



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199223
(11) (12)

[22] Přihlášeno 29 11 78

[21] [PV 7858-78]

[32] [31] [33] Právo přednosti od 30 11 77.
[P 27 53 278.1]
Německá spolková republika

[40] Zveřejněno 31 08 79

[45] Vydáno 15 05 83

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/40
C 07 D 211/94

[72]

Autor vynálezu

GOETZ NORBERT dr., WORMS, HIMMELE WALTER dr., WALLDORF,
ZEEH BERND dr., LUDWIGSHAFEN a POMMER ERNST-HEINRICH dr.,
LIMBURGERHOF (NSR)

[73]

Majitel patentu

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

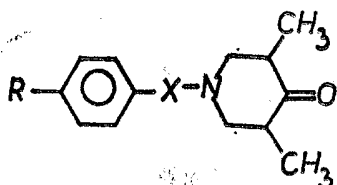
(54) Fungicidní prostředek

1

Předložený vynález se týká fungicidního prostředku, který obsahuje jako účinné složky nové cenné aralkyl-3,5-dimethylpiperidin-4-ony a jejich soli.

Z německých patentových spisů číslo 1 164 152, 1 173 722, 1 198 125 a DOS 2 461 513 je známo používat N-alkylsubstituované morfoliny a jejich soli jako fungicidy.

Nyní bylo zjištěno, že deriváty 3,5-dimethylpiperidin-4-onu obecného vzorce



v němž

X znamená přímý nebo rozvětvený alkylenový zbytek se 3 až 10 atomy uhlíku,

R znamená alkylovou skupinu nebo alkoxykupinu vždy s 1 až 8 atomy uhlíku, výhodně isopropylovou nebo terc.butylovou skupinu,

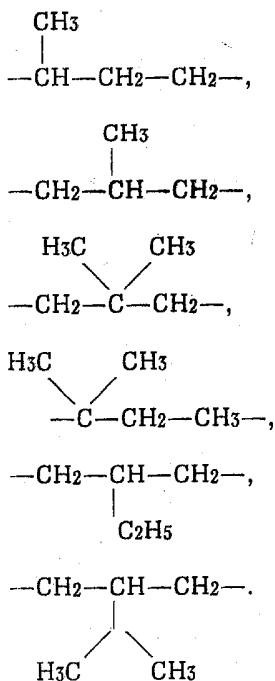
a jejich soli mají dobrý fungicidní účinek, který převyšuje účinek známých derivátů morfolinu.

2

Jako soli přicházejí v úvahu soli s anorganickými nebo organickými kyselinami, jako například s kyselinami halogenovodíkovými

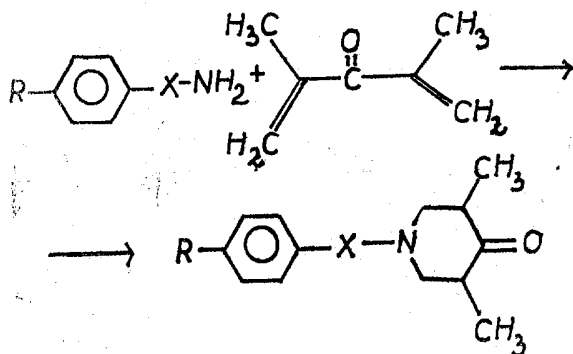
(s kyselinou chlorovodíkovou,
s kyselinou bromovodíkovou),
s kyselinou sírovou,
s kyselinou dusičnou,
s kyselinou fosforečnou,
s kyselinou mravenčí,
s kyselinou octovou,
s kyselinou propionovou,
s kyselinou máselnou,
s kyselinou akrylovou,
s kyselinou šťavelovou,
s kyselinou adipovou,
s kyselinou mléčnou,
s kyselinou vinnou,
s kyselinou citrónovou,
s kyselinou trichloroctovou,
s kyselinou stearovou,
s kyselinou olejovou,
s kyselinou p-toluensulfonovou,
s kyselinou dodecylbenzensulfonovou,
s kyselinou dodekansulfonovou nebo
s kyselinou perfluoroktanovou.

Symbol X znamená například skupinu



Symbol R znamená například skupinu methylovou, ethylovou, isopropylovou, butylovou, sek. butylovou, terc. butylovou, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, isopropoxyskupinu.

