, cyjanową, ewentualnie podstawiony rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawioną grupę fenoksyłową lub ewentualnie podstawioną grupę fenyłotio, Y oznacza ewentualnie podstawiony rodnik alkiłowy lub ewentualnie podstawiony rodnik fenyłowy, a n oznacza liczbę całkowitą 0—5, jak również fizjologicznie dopuszczalne sole i kompleksy z metala tych związków.



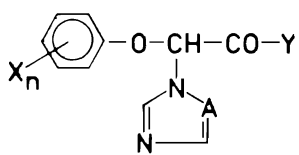
wzór 1



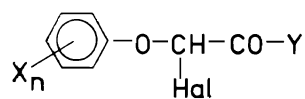
wzór 2



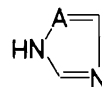
wzór 3



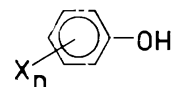
wzór 4



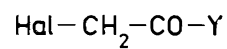
wzór 5



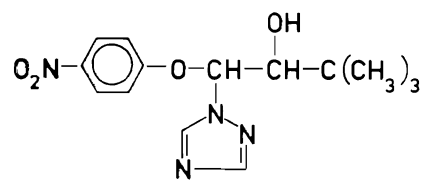
wzór 6



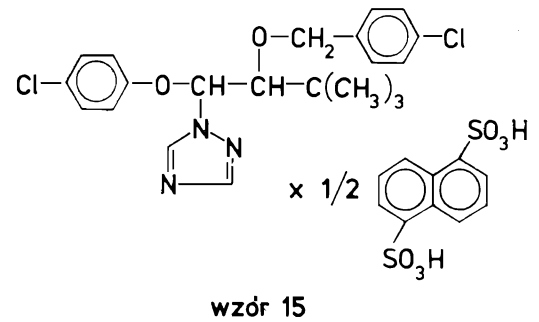
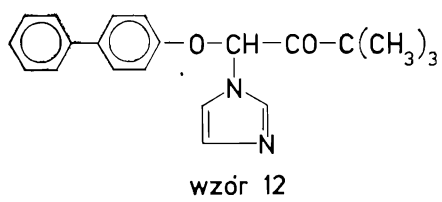
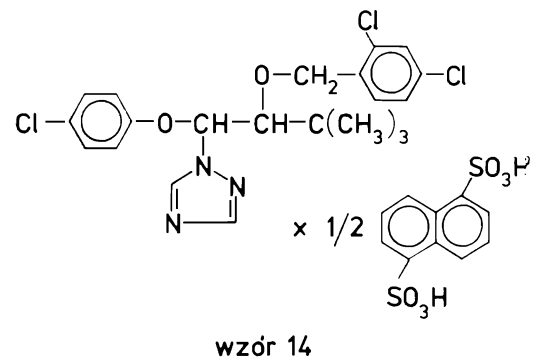
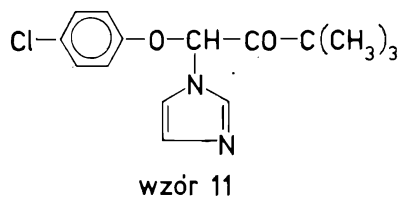
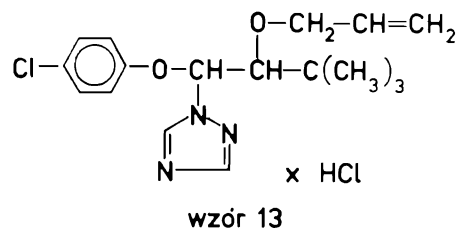
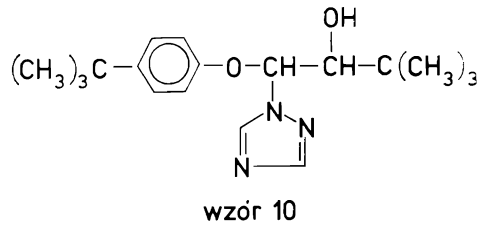
wzór 7

