



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 144963

(51) Int. Cl.³ C 07 C 103/46, A 01 N 37/22

(21) Patentsøknad nr. 751087
(22) Inngitt 26.03.75
(23) Løpedag 26.03.75

(41) Alment tilgjengelig fra 02.10.75

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 07.09.81

(30) Prioritet begjært 01.04.74, 13.02.75, Sveits, nr. 4509/74, 1785/75

(54) Oppfinnelsens benevnelse Mikrobicid virkende halogenacylanilider
samt anvendelse av disse til bekjempelse
av phytopatogene sopper.

(71)(73) Søker/Patenthaver CIBA-GEIGY AG,
CH-4002 Basel,
Sveits.

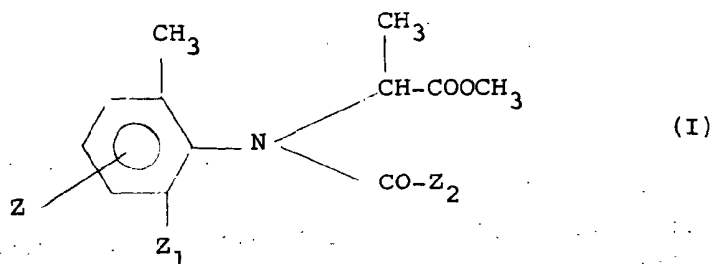
(72) Oppfinner ADOLF HUBELE,
Magden,
Sveits.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

144963

Foreliggende oppfinnelse vedrører mikrobicid virksomme halogen-acylanilider med formel



hvor

Z betyr hydrogen eller metyl,

Z₁ betyr metyl eller etyl og

Z₂ betyr en ved et klor-, brom- eller jodatomb substituert
C₂-C₄ alkylgruppe,

samt anvendelse av forbindelsene med formel I for bekjempelse av
phytopathogene sopper og bakterier.

Under C₂-C₄-alkylgrupper er etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sek. butyl å forstå.

I DOS nr. 2.212.268 blir det i generell form angitt at N-halo-acylerte anilinoalkankarboksyreestere har selektiv herbicid virkning. Det blir dog kun nevnt et par N-haloacylerte 2,6-di-alkylanilinoeddiksyre og deres estere med navn og bevist som herbicider. Henvisninger til mikrobicid, spesielt plantefungicid virkning blir ikke gitt.

Gruppen N-(1'-metoksykarbonyletyl)-N-haloacyl-2,6-dialkyl-aniliner med formel I ifølge denne oppfinnelsen er til nå ikke beskrevet i litteraturen og derfor nye. Usedvanlig overraskende er at denne gruppen i motsetning til de før beskrevne anilinoeddiksyrene og -eddiksyreestere i DOS 2.212.268 oppviser sterke plantefungicide egenskaper.

Således besitter forbindelsene med den karakteristiske kjemiske strukturen til formel I såvel ofylaktisk som kurativ virkning mot phytopathogene sopper på kulturplanter som eksempelvis korn, mais, ris, grønnsaker, sukkerroer, soja, jordnötter, på frukttrær, prydplanter, først og fremst på vinranker, humle, argurkvekster (Agurker, gresskar, meloner) og solanaceen som poteter, tobakk og toamter, såvel som på bananer-, kakao- og kautsjukplanter.

Med disse virksomme stoffer kan opptredende soppvekst stanses eller tilintetgjøres på planter eller plantedeler (frukter, blomster, løvverk, stilker, knoller, rötter), hvorved også senere tilvoksende plantedeler blir forskånet fra slike sopper. De virksomme stoffene er virksomme mot de phytopathogene sopper tilhørende de følgende klasser: Ascomycetes (Erysiphaceae), Basidiomycetes som først og fremst rustsopp, Fungi imperfecti (som Moniliales), så spesielt mot Oomycetes tilhørende klassen Phycomycetes som Phytophthora, Peronospora, Pseudoperonospora, Pythium eller Plasmopara, Utover dette virker forbindelsene av formel I systemisk.

De kan ytterligere anvendes som beisemiddel for behandling av sæd (frukter, knoller, korn) og plantestiklinger til beskyttelse for soppinfeksjoner samt mot phytopathogene sopper som opptrår i jordsmonnet.