N-substituované 3,5-dimethylpiperidin-4-ony podle vynálezu se mohou vyrábět reakcí odpovídajících primárních aminů s 2,4-dimethylpenta-1,4-dien-4-onem:



přičemž R a X mají shora uvedený význam.

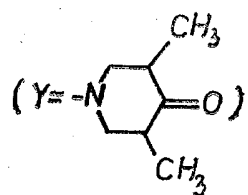
Potřebné primární aminy se dají vyrobit redukční aminací z odpovídajících aldehydů popřípadě ketonů [Houben-Weyl „Methoden der organischen Chemie“, sv. 11/1, str. 602 a další]. 2-Methyl-3-(p-terc.butylfenyl)propylamin lze vyrábět například podle následujícího předpisu.

800 dílů (díly hmotnostní) 2-methyl-3-(p-terc.butylfenyl)propanalu se rozpustí v 800 dílech methanolu a tento roztok se předloží spolu se 150 díly Raney-niklu do hydrogenačního autoklávu o obsahu 3 litrů. Do autoklávu se natlačí 540 dílů amoniaku a potom se reakční směs zahřeje na 90 °C. Při 90 °C se do autoklávu pod tlakem přivádí tak dlouho vodík až se dosáhne celkového tlaku 10 MPa. Hydrogenace se provádí za tohoto konstantního tlaku 30 hodin.

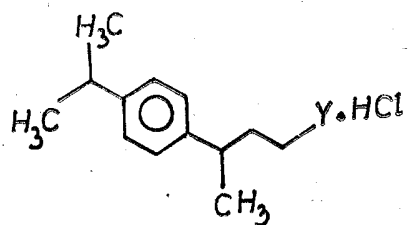
Reakční produkt se potom zfiltruje a filtrát se zpracuje destilační cestou. Přitom se získá 750 dílů (asi 93 % teorie) 2-methyl-3-(p-terc.butylfenyl)propylaminu, teplota varu 97 °C/1,3 Pa.

Syntéza 2,4-dimethylpenta-1,4-dien-3-onu se může provádět z diisopropylketonu bromací a odštěpením bromovodíku [O. Sorokin, Izv. Akad. Nauk SSSR 1961, 460 až 466] nebo podle Houben-Weyl „Methoden der organischen Chemie“, sv. 7/2a, str. 743 popřípadě S. F. Reed, J. Org. Chem. 27, str. 4116 [1962].

Ze sloučenin podle vynálezu jsou shrnuty v tabulce například následující:

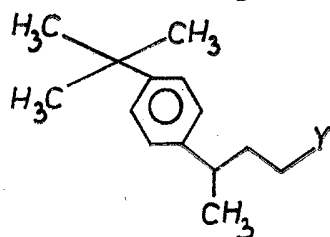
Sloučenina
čísloTeplota varu
°C/PaTeplota tání
[°C]

