

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K PATENTU

108180
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 08 06 76
(21) (PV 3770-76)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 09 06 75
(EA - 148) Maďarská lidová republika
(40) Zveřejněno 31 08 79
(45) Vydáno 15 03 83

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/82

(72)
Autor vynálezu

AGÓCS PÁL dr., GAJDACSI ANDRÁS, SZEGED,
PINTÉR ZOLTÁN dr., NAGY SÁNDOR, MISKOLC a
FABIÁN ISTVÁN, SAJÓSZENTPÉTER (MLR)

(73)
Majitel patentu

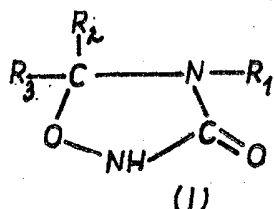
ÉSZAKMAGYARORSZÁGI VEGYIMÜVEK SAJÓBÁBONY (MLR)

(54) Fungicidní prostředky a způsob výroby jejich účinné látky

1

Vynález se týká fungicidního prostředku a způsobu výroby jeho účinné látky.

Podstata fungicidních prostředků podle vynálezu je v tom, že jako účinnou látku obsahují substituované 1,2,4-oxadiazolidin-3-ony obecného vzorce I,



ve kterém

R₁ značí fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou jedním nebo dvěma atomy halogenu nebo alkylskupinou nebo alkoxy-skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo nitro-skupinou,

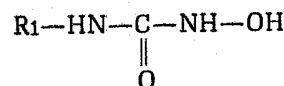
R₂ a R₃ jsou stejné nebo rozdílné a představují přímý nebo rozvětvený alkyl s 1 až 5 atomy uhlíku, aryl nebo skupinu —(CH₂)_n, která tvoří pěti- nebo šestičlenný kruh, a n je celé číslo 4 nebo 5.

Předmětem vynálezu je dále způsob výroby účinné látky obecného vzorce I.

2

Je již známo, že pětičlenné heterocyklické sloučeniny, které mají v kruhu 2 atomy dusíku a jeden atom kyslíku, jsou biologicky aktivní a mají zejména herbicidní účinek: britské patentové spisy č.: 1 051 322, 1 057 955, 1 063 789, 1 094 977, 1 099 101, 1 110 500, 1 142 917, 1 168 721, 1 173 300, 1 198 726, 1 208 111, 1 208 112, 1 211 556 a 1 286 067.

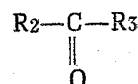
Bylo nalezeno, že se 1,2,4-oxadiazolidin-3-ony obecného vzorce I získají tím, že se hydroxymočoviny obecného vzorce II,



(II)

ve kterém

má R₁ dříve uvedený význam, nechají reagovat s ketony obecného vzorce III,



(III)

ve kterém

mají R₂ a R₃ dříve uvedený význam.

Reakce sloučenin obecného vzorce II a III se výhodně provádí v inertním rozpouštědle nebo v ketonu jako rozpouštědle, při teplotě místnosti nebo při teplotě varu rozpouštědla nebo ketonu, popřípadě v přítomnosti prostředku vázícího vodu.

Některé ze sloučenin obecného vzorce I vykazují fytotoxický účinek a mohou se používat jako herbicidy. Jiné sloučeniny obecného vzorce I jsou aktivní jako fungicidy a opět jiné mají insekticidní účinek.

Sloučeniny obecného vzorce I jsou dobře definovatelné krystalické substance, které je možno převádět v obvyklé přípravky, jako například smáčitelné prášky, emulgovatelné koncentráty, vodné nebo olejové suspenze.

Fungicidní účinek sloučenin vyráběných způsobem podle vynálezu byl zkoumán agarovou difúzní metodou.

Z testovaných sloučenin a ze srovnávacích sloučenin (Folpet, Mancozeb) byly připraveny 1% suspenze, které byly dále zředěny na koncentrace 0,5 %, 0,25 % a 0,125 procent, jež byly použity k aplikaci. Jako testované houby bylo použito *Alternaria tenuis*, *Botrytis cinerea* a *Fusarium culmorum*.

Živná půda naočkovaná houbami se po aplikaci roztoku inkubovala. Zóna zábrany byla určována po 48 hodinách v mm. Při pokusech byly prováděny tři souběžné aplikace, jejichž průměrné výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 1.

Z tabulky vyplývá, že zóna zábrany u sloučenin vyráběných způsobem podle vynálezu se při zředování zmenšuje méně než u srovnávacích sloučenin.

Sloučeniny vyráběné podle příkladů 7 a 10, uvedených v popise, vyvolávaly silnou zábranu u 3 hub.