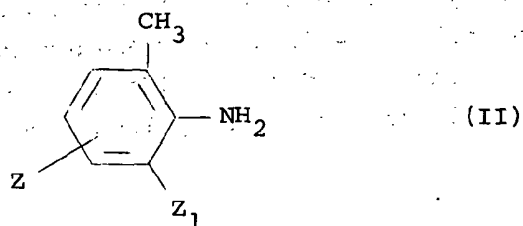
For å utvide eller forandre virkningsspektret, kan de virksomme stoffer av formel I blandes med ytterligere tidligere kjente fungicider, baktericider, fungistatika, bakteriostatika, men også med insekticider, akaricider, herbicider, og på grunn av deres systemiske virkning, som tillater jordsmonnapplikasjon, også med nematicider, molluskicider eller rodenticider, hvorved delvis synergistisk forsterket virkning blir oppnådd.

En mikrobicid foretrukket gruppe av forbindelser er de av formel I, hvori Z_1 betyr metyl. Disse vil kalles forbindelsesgruppe Ia.

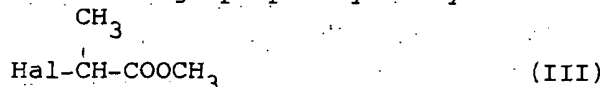
En annen mikrobicid viktig gruppe av forbindelser av formel I er slike hvor Z betyr hydrogen og Z_1 betyr metyl eller etyl, mens Z_2 står for en gruppe $-CH-R$, hvori R er metyl eller etyl og Y betyr
 $\begin{array}{c} | \\ Y \end{array}$
 klor eller brom. Disse blir kalt forbindelsesgruppe Ib.

Forbindelsene med formel I har et asymmetrisk karbonatom i propionester-sidekjeden. Forbindelsene med formel I, Ia og Ib i D-konfigurasjonen besitter den sterkere mikrobicide virkning og er derfor foretrukket. I halogenalkylsidekjeden Z_2 kan det ved en del av forbindelsene, ettersom hvordan substitusjonen er, foreligge et andre asymmetrisk karbonatom. Blir det ved fremstilling ikke anvendt noen optisk aktive utgangsmaterialer, får man nødvendigvis en diastereomerblanding. Hvis det ikke er nevnt noe annet i den følgende del, menes når et av de virksomme stoffer av formel I nevnes alltid diastereomerblandingen.

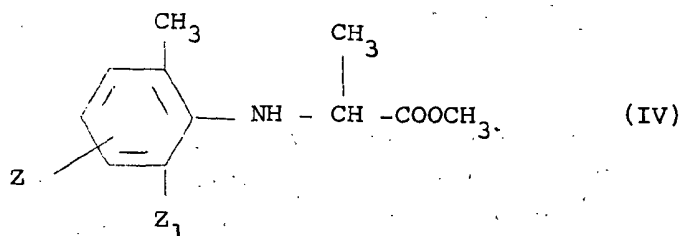
Fremstilling av forbindelsene gjennomføres eksempelvis først ved reaksjon av et anilin med formel II



med den ønskede α -halogenpropionsyremetylester III



og omsetning av forbindelsen med formel IV



med den ønskede halogenalkankarbonsyrlsyre HOOC-Z_2 hhv. dens reaktive syrehalogenid, syreanhydrid, ester eller amid, fortrinnsvis med halogenidet eller anhydridet av den aktuelle påtalekommende klor-, brom- eller jodalkankarbonsyrlsyre.

I de ovenfor nevnte formler har Z , Z_1 og Z_2 de for formel I angitte betydninger, mens "Hal" står i formel III for halogen, fortrinnsvis for klor eller brom. Som syrehalogenider er syrekloridene eller syrebromidene foretrukket.

Omsetningen kan gjennomføres i nær- eller fravær av overfor reaktantene inerte oppløsnings- eller fortynningsmidler. Det kommer eksempelvis de følgende på tale:

alifatiske eller aromatiske hydrokarboner som benzen, toluen, xylen, petroleter, halogenerte hydrokarboner som klorbenzen, metylenklorid, etylenklorid, kloroform, eter og eterartige forbindelser som dialkyleter, dioksan, tetrahydrofuran, nitriler som acetonitril, N,N-dialkylerte amider som dimetylformamid, vannfrie eddiksyrer, dimetylsulfoksyd, ketoner som metyletylketon og blandinger av slike oppløsningsmidler med hverandre.