1



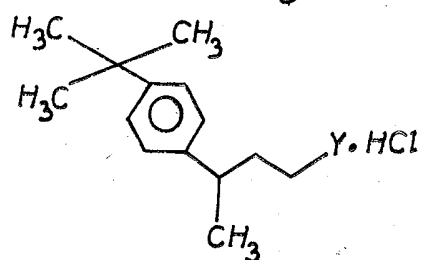
188

2



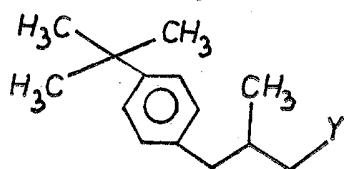
152/66,7

3



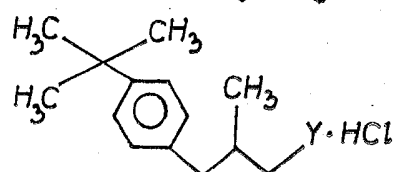
200

4



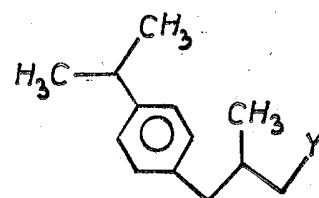
187/666,7

5



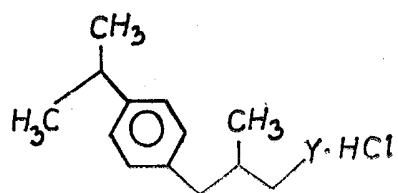
210

6

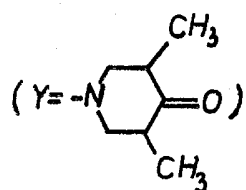


205/666,7

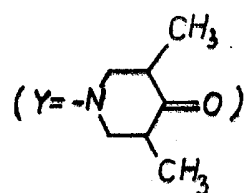
7



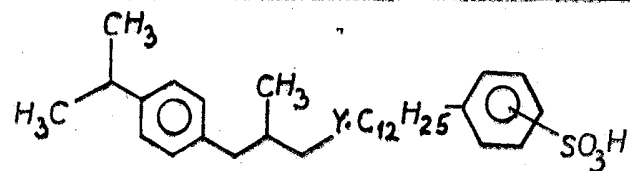
184

Sloučenina
čísloTeplota varu
°C/PaTeplota tání
(°C)

8			200
9		143/1,3	
10		155/1,3	
11		140/2,7	
12		162/1,3	
13			108
14		158/1,3	
15		154/6,7	

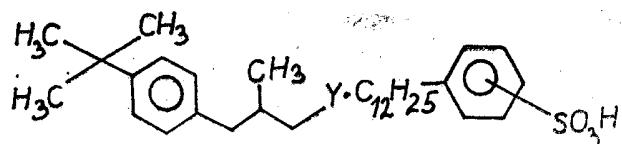
Sloučenina
čísloTeplota varu
°C/PaTeplota tání
[°C]

16



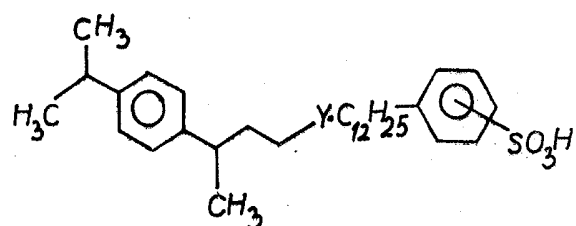
110

17



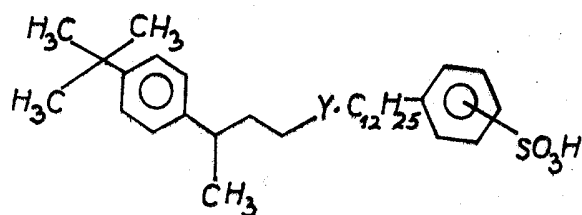
102

18



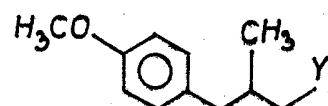
121

19



112

20



160/1,3

Příklady ilustrující způsob výroby účinných látek:

Příklad 1

25 dílů (díly hmotnostní) 3-(p-terc. butylfenyl)-2,2-dimethylpropylaminu se rozpustí ve 100 dílech methanolu. Při teplotě místnosti se přidá roztok 12,6 dílu 2,4-dimethylpenta-1,4-dien-3-onu ve 30 dílech methanolu a potom se směs zahřívá 5 hodin na teplotu varu (65 °C) pod zpětným chladičem. Reakční směs se zpracuje destilační cestou, přičemž se získá 32 dílů (přibližně 85 % teorie) N-[3-(p-terc.butylfenyl)-2,2-dimethylpropyl]-3,5-dimethylpiperidin-4-onu o teplotě varu 162 °C/1,3 Pa (sloučenina č. 12).

Příklad 2

6,3 dílu N-[2-(p-terc.butylfenyl)propyl]-3,5-dimethylpiperidin-4-onu se rozpustí v 50 dílech methanolu a při teplotě místnosti se přidáním 32,5 objemového dílu 0,5 M methanického roztoku dodecylbenzensulfonové kyseliny upraví hodnota pH na 5. Potom se rozpouštědlo zcela oddestiluje a získá se 10,5 dílu (asi 82 % teorie) soli N-[2-(p-terc.butylfenyl)propyl]-3,5-dimethylpiperidin-4-onu s dodecylbenzensulfonovou kyselinou, teplota tání 112 °C (sloučenina č. 19).

