

(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám

200890 B

(22) Bejelentés napja: 1987. 02. 26. (21) (756/87)

Bejelentés elsőbbsége: (33) GB
(32) 1986. 02. 28.
(31) 8605032

(41) (42) Közzététel napja: 1988. 01. 28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990. 09. 28.

(51)

NSZO₅
A01N 43/52
C07D 235/02

(72) Feltaláló(k):
ENTWISTLE Ian David
HARKIN Shaun Anthony
SLIGHT Peter John Sittingbourne, Kent, GB

(73) Szabadalmaz:
Shell Internationale Research Maatschappij B.V,
Hága, NL

(54) HATÓANYAGKÉNT NAFTIMIDAZOLON-SZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ FUNGICID KÉSZÍTMÉNYEK ÉS ELJÁRÁS A VEGYÜLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya fungicid készítmény, amely hatóanyagként 0,1–95 tömeg % mennyiségben (II) általános képletű naft-imidazolon- származékot – ahol

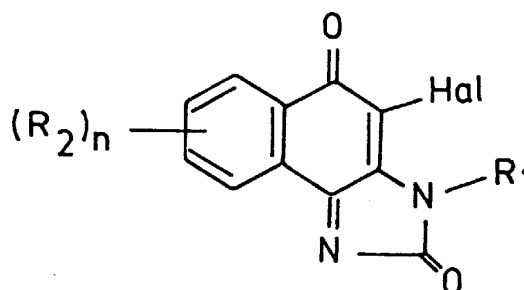
Hal jelentése (halogénatom)

R₁ jelentése adott esetben halogénatommal, cianocsoporttal 1–4 szénatomos alkoxi-, (1–4 szénatomos alkoxi)- karbonilcsoporttal szubsztituált 1–6 szénatomos számú alkil-, adott esetben egy halogénatommal szubsztituált 3–6 szénatomos számú cikloalkil-, 2–4 szénatomos számú alkenil-, 2–4 szénatomos számú alkinil, fenil- (1–2 szénatomos számú alkil)- vagy fenil csoport

R₂ jelentése halogénatom és

n értéke 0 vagy 1 –

tartalmaz a szokásos szilárd hordozók előnyösen természetes ásványok, mesterséges szilikátok, gyanták, viaszok, trágyák vagy folyékony hordozók, előnyösen víz, szerves oldószer, ásványolaj- frakciók és adott esetben felületaktív anyagok, előnyösen anionos vagy nem-ionos felület aktív anyagok mellett, valamint eljárás a (II) általános képletű vegyületek előállítására.



(II)

A leírás terjedelme: 8 oldal, 1 ábra

HU 200890 B

A találmány fungicid készítményekre és a készítmények hatóanyagának előállítására vonatkozik.

Az Ann. Chem (1976) 2222-39 irodalmi helyen (I) általános képletű naft-imidazonok szintézisét és polarográfiás tulajdonságait írták le, az (I) általános képletben

X hidrogénatomot vagy fenilcsoportot jelent. Ebben az irodalomban vagy más irodalomban sem történik azonban az ilyen szerkezetű típusú vegyületek fungicid hatásáról említés.

Azt találtuk, hogy a naft-imidazonok egy csoportja, melyek közül néhány vegyület új, hasznos fungicid hatással rendelkezik. A találmány szerint tehát olyan fungicid készítményeket állítunk elő, melyek hatóanyagként (II) általános képletű naft-imidazon- származékokat tartalmaznak, ahol

Hal jelentése halogénatom, előnyösen fluor-, klór- vagy brómatom és

R₁ jelentése adott esetben halogénatommal, ciano-, 1-4 szénatomszámú alkoxi- vagy (1-4 szénatomszámú alkoxi) karbonilcsoporttal szubsztituált 1-6 szénatomszámú alkil-csoport 3-6 szénatomszámú cikloalkil-csoport, mely adott esetben egy halogénatommal szubsztituált, 2-4 szénatomszámú alkenil-, 2-4 szénatomszámú alkinil-, vagy fenil- (1-2 szénatomszámú alkil) csoport, vagy fenilcsoport,

R₂ jelentése halogénatom, előnyösen fluor-, vagy klóratom és

n értéke 0, vagy 1.

Ha a fenti csoportok alkil-, alkenil- vagy alkinil-csoportot képviselnek, akkor ez lehet egyenes vagy elágazó láncú és legfeljebb 6, különösen legfeljebb 4 szénatomot tartalmaznak, például metil-, etil-, propil-, butil-, tridecil-, propenil- vagy propinil-csoport. Amennyiben jelentésük cikloalkil-csoport, akkor az 3-6 szénatomos lehet és előnyösen ciklopropil- vagy ciklohexilcsoportot jelent. Hogyha fenil-1-2 szénatomszámú alkilcsoportot tartalmaznak, akkor az előnyösen benzilcsoport. Előnyös még a fenilcsoport ha a fenti csoportok adott esetben szubsztituáltak, akkor ezek a szubsztituensek a szokásos szubsztituensek lehetnek, melyeket a peszticid vegyületeknél alkalmazunk és amely szubsztituensek befolyásolják a vegyületek szerkezetét vagy hatását, perisztenciáját, behatoló-képességét vagy más tulajdonságát. Ilyen szubsztituensek lehetnek például halogénatom, különösen fluor-, klór- vagy brómatom, ciano-, alkoxi- és alkoxi-karbonil-csoport.