Reaksjonstemperaturen ligger mellom 0° og 180°C , fortrinnsvis mellom 20° og 120°C . I mange tilfeller, spesielt ved anvendelsen av halogenacylhalogenider, blir α -halogenacyleringen gjennomført i nærvær av et syrebindende middel hhv. kondensasjonsmiddel. Som slike kommer tertiære aminer som trialkylaminer (f.eks. trietylamin), pyridin og pyridinbaser, eller uorganiske baser, som oksydene og hydroksydene, hydrogenkarbonatene og karbonatene av alkali- og jordalkalimetaller samt natriumacetat i betraktning.

Som syrebindende middel kan dessuten et overskudd av det aktuelle anilinderivatet av formel II tjene.

Reaksjonen kan også gjennomføres uten syrebindende middel, hvorved det i enkelte tilfeller er nødvendig med gjennomledning av nitrogen for å fordri drive det dannede hydrogenhalogenid. Blir reaksjonen gjennomført uten syrebindende middel, virker dimetylformamid som regel katalyserende.

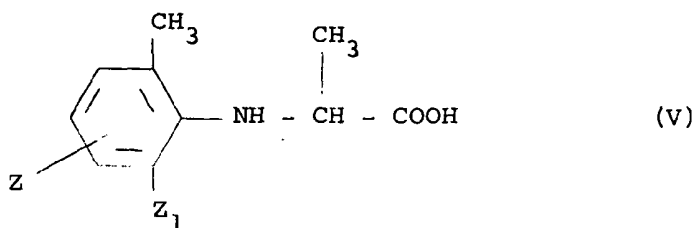
Enkeltheter for fremstillingen av mellomproduktene av formel IV kan se av metodene som blir generelt anvendt for fremstillingen av anilino-alkansyreestere, beskrevet i de følgende publikasjonsorganer:

J. Org. Chem. 30, 4101 (1965),

Tetrahedron 1967, 487,

Tetrahedron 1967, 493.

For fremstilling av de rene optiske former av formel I fremstiller man f.eks. fra anilinet av formel II og α -halogenpropionsyren, f.eks. α -brompropionsyren, den tilsvarende racemiske anilinopropionsyren av formel V



og omsetter den på i og for seg kjent måte med en N-holdig optisk aktiv base. Ved fraksjonert krystallisasjon av det erholdte saltet og etterfølgende frigjøring av den optiske D-antipoden, eventuelt også repetering av reaksjonen med den optisk aktive basen, vinner man en av de enantiomere former til tilsvarende forbindelse av formel V. Fra denne lar det seg danne på vanlig måte, f.eks. i nærvær av HCl eller H_2SO_4 , med metanol den optisk aktive esteren IV. På analog måte lar seg også de for dannelsen av anilider av formel I nødvendige

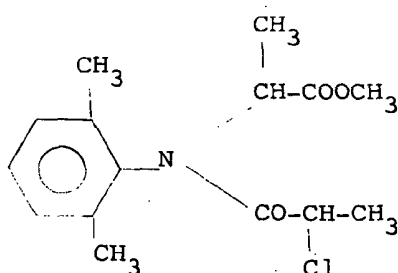
144963

halogenalkankarboksylysyrer av formel HOOC-Z_2 overføre til en av de begge enantiomere former med hjelp av en N-holdig optisk aktiv base, så lenge de disponerer over et asymmetrisk karbonatom, hvilke på sin side kan bringes til reaksjon med en optisk aktiv ester av formel IV. Således kan de forskjellige diastereomerer av formel I målrettet fremstilles.

Som optisk aktiv organisk base kommer f.eks. α -fenyletylamin på tale.

I stedet for fraksjonert krystallisasjon kan de enantiomere D-former av formel IV også fremstilles, hvis man diazoterer aminogruppen i naturlig forekommende L-alanin i nærvær av f.eks. HCl eller HBr og derved utbytter L-konfigurasjonen mot halogen under N_2 -avspalting og under retensjon, deretter forestrer med metanol og så omsetter med anilinet av formel II, hvorved inntreier overveiende inversjon til D-konfigurasjonene av formel IV (J. Am. Chem. Soc. 76, 6056).

Fremstillingen av de virksomme stoffer av formel I blir vist ved de følgende eksempler 1 og 2. Temperaturen er oppgitt i $^{\circ}\text{C}$.

EKSEMPEL 1

N-(1'-metoksykarbonyl-etyl)-N-α-klorpropionyl-2,6-dimetyl-anilin (D,L).

a) Fremstilling av mellomproduktet α-(2,6-dimetylanilino)-propionsyremetylester.