Účinné látky podle vynálezu a odpovídající fungicidní prostředky jsou vhodné zejména k potírání houbových chorob rostlin, jako je například

padlí (Erisiphe graminis) na obilovinách,
padlí řepné (Erysiphe cichoriacerum) na rostlinách,
padlí jabloňové (Podosphaera leucotricha) na jabloních,
padlí révové (Uncinula necator) na vinné révě,
padlí rdesnové (Erysiphe polygoni) na fazolích,
padlí broskvoňové (Sphaerotheca pan-nosa) na růžích,
padlí (Microsphaera quercu) na dubech,
padlí (Mycosphaerella musicola) na banánovnících,
houby typu rzí (Puccinia) na obilovinách,
rez fazolová (Uromyces appendiculatus a Uromyces phaseoli) na fazolích,
Hemileia vastatrix na kávovnících a
kořenomorka bramborová (Rhizoctonia solani).

Tyto látky jsou systemicky účinné. Jsou přijímány jak kořeny tak i listy a odtud dopravovány do rostlinné tkáně.

Při aplikaci nových účinných látek k ošetření rostlin vůči houbovým chorobám se aplikované množství pohybuje mezi 0,025 a 5 kg účinné látky/ha. Za účelem ochrany povrchu stromů nebo plodů se mohou účin-

né látky používat také v kombinaci s disperzemi plastické hmoty v koncentraci 0,25 až 5 %, vztaženo na hmotnost disperze. Fungicidy obsahují obecně mezi 0,1 a 95 hmotnostními % účinné látky, výhodně mezi 0,5 a 90 %.

Účinné látky se mohou mísit s dalšími známými fungicidy. V četných případech se přitom dosáhne zvětšení spektra fungicidního účinku; u některých směsí fungicidů v hmotnostních poměrech 1:10 až 10:1 dochází také k synergickým efektům, tj. fungicidní účinnost kombinovaného produktu je větší než součet účinků jednotlivých složek. Fungicidy, které se mohou kombinovat se sloučeninami podle vynálezu, jsou například:

dithiokarbamáty a jejich deriváty, jako dimethyldithiokarbamát zinečnatý, ethylen-bis-dithiokarbamát manganatý, ethylendiamin-bis-dithiokarbamát mangano-zinečnatý, ethylen-bis-dithiokarbamát zinečnatý, tetramethylthiuram disulfid, amoniakální komplex N,N-ethylen-bis-dithiokarbamátu cínatého a N,N'-polyethylen-bis-(thiokarbamoyl)disulfidu, N,N'-propylen-bis-dithiokarbamát zinečnatý, amoniakální komplex N,N'-propylen-bis-dithiokarbamátu zinečnatého a N,N'-polypropylen-bis-(thiokarbamoyl)disulfidu;
heterocyklické sloučeniny, jako N-trichlormethylthiotetrahydroftalimid, N-trichlormethylthioftalimid, N-(1,1,2,2-tetrachlorethylthio)tetrahydroftalimid, methylester 1-(butylkarbamoyl)-2-benzimidazolkarbamové kyseliny, 2-methyloxykarbonylaminobenzimidazol, 2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 5-butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methylpirimidin, 1,2-bis-(3-ethoxykarbonyl-2-thioureido)-benzen, 1,2-bis-(3-methoxykarbonyl-2-thioureido)-benzen,

a různé další fungicidy, jako dodecylguanidinacetát, N-dichlorfluormethylthio-N,N'-dimethyl-N-fenyldiamin kyseliny sírové, 2,5-dimethylfuran-3-karboxanilid, cyklohexylamid 2,5-dimethylfuran-3-karboxylové kyseliny, anilid 2-jodbenzoové kyseliny, anilid 2-brombenzoové kyseliny, diisopropylester 3-nitroisofthalové kyseliny, 1-(1,2,4-triazol-1'-yl)-[1-(1-(4'-chlor-fenoxy))]-3,3-dimethylbutan-2-on,

1-(1-imidazolyl)-2-allyloxy-2-(2,4-dichlorfenyl)ethan,
 piperazin-1,4-diyl-bis-1-(2,2,2-trichlor-ethyl)formamid,
 2,4,5,6-tetrachlorisofthalonitril,
 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazolinium-methylsulfát,
 β -(4-chlorfenoxy)- α -(1,1-dimethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol.