Sloučeniny připravené podle příkladů 3, 5 a 8 zabírají v první řadě množení *Alternaria tenuis* a růst spor.

Známé srovnávací sloučeniny mají toto složení:

Mancozeb:

manganethylen-1,2-bis-dithiokarbamat, obsahující zinek (20% manganu a 2,5 % zinku),

Folpet:

N-(trichlormethylthio)ftalimid.

Tabulka 1 Zóna zábrany, mm.

Testovaná sloučenina	Příklad	Alternaria tenuis				Bortrytis cinerea				Fusarium culmorum			
		1%	0,5%	0,25%	0,125%	1%	0,5%	0,25%	0,125%	1%	0,5%	0,25%	0,125%
4-(3-Chlorfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	3	23,2	19,9	16,9	15,7	16,2	13,5	10,2	6,8	16,9	14,1	12,0	7,5
4-(4-Chlorfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	8	29,7	25,0	23,0	23,0	17,8	13,0	10,0	5,0	24,5	20,5	16,0	12,0
4-(2-Chlorfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	7	27,3	23,5	17,9	15,0	23,5	19,5	15,7	13,7	25,5	21,8	19,6	15,2
4-(2-Methylfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	10	23,5	20,9	16,8	14,8	20,7	16,8	14,8	10,0	20,8	19,1	17,1	13,0
4-(4-Methylfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	11	23,7	18,3	15,3	12,6	30,7	25,3	19,9	17,1	30,2	23,4	20,1	15,2
4-(3-Chlorfenyl)-5,5-diethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	5	31,0 25,0 32,0	26,4 25,5 27,0	22,3 21,0 20,0	19,0 10,0 12,0	14,5 23,0 25,0	12,0 19,5 21,0	8,5 14,0 17,5	— 10,5 12,0	15,8 20,5 23,0	13,5 17,5 18,0	10,5 14,5 15,0	8,0 12,0 10,0
Mancozeb Folpet													

Mancozeb
Folpet

Ke srovnání herbicidního účinku byly provedeny pokusy na poli a na malých parcelách, při nichž byly účinky srovnávány s účinky známých použitých sloučenin, a to propachloru a prostředku SPTC.

Sloučeniny podle vynálezu byly použity v prostředcích 50 WP, propachlor v 65 WP a EPTC v 78 EC. Byla zkoumána toxicita kultur (kukuřice: Zea Mays) a 2 typických plevelů (*Chenopodium album* a *Amaranthus retroflexus*).

Preemergentní ošetření po zasetí kukuřice bylo provedeno postřikem půdy. 4 týdny po ošetření byly zelené rostlinky uříznuty a zváženy. Hmotnost rostlinek neošetřené kontrolní parcely byla vzata za 100 procent a hmotnost zelených rostlinek ošetřených parcel byla pak vyhodnocena

vzhledem k těmto 100 %. Toxicitní pokusy u kukuřice byly prováděny mechanickým potíráním plevelů a hmotnost takto získaných rostlin byla vzata za 100 % hmotnosti zeleně.

Podle získaných výsledků jsou nové 1,2,4-oxazolidin-3-onové sloučeniny netoliko účinné proti plevelům, ale nejsou škodlivé na kulturní rostliny a hmotnost zeleně kukuřice předčí hmotnost zeleně rostlin z kontrolní parcely.

Použité známé sloučeniny mají toto složení:

Propachlor:

N-isopropyl- α -chloracetanilid,

EPTC: S-ethyl-N,N-dipropyldithio-karbamát.

Tabulka 2

Testovaná sloučenina	Příklad	Dávka účinné látky kg/ha	Hmotnost zeleně, %		
			Chenopodium album	Amaranthus retroflexus	Zea Mays
4-Fenyl-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	6	5,0	13	8	103
4-(3-Chlorfenyl)-5,5-spiropentamethylen-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	2	5,0	12	10	101
4-(4-Chlorfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	8	5,0	5	7	113
4-(4-Bromfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	9	5,0	7	15	98
4-(3,4-Dichlorfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	1	5,0	5	3	102
Propachlor		4,5	25	35	95
EPTC		5,6	30	42	63
Neošetřená kontrola		—	100	100	100

Podrobnosti výroby sloučenin obecného vzorce I vyplývají z následujících příkladů.

Příklad 1

4-(3,4-dichlorfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on

Za míchání se zahřívá směs 22,1 g (0,1 mol) N-(3,3-dichlorfenyl)-N'-hydroxymočoviny a 130 g acetonu a směs se 15 minut míchá pod zpětným chladičem.