67 g 2,6-dimetylanilin, 125 g α-brompropionsyremetylester og 53 g NaHCO_3 ble omrørt ved en oljebadtemperatur på 140° i 17 timer og etter avkjøling fortynnet med 300 ml eter. Etter 2 ganger vasking med vann, ble eterekstraktet tørket over natriumsulfat og filtrert. Etter avdestillering av eteren og overskuddet av α-brompropionsyremetylester i vannstrålevakuum, ble råproduktet destiller, Kp. $98^\circ/0,8$ Torr.

b) 51,8 g av den ifølge a) fremstilte propionsyreester og 35 g α-klorpropionsyreklorid ble blandet sammen under røring i 300 ml klorbenzen, hvorved temperaturen på reaksjonsblandingen steg til 40° .

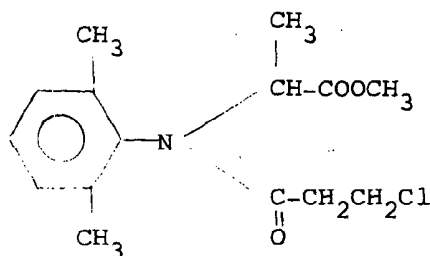
Etter tilsetning av 2 ml dimetylformamid ble det oppvarmet i 2 timer under tilbakesløpsbetingelser og klorbenzet ble avdestillert i vakuum. Ved gnidning med petroleter ble råproduktet brakt til krystallisasjon.

Etter omkrystallisering i toluen smeltet diastereomerblandingen, som var forhanden i forholdet ca. 2:3 ifølge NMR-spekteret i den omkrystalliserte prøven, mellom $108 - 110^\circ$ (forbindelse nr. 1).

144963

EKSEMPEL 2

Fremstilling av



N-(1'-metoksykarbonyletyl)-N-(β -kloretylkarbonyl)-2,6-dimetylanilin (forb. nr. 13).

Til 74 g N-(1-metoksykarbonyletyl)-2,6-dimetylanilin i 300 ml klorbenzen ble 57 g 3-klorpropionsyreklorid i 200 ml klorbenzen tildryppet. Etter avslutning av den svakt eksoterme reaksjonen ble 2 ml dimetylformamid tilsatt og blandingen ble oppvarmet 4 timer under tilbakeløpsbetingelser. Etter avkjøling ble reaksjonsblandingen vasket to ganger med fortynnet sodaoppløsning og to ganger med vann, tørket over natriumsulfat, filtrert og oppløsningsmiddelet avdestillert på rotasjonsfordamper. Etter omkrystallisasjonen fra petroleter hadde forbindelsen et smeltepunkt på 69 - 71°.

På analog måte til eksempel 1a) ble også følgende propionsyremetylestere fremstilt som mellomprodukter:

α -(2-etyl-6-metylanilino)-,	Kp. 88 - 90°/0,01 Torr
α -(2-etyl-3,6-dimetylanilino)-,	Kp. 96 - 99°/0,03 Torr
α -(2,3,6-trimetylanilino)-,	Kp. 83 - 85°/0,03 Torr, Kp. 144-146°/9 Torr
α -(2,4,6-trimetylanilino)-,	Kp. 88 - 90°/0,04 Torr
α -(2-etyl-5,6-dimetylanilino)-,	Kp. 87 - 90°/0,04 Torr.

På denne måten eller etter en av de oven angitte metoder blir følgende forbindelser av formel I fremstilt, hvorved de som jordfungicide og/eller beisemidler spesielt egnede jodholdige forbindelser eksempelvis kan fremstilles fra de klorholdige forbindelser ved halogenutbytte med alkalijodid ($Z_1 = 6$ -stilling).

