

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

207 647 B

(21) A bejelentés száma: 6511/90
(22) A bejelentés napja: 1990. 10. 19.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 39 35 113 1989. 10. 21. DE

(51) Int. Cl.⁵

A 01 N 43/653

A 01 N 43/20

A 01 N 43/40

A 01 N 43/84

(40) A közzététel napja: 1991. 05. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 05. 28. SZKV 93/05

(72) Feltalálók:

dr. Seele, Rainer, Fussgönheim (DE)
dr. Löcher, Friedrich, Limburgerhof (DE)
dr. Saur, Reinhold, Böhl-Iggelheim (DE)
dr. Ammermann, Eberhard, Ludwigshafen/Rhein (DE)
dr. Lorenz, Gisela, Neustadt (DE)

(73) Szabadalmaz:

BASF Ag., Ludwigshafen/Rhein (DE)

(74) Képviselő:

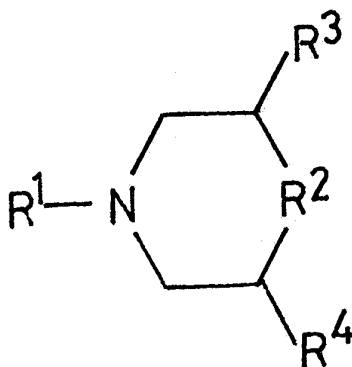
S.B.G. és K. Ügyvédi és Szabadalmi Iroda,
Budapest

(54) **Hatóanyagként oxiránszármazékot és piperidin- vagy
morfolin-származékot tartalmazó szinergetikus fungicid készítmény**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya olyan szinergetikus hatású fungicid készítmény, amely 2-(4-fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il-metil)-oxirán és egy (II) általános képletű heterociklusos vegyület – ahol
R¹ tridecil vagy 3-(4-terc-butil-fenil)-2-metiol-pro-

pil-csoport;
R² metilénecsopót vagy oxigénatom; és
R³, R⁴ egymástól függetlenül hidrogénatom, vagy metilcsoport – vagy ennek sója 5:1 – 1:5 tömegarányú keverékét tartalmazza hatóanyagként.



(II)

A találmány szinergetikus hatású fungicid készítményekre vonatkozik.

Ismeretes, hogy az (I) képletű 2-(4-fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il-metil)-oxirán és sói fungicidként alkalmazhatók (EP 196 038 sz. szabadalmi leírás). Ismeretes továbbá, hogy az (A) képletű fenpropimorf hatóanyag, 4-[3-(4-terc-butil-fenil)-2-metil-propil]-cisz-2,6-dimetil-morfolin és sói a (B) képletű fenpropidin hatóanyag, N-[3-(4-terc-butil-fenil)-2-metil-propil]-piperidin és sói, valamint a (C) képletű tridemorf hatóanyag, 2,6-dimetil-N-tridecil-morfolin és sói fungicidként használatosak (DE-A-27 52 096, 27 52 135 és 11 65 930 számú német szövetségi köztársaságbeli nyilvánosságra hozott szabadalmi bejelentések).

Azt találtuk, hogy olyan készítmények, amelyeknek hatóanyagai

a) az (I) képletű 2-(4-fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il-metil)-oxirán és

b) egy (II) általános képletű heterociklikus vegyület – a képletben

R^1 jelentése tridecil-csoport ($CH_3-C_{12}H_{24}$) vagy a (D) általános képletű csoport, ahol

R^2 jelentése metilén-csoport, vagy oxigén-atom,

R^3, R^4 jelentése metilcsoport vagy hidrogén-atom, vagy ezeknek növények által elviselhető sói keverékei – szinergetikus fungicid hatással rendelkeznek.

Az a) és b) vegyületek keverési arányát (tömegarányát) úgy választjuk meg, hogy szinergetikus fungicid hatás lépjen fel, így például a) vegyület : b) vegyület aránya 5:1 – 1:5, kiváltképp 3:1 – 1:3, előnyösen 2:1 – 1:2.