A Hal előnyösen jelenthet fluoratomot, különösen klóratomot, R₁ hidrogénatomot, 1-6 szénatomszámú alkilcsoportot, különösen metil-, etil-, propil-, butil-csoportot, mely adott esetben fluor- vagy klóratommal vagy cianocsoporttal vagy alkoxi- vagy alkoxi-karbonil-csoporttal lehet szubsztituálva, továbbá lehet alkenil- vagy alkinil-csoport, melyek legfeljebb 4 szénatomosak, különösen propenil- vagy propinil-csoport, vagy 3-6 szénatomszámú cikloalkil-, különösen ciklopropil- vagy ciklohexil-csoport, mely adott esetben fluor- vagy klóratommal lehet szubsztituálva vagy benzil-csoport, R₂ jelentése klóratom és n értéke 0 vagy 1.

Különösen érdekes fungicid hatást mutatnak azok a (II) általános képletű vegyületek, ahol Hal jelentése klóratom, R₁ jelentése adott esetben fluor- vagy klóratommal ciano-, metoxi- vagy etoxi-karbonil-cso-

porttal szubsztituált 1-4 szénatomos alkilcsoport és R₂ jelentése klóratom, n = 0 vagy 1.

A (II) általános képletű vegyületek közül számos vegyület új és ezért a találmány kiterjed ezen új vegyületek előállítására is.

Ujak azok a (II) általános képletű naft-imidazon-származékok, ahol a szubsztituensek jelentése a fenti, és R₁ lehet még hidrogénatom, tridecilcsoport azzal a megkötéssel, hogy Hal jelentése klóratom és n jelentése 0, R₁ nem jelenthet hidrogénatomot vagy fenilcsoportot.

A találmány szerint a (II) általános képletű vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy egy (III) általános képletű amino-nafto-kinont (CISO₂NCO) klór-szulfonil-izocianáttal reagáltatunk, ahol a (III) képletben Hal, R₁, R₂ és n jelentése a fenti. A reakciót előnyösen úgy végezzük, hogy a reagenseket együtt melegítjük pl. 50 °C-ra és a kívánt terméket előnyösen jégre öntéssel nyerjük ki, majd leszűrjük. A (II) általános képletű vegyületeket a szokásos hordozókkal összekeverve kapjuk a fungicid készítményt.

Hordozóként alkalmazhatunk bármilyen anyagot, amellyel a hatóanyagot úgy formálhatjuk, hogy megkönnyítsük az alkalmazást a kezelendő felületre és ez a kezelendő felület lehet a növény, mag vagy a talaj, vagy hogy megkönnyítsük a tárolást, a szállítást vagy a kezelhetőséget. A hordozó lehet szilárd vagy folyékony, beleértve a normális állapotban gáz halmazállapotú hordozókat is, amelyeket cseppfolyósítottunk és beleértjük valamennyi hordozót, amelyeket a fungicid készítmények formálásánál alkalmazhatunk.

Szilárd megfelelő hordozók közé tartoznak a természetes szilíciumdioxidok, például diatomaföld, magnézium-szilikátok, például talkum, magnézium-alumínium-szilikátok, például attapulgit és vermikulit, alumínium-szilikátok, pl. kaolin, montmorillonit és csillám, kalciumkarbonát, kalciumszulfát, szintetikus hidrát szilikon-oxidok és szintetikus kalcium- vagy alumínium-szilikátok, elemek, például szén és kén, természetes és szintetikus gyanták, például fumarongyanták, polivinil-klorid, sztiropolimerek és kopolimerek, szilárd poliklór-fenolok, bitumen, viasz, például méhviasz, paraffinviasz és klórozott ásványi viaszok, szilárd trágyák, például szuperfoszfátok.

Megfelelő folyékony hordozók közé tartoznak a víz alkoholok, például izopropanol és glikolok, ketonok, például acetone, metil- etil-keton, metil-izobutil-keton és ciklohexanon, éterek, aromás vagy aralifás szénhidrogének, például benzol, toluol, xilol, petróleumfrakciók, például kerozin és könnyű ásványi olajok, klórozott szénhidrogének, például széntetraklorid, perklóretilén és triklóretán.

Különböző folyadékok elegyeit is használhatjuk. A fungicid készítményeket gyakran koncentrált formában szállítjuk, majd ezt hígítjuk az alkalmazás előtt.

Ha kis mennyiségű felületaktív anyag is van jelen hordozóként, ez megkönnyíti a hígítást. Legalább egy hordozó készítményben felületaktív anyag, a készítmény tehát legalább két hordozót tartalmazhat, amely közül legalább az egyik felületaktív anyag.