144963

Forb. nr.	Z	Z ₁	Z ₂	Fysikalske konstanter
1	H	CH ₃	-CH-CH ₃ Cl	Smp. 108-110°
2	H	CH ₃	-CH-CH ₃ Br	Kp. 148-152°/ 0,05 Torr
3	H	CH ₃	-CH-CH ₂ -CH ₃ Cl	Kp. 143-145°/ 0.1 Torr
4	H	CH ₃	-CH-CH ₂ -CH ₃ Br	Kp. 140-142°/ 0.1 Torr
5	H	C ₂ H ₅	-CH-CH ₃ Cl	Kp. 127-130°/ 0.03 Torr
6	H	C ₂ H ₅	-CH-CH ₃ Br	Kp. 149-155°/ 0,07 Torr
7	H	C ₂ H ₅	-CH-CH ₂ -CH ₃ Cl	Kp. 140-142°/ 0.1 Torr
8	H	C ₂ H ₅	-CH-CH ₂ -CH ₃ Br	Kp. 147-149°/ 0,1 Torr
9	H	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	Kp. 150-152°/ 0,03 Torr
10	3-CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	Kp. 158-162°/ 0,03 Torr
11	H	C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	viskøs
12	3-CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	viskøs
13	H	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -Cl	Smp. 69-71°
14	3-CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -Cl	Smp. 85-89°
15	H	C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH ₂ -Cl	semikristallin
16	3-CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH ₂ -Cl	viskøs
17	4-CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -Cl	Smp. 99-100°
18	H	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -Br	viskøs
19	3-CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -Br	viskøs
20	H	CH ₃	-CH-CH ₃ J	Kp. 156-159°/ 0.02 Torr
21	3-CH ₃	CH ₃	-CH-CH ₃ J	Kp. 162-164°/ 0.01 Torr

144963

10

Forb.nr.	Z	Z ₁	Z ₂	Fysikalske konstanter
22	4-CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{J} \end{array}$	Kp. 171-175°/ 0,02 Torr
23	H	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{J} \end{array}$	viskøs
24	3-CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{J} \end{array}$	semikristallin
25	H	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Olje, $n_D^{20}=1,5275$
26	3-CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	viskøs
27	H	C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	viskøs
28	3-CH ₃	C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	semikristallin
29	4-CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Kp. 172-174°/ 0.08 Torr
30	4-CH ₃	C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Kp. 152-154°/ 0.04 Torr
31	H	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	semikristallin
32	3-CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Kp. 161-163°/ 0,02 Torr
33	H	C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	viskøs
34	H	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Smp. 67-69°
35	4-CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Smp. 120-122°

144963

Forb. nr..	Z	Z ₁	Z ₂	Fysikalske konstanter
36	4-CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	Kp. .158-164°/ 0,03 Torr
37	3-CH ₃	C ₂ H ₅	-CHCH ₃ Cl	Kp. .137-139°/ 0,04 Torr
38	3-CH ₃	C ₂ H ₅	-CHCH ₃ J	viskøs
39	5-CH ₃	C ₂ H ₅	-CHCH ₃ Cl	viskøs
40	5-CH ₃	C ₂ H ₅	-CHCH ₃ J	Kp. .155-157°/ 0,03 Torr

144963

Forbindelsene av formel I kan anvendes med andre egnede pesticider eller plantevekstfremmende virksomme stoffer for å gjøre deres virkningsspektrum videre.

Forbindelsene av formel I kan anvendes for seg selv eller sammen med egnede bærere og/eller andre tilsetningsstoffer. Egnede bærer eller tilsetningsstoffer kan være faste eller flytende og tilsvare de i formuleringssteknikken vanlige stoffer, som f.eks. naturlig eller regenererte mineralske stoffer, oppløsnings-, dispergerings-, nett-, hefte-, fortyknings-, binde- eller gjødningsmidler.

Innholdet av virksomt stoff i handelsferdige midler ligger mellom 0,1 - 90%.

For applikasjon kan forbindelsene av formel I foreligge i de følgende opparbeidede former (hvorved vekt-% angivelsen i parentes viser fordelaktige mengder av virksomt stoff):

Faste opparbeidede former: Støvemiddel og strømiddel (opp til 10%), granulater, omhyllingsgranulater, impregneringsgranulater og homogengranulater (1 - 80%),

Flytende opparbeidede former:

a) I vann dispergerbare virksomt stoff konsentrater:

Sprøytepulver (wetable powders) og pastaer (25 - 90% i handelspakningen, 0,01 - 15% i bruksferdig oppløsning), emulsjons- og oppløsningskonsentrater (10 - 50%, 0,01 til 15% i bruksferdig oppløsning),

b) Oppløsninger (0,1 - 20%),

De virksomme stoffer av formel I ifølge foreliggende oppfinnelse kan eksempelvis formuleres som følger:

Støvemiddel: For fremstilling av et a) 5%'ig og b) 2%'ig støvemiddel blir de følgende stoffer anvendt:

a) 5 deler virksomt stoff
95 deler talkum,

- b) 2 deler virksomt stoff
1 del høydispers kiselsyre,
97 deler talkum.

