

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61466

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 14.VII.1967 (P 121 711)

Pierwszeństwo: 14.VII.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 20.II.1971

Kl. 45 I, 9/20

MKP A 01 n, 9/20

UKD 632.951.2:
:547.23

Współtwórcy wynalazku: Hugo Malz, Ferdinand Grewe, August Dörken,
Helmut Kaspers

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkus-
sen (Niemiecka Republika Federalna)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybo-
bójczy zawierający, jako składnik czynny nowe
acylowane trójchloroacetoaldehydoaminale.

Znane jest stosowanie acylowanych trójchloro-
acetoaldehydoaminali jako substancji czynnych
grzybobójczo, np. z niemieckiego opisu patentowe-
go nr 1186467. Te związki zawierają przy jednym
azocie jako resztę acylową resztę acetylową, zaś
przy drugim azocie rodnik fenylowy lub chloro-
wany rodnik fenylowy. Stwierdzono, że zawiera-
jące jako resztę acylową resztę formylową nie zna-
ne dotychczas acylowane trójchloroacetoaldehydo-
aminale o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza
alkil lub cykloalkil ewentualnie podstawiony
chlorowcem, grupą alkoksy i/lub alkilomerkapto,
albo oznacza fenyl lub naftyl ewentualnie pod-
stawiony alkilem, chlorowcem, grupą alkoksy,
alkilomerkapto, nitrową, dwualkilaminową, cyja-
nową i/lub aroksy wykazują silniejsze działanie
grzybobójcze niż znane związki podobnego rodza-
ju.

Acylowane trójchloroacetoaldehydaminalne o
wzorze ogólnym 1 otrzymuje się na drodze re-
akcji izocyjanianu o wzorze R-NCO, w którym R
ma wyżej podane znaczenie, z N-(2,2,2-trójchloro-1-
-hydroksyetylo)-formamidem o wzorze 2. Przebieg
reakcji może być przedstawiony schematem poda-
nym na rysunku. Reakcja zachodzi z odszczepie-
niem dwutlenku węgla. Podstawnik R we wzorze
R-NCO oznacza korzystnie alkil o 1—18 atomach

2

węgla oraz cykloalkil o 5—8 atomach węgla. Rod-
niki te mogą być podstawione chlorem, bromem
i fluorem jak również grupami alkoksy i alkilo-
merkapto. Ponadto R oznacza również fenyl lub
naftyl, które mogą być podstawione chlorem, brom-
mem, fluorem, grupą cyjanową, fenoksy, nitrową
jak również alkoksy, alkilomerkapto, dwualkiloami-
nową i alkilem o 1—4 atomach węgla w alkilu. Do
otrzymywania szczególnie silnie działających grzy-
bobójczo trójchloroacetoaldehydoaminali stosuje się
jako substancję wyjściową zwłaszcza fenyloizocyja-
niany, jak również 3,4-podstawione fenyloizocyja-
niany, podstawione chlorowcem takim jak chlor i
brom i/lub alkilem zwłaszcza metylem, etylem i
izopropylem. Do nich należą 3,4-dwuchlorofenylo-
-3,4-dwubromofenylo, 3-metylo-4-chloro-, 3-chloro-
-4-metylofenylo-, 3-chloro-4-bromofenylo- i 3-bro-
mo-4-chlorofenyloizocyjanian.

Stosowany jako substancja wyjściowa N-(2,2,2-
-trójchloro-1-hydroksyetylo)-formamid jest rów-
nież znany. Reakcję można przeprowadzić w obec-
ności obojętnych rozpuszczalników. Do nich na-
leżą korzystnie alifatyczne i aromatyczne węgło-
wodory jak benzen, toluen, ksylen i benzyna,
chlorowane węglowodory jak chlorobenzen, czte-
rochlorok węgla, etery jak dioksan, furan i eter
dwuobutylowy, acetonitryl, estry jak ester etylowy
kwasu octowego i ketony jak aceton. W celu przy-
śpieszenia reakcji dodaje się celowo niewielkie
ilości trzeciorzędowej aminy. Związki odpowied-

nie są trójalkiloaminy jak trójmetyloamina i trójetyloamina, dwualkiloaniliny jak dwumetyloanilina, dwuetyloanilina oraz pirydyna.

Temperatury reakcji można zmieniać w szerokim zakresie. Zwykle pracuje się między 0–150°C, korzystnie między 10–100°C. Do reakcji wprowadza się w przybliżeniu równomolarne ilości reagentów. Zakończenie reakcji można rozpoznać po ustaniu wydzielania się dwutlenku węgla. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną traktuje się zwykłym sposobem, np. oddestylowuje rozpuszczalnik lub odsącza wytworzoną substancję czynną.