A felületaktív anyag lehet például emulgeálószer, diszpergálószer vagy nedvesítőszer és lehet nemionos vagy ionos. Megfelelő felületaktív szerekként említhetjük a poliakrilsavak nátrium- vagy kalciumsóit és

a ligninszulfonsavak nátrium- vagy kalciumsóit, valamint legalább 12 szénatomot tartalmazó zsírsavak vagy alifás aminok vagy amidok és etilénoxid és/vagy propilén-oxid kondenzációs termékeit; glicerint, szorbitán, szacharóz vagy pentaeritritol zsírsavésztereit, valamint az utóbbiak etilénoxidban és/vagy propilén-oxiddal képzett kondenzátumait és zsíralkohol vagy alkilfenolok, például paraoktil-fenol vagy paraoktil-krezol etilén-oxiddal és/vagy propilén-oxiddal képzett kondenzációs termékeit, ezen kondenzációs termékek szulfátjait vagy szulfonátjait, legalább 10 szénatomos szulfonsav-észterek vagy kénsav alkáli- vagy alkáliföldfém sóit, előnyösen nátriumsóit, például nátrium-lauril-szulfátot, nátrium-szekunder-alkil-szulfátokat, szulfonált ricinusolaj nátriumsóit és alkil-aril-szulfonátok nátriumsóit, például dodecil-benzol-szulfonátot és etilénoxid polimerjeit és propilénoxid és etilénoxid kopolimerjeit.

A találmány szerinti készítményeket formálhatjuk nedvesíthető porok, granulátumok, oldatok, emulgeálható koncentrátumok, emulziók, szuszpenziós koncentrátumok és aeroszolok formájában. A nedvesíthető porok rendszerint 25, 50 vagy 75 tömeg % hatóanyagot és rendszerint szilárd inert hordozót, 3–10 tömeg % diszperálószeret és szükség esetén 0–10 tömeg % stabilizálószeret és/vagy egyéb adalékot, például penetrálószeret vagy ragasztószeret tartalmazhatnak. A porokat rendszerint porkoncentrátum formájában formáljuk, amelyeknek a nedvesíthető poréhoz hasonló az összetétele, csak nem tartalmaz diszpergálószeret és a szabad földön hígítandó további szilárd hordozóval, hogy így rendszerint 0,5–10 tömeg % hatóanyagot tartalmazó készítményt kapjunk. A granulátumokat rendszerint úgy állítjuk össze, hogy a részecskék 1,676–0,152 mm nagyságúak, és agglomerációs vagy impregnáló technológiával állíthatók elő.

Általában a granulátumok 0,5–25 tömeg % hatóanyagot és 0–10 tömeg % segédanyagot, például stabilizálószeret, lassú lebomlást elősegítőszert és kötőanyagot tartalmaznak. Az emulgeálható koncentrátumok rendszerint az oldószeren felül szükség esetén egy másik segédoldószert, 10–50 tömeg/térfogat % hatóanyagot, 2–20 tömeg/térfogat % emulgeálószeret és 0–20 tömeg/térfogat % egyéb segédanyagot, például stabilizálószeret, penetrálószeret és korrozógátlót tartalmazhatnak. A szuszpenziós koncentrátumok rendszerint úgy készülnek, hogy tartalmaznak stabil, nem ülepedő gördülékeny terméket, és 10–75 tömeg % hatóanyagot, 0,5–15 tömeg % diszpergálószeret, 0,1–10 szuszpendálószer, például védő kolloidokat és tixotróp szereket, 0–10 tömeg % más segédanyagot, például habzásgátlót, korrozógátlót, stabilizálószeret, penetrálószeret és ragasztóanyagot és vizet vagy szerves oldószert, amelyben a hatóanyag gyakorlatilag nem oldódik, bizonyos szerves szilárd anyagot vagy szervetlen sókat, amelyek oldott állapotban lehetnek jelen a készítményben, hogy ezzel meggátolják az ülepedést vagy tartalmazhatnak fagyásgátlószeret víz esetében.

A vizes diszperziókat és emulziókat például, ame-

lyeket nedvesíthető porok vagy koncentrátumok vizes hígításával kapunk, szintén a találmányhoz tartozónak tekintünk.

Az emulziók lehetnek víz-az-olajban vagy olaj-avízben típusúak és sűrű majonézszerű konzisztenciájuk lehet.

A készítmények más hatóanyagot is tartalmazhatnak, például más peszticideket, különösen inszekticideket, akaricideket, herbicideket vagy fungicideket.

Különösen érdekes a vegyületek védőhatásának meghosszabbítása szempontjából, ha olyan hordozót használunk, amely elősegíti a fungicid vegyület lassú lebomlását a növény környezetébe, amelyet védeni kívánunk. Ilyen lassú lebomlású készítményeket például a talajba helyezhetünk a szőlő gyökerének közelébe, vagy egy olyan ragasztókomponenst is tartalmazhat a készítmény, amelynek segítségével például a szőlő száránál alkalmazhatjuk a készítményt.

