



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64937

C (45) Patentti julkaisu - 10.10.1984
Patent publicerat

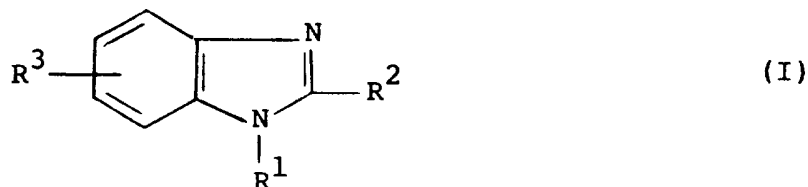
(51) Kv.kk.³/Int.Cl.³ C 07 D 405/12, 235/30

(21) Patentihakemus — Patentansökning	762645
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	15.09.76
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	15.09.76
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	17.03.77
(44) Nähtävöisyys ja kuulutus pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.10.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	16.09.75

Unkari-Ungern(HU) CI-1605

- (71) Chinoi Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára RT.,
1-5, To-utca, Budapest IV, Unkari-Ungern(HU)
- (72) Géza Tóth, Budapest, István Tóth, Budapest, Unkari-Ungern(HU)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Kasvinsuojeluaineina käyttökelpoiset fungisidiset 2-asyyliamino- tai 2-furfurylideeniaminobentsimidatsolit ja niitä sisältävät seokset - Såsom växtskyddsämnen användbara fungicida 2-acylamino- eller 2-furfurylidenaminobensimidazoler och blandningar innehållande desamma

Keksinnön kohteena ovat kasvinsuojeluaineina käyttökelpoiset fungisidiset 2-asyyliamino- tai 2-furfurylideeniaminobentsimidatsolit, joiden kaava on



jossa R² on ryhmä, jonka kaava on



64937

tai ryhmä, jonka kaava on

-NH- asyyli

(III)

jossa asyyli on C_{1-4} -alkyylikarbonyyliryhmä, R^1 on vetyatomi tai C_{1-4} -alkyyli-, fenyyli-, 3-kloorifenyyli-, 3,4-dikloorifenyyli- tai sykloheksyylikarbamoyyliryhmä sillä edellytyksellä, että kun R^1 on vetyatomi, R^2 ei voi olla ryhmä III ja R^3 on vetyatomi tai C_{1-4} -alkyyli-, esimerkiksi metyyli-, ja niiden suolat. Uusia yhdisteitä voidaan käyttää vaikuttavina aineosina maanviljelyskemikaaleissa joko yksi tai muiden vaikutusaineiden kanssa.

Termi "alkyyli" tarkoittaa suora- tai haaraketjuisia, tyydyttyjä alifaattisia hiilivetyryhmiä, joissa on 1-4 hiiliatomia (esim. metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyyli, n-butyyli jne).

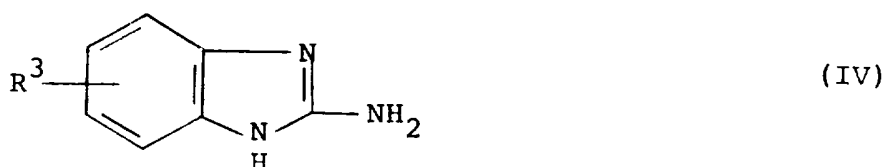
Kaavan I mukaisten yhdisteiden suolat voidaan muodostaa epäorgaanisten tai orgaanisten happojen kuten suolahapon, bromivedyn, rikkihapon, etikkahapon, muurahaishapon jne. kanssa.

Erittäin edullisia kaavan I mukaisia johdoksia ovat seuraavat yhdisteet:

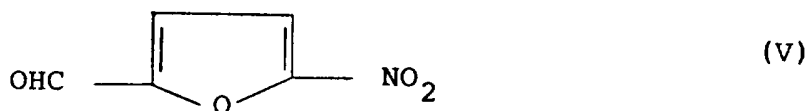
- 2-(5-nitrofurfurylideeni)aminobentsimidatsoli,
- 1-metyylikarbamoyyli-2-(5-nitrofurfurylideeni)aminobentsimidatsoli,
- 1-(3'-kloorifenyylikarbamoyyli)-2-(5-nitrofurfurylideeni)aminobentsimidatsoli,
- 1-(3',4'-dikloorifenyylikarbamoyyli)-2-(5-nitrofurfurylideeni)aminobentsimidatsoli,
- 1-sykloheksyylikarbamoyyli-2-(5-nitrofurfurylideeni)aminobentsimidatsoli,
- 2-asetyyliaminobentsimidatsoli,
- 1-metyylikarbamoyyli-2-(asetyyliamino)bentsimidatsoli,
- 1-(3'-kloorifenyylikarbamoyyli)-2-(asetyyliamino)bentsimidatsoli,
- 1-(3',4'-dikloorifenyylikarbamoyyli)-2-(asetyyliamino)bentsimidatsoli,
- 1-(sykloheksyylikarbamoyyli)-2-(asetyyliamino)bentsimidatsoli,
- 2-(5'-nitrofurfurylideeni)-amino-5-metyylibentsimidatsoli,
- 1-metyylikarbamoyyli-2-(5'-nitrofurfurylideeni)amino-5-metyylibentsimidatsoli,
- 1-(3''-kloorifenyylikarbamoyyli)-2-(5'-nitrofurfurylideeni)amino-5-metyylibentsimidatsoli,

1-(3",4"-dikloorifenyylkarbamoyyli)-2-(5'-nitrofurfurylideeni)-
amino-5-metyylibentsimidatsoli,
1-sykloheksyylikarbamoyyli-2-(5'-nitrofurfurylideeni) amino-5-me-
tyylibentsimidatsoli.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa siten, että
2-aminobentsimidatsolijohdannainen jonka kaava on



saatetaan reagoimaan 5-nitrofuraldehydin kanssa, jonka kaava on



orgaanisessa liuottimessa ja haluttaessa saatu yhdiste saatetaan
reagoimaan isosyanaatin kanssa, jonka kaava on



jossa R^2 on metyyli, fenyyli, 3-kloorifenyyli, 3,4-dikloorifenyy-
li tai sykloheksyyli.

Menetelmä on edullista suorittaa orgaanisessa liuottimessa.
Orgaanisena liuottimena voidaan käyttää etikkahappoanhydridiä.
Menetelmä voidaan suorittaa huoneenlämpötilassa tai hieman lämmit-
tään.

Kaavan I mukaiset yhdisteet voidaan muuttaa suoloikseen ta-
vanomaisilla menetelmillä. Kaavan I mukaisilla yhdisteillä ja nii-
den suoloilla on arvokkaita fungisidisia ominaisuuksia, joiden an-
siosta niitä voidaan käyttää maaviljelyksessä.

Tämä keksintö tarjoaa lisäksi pestisidisiä seoksia, jotka
sisältävät vähintään yhtä kaavan I mukaista yhdistettä tai sen
suolaa sekä sopivia fungisidisesti hyväksyttäviä kiinteitä tai
nestemäisiä kantajia tai laimentimia.

Lopullisessa muodossaan mainitut pestisidit voivat olla pölytettäviä jauheita, suihkeita, rakeita, emulgoituvia konsentratteja jne. Seosten sisältämät kantajat ja laimentimet ovat sellaisia, joita yleensä käytetään pestisideissä. Seokset voivat sisältää myös muita vaikuttavia aineita tai muita lisäaineita.

Pestisidit sisältävät noin 0,001-95 % kaavan I mukaista vaikuttavaa ainetta.

Tämän keksinnön mukaisilla pestisidiseoksilla on erittäin voimakas vastavaikutus sellaisiin sieniin, jotka kuuluvat Fusarium-, Basithiomycetes- tai Helmithosporium-sukuun. Seoksia on erittäin edullista käyttää vehnäntaimiin *Tilletia triticia* vastaan, rukiin taimiin *Fusarium nivalea* vastaan ja sokeriruo'on taimiin *Cerospora baticolaa* vastaan. Seoksia on edullista käyttää siementen peittaukseen.

Pestisidiset ominaisuudet

Pestisidiset ominaisuudet tutkittiin "myrkytetyn agarlevyn" -menetelmällä tutkittavan aineen pitoisuuden ollessa 250 ppm. Viljelyväliaineena käytettiin 2-prosenttista perunadokstroosiagaria, johon tutkittava aine (uusi yhdiste tai vertailuyhdiste) sekoitettiin ja kaadettiin Petrimaljaan. Viljelmän halkaisijan lisääntyminen mitattiin ja sitä verrattiin tehoainetta sisältämättömään kontrolliviljelmään. Arvosteluasteikko oli seuraava:

8 = erinomainen	aktiviteetti	(esto 81-100 %)
6 = hyvä	"	(esto 61-80 %)
4 = keskinkertainen	"	(esto 41-60 %)
2 = alhainen	"	(esto 21-40 %)
0 = ei aktiivinen		(ei estovaikutusta)

Tulokset on esitetty seuraavissa taulukoissa

Tutkitut yhdisteet esim. n:o	Sieni		
	aspergillus	rebenperonospora	staphylococ. aureus
1	6	4	8
2	6	4	0
3	6	2	0
4	4	4	8
5	4	2	0
8	6	4	2
9	4	2	6
10	6	4	4
Benomyl (vertailu)	4	2	2

Sieni	Tutkitut yhdisteet			
	esim. n:o 8	esim.n:o 9	esim.n:o 10	Benomyl (vertailu)
Botrytis cinerea	4	2	4	4
Fusarium oxysporum	2	0	4	2
Helminthosporum				
Turcicum	4	2	6	2
Rhizotonia solani	2	2	2	0
Aspergillus flavus	6	4	6	4
Alternaria tenbis	4	2	4	2

Tähän keksintöön liittyviä tarkempia yksityiskohtia on esitetty seuraavissa esimerkeissä.

Esimerkki 1

200 g (1,5 moolia) 2-aminobentsimidatsolia suspendoidaan 1200 ml:aan astetonia, ja sen jälkeen lisätään voimakkaasti se-

koittaen 265 g 5-nitrofuraldehydiä. Kiteitä sisältävää reaktioseosta sekoitetaan huoneenlämpötilassa 2 tuntia samalla, kun lisätään 600 ml asetonia. Saostuneet kiteet suodatetaan talteen, pestään 1 litralla asetonia ja kuivataan vakuuissa 40-60°C:ssa. Näin saadaan 325 g 2-(5-nitrofurfurulideeni)-aminobentsimidatsolia.

Analyysi $C_{12}H_8N_4O_3$

	laskettu	löydetty
C%	56,2	56,3 [±] 1
H%	3,01	3,3 [±] 0,3
N%	21,85	21,57

Esimerkki 2

51,2 g 2-(5-nitrofurfurylideeni)-aminobentsimidatsolia liuotetaan seokseen, jossa on 80 ml dimetyyliformamidia ja 120 ml tolueenia, ja sen jälkeen lisätään hitaasti 11,4 g (0,2 moolia) metyyli-isosyanaattia. Reaktioseosta sekoitetaan 7 tuntia huoneenlämpötilassa, ja sen jälkeen se jäädytetään 0°C:een, pestään 50 ml:lla tolueenia ja kuivataan vakuuissa 40-60°C:ssa. Näin saadaan 34 g 1-metyylikarbamoyyli-2-(5-nitrofurfurylideeni)-aminobentsimidatsolia. Sp. 170-171°C.

Analyysi $C_{14}H_{11}N_5O_4$

	laskettu	löydetty
C%	53,8	53 [±] 0,9
H%	3,51	3,3 [±] 0,3
N%	22,4	21,7 [±] 0,3

Esimerkki 3

51,2 g 2-(5-nitrofurfurylideeni)-aminobentsimidatsolia liuotetaan seokseen, jossa on 120 ml kloroformia ja 80 ml dimetyyliformamidia, ja sen jälkeen lisätään hitaasti 30,6 g (0,2 moolia) 3-kloorifenyli-isosyanaattia. Kiteitä sisältävää reaktioseosta sekoitetaan 7 tuntia huoneenlämpötilassa, jona aikana lisätään 40 ml dimetyylidormamidia ja 60 ml kloroformia. Saostuneet kiteet suodatetaan talteen, pestään 100 ml:lla kloro-

formia ja kuivataan vakuuissa 40-60°C:ssa. Näin saadaan 54 g 1-(3'-kloorifenylikarbamoyyli)-2-(5-nitrofurfurylideeni)-aminobentsimidatsolia. Sp. 210-212°C.

Analyysi $C_{19}H_{12}N_5O_4Cl$

	laskettu	löydetty
C%	56,1	55,02
H%	2,95	2,95
N%	17,1	16,89

Esimerkki 4

51,2 g (0,2 moolia) 2-(5-nitrofurfurylideeni)-aminobentsimidatsolia sekoitetaan seokseen, jossa on 120 ml kloroformia ja 80 ml dimetyyliformamidia, ja sen jälkeen lisätään 37,6 g (0,2 moolia) jauhemaista 3,4-dikloorifenyli-isosyanaattia. Kiteitä sisältävää reaktioseosta sekoitetaan 7 tuntia huoneenlämpötilassa, jona aikana lisätään seos, jossa on 40 ml dimetyyliformamidia ja 60 ml kloroformia. Saostuneet kiteet suodatetaan pois, pestään 100 ml:lla kloroformia ja kuivataan vakuuissa 40-60°C:ssa. Näin saadaan 70 g 1-(3',4'-dikloorifenylikarbamoyyli)-2-(5-nitrofurfurylideeni)-aminobentsimidatsolia. Sp. 202-204°C.