Produkty reakcji są na ogół czyste. Mogą być jeszcze bardziej oczyszczone przez krystalizację lub sublimowanie. Otrzymane związki wykazują silne działanie grzybobójcze. Z uwagi na ich nieznaczłą toksyczność dla ciepłokrwistych nadają się one do zwalczania niepożądanych grzybic. Dobrze znoszone są przez rośliny wyższe, co pozwala na zastosowanie ich jako środka ochronnego przeciwko chorobom grzybkowym roślin.

Szczególnie aktywnie działają te substancje przeciwko mączniakowi (*Erysiphaceae*) z rodzaju *Erysiphe*, jak również na rodzaje *Podosphaera*, *Sphaerotheca* i *Oidium*, np. na *Erysiphe cichoracearum*, *Podosphaera leucotricha*, *Sphaerotheca pannosa* i *Oidium Tuckeri*.

Środek grzybobójczy według wynalazku może być stosowany w postaci zwykłych zestawów, takich jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty, granulaty. Można je wytwarzać znanym sposobem, np. przez zmieszanie substancji czynnej ze środkami rozcieńczającymi, a więc ciekłymi rozpuszczalnikami i/lub stałymi substancjami nośnikowymi, ewentualnie przy zastosowaniu środków powierzchniowo czynnych, a także środków emulgujących i rozpraszających. W przypadku stosowania wody jako środka rozcieńczającego mogą być stosowane jako rozpuszczalniki pomocnicze, np. rozpuszczalniki organiczne.

Jako ciekłe rozpuszczalniki brane są głównie pod uwagę: węglowodory aromatyczne jak ksylol i benzen; chlorowane węglowodory aromatyczne, jak chlorobenzeny; parafiny, jak frakcje ropy naftowej; alkohole jak metanol i butanol; silnie polarne rozpuszczalniki, jak dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek oraz woda, a jako stałe substancje nośnikowe naturalne mączki mineralne jak kwas krzemowy i krzemiany o wysokim stopniu dyspersji. Jako środki emulgujące stosuje się emulgatory niejonowe i anionowe takie jak ester polioksyetylenowy kwasu tłuszczowego, eter alkiloarylopoliglikolowy; alkilosulfoniany i arylosulfoniany i jako środki dyspergujące, np. ligninę, ługi posiarczynowe i metylocelulozę.

Stężenie substancji czynnej w gotowych kompozycjach może zmieniać się w szerokim zakresie 0,000001–5%, korzystnie 0,00001–0,5%. Kompozycje stosuje się w zwykły sposób, np. przez rozbrzgzgiwanie, opryskiwanie, spryskiwanie, opylanie i polewanie.

Przykład I. Próba z *Erysiphe*. Rozpuszczalnik 4,7 części wagowych acetonu, emulgator 0,3

części wagowych eteru alkiloarylopoliglikolowego, woda 75 części wagowych.

Zmieszano substancję czynną w ilości potrzebnej do uzyskania pożądanego jej stężenia w cieczy do opryskiwania z odpowiednią ilością rozpuszczalnika i rozcieńczono koncentrat odpowiednią ilością wody zawierającej podane dodatki. Cieczą tą opryskano młode rośliny ogórków, odmiany Delikatess, o trzech liściach, aż do zwilżenia. Rośliny pozostawiono w szklarni do suszenia przez 24 godziny. Następnie opylono je do zakażenia konidiami grzybka *Erysiphe poliphaga* i umieszczono w szklarni przy 23–24°C i około 75% względnej wilgotności powietrza. Po 12 dniach oznaczono rozwój infekcji na ogórkach obliczony w procentach w stosunku do nieleczonych ale również zakażonych roślin.

0% oznacza brak infekcji; 100% oznacza, że zakażenie jest tak wysokie jak u roślin kontrolnych.