A találmány szerinti készítményekkel olyan gombaölőszert alkalmazhatunk, a támadás helyén, például a gombafertőzött növényeket, kezelhetjük az ilyen növények magvait, vagy azt a közeget, amelyben ezek a növények nőnek vagy termesztjük ezeket a növényeket, a készítményt a növények széles skáláját megáradó gombák ellen alkalmazhatjuk. Ilyen haszonnövények lehetnek például a szőlő, gabonafélék, például búza, árpa, rizs, bab és alma. A védőhatás időtartama rendszerint a választott vegyülettől függ, azonkívül függvénye számos külső tényezőnek, mint például klíma, amelynek hatása rendszerint változik a készítmény alkalmazása szerint.

A találmány további részét a következő példákkal szemléltetjük.

1. példa

3-Metil-4-klór-nafto-(1,2-d)-imidazol-2,5-dion

595 ml klór-szulfonil-izocianátot 2 óra leforgása alatt hozzásepegtetünk 1,4 kg 2-klór-3-metil-amino-1,4-nafto-kinon 7,5 liter metilén-dikloriddal készített jéggel hűtött szuszpenziójához. A reakcióelegyet további két óra hosszat jeges hőmérsékleten keverjük, majd óvatosan víz feleslegére öntjük. A szerves fázist elkülönítjük és a vizes fázist metilén-dikloriddal ismét extraháljuk. Az egyesített szerves extraktumokat magnézium-szulfát felett szárítjuk, leszűrjük és koncentrálnak. A kapott piros oldatot rövid szilíciumdioxid-oszlopon engedjük keresztül és így a kívánt terméket piros szilárd anyag formájában kapjuk, mely bomlás közben 215 °C felett olvad.

Elemanalízis a $C_{12}H_7H_2O_2Cl$ összegképlet alapján: számított C % 58,4; H % 2,9; N % 11,4; kapott 58,2; 3,1; 11,6.

2–34. példa

Az 1. példában leírt módon további (IIa) általános képletű 4-klór-naft-imidazolon-származékokat állítottunk elő, melyek fizikai tulajdonságait és analízis-értékeit az 1. táblázatban foglaljuk össze. A vegyületeket a táblázatban R₁ és R₂ szerint definiáljuk.

1. táblázat

Példaszám	R ₁	R ₂	Op. °C	Elemanalízis
2	H	H	215	Szám.: C 56,7; H 2,1; N 12,0; Cl 15,2