Az a) komponensként szereplő 2-(4-fluor-fenil)-3-(klór-fenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il-metil)-oxirán négy sztereoizomer formában fordulhat elő, s ezek fungicid hatása eltérő. Előnyösnek mutatkozik a két cisz-izomer, azaz azok az enantiomerek, amelyekben a triazol-metil-csoport és a 2-klór-fenil-csoport az oxirán-gyűrűnek egyazon oldalán helyezkedik el. A fenpropimorf két enantiomer formában jelentkezik, s kettőjük közül hatóanyag-partnerként előnyben részesül a (-)-enantiomer, amelynek S-konfigurációja van. A találmány magábfoglalja az a) és b) vegyületek tiszta izomerjeinek elegyeit, különösen a 2-(4-fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il-metil)-oxirán egyik cisz-enantiomerjének a fenpropimorf (-)-cisz-enantiomerjével készült elegyét.

A találmány kiterjed olyan készítményekre is, amelyekben az a) hatóanyag komponensként szereplő 2-(4-fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il-metil)-oxirán túlnyomórészt a két cisz-enantiomer formájában fordul elő.

A sókat savakkal, például hidrogén-halogenidekkel, így hidrogén-fluoriddal, hidrogén-kloriddal, hidrogén-bromiddal vagy hidrogén-jodiddal, továbbá kénsavval, foszforsavval, salétomsavval vagy szerves savakkal, így ecetsavval, trifluor-ecetsavval, triklór-ecetsavval,

propionsavval, glikolsavval, tejsavval, borostyánkőssavval, citromsavval, benzoessavval, fahéjsavval, oxálsavval, hangyasavval, benzolszulfonsavval, p-toluolszulfonsavval, metánszulfonsavval, szalicilsavval, p-amino-szalicilsavval vagy 1,2-naftalin-diszulfonsavval való reagáltatással állítjuk elő.

A gyakorlatban előnyösen a tiszta a) és b) hatóanyagokat alkalmazzuk, amelyekhez további agrokémiai hatóanyagok, így inszekticidek, akaricidek, nematocidek, herbicidek, egyéb fungicidek, növekedésszabályozók és/vagy műtrágyák járulhatnak.

Az új elegyek általában a növénypatogén gombák széles spektruma, kiváltképp tömlősgombák (Ascomycetes) és a bazidiumos gombák (Basidiomycetes) elleni kiváló hatékonyságukkal tűnnek ki. Egyrésztük szisztematikus hatású és levél- vagy talajfungicidként alkalmazható.

Különösen érdekesek a fungicid hatóanyagok a különböző kultúrnövényeket, kiváltképp búzát, rozst, árpát, zabot, rizst, kukoricát, pázsitfűvet, gyapotot, szóját, kávé, cukornádat, a kertészetben és a szőlészetben gyümölcsfákat és dísznövényeket, valamint zöldségféléket, így uborkát, babot és tökféléket vagy ezek magjait károsító számos gombafaj irtása szempontjából.

Kórokozó	Megbetegedés	Gazdanövény
Erysiphe graminis	gabonalisztharmat	gabonafélék
Erysiphe cichoracearum	lisztharmat	kabakosok
Sphaerotheca fuliginea	lisztharmat	kabakosok
Podosphaera leucotrichia	lisztharmat	alma
Uncinula necator	lisztharmat	szőlő
Puccinia sp.	rozsdabetegségek	gabonafélék
Rhizoctonia sp.	gyökérpenész	gyapot, pázsitfűvek
Ustilago sp.	üszög	gabonafélék, kukorica, cukornád
Venturia inaequalis	varasodás	alma
Helminthosporium sp.	penészedés	gabonafélék, kukorica
Septoria nodorum	szártörés	búza
Botrytis cinerea	szürkepenész	szamóca, szőlő
Cercospora arachidicola	levélfoltosság	földimogyoró
Pseudocercospora herpotrichoides	levélfoltosság	búza, árpa
Pyricularia oryzae	levélfoltosság	rizs
Phytophthora infestans	burgonyavész	burgonya, paradicsom
Fusarium sp.	fehérpenész	különböző növények
Plasmospora viticola	peronoszpóra	szőlő
Alternaria sp.	levélfoltosság	gyümölcs- és zöldségfélék

A hatóanyagokat olyan módon alkalmazzuk, hogy a növényeket az elegyek fungicid hatású mennyiségeivel permetezzük vagy porozzuk, vagy a növények magjait az elegyekkel kezeljük. Az alkalmazás a növényeknek

vagy a magoknak a gomba általi fertőzése előtt vagy az után történik. A gombát vagy a gombafertőzéstől megvédendő növényeket, vetőmagot, materiáliákat vagy talajt az elegy fungicid hatású mennyiségével kezeljük.