De virksomme stoffer blir blandet med bærerstoffene og malt og kan i denne form forstøveser for anvendelse.

Granulat: For fremstilling av et 5%ig granulat ble de følgende stoffer anvendt:

- 5 deler virksomt stoff
0,25 deler epiklorhydrin,
0,25 deler cetylpolyglykoleter,
3,50 deler polyetylenglykol
91 deler kaolin (partikkelstørrelse 0,3 - 0,8 mm).

Aktivsubstansene blir blandet med epiklorhydrin og oppløst med 6 deler aceton, heretter blir polyetylenglykol og cetylpolyglykoleter tilsatt. Den således erholdte oppløsning blir sprøytet på kaolin og deretter blir acetonet fordampet i aceton. Et slikt mikrogranulat blir anvendt fordelaktig for bekjempning av jordsopp.

Sprøytepulver: For fremstilling av et a) 70%ig b) 40%ig c) og d) 25%ig e) 10%ig sprøytepulver blir følgende bestanddeler anvendt:

- a) 70 deler virksomt stoff
5 deler natriumdibutylnaftylsulfonat
3 deler naftalinsulfonsyre-fenolsulfonsyre-formaldehyd-kondensat 3:2:1
10 deler kaolin,
12 deler champagne-kritt,
- b) 40 deler virksomt stoff
5 deler ligninsulfonsyre-natriumsalt
1 del dibutylnaftalinsulfonsyre-natriumsalt
54 deler kiselsyre,

- c) 25 deler virksomt stoff
 4,5 deler kalsium-ligningsulfonat
 1,9 deler champagne-kritt/hydroksyetylcellulose-
 blanding (1:1),
 1,5 deler natrium-dibutyl-naftalinsulfonat,
 19,5 deler kiselsyre,
 19,5 deler champagne-kritt
 28,1 deler kaolin
- d) 25 deler virksomt stoff
 2,5 deler isooctylfenoksy-polyoksyetylen-etanol
 1,7 deler champagne-kritt/hydroksyetylcellulose-
 blanding (1:1)
 8,3 deler natriumaluminiumsilikat
 16,5 deler kiselgur
 46 deler kaolin
- e) 10 deler virksomt stoff
 3 deler blanding av natriumsaltene av
 mettet fettalkoholsulfater
 5 deler naftalinsulfonsyre/formaldehyd-kondensat
 82 deler kaolin

De virksomme stoffer blir grundig blandet i egnede blandere med tilsetningsstoffene og malt på tilsvarende møller og valser. Man erholder sprøytepulver av meget god benettbarhet og svevedyktighet, som lar seg fortynne med vann til suspensjoner av en hver ønsket konsentrasjon og som spesielt kan anvendes til bladapplikasjon.

Emulgerbare konsentrater: For fremstilling av et 25%ig emulgerbart konsentrat blir de følgende stoffer anvendt:

- 25 deler virksom stoff
2,5 deler epoksydert planteolje
10 deler av en alkylarylsulfonat/fettalkoholpoly-
 glykoleter-blanding
5 deler dimetylformamid
57,5 deler xylene.

Fra slike konsentrater kan ved fortynning med vann emulsjoner av en hver ønsket konsentrasjon fremstilles, som er spesielt egnet for bladapplikasjon.

EKSEMPEL 3

Virkning mot *Phytophthora infestans* på *Solanum lycopersicum* (= tomater).

Ia) Residual-preventiv virkning.

Solanum lycopersicum-planter av arten "Roter Gnom" ble etter 3-ukers kultur etter besprøyting med en 0,05% aktivsubstans-innholdende suppe (fremstilt fra virkesubstansen opparbeidet til et sprøytepulver) og tørking, infisert med en zoospore-suspensjon av *Phytophthora infestans*. De blir deretter holdt i 6 dager i et klimakammer ved 18 - 20° og høy luftfuktighet, som blir fremkalt ved hjelp av en kunstig sprøytetåke. Etter denne tid viser det seg typiske bladflekker. Deres antall og størrelse er vurderingsnorm for den prøvede substans.

Ib) Kurativ virkning.