Aplikace se provádí například formou přímo rozstříkovatelných roztoků, prášků, suspenzí nebo disperzí, emulzí, olejových disperzí, past, popraší, posypů, granulátů a to rozstříkáváním, zamlžováním, poprašováním, posypem nebo zaléváním. Aplikační formy se řídí zcela účely použití: v každém případě by měly pokud možno zajistit co nejjemnější rozptýlení účinných látek podle vynálezu.

Pro přípravu přímo rozstříkovatelných roztoků, emulzí, past a olejových disperzí přicházejí v úvahu frakce minerálního oleje o střední až vysoké teplotě varu, jako je kerosin nebo olej pro naftové motory, dále dehtové oleje atd., jakož i oleje rostlinného nebo živočišného původu, alifatické, cyklické a aromatické uhlovodíky, jako například benzen, toluen, xylen, parafin, tetrahydro-naftalen, alkylované naftaleny nebo jejich deriváty, například methanol, ethanol, propanol, butanol, chloroform, tetrachlormethan, cyklohexanol, cyklohexanon, chlorbenzen, isoforon atd., silně polární rozpouštědla, například dimethylformamid, dimethylsulfoxid, N-methylpyrrolidon, voda atd.

Vodné aplikační formy se mohou připravovat z emulzních koncentrátů, past nebo ze smáčitelných prášků, olejových disperzí přidavkem vody. Za účelem přípravy emulzí past nebo olejových disperzí se mohou látky jako takové nebo rozpuštěny v oleji nebo rozpouštědle, homogenizovat ve vodě pomocí smáčedel, adheziv, dispergátorů nebo emulgátorů. Mohou se však připravovat také koncentráty, které sestávají z účinné látky, smáčedla, adheziva, dispergátoru nebo emulgátoru a popřípadě rozpouštědla nebo oleje, které jsou vhodné k ředění vodou.

Z povrchově účinných látek lze uvést: soli kyseliny lignisulfonové s alkalickými kovy, s kovy alkalických zemin či soli a-

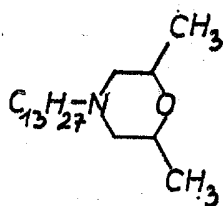
monné, naftalensulfonové kyseliny, fenol-sulfonové kyseliny, alkylarylsulfonáty, alkylsulfáty, alkylsulfonáty, soli kyseliny dibutyl-naftalensulfonové s alkalickými kovy a s kovy alkalických zemin, laurylethersulfát, sulfatované mastné alkoholy, soli mastných kyselin s alkalickými kovy a s kovy alkalických zemin, soli sulfatovaných hexadekanolů, heptadekanolů, oktadekanolů, soli sulfatovaných glykoetherů mastných alkoholů, kondenzační produkty sulfonovaného naftalenu a derivátů naftalenu s formaldehydem, kondenzační produkty naftalenu, popřípadě naftalensulfonových kyselin s fenolem a formaldehydem, polyoxyethylenoktylfenoethery, ethoxylovaný isooktylfenol, oktylfenol-, nonylfenol-, alkylfenolpolyglykoether, tributylfenylpolyglykoether, alkylarylpolyetheralkoholy, isotridecylalkoholy, kondenzační produkty mastných alkoholů s ethylenoxidem, ethoxylovaný ricinový olej, polyoxyethylenalkylethery, ethoxylovaný polyoxypropylen, laurylalkoholpolyglykoetheracetát, estery sorbitu, lignin, sulfitové odpadní louhy a methylcelulóza.

Prášky, posypy a popraše se mohou vyrábět smísením nebo společným rozemletím látek s pevným nosičem.

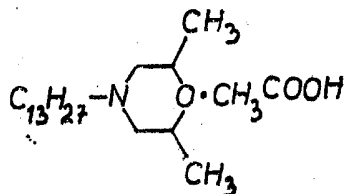
Granuláty, například obalované, impregnované a homogenní granuláty, se mohou vyrábět vázáním účinných látek na pevné nosné látky. Pevnými nosnými látkami jsou například minerální hlinky, jako je silikagel, kyseliny křemičité, silikagel, křemičitan, mastek, kaolin, attaclay, vápenec, vápno, křída, bolus, spraš, jíl, dolomit, diatomit, síran vápenatý a síran hořečnatý, kysličník hořečnatý, rozemleté plastické hmoty, hnojiva, jako například síran amonný, fosforečnan amonný, močovina a rostlinné produkty, jako obilná mouka, mučka z kůry stromů, dřeva a ořechových skořápek, prášková celulóza a další pevné nosné látky.