A kezelést elvégezhetjük olyan módon is, hogy az a) és b) hatóanyagokat rövid időközben egymás után egyenként alkalmazzuk, s így az elegy csak a növényen vagy a vetőmagon jön létre. Az új elegyek a szokásos módon formálhatók, így oldatok, emulziók, szuszpenziók, porok, porozószerke, paszták és granulátumok alakjában. Az alkalmazási formák teljes mértékben igazodnak az alkalmazás céljához, s minden esetben biztosítani kell a hatóanyag finom és egyenletes eloszlását. A formált készítmények ismert módokon állíthatók elő, így az elegyek oldószerekkel és/vagy hordozóanyagokkal való elegyítése útján, esetenként emulgeáló- vagy diszpergálószerkeket használva. Ha vizet használunk hígítószerként, akkor segédoldószereként más szerves oldószereket is alkalmazhatunk. Segédanyagként ilyenkor lényegében az alábbiak jöhetnek számításba: oldószerek, így aromás szénhidrogének (például xilol), klórozott aromás szénhidrogének (például klór-benzolok), paraffinok (például kőolaj-frakciók), alkoholok (például metanol, butanol), ketonok (például ciklohexanon), aminok (például etanol-amin, dimetil-formamid) és víz; hordozóanyagok, így természetes ásványörlemények (például kaolinok, agyagásványok, talkum, kréta) és szintetikus ásványlisztek (például nagydiszperzitású kovásv, szilikátok); emulgeálószerke, így nem-ionogén és anionos emulgátorok (például polioxi-etilén-zsíralkohol-éterek, alkil- és aril-szulfonátok) és diszpergálószerke, például lignin-szulfiszennylugok és metil-cellulóz.

A fungicid készítmények általában 0,1–95 tömeg%, előnyösen 0,5–90 tömeg% találmány szerinti hatóanyag elegyet tartalmaznak.

Az alkalmazási dózisok az elérni kívánt hatástól függően 0,02 és 3 kg/ha elegy közé esnek vagy ennél magasabbak. Az új elegyek az anyagvédelemben (favédelemben) is használhatók, pl. *Paecilomyces variotii* ellen. Vetőmagkezelés esetén általában 0,001–50, előnyösen 0,01–10 g elegyet használunk vetőmagonként.

A szerek, illetve a belőlük készült használatra kész készítmények, így oldatok, emulziók, szuszpenziók, porok, porozószerke, paszták vagy granulátumok ismert módokon alkalmazhatók, így például permetezéssel, ködképzéssel, porozással, kiszórással, csávázással vagy öntözéssel.

Példák az ilyen készítményekre:

- I. Az a) vegyület fenpropimorffal adott elegyének 90 tömegrésznnyi mennyiségét elkeverjük 10 tömegrész N-metil-alfa-pirrolidonnal. Az ily módon kapott oldat megfelel a legkisebb cseppecskék alakjában való alkalmazás céljainak.
- II. Az a) vegyület fenpropidinnel adott elegyének 20 tömegrésznnyi mennyiségét feloldjuk egy olyan elegyben, amelynek összetétele 80 tömegrész xilol, 10 tömegrész 8–10 mol etilén-oxidnak 1 mol olajsav-N-mono-etanolamiddal adott addíciós terméke, 5 tömegrész dodecil-benzolszulfonsav-kal-

ciumsó, valamint 5 tömegrész 40 mol etilén-oxidnak 1 mol ricinusolajjal adott addíciós terméke. Az oldatot vízbe öntve és vízzel finoman eloszlatva vizes diszperziót kapunk.