Analyysi $C_{19}H_{12}N_5O_4Cl_2$

	laskettu	löydetty
C%	51,8	51,53
H%	2,98	2,98
N%	15,7	15,78

Esimerkki 5

25,1 (0,1 moolia) 2-(5-nitrofurfurylideeni)-aminobentsimidatsolia sekoitetaan seoksessa, jossa on 80 ml dimetyyliformamidia ja 120 ml metyylietyyliketonia, ja sen jälkeen lisätään 12,6 g (0,1 moolia) sykloheksyyli-isosyanaattia. Reaktioseosta sekoitetaan 6 tuntia 40-45°C:ssa, ja seuraavana päivänä se jäädytetään 0°C:een, suodatetaan, pestään 20 ml:lla metyylietyyliketonia ja kuivataan vakuuissa 40-60°C:ssa. Näin saadaan 23 g 1-sykloheksyylikarbamoyyli-2-(5-nitrofurfurylideeni)-aminobentsimidatsolia. Sp. 198-200°C.

64937

Analyysi $C_{19}H_{19}N_5O_4$

	laskettu	löydetty
C%	60,1	58,6
H%	4,99	4,72
N%	18,4	18,7

Esimerkki 6

35 g (0,2 moolia) 2-asetyyliaminobentsimidatsolia sekoitetaan seoksessa, jossa on 120 ml tolueenia ja 80 ml dimetyyli-formamidia, ja sen jälkeen lisätään 114 g (0,2 moolia) metyyliisosyanaattia. Reaktioseosta sekoitetaan 6 tuntia, saostuneet kiteet suodatetaan talteen, pestään 30 ml:lla tolueenia ja kuivataan vakuuissa $40-60^{\circ}C$:ssa. Näin saadaan 40 g 1-(metyylikarbamoyyli)-2-(asetyyliamino)-bentsimidatsolia. Sp. $300^{\circ}C$.

Analyysi $C_{11}H_{12}N_4O_2$

	laskettu	löydetty
C%	56,9	56,43
H%	5,18	5,0
N%	24,1	23,83

Esimerkki 7

35 g (0,2 moolia) 2-asetyyliaminobentsimidatsolia sekoitetaan 300 ml:aan kloroformia, ja sen jälkeen reaktioseokseen lisätään 30,6 g (0,2 moolia) 3-kloorifenyylimetyyliisosyanaattia. Reaktioseosta sekoitetaan 6 tuntia huoneenlämpötilassa, ja seuraavana päivänä se suodatetaan, pestään 30 ml:lla kloroformia ja kuivataan. Näin saadaan 55 g 1-(3'-kloorifenylikarbamoyyli)-2-(asetyyliamino)-bentsimidatsolia. Sp. $270^{\circ}C$.

Analyysi $C_{16}H_{13}N_4O_2Cl$

	laskettu	löydetty
C%	58,5	58,35
H%	3,96	4,11
N%	17,05	17,75
Cl%	10,5	10,06

Esimerkki 8

8,75 g (0,05 moolia) 2-asetyyliaminobentsimidatsolia sekoitetaan 80 ml:ssa kloroformia ja sen jälkeen lisätään 9,4 g (0,05 moolia) jauhemaista 3,4-dikloorifenyylisoyyanaattia. Kiteitä sisältävää reaktioseosta sekoitetaan 5 tuntia, jona aikana lisätään 40 ml kloroformia. Saostuneet kiteet suodatetaan talteen, pestään 20 ml:lla kloroformia ja kuivataan vakuuissa 40-60°C:ssa. Näin saadaan 17 g 1-(3',4'-dikloorifenyylisoyylikarbamoyyli)-2-(asetyyliamino)-bentsimidatsolia. Sp. 272°C.