Ke směsím nebo jednotlivým účinným látkám se mohou přidávat oleje různého typu, herbicidy, fungicidy, baktericidy, stopové prvky, hnojiva, antioxidační činidla (např. silikony), regulátory růstu, protijedy nebo další účinné sloučeniny.

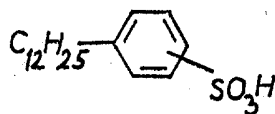
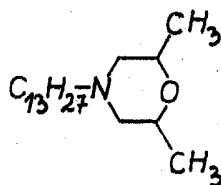
Pro následující pokus bylo použito následujících známých srovnávacích látek:



účinná látka č. 21
(německý patent č. 1 164 152)



účinná látka č. 22
(německý patent č. 1 173 722)



účinná látka č. 23
(DOS 2 461 513)

Příklad 3

Listy rostlin pšenice druhu „Jubilar“ rostoucí v květináčích se postřikají vodnými emulzemi sestávajícími z 80 % (% hmotnostní) účinné látky a 20 % emulgátoru a po oschnutí vrstvy postřiku se popráší oidiemi (spóry) padlí pšeničného (*Erysiphe gra-*

minis var. tritici). Pokusné rostliny se potom umístí do skleníku při teplotách mezi 20 a 22 °C a při 75 až 80 % relativní vlhkosti vzduchu. Po 10 dnech se zjistí stupeň vývoje padlí.

Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce:

Účinná látka	Napadení listů po postřicích x-% suspenzí účinné látky	
	x = 0,025	0,05
3	0	0
4	2	0
5	2	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
14	0	0
15	0	0
16	1	0
17	0	0
19	1	0
21) známá	2	1
22)	2	1
kontrola (nešetřeno)		

5

0 = žádné napadení — odstupňováno až do 5, což je celkové napadení

Příklad 4

Při dalším pokusu se odpovídajícím způsobem jako je popsán v příkladu 3, ošetří

listy rostlin ječmene druhu „Firlbecks Union“ rostoucí v květináčích a popráší se spórami (konidii) padlí (*Erysiphe graminis* var. *hordei*).

Účinná látka	Napadení listů po postřicích x-% suspenzí účinné látky	
	x = 0,025	0,05
2	0	0
3	0	0
4	0	0
5	0	0
7	0	0
12	0	0
14	0	0
15	0	0
16	0	0
17	0	0
18	0	0
19	0	0
20	0	0
22 známá	1	1
kontrola (neošetřeno)		5

Vysvětlivky:

0 = žádné napadení, odstupňováno až do 5, což je celkové napadení

Příklad 5

Listy rostlin pšenice rostoucí v květináčích se uměle infikují rzí pšeničnou (*Puccinia recondita*) a 48 hodin se při teplotě 20 až 25 °C ponechají v místnosti, která je nasycena vodní parou. Potom se rostliny postříkají vodnými suspenzemi, které obsahují

směs 80 % testované látky a 20 % sodné soli kyseliny ligninsulfonové rozpuštěnou nebo emulgovanou ve vodě a umístí se do skleníku při teplotách mezi 20 a 22 °C a při 75 až 80 % relativní vlhkosti vzduchu. Po 10 dnech se posoudí stupeň vývoje rzi.

Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce:

Účinná látka	Napadení listů po postřicích x-% suspenzí účinné látky	
	x = 0,05	0,1
3	2	1
4	0	0
5	0	0
6	0	0
7	0	0
16	0	0
17	0	0
21) známá	3	2
22)	4	3
23)	3	3
kontrola (neošetřeno)		5

0 = žádné napadení — odstupňováno až do 5, což je celkové napadení

Příklad 6

90 hmotnostních dílů sloučeniny 1 se smísí s 10 hmotnostními díly N-methyl- α -pyrrolidonu a získá se roztok, který je vhodný k aplikaci ve formě minimálních kapek.