- III. Az a) vegyület trimedorffal adott elegyének 20 tömegrésznnyi mennyiségét feloldjuk egy olyan elegyben, amelynek összetétele 40 tömegrész ciklohexanon, 30 tömegrész izobutanol és 20 tömegrész 40 mol etilén-oxidnak 1 mol ricinusolajjal adott addíciós terméke. Az oldatot vízbe öntve és a vízzel finoman eloszlatva vizes diszperziót kapunk.
 - IV. Az a) vegyület fenpropimorffal adott elegyének 20 tömegrésznnyi mennyiségét feloldjuk egy olyan elegyben, amelynek összetétele 25 tömegrész ciklohexanol, 65 tömegrész 210–280 °C forrponitú ásványolaj-frakció és 10 tömegrész 40 mol etilén-oxidnak 1 mol ricinusolajjal adott addíciós terméke. Az oldatot vízbe öntve és vízzel finoman eloszlatva vizes diszperziót kapunk.
 - V. Az a) vegyület fenpropidinnel adott elegyének 80 tömegrésznnyi mennyiségét bensőségesen elkeverjük 3 tömegrész diizobutil-naftalin-alfa-szulfonsav-nátriumsóval, szulfit-szennylúgból nyert lignin-szulfonsav-nátrium-só 10 tömegrésznnyi mennyiségével, és 7 tömegrész poralakú szilikagéllel, s kalapácsmalomban összeőröljük. Az elegyet vízzel finoman eloszlatva permetlevet kapunk.
 - VI. Az a) vegyület tridemorffal adott elegyének 3 tömegrésznnyi mennyiségét 97 tömegrész finomszemcséjű kaolinnal bensőségesen elkeverjük. Ilyen módon 3 tömeg % hatóanyag-tartalmú porozószerke kapunk.
 - VII. Az a) vegyület fenpropimorffal adott elegyének 30 tömegrésznnyi mennyiségét bensőségesen elkeverjük egy olyan keverékkel, amely 92 tömegrész por alakú szilikagélből és a szilikagél felületére permetezett 8 tömegrész paraffinolajból áll. A hatóanyagnak ily módon való formálása jó tapadóképességű készítményt ad.
 - VIII. Az a) vegyület fenpropimorffal adott elegyének 40 tömegrésznnyi mennyiségét bensőségesen elkeverjük egy fenol-szulfonsav-karbamid-formaldehid-kondenzátum nátrium-sójának 10 tömegrésznnyi mennyiségével, 2 tömegrész szilikagéllel és 48 tömegrész vízzel. Stabil vizes diszperziót kapunk. Vízzel hígítva vizes diszperziót kapunk.
 - IX. Az a) vegyület tridemorffal adott elegyének 20 tömegrésznnyi mennyiségét bensőségesen elkeverjük 2 tömegrész dodecil-benzol-szulfonsav-kalcium-sóval, 8 tömegrész zsíralkohol-poliglikol-éterrel, egy fenol-szulfonsav-karbamid-formaldehid-kondenzátum nátrium-sójának 2 tömegrésznnyi mennyiségével és 68 tömegrész paraffin-ásványolajjal. Stabil olajos diszperziót kapunk.
- A találmány szerinti elegyek ezekben az alkalmazási formákban más hatóanyagokkal együtt is előfordulhatnak, így herbicidekkel, inszekticidekkel, növekedésszabályozókkal és fungicidekkel, de keverhetők és

kijuttathatók műtrágyákkal együtt is. Fungicidekkel keverve sok esetben a fungicid-hatásspektrum kiszélesítésével számolhatunk.

Alkalmazási példák:

1. Példa

Búza-lisztharmat elleni eradikatív hatás

„Kanzler” fajtájú búzanövényeket háromleveles stádiumban búza-lisztharmattal (*Erysiphe graminis* var. *tritici*) inokuláltunk és körülbelül 5%-os gombafertőzöttség elérésekor a megadott koncentrációkban elkészített vizes hatóanyag-kiszéreléssel kezeltük. Az alkalmazott vízmennyiség 400 liter/hektárnak felelt meg. A növényeket 20 napon át üvegházban 18–22 °C hőmérsékleten neveltük. Ezt követte az értékelés a károsodott levélfelület százalékos meghatározása útján. Az így kapott értékeket hatékonyságra számítottuk át. A hatóanyag-elegy várható hatékonyságát a Colby képlettel (Colby, S.R., „Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations”, Weeds, 15, 20–22, 1967) adtuk meg, és a mért hatásfokkal egybevetettük.