Analyysi $C_{16}H_{12}N_4O_2Cl_2$

	laskettu	löydetty
C%	52,9	53,18
H%	3,3	3,62
N%	15,4	16,05
Cl%	19,55	18,52

Esimerkki 9

26,5 g (0,15 moolia) 2-asetyyliaminobentsimidatsolia sekoitetaan seoksessa, jossa on 60 ml dimetyyliformamidia ja 90 ml metyylietyyliketonia, ja sen jälkeen lisätään 18,5 g sykloheksyyliisoyyanaattia. Reaktioseosta sekoitetaan 6 tuntia huoneenlämpötilassa, seuraavana päivänä se suodatetaan, pestään metyylietyyliketonilla ja kuivataan. Näin saadaan 30,4 g (1-sykloheksyyliisoyylikarbamoyyli)-2-(asetyyliamino)-bentsimidatsolia. Sp. 300°C.

Analyysi $C_{16}H_{20}N_4O_2$

	laskettu	löydetty
C%	64	62,1
H%	6,67	5,87
N%	18,66	20,4

Esimerkki 10

14,7 g (0,1 moolia) 2-amino-5-metyyliisoyylibentsimidatsolia suspendoidaan 20 ml:aan asetonia, ja sen jälkeen lisätään 17,6 g 5-nitrofuraldehydiä voimakkaasti sekoittaen. Kiteitä sisältävää reaktioseosta sekoitetaan 2 tuntia huoneenlämpötilassa, jona aikana lisätään 80 ml asetonia. Saostuneet kiteet suodatetaan talteen,

pestään asetonilla ja kuivataan vakuuissa 40-60°C:ssa. Näin saadaan 20 g 2-(5'-nitrofurfurylideeni)-amino-5-metyyllibentsimidatsolia. Sp. 160-162°C.

Esimerkki 11

5,3 g (0,02 moolia) 2-(5'-nitrofurfurylideeni)-aminometyyllibentsimidatsolia sekoitetaan seokseen, jossa on 30 ml tolueenia ja 20 ml dimetyylliformamia, ja sen jälkeen lisätään 1,3 ml metyyli-isosyanaattia. Reaktioseosta sekoitetaan 6 tuntia huoneenlämpötilassa, seuraavana päivänä se jäädytetään 0°C:een, pestään tolueenilla ja kuivataan vakuuissa 40-60°C:ssa. Näin saadaan 3,4 g 1-metyyllikarbamoyyli-2-(5'-nitrofurfurylideeni)-amino-5-metyyllibentsimidatsolia. Sp. 179-181°C.

Esimerkki 12

5,4 g (0,02 moolia) 2-(5'-nitrofurfurylideeni)-amino-5-metyyllibentsimidatsolia sekoitetaan seokseen, jossa 20 ml dimetyylliformamia ja 30 ml kloroformia, ja sen jälkeen lisätään hitaasti ja samalla sekoittaen 3 g (0,02 moolia) 3-kloorifenyylimetyyli-isosyanaattia reaktioseosta sekoitetaan 6 tuntia huoneenlämpötilassa. Jäähdyttyään tuote suodatetaan talteen, pestään kloroformilla ja kuivataan. Näin saadaan 3,6 g 1-(3"-kloorifenylikarbamoyyli)-2-(5'-nitrofurfurylideeni)-amino-5-metyyllibentsimidatsolia. Sp. 160-164°C.

Esimerkki 13

5,4 g (0,02 moolia) 2-(5'-nitrofurfurylideeni)-amino-5-metyyllibentsimidatsolia sekoitetaan seokseen, jossa on 20 ml dimetyylliformamia ja 30 ml dimetyyliketonia, ja sen jälkeen lisätään 3,2 g 3,4-dikloorifenyylimetyyli-isosyanaattia samalla sekoittaen. Reaktioseosta sekoitetaan huoneenlämpötilassa 6 tuntia. Jäähdyttyään tuote suodatetaan talteen, pestään dimetyyliketonilla ja kuivataan. Näin saadaan 6,1 g 1-(3",4"-dikloorifenylikarbamoyyli)-2-(5'-nitrofurfurylideeni)-amino-5-metyyllibentsimidatsolia. Sp. 165-167°C.