Příklad 7

20 hmotnostních dílů sloučeniny 2 se rozpustí ve směsi, která sestává z 80 hmotnostních % xylenu, 10 hmotnostních % adičního produktu 8 až 10 mol ethylenoxidu s 1 mol N-monoethanolamidu olejové kyseliny, 5 hmotnostních dílů vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny a 5 hmotnostních dílů adičního produktu 40 mol ethylenoxidu s 1 mol ricinového oleje. Vylitím tohoto roztoku do 100 000 hmotnostních dílů vody a jemným rozptýlením se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 hmotnostního % účinné látky.

Příklad 8

20 hmotnostních dílů sloučeniny 3 se rozpustí ve směsi, která sestává z 40 hmotnostních dílů cyklohexanonu, 30 hmotnostních dílů isobutanolu, 20 hmotnostních dílů adičního produktu 7 mol ethylenoxidu s 1 mol isooktylphenolu s 10 hmotnostních dílů adičního produktu 40 mol ethylenoxidu s 1 mol ricinového oleje. Vylitím tohoto roztoku do 100 000 hmotnostních dílů vody a jemným rozptýlením se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 hmotnostního % účinné látky.

Příklad 9

20 hmotnostních dílů sloučeniny 1 se rozpustí ve směsi, která sestává z 25 hmotnostních dílů cyklohexanolu, 65 hmotnostních dílů frakce minerálního oleje o teplotě varu 210 až 280 °C a 10 hmotnostních dílů adičního produktu 40 mol ethylenoxidu s 1 mol ricinového oleje. Vylitím tohoto roztoku do 100 000 hmotnostních dílů vody a jemným rozptýlením se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 hmotnostního % účinné látky.

Příklad 10

20 hmotnostních dílů účinné látky 2 se

dobře smísí se 3 hmotnostními díly sodné soli diisobutyl-naftalen- α -sulfonové kyseliny, 17 hmotnostními díly sodné soli ligninsulfonové kyseliny ze sulfitových odpadních výluhů a 60 hmotnostními díly silikagelu a směs se rozemele v kladivovém mlýnu. Jemným rozptýlením směsi ve 20 000 hmotnostních dílech vody se získá postřiková suspenze, která obsahuje 0,1 hmotnostního % účinné látky.

Příklad 11

3 hmotnostní díly sloučeniny 3 se smísí důkladně s 97 hmotnostními díly jemně dispergovaného kaolinu. Tímto způsobem se získá popraš, která obsahuje 3 hmotnostní % účinné látky.

Příklad 12

30 hmotnostních dílů sloučeniny 4 se důkladně smísí se směsí 92 hmotnostních dílů práškovitého silikagelu a 8 díly (hmotnostními) parafinového oleje, který byl nastříkán na povrch tohoto silikagelu. Tímto způsobem se získá přípravek účinné látky s dobrou adhezí.

Příklad 13

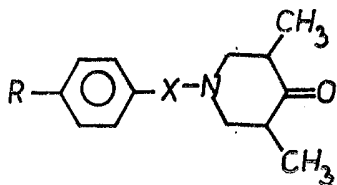
40 hmotnostních dílů účinné látky 1 se důkladně smísí s 10 díly sodné soli kondenzačního produktu fenolsulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu, 2 díly silikagelu a 48 díly vody. Získá se stabilní vodná disperze. Zředěním 100 000 hmotnostními díly vody se získá vodná disperze, která obsahuje 0,04 hmotnostního % účinné látky.

Příklad 14

20 dílů účinné látky 2 se důkladně smísí se 2 díly vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny, 8 díly polyglykoetheru mastného alkoholu, 2 díly sodné soli kondenzačního produktu fenolsulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu a 68 díly parafinického minerálního oleje. Získá se stabilní vodná disperze.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje pevný nebo kapalný nosič a jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden derivát N-substituovaného 3,5-dimethylpiperidin-4-onu obecného vzorce



v němž

X znamená přímý nebo rozvětvený alkylenový zbytek se 3 až 10 atomy uhlíku,

R znamená alkylovou skupinu nebo alkoxy skupinu vždy s 1 až 8 atomy uhlíku, nebo jeho sůl.