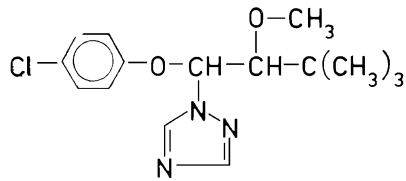


wzór 8

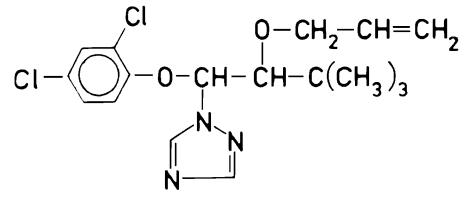


wzór 9

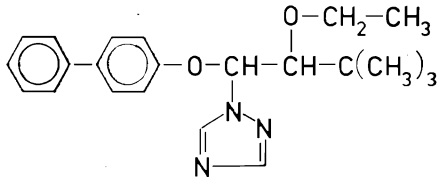




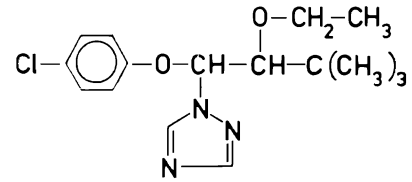
wzór 16



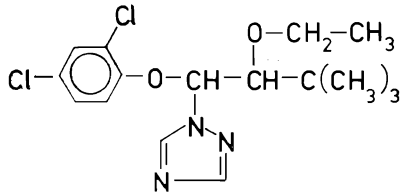
wzór 19



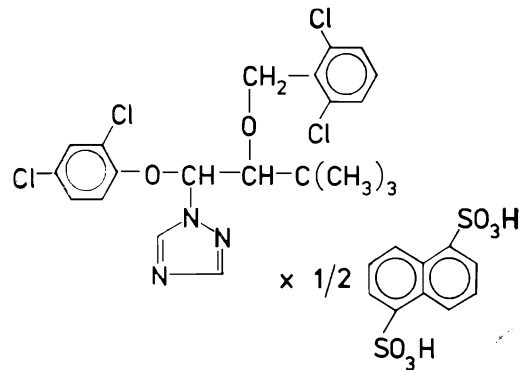
wzór 17



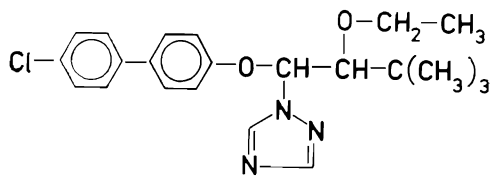
wzór 20



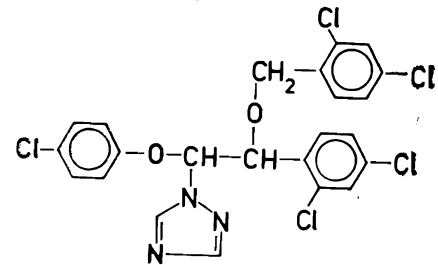
wzór 18



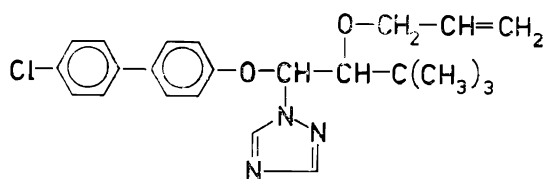
wzór 21



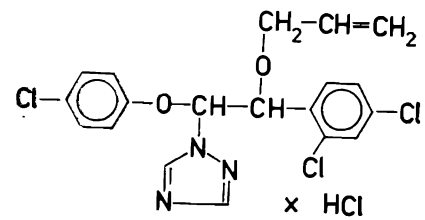
wzór 22



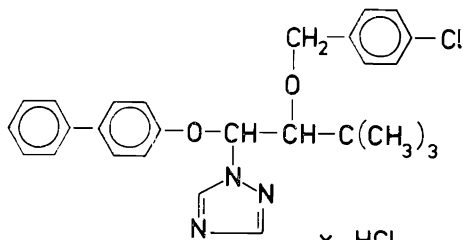
wzór 25



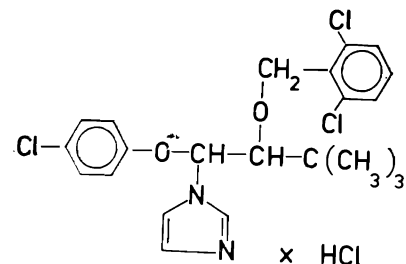