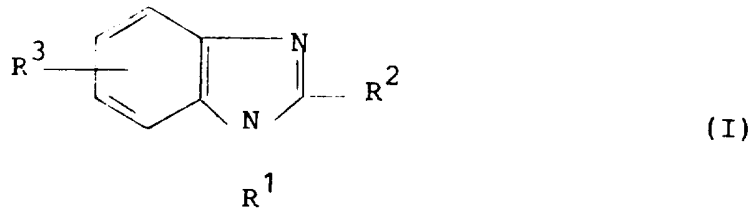
Esimerkki 14

5,4 g (0,02 moolia) 2-(5'-nitrofurfurylideeni)-amino-5-metyyllibentsimidatsolia sekoitetaan seokseen, jossa on 20 ml dimetyylliformamia ja 30 ml metyylietyyliketonia, ja sen jälkeen lisätään 2,8 ml sykloheksyyli-isosyanaattia. Reaktioseosta sekoi-

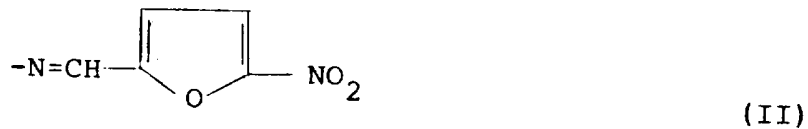
tetaan 6 tuntia huoneenlämpötilassa. Jäähdyttyään tuote suodetaan talteen, pestään metyylietyyliketonilla ja kuivataan. Näin saadaan 4,4 g 1-sykloheksyylikarbamoyyli-2-(5'-nitrofurfuryli-deeni)-amino-5-metyyllibentsimidatsolia. Sp. 172-175°C.

Patenttivaatimukset

1. Kasvinsuojeluaineina käyttökelpoiset fungisidiset 2-asyyliamino- tai 2-furfurylideeni-aminobentsimidatsolit, joiden kaava on



jossa R² on ryhmä, jonka kaava on



tai ryhmä, jonka kaava on

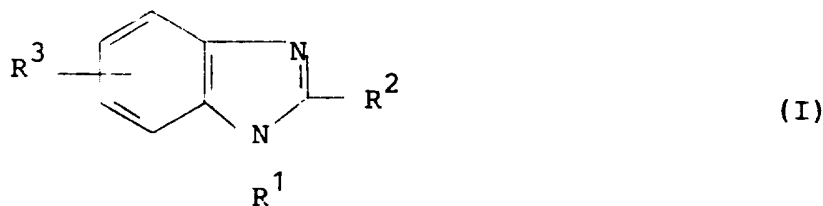


jossa asyyli on C₁₋₄-alkyylikarabonyyliryhmä, R¹ on vetyatomi tai C₁₋₄-alkyyli-, fenyyli-, 3-kloorifenyyli-, 3,4-dikloorifenyyli- tai sykloheksyylikarbamoyyliryhmä sillä edellytyksellä, että kun R¹ on vetyatomi, R² ei voi olla ryhmä III ja R³ on vetyatomi tai C₁₋₄-alkyyli-ryhmä, esimerkiksi metyyli-ryhmä, ja niiden suolat.

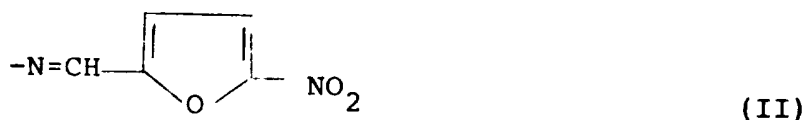
2. Pestisidinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää aktiiviaineena vähintään yhtä kaavan I mukaista yhdistettä tai sen suolaa seoksena fungisidin suhteen hyväksyttävän inertin kiinteän tai nestemäisen kantaja-aineen tai laimentimen kanssa.

Patentkrav

1. Såsom växtskyddsmedel användbara fungicida 2-acylamino- eller 2-furfurylidenaminobensimidazoler med formeln



vari R^2 är en grupp med formeln



eller en grupp med formeln



vari acyl är en C_{1-4} -alkylkarbonylgrupp, R^1 är en väteatom eller en C_{1-4} -alkyl-, fenyl-, 3-klorfenyl-, 3,4-diklorfenyl-, eller cyklohexylkarbamoylgrupp under förbehåll, att då R^1 är en väteatom, R^2 kan icke vara gruppen III och R^3 är en väteatom eller en C_{1-4} -alkylgrupp, till exempel en metylgrupp, och deras salter.

2. Pesticid komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller såsom aktivämne minst en förening med formeln I eller ett salt därav i form av en blandning med ett med hänseende till fungiciden godtagbart inert fast eller flytande bärarämne eller utspädningsämne.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: **Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE)** 2 127 960 (C 07 d 49/38).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: **USA(US)** 3 401 171 (260-309.2), 3 401 173 (260-309.2).