Reakční směs se pak ochladí na 0 °C, vyložené krystaly se odfiltrují a překrystalují ze směsi acetonu a petroletheru. Získá se 23,5 g krystalické substance. Teplota tání 73 až 75 °C.

Výtěžek: 90 %.

Analýza:
vypočteno

C 46,00 %, H 3,68 %, N 10,73 %, Cl 27,12 %

nalezeno

C 45,84 %, H 4,03 %, N 10,42 %, Cl 26,98 %

Příklad 2

4-(3-chlorfenyl)-5,5-spiropentamethylen-1,2,4-oxadiazolidin-3-on

18,6 g (0,1 mol) N-chlorfenyl-N'-hydroxymočoviny se rozpustí ve směsi 60 g cyklohexanonu a 100 ml benzenu. Roztok se za míchání 5 hodin zahřívá pod zpětným chla-

dičem na vodní lázni. Reakční směs se zahustí při sníženém tlaku a zbytek se překrystaluje ze směsi methanolu a vody. Získá se 22,6 g krystalické substance.

Bod tání 125 °C.

Výtěžek: 85 %.

Analýsa:

vypočteno

C 58,54 %, H 5,67 %, N 10,51 %, Cl 13,29 %

nalezeno

C 58,35 %, H 5,67 %, N 10,54 %, Cl 13,10 %

Příklad 3

4-(3-chlorfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on

Směs 18,6 g (0,1 mol) N-(3-chlorfenyl)-N'-hydroxymočoviny a 130 g acetonu se 15 minut pod zpětným chladičem míchá při teplotě vodní lázně. Reakční směs se pak zahustí a zbytek se překrystaluje ze směsi acetonu a vody.

Získá se 20,8 g krystalické substance o bodu tání 84 — 85 °C.

Výtěžek 92 %.

Analýsa:

vypočteno

C 52,99 %, H 4,89 %, N 12,36 %, Cl 15,64 %

nalezeno

C 52,63 %, H 4,60 %, N 12,28 %, Cl 15,53 %

Příklad 4

4-(3-chlorfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on

Pracuje se jako v příkladu 3, ale reakční směs se míchá 24 hodin při teplotě místnosti. Po překrystalování se obdrží 20,3 g produktu.

Teplota tání 84 až 85 °C.

Výtěžek 81 %.

Analýsa se shoduje s příkladem 3.

Příklad 5

4-(3-chlorfenyl)-5,5-diethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on

Směs 18,7 g N-(3-chlorfenyl)-N'-hydroxymočoviny a 116 g diethylketonu se hodinu míchá při 90 °C. Potom se směs odpaří a zbytek se překrystaluje ze směsi methanolu a vody. Získá se 22,7 g krystalické substance.

Teplota tání 82 °C.

Výtěžek 89 %.

Analýsa:

vypočteno

C 56,59 %, H 6,94 %, N 11,00 %, Cl 13,92 %

nalezeno

C 56,61 %, H 6,07 %, N 11,27 %, Cl 13,50 %

Postupem popsaným v dřívějších příkladech byly vyrobeny následující 1,2,4-oxadiazolidin-3-ony:

Číslo	Sloučenina	Teplota tání °C	Výtěžek %
6	4-fenyl-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	109	81,5
7	4-(2-chlorfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	82	78,0
8	4-(4-chlorfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	116	86,0
9	4-(4-bromfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	135	91,5
10	4-(2-methyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	75	79,5
11	4-(4-methylfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	112	87,5
12	4-p-fluorfenyl-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	78	68
13	4-fenyl-5,5-spirotetramethylen-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	135	74,5

Číslo	Sloučenina	Teplota tání °C	Výtěžek %
14	4-p-methylfenyl-5,5-diethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	68	70
15	4-o-chlorfenyl-5,5-spiro-pentamethylen-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	52	82
16	4-o-methylfenyl-5,5-spiro-pentamethylen-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	68	80,3
17	4-m-methylfenyl-5,5-spiro-tetramethylen-1,2,4-oxadiazolidin-3-on	89	74,57

Sloučeniny podle vynálezu se snadno melou a míchají a mohou se z nich jednoduše připravit prostředky k ochraně rostlin.

Smíchá se například 50 kg sloučeniny obecného vzorce I, 40 kg Ultrasilu (amorfni kysličník křemičitý) (pevný nosič), 4 kg Totaninu B (práškový odpad sulfitového louhu), 2 kg Tenciofixu LX-Special (čištěný prášek odpadního sulfitového louhu) (dispergační prostředek) a 4 kg Tensopolu SP-USP (laurylalkoholsulfát) (smáčecí prostředek) a směs se mele. Získá se smáčitelný prostředek (smáčitelný prášek) s obsahem účinné látky 50 %.