wzór 23



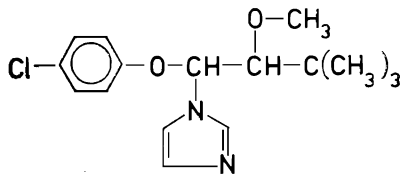
wzór 26



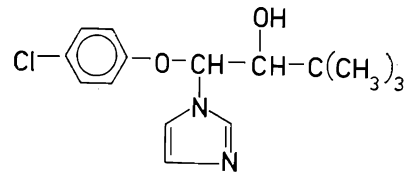
wzór 24



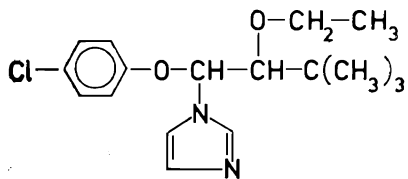
wzór 27



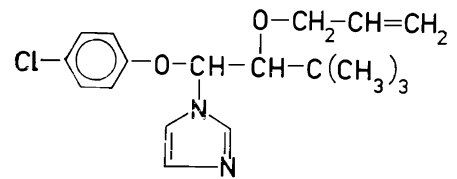
wzór 28



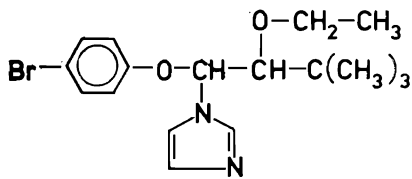
wzór 31



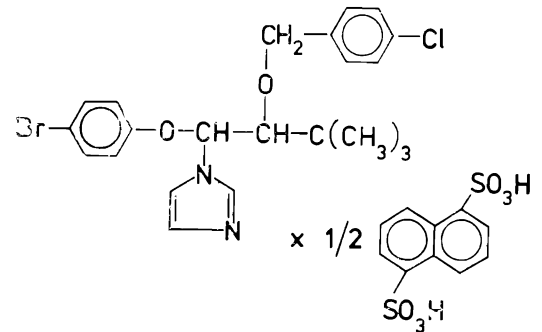
wzór 29



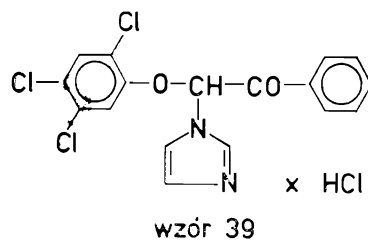
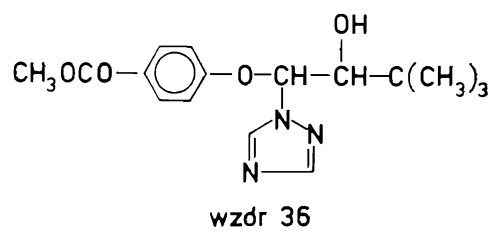
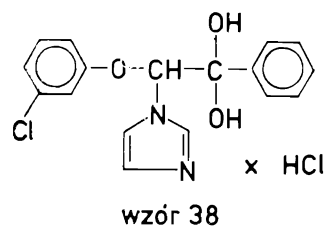
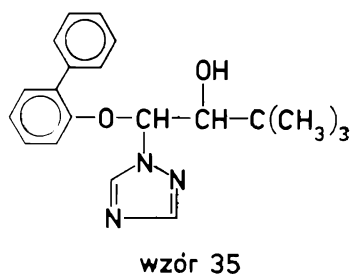
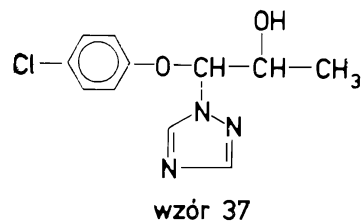
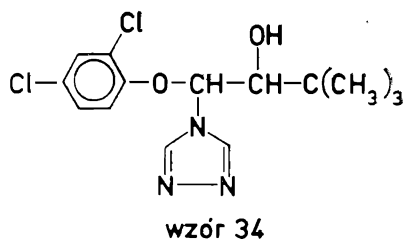
wzór 32