Rodzaj stosowanej substancji czynnej i ich stężenia podane są w poniższej tablicy:

Tablica 1
Próba z *Erysiphe*

Substancja czynna	Infekcja w przeliczeniu na % infekcji nieleczonych roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej w %		
	0,025	0,0062	0,0031
o wzorze 3 (znana), w którym			
R_1			
R_2			
wzór 4 — CH ₃	80	100	—
wzór 5 — CH ₃	100	100	—
wzór 6 — CH ₃	73	100	—
o wzorze 1, w którym			
R			
benzyl	59	93	—
wzór 4	3	20	43
wzór 7	43	73	—
wzór 6	0	0	0
wzór 8	0	0	4
wzór 9	0	0	20
wzór 10	63	90	—
wzór 11	57	87	100
wzór 12	—	0	13
wzór 13	40	—	—
wzór 14	—	47	57
wzór 15	63	—	—
wzór 16	43	—	—
wzór 17	7	—	—
wzór 18	—	0	0

Przykład II. Próba ochronna z *Podosphaera*. Rozpuszczalnik 4,7 części wagowych acetonu. Emulgator 0,3 części wagowych eteru alkiloarylopoliglikolowego. Woda 95 części wagowych.

Zmieszano substancję czynną w ilości potrzebnej do uzyskania pożądanego jej stężenia w cieczy do opryskiwania z podaną ilością rozpusz-

czalnika i rozcieńczono koncentrat podaną ilością wody zawierającej podane dodatki.

Cieczą do opryskiwania opryskano do zwilżenia siewki jabłoni w stadium 4–6 liści.

Rosliny pozostawiono w szklarni na 24 godziny w 20°C i wilgotności względnej 70%. Następnie zakażono przez rozpylenie konidiów *Podosphaera leucotricha* Salm. i wstawiono do szklarni o temperaturze 21–23°C wilgotności względnej powietrza około 70%. Po 10 dniach określono rozmiar infekcji siewek w % w stosunku do nieleczonych ale również zakażonych roślin kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak infekcji, 100% oznacza, że infekcja jest tak wysoka jak u roślin kontrolnych. Rodzaj substancji czynnej, ich stężenia i uzyskane wyniki podane są w następującej tablicy:

Tablica 2
Ochronna próba z *Podosphaera*

Substancja czynna		Infekcja w przeliczeniu na % infekcji nieleczonej grupy kontrolnej roślin przy stężeniu substancji czynnej w %	
		0,1	0,025
o wzorze (4), (znana) w którym			
R ₁	R ₂		
wzór 4	— CH ₃	100	—
wzór 5	— CH ₃	100	—
wzór 6	— CH ₃	100	—
o wzorze 1, w którym			
R			
benzyl		37	90
wzór 4		0	30
wzór 19		55	78
wzór 6		0	5
wzór 9		3	20
wzór 10		13	39
wzór 11		39	68
wzór 20		58	83
wzór 12		14	67
wzór 18		—	44
wzór 8		13	45

Przykład III. Otrzymywanie związku o wzorze 21. Do mieszaniny 19,3 g N-(2,2,2-tróchloro-1-hydroksyetylo)-formamidu (chloralformamidu) i około 150 ml benzenu wkropiono roztwór 6 g metyloizocyjanianu w około 100 ml benzenu. Następnie zadano mieszaninę kilkoma kroplami trójetyloaminy, po czym nastąpiła reakcja egzotermiczna z wydzieleniem CO₂. Otrzymano po tym początkowo klarowny roztwór, z którego po krótkim czasie wytrąciły się bezbarwne kryształy. Przez pewien czas roztwór mieszano przy około 35–40°C, schłodzone po zakończeniu wydzielania CO₂ do temperatury pokojowej i odsączono. Pozostałość na nuczyci przekrystalizowano z benzenu, przy czym otrzymano bezbarwne kryształy, które topią się w 90°C. Wydajność około 16 g.

Przykład IV. Otrzymywanie związku o wzorze 22. Do mieszaniny z 19,3 g chloroformamidu i około 250 ml acetonitrylu wkropiono mieszając roztwór 11,9 g fenyloizocyjanianu w około 75 ml acetonitrylu a następnie zadano mieszaninę trzema kroplami trójetyloaminy. Przy wydzielaniu CO₂ temperatura roztworu podniosła się do 35–40°C. Mieszano roztwór w tej temperaturze do zakończenia wydzielania CO₂ i następnie odparowano w próżni. Pozostałość stałą przekrystalizowaną z chlorobenzenu, przemyto czterochlorkiem węgla, przy czym otrzymano bezbarwne kryształy topiące się w 99°C. Wydajność około 20 g.

Przykład V. Otrzymywanie związku o wzorze 23. 17,3 g chloroformamidu zmieszano z około 200 ml acetonitrylu i po kropli zadano roztworem 15,5 g 4-chlorofenyloizocyjanianu w 100 ml acetonitrylu, jednocześnie dodając 2–4 krople pirydyny. W egzotermicznej reakcji otrzymano klarowny roztwór, który mieszano tak długo w temperaturze 35–50°C aż przestał się wydzielać CO₂. Następnie odparowano w próżni do suchości i przekrystalizowano stałą pozostałość z toluenu. Otrzymano około 28 g bezbarwnych kryształów, które topią się w 80°C.