Példaszám	R ₁	R ₂	Op. °C	Elemanalízis
3	C ₂ H ₅	H	170–3	talált: C 56,1; H 3,1; N 11,4; Cl 15,0 szám.: C 59,9; H 3,5; N 10,7
4	CH(CH ₃) ₂	H	201–2 (bomlik)	talált: C 58,4; H 3,6; N 10,5 szám.: C 61,2; H 4,0; N 10,2; Cl 13,0
5	CH ₂ CH (CH ₃) ₂	H	161–4	talált: C 62,1; H 4,1; N 10,2; Cl 13,1 szám.: C 62,4; H 4,5; N 9,7
6	C ₁₃ H ₂₇	H	118–122	talált: C 60,8; H 4,4; N 9,7 szám.: C 69,5; H 7,5; N 6,7
7	CH ₂ fenil	H	212–4	talált: C 68,9; H 7,4; N 7,6 szám.: C 67,0; H 3,4; N 8,7
8	ciklohexil	H	261–3 (bomlik)	talált: C 65,7; H 3,5; N 8,6 szám.: C 64,9; H 4,8; N 8,9
9	CH ₂ CH=CH ₂	H	159–161	talált: C 64,1; H 4,8; N 9,2 szám.: C 61,7; H 3,3; N 10,3
10	CH ₂ C=CH	H	220–2 (bomlik)	talált: C 60,8; H 3,6; N 10,6 szám.: C 62,1; H 2,6; N 10,3
11	fenil	H	255	talált: C 62,1; H 2,7; N 10,4 szám.: C 66,3; H 2,3; N 9,1; Cl 11,5
12	CH ₂ CF ₃	H	227–231	talált: C 49,6; H 1,9; N 8,9 szám.: C 49,0; H 2,3; N 9,5
13	CH ₂ CF ₃	Cl	239	talált: C 44,7; H 1,4; N 8,0 szám.: C 44,6; H 1,9; N 8,6
14	CH ₂ CH ₂ Cl	H	191–3	talált: C 52,9; H 2,7; N 9,5 szám.: C 51,4; H 3,0; N 9,7
15	CH ₂ CH ₂ Cl	Cl	209–11	talált: C 47,4; H 2,1; N 8,5 szám.: C 47,3; H 2,4; N 8,9
16	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	H	178–182	talált: C 54,4; H 3,3; N 9,1 szám.: C 54,0; H 3,3; N 9,1
17	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	Cl	215–226	talált: C 48,9; H 2,6; N 8,2 szám.: C 49,0; H 2,7; N 8,4
18	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	160–2	talált: C 57,8; H 3,9; N 9,6 szám.: C 58,5; H 4,2; N 10,7
19	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Cl	208–210	talált: C 51,7; H 3,1; N 8,6 szám.: C 51,1; H 3,3; N 8,7
20	CH ₂ CH ₂ CN	H	246–8	talált: C 58,8; H 2,8; N 14,7 szám.: C 58,4; H 2,8; N 14,8
21	CH ₂ CH ₂ CN	Cl	275–6	talált: C 52,5; H 2,2; N 13,1 szám.: C 53,1; H 2,4; N 13,3
22	ciklopropil	H	207–210	talált: C 61,7; H 3,3; N 10,3 szám.: C 60,2; H 3,4; N 10,2
23	ciklopropil	Cl	250–1	talált: C 54,7; H 2,6; N 9,1 szám.: C 54,1; H 2,8; N 9,2
24	4-F ciklohexil	H	250–2	talált: C 62,5; H 2,5; N 8,6 szám.: C 61,7; H 2,7; N 8,9
25	4-F ciklohexil	Cl	298–9	talált: C 56,5; H 1,9; N 7,7 szám.: C 56,3; H 2,1; N 8,7
26	4-Cl ciklohexil	H	228–230	talált: C 59,5; H 2,3; N 8,2 szám.: C 59,2; H 2,3; N 8,4
27	4-Cl ciklohexil	Cl	248–250	talált: C 54,0; H 1,9; N 7,4 szám.: C 54,3; H 2,7; N 7,3
28	CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	H	125–6	talált: C 58,9; H 4,3; N 8,1 szám.: C 57,3; H 4,2; N 7,7
29	CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	Cl	146–8	talált: C 54,5; H 3,7; N 7,3 szám.: C 51,5; H 6,3; N 8,1
30	C ₂ H ₅	Cl	270–272	talált: C 52,9; H 2,7; N 9,5 szám.: C 52,7; H 2,7; N 9,4
31	CH ₃	Cl	290	talált: C 51,3; H 2,2; N 10,0 szám.: C 50,7; H 3,0; N 11,0
32	CH ₂ CH ₂ Phenyl	H	199–201	talált: C 67,8; H 3,9; N 8,3 szám.: C 67,9; H 4,1; N 8,8

Példaszám	R ₁	R ₂	Op. °C	Elemanalízis
33	(CH ₂) ₅ CN	H	153–5	szám.: C 62,3; H 4,3; N 12,8 talált: C 61,3; H 4,7; N 13,4
34	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	H	134–6	szám.: C 59,1; H 4,3; N 9,2 talált: C 57,6; H 4,6; N 9,8

32. példa

A találmány szerint előállított vegyületek fungicid hatását a következő tesztek segítségével vizsgáltuk.

a) Közvetlen védőhatás szőlőperenoszpóra ellen (*Plasmopara viticola*, Pvp)

A teszt közvetlen védőhatást vizsgál és lombpermetet használ. A teljes szőlőnövények (Cabernet Sauvignon) leveleinek alsó felületét bepermetezzük a hatóanyag 0,04 tömeg % „Triton X-155” (oktilfenol-poli-oxietilén felületaktív anyagot) tartalmazó víz és acetón 1:1 térfogatarányú elegyével készített oldatával, ha hektáronként 1 kg hatóanyag dózist alkalmazunk. Olyan permetezőkészüléket használunk, amely 620 litert adagol hektáronként, majd 24 óra múlva normális üvegházi körülmények között a levelek alsó felületét beoltjuk 10⁴ zoosporangia/ml tartalmazó vizes oldattal. A beoltott növényeket 24 óra hosszat nagynedvességű helyiségben, majd 5 napig normális üvegházi körülmények között tartjuk és ezután visszavisszük további 24 órára a nagy nedvességtartalmú helyiségbe. A kiértékelést a kontroll-levelekhez képest végezzük, úgyhogy, százalékosan kifejezzük a spórákkal befedett levélfelületet.

b) Búzalevél foltosság elleni hatás (*Leptosphaeria nodorum*, Ln)

A teszt közvetlen antisporuláns, lombpermetezést használunk. A búzanövények leveleit (cv Mardler) egyetlen levél állapotban beoltjuk 1 x 10⁶ spóra/ml-t tartalmazó vizes szuszpenzióval történő permetezéssel. A beoltott növényeket 24 óra hosszat nagy nedvességtartalmú helyiségben tartjuk a kezelés előtt. A növényeket 1 kg hatóanyag/hektár dózisban permetezzük be, és az a) pontban említett permetezőt használjuk. Szárítás után a növényeket 6-8 napig 20-25 °C és mérsékelt nedvességtartalom mellett tartjuk, majd kiértékeljük az eredményeket. Az eredményeket a sérülések sűrűségére alapítjuk levelenként, összevetve a kontrollnövények leveleivel.