Tomatplanter av arten "Roter Gnom" blir etter tre ukers kultur sprøytet med en zoosporesuspensjon av soppen og inkubert i en kabin ved 18 - 20° og mettet luftfuktighet. Avbrekk av befuktingen etter 24 timer. Etter tørking av plantene blir disse sprøytet med en suppe, som inneholder virkesubstansen formulert som sprøytepulver i en konsentrasjon på 0,05%. B Etter tørking av sprøytebelegget, blir plantene igjen satt i fuktighetskabinen i 4 dager. Antall og størrelse av typiske bladflekker som opptrer etter denne tid er vurderingsnormer for virksomheten til de prøvede substanser.

II) Preventiv-systemisk virkning.

Virkesubstansen formulert som sprøytepulver blir gitt i en konsentrasjon på 0,05 % (med ref. til jordvolumet) på jord-overflaten til tre uker gamle pottede tomatplanter av arten "Roter Gnom". Etter en ventetid på 3 dager blir plantenes bladunderside sprøytet med en zoosporesuspensjon av *Phytophthora infestans*. De blir deretter holdt i en sprøyte-kabin ved 18-20° og mettet luftfuktighet. Etter denne tid danner det seg typiske bladflekker, hvilke antall og størrelse tjener sför vurdering av virksomheten til de prøvede substanser.

I disse tre forsökene viser forbindelsene av formel I den i den fölgende tabell viste sterke bladfungicide virkning.

144963

16

TABELL TIL EKSEMPEL 3 (Gjennomsnittsverdier)

Forb. nr.	Soppangrep i %	Forb. nr.	Soppangrep i %
1	0-5%	25	<20%
2	<20%	26	<20%
3	0-5%	27	<20%
4	<20%	28	<20%
5	<20%	29	<20%
7	20-40%	30	20-40%
9	<20%	31	<20%
11	<20%	32	<20%
12	<20%	34	0-5%
13	<20%	35	0-5%
14	<20%	36	<20%
15	<20%	37	<20%
17	<20%	39	<20%
19	<20%		

Forbindelsen nr. 1 minsket i det samme forsøk ved anvendelses-konsentrasjon på bare 0,02% soppangrepet til <20%.

Eksempel 4

Virkning mot *Plasmopara viticola* (Bert. et Curt.) (Berl. et DeToni) på vinranker.

a) Residual-preventiv virkning.

I drivhus ble vinrankestiklinger av arten "Chasselas" dyrket.

I 10-blad-stadiet ble 3 planter sprøytet med fra virkesubstansen formulert som sprøypulver suppe (0,05% virksomt stoff).

Etter tørkning av sprøytebelegget ble plantene infisert jevnt på bladundersiden med sporesuspensjonen av soppen. Plantene ble deretter holdt i et fuktighetskammer. Etter denne tid viste seg tydelige sykdomssymptomer på kontrollplantene. Antall og størrelse av infeksjonsstedene til de behandlede planter tjente som vurderingsnormer for virksomheten til de prøvede substanser.

b) Kurativ virkning.

Vinrankestiklinger av arten "Chasselas" ble dyrket i drivhus og infisert med en sporesuspensjon av *Plasmopara viticola* på bladundersiden i 10-blad-stadiumet. Etter 24 timers opphold i fuktighetskabinen ble plantene sprøytet med en 0,05%ig suppe av virksomt stoff, som var fremstilt av et sprøytepulver av det virksomme stoff. Deretter ble plantene holdt i 7 dager i fuktighetskabinen. Etter denne tid viste det seg sykdomssymptomer på kontrollplantene. Antall og størrelse av infeksjonsstedene på de behandlede planter tjente som vurderingsnorm for virksomheten av de prøvede substanser.

I begge disse forsøkene i eksempel 4 viser forbindelsene av formel I sterk fungicid virkning ved følgende konsentrasjoner:

TABELL TIL EKSEMPEL 4 (Gjennomsnittsverdier)

Forb. nr.	Soppangrep i %	Forb. nr.	Soppangrep i %
1	0-5%	20	<20%
2	<20%	21	<20%
3	0-5%	22	<20%
4	<20%	25	20-40%
5	<20%	26	20-40%
6	<20%	27	<20%
8	20-40%	28	20-40%
9	0-5%	29	<20%
10	0-5%	30	20-40%
11	0-5%	31	20-40%
12	0-5%	32	20-40%
13	0-5%	33	20-40%
14	0-5%	34	0-5%
15	<20%	35	0-20%
16	<20%	36	0-5%
17	<20%	37	<20%
18	<20%	38	<20%
19	<20%	39	<20%

Forbindelsene nr. 1, 3, 9, 10, 13, 14 og 34 minsker i de samme forsøk ved anvendelseskonsentrasjoner på bare 0,02% soppangrepet

til <20%. D-formen til forbindelsene 1,3,9,13 og 34 som avledes fra D-konfigurasjonen til N-(1'-metoksykarbonyl-etyl)-2,6-dimetyl-anilin minsker ved anvendelseskonsentrasjoner på 0,02% soppangrepet til 0-10%.