Przykład VI. Otrzymywanie związku o wzorze 24. Zmieszano 193 g chloroformamidu w około 1,5 l acetonitrylu i zadano mieszaninę roztworem 189,5 g 3,4-dwuchlorofenyloizocyjanianu w 500 ml acetonitrylu. Następnie do mieszaniny dodano po kropli około 0,5 ml trójetyloaminy. Przy silnym wydzielaniu CO₂ temperatura roztworu podniosła się do około 50–60°C. Mieszano roztwór w tej temperaturze 1½–2 godzin, następnie odparowano pod próżnią. Stałą pozostałość przekrystalizowano z benzenu lub metanolu i wody, przy czym otrzymano 300 g bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 120°C.

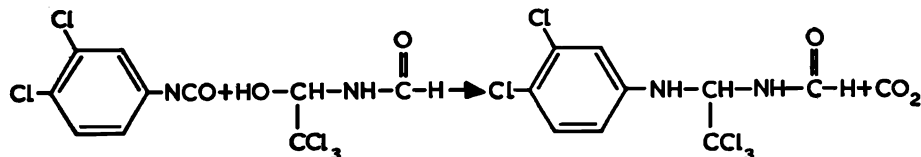
W podobny sposób jak opisany w przykładach III–VI mogą np. być otrzymane następujące ujęte w tablicy związki o wzorze ogólnym 1, w którym podstawnik R stanowią:

R	Temperatura topnienia w °C	R	Temperatura topnienia w °C
wzór 25	167	wzór 26	170
wzór 27	135	wzór 28	144
wzór 29	162	wzór 30	230
wzór 5	142	wzór 11	156
wzór 31	116	wzór 32	106
wzór 33	112	wzór 34	143
wzór 35	128	wzór 36	163
wzór 37	125	wzór 9	98
		C ₁₇ H ₃₅	olej żółty
wzór 38	137	wzór 7	109
wzór 39	106	wzór 40	89
wzór 8	136	wzór 13	191
wzór 12	146	wzór 14	152
wzór 41	151	wzór 16	195
wzór 15	149	wzór 42	136
wzór 43	141	wzór 19	130
		wzór 16	154

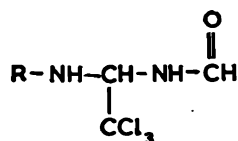
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy zawierający rozcieńczalniki i/lub środki powierzchniowo czynne, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera acylowane trójchloroacetoaldehydoaminy o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza alkil lub cykloalkil ewentualnie podstawiony chlorowcem, grupę alkoksy i/lub alkilomerkapto lub oznacza fenyl lub naftyl ewentualnie podstawiony alkilem, chlorowcem, grupą alkoksy, alkilomerkapto, nitrową, dwualkiloaminową, cyjanową i/lub aroksy.

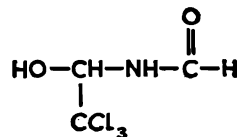
2. Środek grzybobójczy według zastrz. 1 **znamienny tym**, że zawiera acylowane trójchloroacetoaldehydoaminy otrzymane na drodze reakcji izocyjanianu o wzorze R-NCO, w którym R oznacza alkil lub cykloalkil, ewentualnie podstawiony chlorowcem, grupą alkoksy i/lub alkilomerkapto albo oznacza fenyl lub naftyl, ewentualnie podstawiony alkilem, chlorowcem grupą alkoksy, alkilomerkapto, nitrową, dwualkiloaminową, cyjanową i/lub aroksy, z N-(2,2,2-trójchloro-1-hydroksyetylo)-formamidem.