c) Árpa lisztharmat elleni hatás (*Erysiphe graminis* f. sp. hordei; Eg)

A közvetlen antisporuláns és lombpermetezést használunk. Az árpapalánták (Golden Promise) leveleit beoltjuk oly módon, hogy beporozzuk a lisztharmat konidiumokkal a teszt vegyülettel történő kezelés előtt 1 nappal. A beoltott növényeket egész éjjel üvegházban szobahőmérsékleten és nedvesség mellett tartjuk, majd a következő nap a növényeket bepermetezzük 1 kg hatóanyag/hektár dózisban az a) pontban használt permetezővel alkalmazva. Szárítás után a növényeket visszahelyezzük a 20-25 °C és mérsékelt nedvességtartalmú helyiségbe, maximum 7 napig, majd kiértékeljük az eredményeket. Az eredményeket a spórákat fedett levélfelület százalékos értékével fejezzük ki a kontrollnövények leveleivel összevetve.

10 d) Rizs levélvész elleni hatás (*Pyricularia oryzae*, Po)

15 A teszt közvetlen pusztító teszt, lombpermetezést használunk. A rizspalántákat – cserepenként kb. 30 palántát – a levélen bepermetezzük 10⁵ spóra/ml-tartalmú vizes szuszpenzióval a teszt-vegyülettel végzett kezelés előtt 20–24 órával. A beoltott növényeket egész éjjel magas nedvességtartalmú helyiségben tartjuk, majd a permetezés előtt hagyjuk megszáradni, és bepermetezzük 1 kg hatóanyag/hektár dózissal az a) pontban használt permetező segítségével. A növényeket a kezelés után rizs helyiségben tartjuk 25–30 °C-on nagy nedvességtartalom mellett. 4–5 nappal a kezelés után kiértékeljük az eredményeket és az eredményt az elhalt, sérült felületek sűrűségére alapítjuk összevetve a kontrollnövényekkel.

25 e) Paradicsom korai üszkösödés elleni hatás (*Alternaria solani*; As)

30 A teszt arra szolgál, hogy a tesztvegyületek kontakt profilaktikus hatását méri lombpermetezés alkalmazásával.

Outdoor Girl paradicsompalántákat olyan stádiumig fejlesztünk, melynél a második igazi levél fejlődik ki. A növényeket az a) pontban megadott módon permetezve kezeljük. A tesztvegyületeket oldat vagy szuszpenzió formájában alkalmazzuk 50:50 térfogat arányú elegyben acetonnal és vízzel készítve, amely 0,04 % Tween 20 felületaktív anyagot tartalmaz. A kezelés után 1 nappal a palántákat beoltjuk úgy, hogy az A solani konidiumok szuszpenziójával bepermetezzük a levelek felső felületét. A szuszpenzió 10⁴ spórákat tartalmaz ml-enként. 3 napra a beoltás után a növényeket üvegházban tartjuk 100 % relatív nedvességtartalom mellett és 21 °C-on. Ezután a növényeket nedves, de nem telített nedvességtartalmú helyiségben tartjuk. A betegséget 7 nappal a beoltás után értékeljük ki a sérülések elterjedési sűrűsége alapján.

50 f) Búza szártő betegség elleni hatás (*Pseudocercospora herpotrichoides*; PhI)

55 Ez a teszt a vegyületek in vitro hatását méri búza szártő betegséget okozó gomba ellen. A tesztvegyületet acetonban oldjuk vagy szuszpendáljuk és olvasztott félerősségű burgonyadextróz agarhoz adjuk és így 100 ppm hatóanyagkoncentrációjú elegyet kapunk, amely 3,5 % acetont tartalmaz. Az agar beállása után a lemezeket 6 mm átmérőjű agar/micélium dugókkal oltjuk be, amelyeket *P. herpotrichoides* 14 napos tenyészetéből vettünk.

60 A lemezeket 20 °C-on 12 napig inkubáljuk és a beoltási dugó radiális növekedését lemérjük.

65 A fungicid hatás mértékét a fenti testekben a hígítóval bepermetezett kontrollhoz viszonyítva fejezzük ki a következő kritérium alapján:

0 = a fungicid hatás kevesebb, mint 50 %

1 = a fungicid hatás 50–80 %-os

2 = a fungicid hatás jobb, mint 80 %-os.

A teszteredményeket a II. táblázatban foglaljuk össze.

II. táblázat

A példa száma	Fungicid csoport					
	Pvp.	Ph.	As.	Po.	Ln.	Eg.
1	2					
3	1	1				
4	1			2		
5	2			1		
7				2		
8				2		
9	2			1		
10	2					
11	1					
12	2		1			
13			1		1	
14	2		2		1	
15	2				1	
16	2					1
17	2					1
18	2		2			
19	2					
20	2					
21	2					
22	2		2			
23	1		1			1
24	2					
26	1					
28	2					
29	2					
30	2		1			

A 30., 33. és 34. példák termékét a 16–19. oldalon részletezett módszerekkel vizsgáltuk az alábbi tesztel.