A fungicid hatásfok-értékek az egyes kísérletek között eltéréseket mutattak, mert a kísérletekben szereplő növények eltérő mértékben fertőződtek, ezért a fungicid hatást jelző számértékek is eltérőek voltak. Ezért a végeredmények csak egyazon kísérlet keretei között vehetők össze.

$$\text{Colby képlet } E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

amely a várható hatásfokot adja meg a kezeletlen kontroll százalékaiban

E = kontroll, az A és B hatóanyagoknak m és n koncentrációkban való alkalmazásakor,

X = a kezeletlen kontroll %-ában kifejezett hatásfok az A hatóanyagának m koncentrációban való alkalmazásakor,

Y = a kezeletlen kontroll %-ában kifejezett hatásfok a B hatóanyagának a koncentrációban való alkalmazásakor.

1. kísérlet: *Erysiphe graminis*-en végzett eradikatív vizsgálat (búza)

Hatóanyag	A permetlé hatóanyag-koncentrációja (%)	Hatásfok a kezeletlen kontroll %-ában
Kontroll (kezeletlen)	–	0
I a) hatóanyag, ismert	0,05	22
II Fenpropimorph, ismert (A)	0,05	30
III Fenpropidin, ismert (B)	0,05	33
IV Tridemorph, ismert (C)	0,05	26
A találmány szerinti elegy:		
I+II, keverési arány 1:3	0,01+0,03	61
I+III, keverési arány 1:3	0,01+0,03	62
I+IV, keverési arány 1:3	0,01+0,03	58

Az eredmény azt mutatja, hogy a 0,04%-ában alkalmazott elegy (0,01+0,03) jobb fungicid hatást ad, mint az egyes hatóanyagok 0,05%-ában alkalmazva.

2. kísérlet: *Erysiphe graminis*-en végzett eradikatív vizsgálat (búza)

Hatóanyag	A permetlé hatóanyag-koncentrációja (%)	Hatásfok a kezeletlen kontroll %-ában
Kontroll (kezeletlen)	–	0
I a) hatóanyag, ismert	0,1 0,05	42 15
II Fenpropidin, ismert	0,1 0,05	72 32
A találmány szerinti elegy:	mért hatásfok	számított hatásfok ⁺
I+II 0,05+0,05 keverési arány 1:1	65	42,2
I+II 0,1+0,1 keverési arány 1:1	100	83,8
I+II 0,1+0,05 keverési arány 2:1	82	60,6
I+II 0,05+0,1 keverési arány 1:2	95	73,2

⁺A Colby képlet szerint számítva

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Szinergetikus hatású fungicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként összesen 95 tömeg% mennyiségben

a) (I) képletű 2-(4-fluor-fenil)-3-(2-klór-fenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il-metil)-oxirán és

b) (II) általános képletű heterociklusos vegyület – a képletben

R¹ jelentése tridecils csoport vagy (D) általános képletű csoport, ahol

R² jelentése metilén csoport vagy oxigén-atom;

R³, R⁴ jelentése metil csoport vagy hidrogén-atom –

vagy ezek növények által elviselhető sói 5:1 – 1:5 tömegarányú keverékét tartalmazza a szokásos segédanyagokkal együtt.

2. Az 1. igénypont szerinti fungicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy b) komponensként (A) képletű 4-[3-(4-terc-butil-fenil)-2-metil-propil]-cisz-2,6-dimetil-morfolint tartalmaz.

3. Az 1. igénypont szerinti fungicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy b) komponensként (B) képletű N-[3-(4-terc-butil-fenil)-2-metil-propil]-piperidint tartalmaz.

4. Az 1. igénypont szerinti fungicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy b) komponensként (C) képletű cisz-2,6-dimetil-N-tridecil-morfolint tartalmaz.