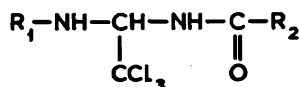
SCHEMAT



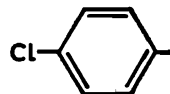
WZÓR 1



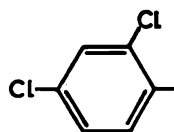
WZÓR 2



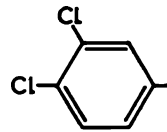
WZÓR 3



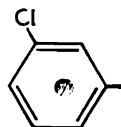
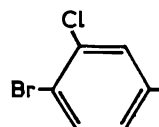
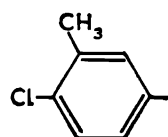
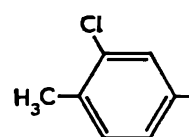
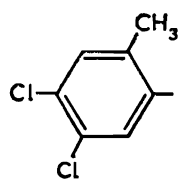
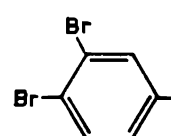
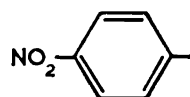
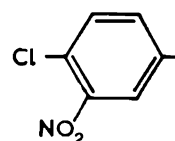
WZÓR 4

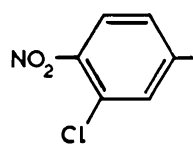
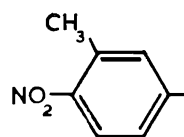
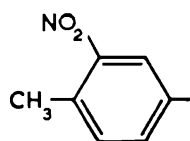
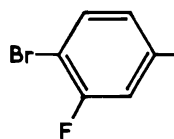
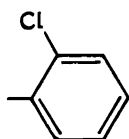
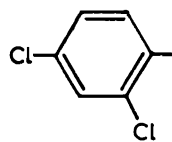
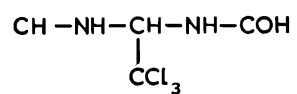
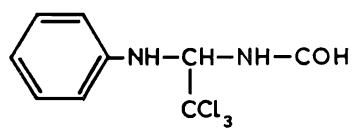


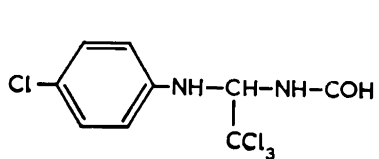
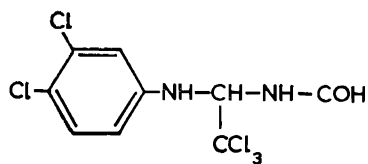
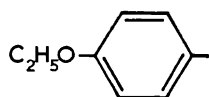
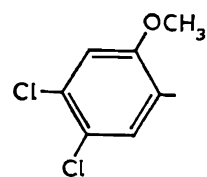
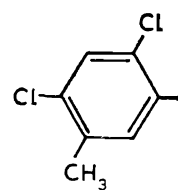
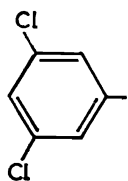
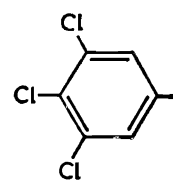
WZÓR 5

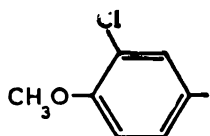


WZÓR 6

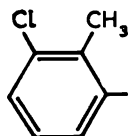
**WZÓR 7****WZÓR 8****WZÓR 9****WZÓR 10****WZÓR 11****WZÓR 12****WZÓR 13****WZÓR 14**

**WZÓR 15****WZÓR 16****WZÓR 17****WZÓR 18****WZÓR 19****WZÓR 20****WZÓR 21****WZÓR 22**

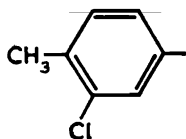
**WZÓR 23****WZÓR 24****WZÓR 25****WZÓR 26****WZÓR 27****WZÓR 28****WZÓR 29****WZÓR 30**



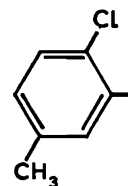
WZÓR 31



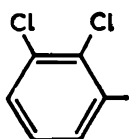
WZÓR 32



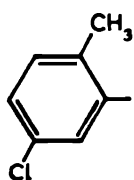
WZÓR 39



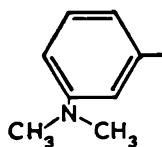
WZÓR 40



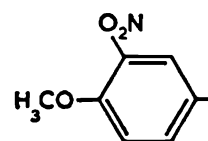
WZÓR 33



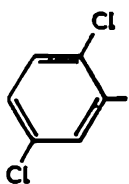
WZÓR 34



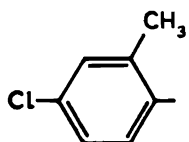
WZÓR 41



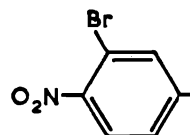
WZÓR 42



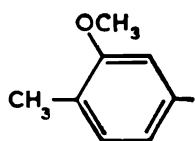
WZÓR 35



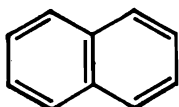
WZÓR 36



WZÓR 43



WZÓR 37



WZÓR 38