Búza barna rozsdá elleni hatás (*Puccinia recondita*) (Pr)

Lombpermetet alkalmazunk a közvetlen védő teszten. Búzapalántákat (cv. Brigand) 1–1,5 leveles állapotban nevelünk. 1 kg/ha dózissal permetezzük a tesztvegyületet a permetezőgéppel. 0,04 % Tween 20 felületaktív hatóanyagot tartalmazó 50:50 térfogatarányú aceton-víz elegyben oldott v. szuszpendált tesztvegyületet alkalmazunk.

A kezelés után 18–24 órával a palántákat betoljuk úgy, hogy 10^5 spóra/ml tartalmú vizes spóra szuszpenzióval permetezzük minden oldalról.

A beoltás után 18 óráig 20–22 %-os nagy nedvességtartalmú körülmények között tartjuk a növényeket. Ezután melegebb körülmények között tartjuk, azaz a mérsékelt relatív nedvességtartalom és 20 °C-os hőmérséklet mellett.

A betegség kiértékelése az oltás után 10 nappal történik a kontrollal összevetve a spórázó pusztulákkal fedett növény százaléka alapján.

Eredmények

31. példa Pvp. 1. Ph 2

33. példa Pvp 2

34. példa Pvp 2 Pr. 1 Ph. 1 As.1

Formálási példák

1. 0,015 t % hatóanyag tartalmú oldat

1 g 3. példa szerinti 3-etil-4-klór-nafto-[1,2-d]-imidazol-2,5- diont feloldunk 6,2 kg 0,04 t/terf. % poli-oxietilén-szorbitán- monolanéot tartalmazó 1:1 térfogat arányú víz-aceton elegyben.

2. 0,3 t % hatóanyag tartalmú oldat

4,5 g 18. példa szerinti 3-(2-metoxi-etil)-4-klór-nafto-[1,2-d]- imidazol-2,5-diont feloldunk 10 g 0,4 t % alkil-fenol-etilén-oxid kondenzátumot tartalmazó 1:1 térfogat arányú víz-aceton oldatban. A kapott oldatot 1,55 kg vízzel hígítjuk a termék előállítására.

3. 2 t % hatóanyag tartalmú por

2 g 20. példa szerinti 3-(2-ciano-etil)-4-klór-nafto-[1,2-d]- imidazol-2,5 diont kalapácsos malomban tisztá, száraz porcellán agyaggal összekeverünk. A kapott terméket további tisztá, száraz agyaggal keverjük (100 g-ig).

4. Emulgeálható 25 t % hatóanyag tartalomú koncentrátum

25 g 28. példa szerinti 3-(2-etoxi-karbonil-etil)-4-klór-nafto-[1,2-d]- imidazol-2,5-diont lassan hozzáadjuk 20 g xilol, 20 g ciklohexanon és 10 g kalcium-dodecil-benzol-szulfonát és nonil- fenil-etoxilát elegyében és keverjük. Az elegyet xilollal 100 g- ra töltjük fel.

5. Szuszpenzió koncentrátum 30 t % hatóanyag tartalom.

9 g nátrium-polimetil-metakrilát felületaktív szert 500 g vízben diszpergáljuk. 300 g 22. példa szerinti 3-ciklo-propil-4-klór- nafto-[1,2-d] imidazol-2,5-diont ezután hozzáadjuk a diszperzióhoz és nedvesen őrlő malomban finomra őrljük. 2,25 g poliszacharid gyan-ta szuszpendálószer adunk hozzá, diszpergáljuk majd 68 g monoetilén-glikol fagyásgátló és 2 g formalin bakteriosztatikus szert adunk hozzá. Az elegyet vízzel 1000 g-ra töltjük fel és addig keverjük, amíg homogén szuszpenziót nem kapunk.

6. 60 t % hatóanyag tartalmú nedvesíthető por

60 g 11. példa szerinti 3-fenil-4-klór-nafto-[1,2-d]-imidazol-2,5 diont 2 g nátrium-lauril-szulfát nedvesítő szerrel kalapácsos malomban megőrölünk. 3 g nátrium-polimetil-metakrilát diszpergálószerrel és 35 g tisztá, száraz porcellán agyaggal együtt. Az elegyet levegő malomban dolgozzuk fel.

7. 95 t % hatóanyag tartalmú nedvesíthető por

95 g 8. példa szerinti 3-ciklohexil-4-klórnafto-[1,2-d]-imidazol- 2,5-diont 2 g nátrium-dioktil-szulfoszukcináttal mint nedvesítő szerrel és 3 g nátrium-poli-metil-metakriláttal mint diszpergálószerrel összekeverünk.