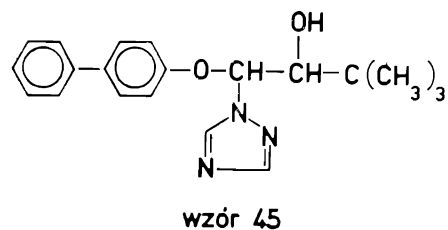
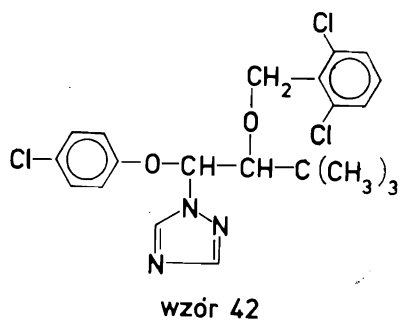
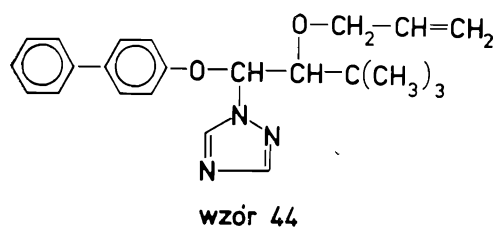
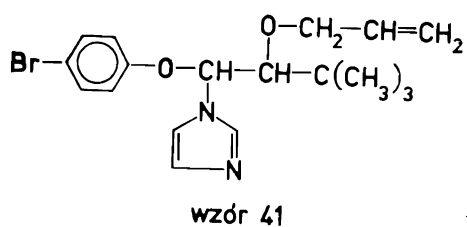
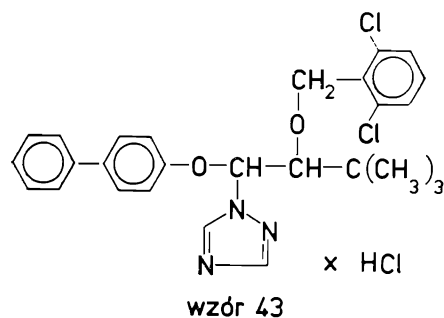
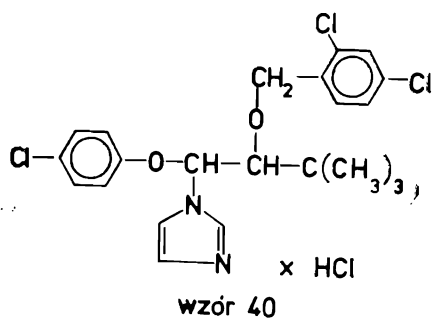