EKSEMPEL 5

Virkning mot *Pythium debaryanum* på *Beta vulgaris* (sukkerroe).

a) Virkning etter jordapplikasjon.

Soppen blir kultivert på sterile havrekorn og tilsatt en jord/sand-oppløsning. Den således infiserte jorden blir fylt i blomsterpotter og sådd med sukkerroefrø. Rett etter utsåingen blir forsøkspreparatene formulert som sprøtepulver hellt over jorden som vandig suspensjon (0,002% virksomt stoff med ref. til jordvolumet). Pottene blir deretter satt i 2 - 3 uker i drivhus ved 20 - 24°C. Jorden blir herved holdt jevnt fuktig ved lett sprøyting med vann. Ved vurderingen av forsøket blir veksten av sukkerroeplantene såvel som andelen av friske og syke planter bestemt.

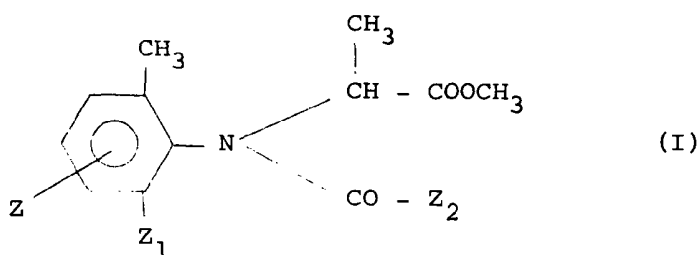
b) Virkning etter beiseapplikasjon.

Soppen ble kultivert på sterile havrekorn og tilsatt en jord-sand-blanding. Den således infiserte jorden blir fylt i blomsterpotter og sådd med sukkerroefrø, som var blitt beiset med forsøkspreparater formulert som beisepulver (0,1% virksomt stoff med ref. til frøvekten). De besådde pottene ble satt i 2 - 3 uker i drivhus ved 20 - 24°C. Jorden ble derved holdt jevnt fuktig ved lett sprøyting med vann. Ved vurderingen ble oppveksten av sukkerroeplantene såvel som andelen av sunde og syke planter bestemt.

Under betingelsene såvel fra forsøket a) som også b) vokste etter behandling med et av virkestoffene av formel I over 80% av sukkerroeplantene opp og hadde et jevnt sunt utseende. Ved behandling med en av de jodholdige virkestoffer nr. 20, 21, 22, 23, 24, 38 og 40 vokste mer enn 90% og mer av sukkerroeplantene sunt opp. Ved de ubehandlede kontroller vokste mindre enn 20% av plantene med til dels syklig utseende opp.

P a t e n t k r a v

1. Mikrobiocid virksomme halogenacylanilider
karakterisert ved formelen



hvor

Z betyr hydrogen eller metyl,
 Z_1 metyl eller etyl og
 Z_2 en klor-, brom- eller jodsubstituert
 C_2-C_4 alkylgruppe.

2. Forbindelser med formel I ifølge krav 1, karakterisert ved at Z_1 betyr metyl.
3. Forbindelser av formel I ifølge krav 1, karakterisert ved at Z betyr hydrogen og Z_1 metyl eller etyl, mens Z_2 står for en gruppe $\begin{array}{c} -CH - R \\ | \\ Y \end{array}$, hvori R betyr metyl eller etyl og Y betyr klor eller brom.
4. Forbindelse ifølge krav 1 karakterisert ved at den er N-(1'-metoksykarbonyl-etyl)-N- γ -klorbutyryl-2,6-dimetylanilin.
5. Forbindelse ifølge krav 1 karakterisert ved at den er N-(1'-metoksykarbonyl-etyl)-N- β -klorpropionyl-2,6-dimetylanilin.
6. Forbindelser ifølge kravene 1 - 5 karakterisert ved at de har D-konfigurasjon.

144963

20

7. Anvendelse av forbindelser av formel I ifølge krav
1 for bekjempelse av phytopathogene sopper.

8. Anvendelse av forbindelser ifølge ett av kravene
2 - 6 for bekjempelse av phytopathogene sopper.