Ezt a 95 %-os készítményt töményen vagy száraz, tisztá agyaggal hígítva is használhatjuk.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Fungicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagaként 0,1–95 tömeg % mennyiségben (II) általános képletű naftimidazon-származékot –

ahol

Hal jelentése halogénatom,

R₁ jelentése adott esetben halogénatommal, cianocsoporttal 1–4 szénatomos alkoxi-, (1–4 szénatomos alkoxi)- karbonilcsoporttal szubsztituált 1–6 szénatomszámú alkil-, adott esetben egy halogénatommal szubsztituált 3–6 szénatomszámú cikloalkil-, 2–4 szénatomszámú alkenil-, 2–4 szénatomszámú alkinil, fenil(1–2 szénatomszámú alkil)- vagy fenilcsoport,

R₂ jelentése halogénatom és

n értéke 0 vagy 1 –

tartalmaz a szokásos szilárd hordozók előnyösen természetes ásványok, mesterséges szilikátok, gyanták, viaszok, trágák vagy folyékony hordozók, előnyösen víz, szerves oldószer, ásványolaj- frakciók és adott esetben felületaktív anyagok, előnyösen anionos vagy nemionos felület aktív anyagok mellett.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan (II) általános képletű hatóanyagot tartalmaz, ahol

Hal jelentése fluor-, klór- vagy brómatom,

R₁ jelentése adott esetben fluor- vagy klóratommal, ciano-, 1–4 szénatomszámú alkoxi- vagy 1–4 szénatomszámú alkoxi-karbonil- csoporttal szubsztituált 1–6 szénatomszámú alkilcsoport, legfeljebb 4 szénatomszámú alkinil- vagy alkenilcsoport, 3–6 szénatomszámú cikloalkil-csoport, mely adott esetben

szubsztituálva lehet fluor- vagy klóratommal, benzil- vagy fenilcsoport,

R₂ jelentése klóratom

n jelentése 0 vagy 1.

5 3. A 2. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan hatóanyagot tartalmaz, ahol a (II) általános képletben

Hal jelentése klóratom

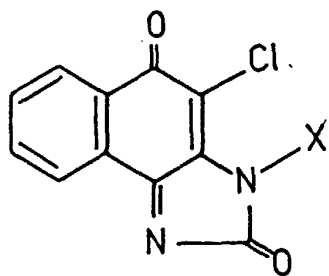
R-₁ jelentése metil-, etil-, propil-, butil-csoport,

10 melyek adott esetben fluor- vagy klóratommal, ciano-, metoxi- vagy etoxi-karbonil-csoporttal lehetnek szubsztituálva, propenil- vagy propinil-csoport, ciklopropil- vagy ciklohexil-csoport, melyek adott esetben fluor- vagy klóratommal szubsztituáltak, benzil- vagy fenilcsoport és

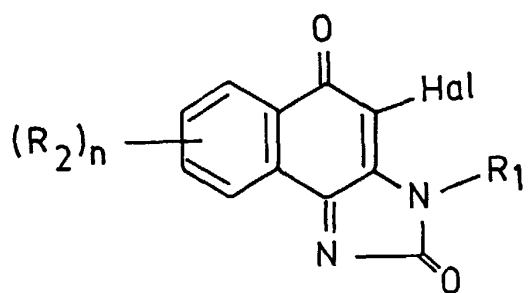
R₂ jelentése klóratom és n értéke 1.

4. Eljárás (II) általános képletű vegyületek előállítására – ahol

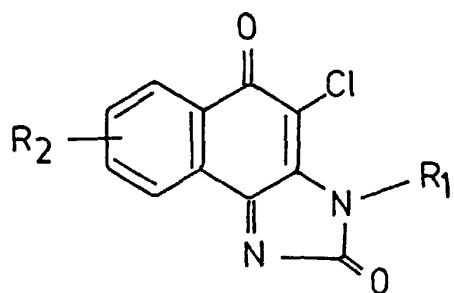
20 Hal, R₁, R₂ és n jelentése az 1. igénypontban megadott – és R₁ lehet még hidrogénatom vagy tridecilszoport, azzal a megkötéssel, hogy ha Hal jelentése klóratom és n = 0, akkor R₁ nem jelenthet hidrogénatomot vagy fenilcsoportot – azzal jellemezve, hogy egy (III) általános képletű amino-nafto-kinont – ahol Hal, R₁, R₂ és n jelentése a fenti – klór-szulfonil-izocianáttal melegítünk.



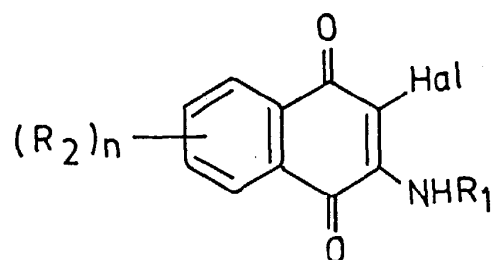
(I)



(II)



(II a)



(III)

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Dr. Szvoboda Gabriella osztályvezető
AGUILAR & TÁRSA Kft – GYŐR
Felelős vezető: Javier Aguilar ügyvezető ig.