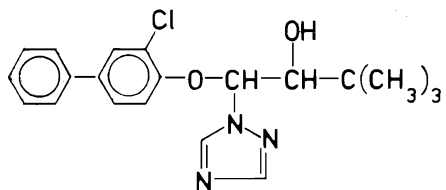
wzór 30



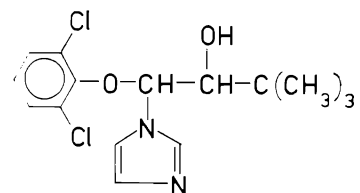
wzór 33



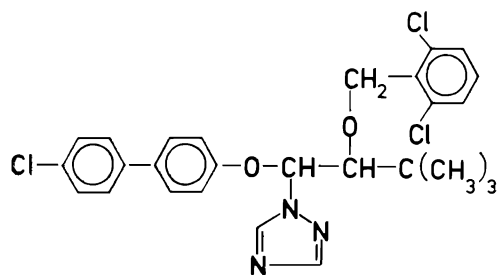




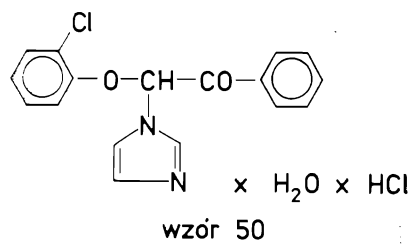
wzór 46



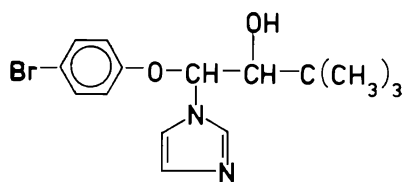
wzór 49



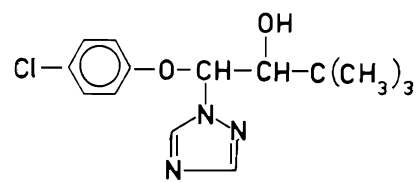
wzór 47



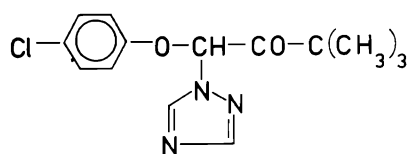
wzór 50



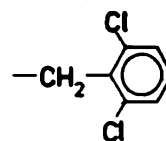
wzór 48



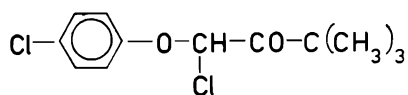
wzór 51



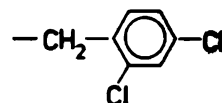
wzór 52



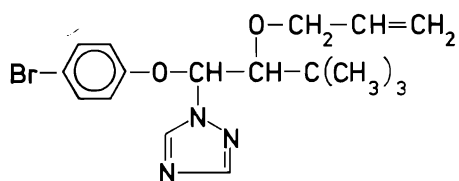
wzór 56



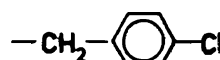
wzór 53



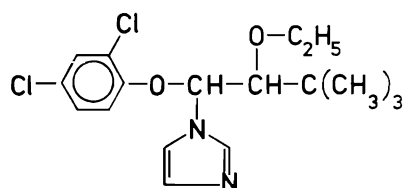
wzór 57



wzór 54



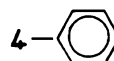
wzór 58



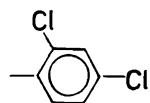
wzór 55



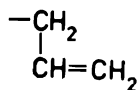
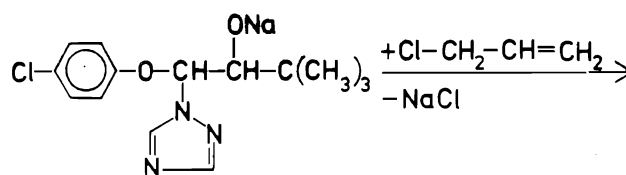
wzór 59



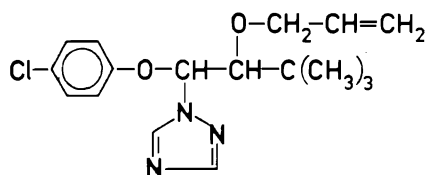
wzór 60



wzór 61



wzór 62



Schemat