Příklad 12

Fungicidní aktivita 1,2,4-oxadiazolidin-3-onů byla zkoušena následovně.

Byl připraven 1% roztok sloučenin 4-(3-chlorfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-onu (příklad 3), 4-(4-chlorfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-onu (příklad 8) a 4-(4-methylfenyl)-5,5-dimethyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-onu (příklad 11) v dimethylsulfoxidu jako rozpouštědla.

Tento roztok byl zředěn a byla stanovena nejmenší koncentrace potlačující vzrůst hub.

Testovanými houbami byly: skvrnitost cibulová (*Alternaria tenuis*), fusariové vadnutí chřestu (*Fusarium culmorum*) a botrytida cibule (*Botrytis allii*)

Testy byly provedeny v Petriho miskách agar-difusní metodou a jako minimální koncentrace byla vyhodnocena koncentrace po zředění, při kterém ošetřená zóna zůstala 72 hodin nezměněna.

Bylo zjištěno, že sloučeniny podle příkladu 3 mají potlačující účinek na vzrůst skvrnitosti cibulové ještě při 40 ppm, sloučení-

ny podle příkladu 8 potlačují vzrůst botrytidy cibule ještě v koncentraci 100 ppm a fusariového vadnutí chřestu ještě v koncentraci 50 ppm a skvrnitosti cibulové v koncentraci 100 ppm.

Příklad 13

Herbicidní účinek byl zkoušen u 1,2,4-oxadiazolidin-3-onu při preemergentním a postemergentním ošetření jednoděložných a dvouděložných.

Byl připraven postřik ve formě vodné suspence obsahující 50 % práškovité účinné látky, kterým bylo provedeno ošetření množstvím 3 kg/ha.

Byl zkoušen následující plevel:

jednoděložné:

ježatka kuří noha (*Echinochloa crus-galli*),
bér zelený (*Setaria viridis*),

dvouděložné:

laskavec (*Amaranthus retroflexus*),
merlík obecný (*Chenopodium album*).

Preemergentní ošetření bylo provedeno před vzejitím plevelu. Postemergentní ošetření bylo provedeno po vzejití plevelu ve stadiu 3–4 listů. Účinek byl vyhodnocen 28 dnů po ošetření a výsledky označeny 1–5.

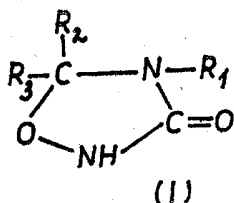
Číslo	Účinek %
1	0–20
2	21–40
3	41–60
4	61–80
5	81

Výsledky testů vyplývají z následující tabulky.

Sloučenina podle příkladu	jedinoděložné		dvouděložné	
	před vzejitím	po vzejití	před vzejitím	po vzejití
1	4	2	3	1
2	5	3	4	2
3	6	4	5	3
4	7	5	6	4
5	8	6	7	5
6	9	7	8	6
7	10	8	9	7
8	11	9	10	8
9	12	10	11	9
10	13	11	12	10

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředky, vyznačené tím, že jako účinnou látku obsahují substituované 1,2,4-oxadiazolidin-3-ony obecného vzorce I,



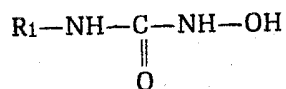
ve kterém

R₁ značí fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou jedním nebo dvěma atomy halogenu nebo alkylskupinou nebo alkoxy- skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo nitro- skupinou,

R₂ a R₃ jsou stejné nebo rozdílné a představují přímý nebo rozvětvený alkyl s 1 až 5 atomy uhlíku, aryl nebo skupinu

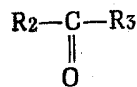
—(CH₂)_n, která tvoří pěti- nebo šestičlenný kruh a n je celé číslo 4 nebo 5.

2. Způsob výroby substituovaných 1,2,4-oxadiazolidin-3-onů obecného vzorce I pro fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce II,



(II)

ve kterém R₁ má shora uvedený význam, uvede v reakci s ketonem obecného vzorce III,



(III)

ve kterém R₂ a R₃ mají shora uvedený význam, v inertním rozpouštědle nebo v ketonu při teplotě místnosti nebo při teplotě varu rozpouštědla nebo ketonu, popřípadě v přítomnosti prostředku vážícího vodu.