



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

249506
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 43/76

(22) Přihlášeno 13 08 80

(21) [PV 5581-80]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 16 08 79
[7928603] Velká Británie

(40) Zveřejněno 14 08 86

(45) Vydáno 15 09 88

(72)

Autor vynálezu

HARR JOST dr., OBERWIL, SANDMEIER RUDOLF dr., BASILEJ,
SCHELLING HANSPETER dr., OBERWIL (Švýcarsko)

(73)

Majitel patentu

SANDOZ A.G., BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

1

2

Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I v němž

R₇ a R₈ znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atom halogenu,

R₉ znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atom halogenu, a

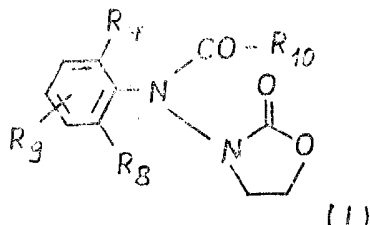
R₁₀ znamená alkoxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové i alkylové části, 2-furylovou skupinu, halogenovanou 2-furylovou skupinu nebo 2-tetrahydrofurylovou skupinu, spolu se zemědělsky přijatelným nosičem nebo ředidlem.

Účinné sloučeniny obecného vzorce I se podle vynálezu připravují intramolekulární kondenzací sloučeniny obecného vzorce II, v němž

Y znamená atom halogenu.

Vynález se týká fungicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku dále uvedenou sloučeninu obecného vzorce I. Dále se vynález týká způsobu výroby účinných sloučenin obecného vzorce I.

Předmětem předloženého vynálezu je fungicidní prostředek, který se vyznačuje tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



v němž

R7 a R8 znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atom halogenu,

R9 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atom halogenu, a

R10 znamená alkoxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové i alkylové části, 2-furylovou skupinu, halogenovanou 2-furylovou skupinu nebo 2-tetrahydrofurylovou skupinu,

spolu se zemědělsky přijatelným nosičem nebo ředidlem.

Alkylová skupina ve významu symbolů R7, R8 a R9 obsahuje výhodně 1 až 3 atomy uhlíku. Tak znamená například skupinu methylovou, skupinu ethylovou nebo skupinu n-propylovou nebo skupinu isopropylovou.

Jako atom halogenu ve významu symbolů R7, R8 a R9 přichází v úvahu atom fluoru, atom chloru, atom bromu nebo atom jodu, výhodně atom chloru nebo atom bromu a zvláště pak atom chloru.

Výhodnou halogenovanou 2-furylovou skupinou ve významu symbolu R10 je monohalogenovaná 2-furylová skupina, například 5-chlor-2-furylová skupina a 5-brom-2-furylová skupina.

Výhodnou halogenovanou 2-tetrahydrofurylovou skupinou ve významu symbolu R10 je monohalogenovaná 2-tetrahydrofurylová skupina, zejména monochlorovaná nebo monobromovaná 2-tetrahydrofurylová skupina, jako 5-chlor-2-tetrahydrofurylová skupina.

Výhodnou alkoxyalkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové i alkylové části ve významu symbolu R10 je alkoxy-methylová skupina s 1 až 3 atomy uhlíku v alkoxylové části, zejména skupina vzorce CH_3OCH_2- a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2-$.

Substituent R10 znamená výhodně alkoxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové i alkoxylové části, 2-furylovou

skupinu nebo 5-halogen-2-furylovou skupinu.

Výhodnými fungicidními prostředky, které jako účinnou složku obsahují alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž

R7 a R8 znamenají nezávisle na sobě methylovou skupinu, atom chloru nebo atom bromu,

R9 znamená atom vodíku, atom chloru, atom bromu nebo methylovou skupinu a

R10 znamená methoxymethylovou skupinu, ethoxymethylovou skupinu nebo 2-furylovou skupinu.

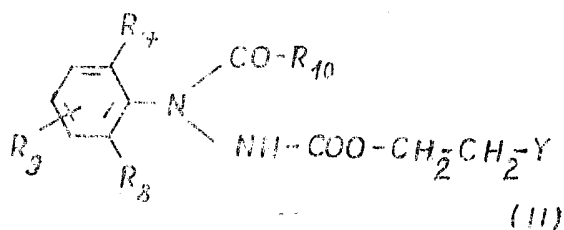
Zvláště výhodným je fungicidní prostředek, který obsahuje jako účinnou složku alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž

R7 a R8 znamenají methylovou skupinu,

R9 znamená atom vodíku a

R10 znamená methoxylovou skupinu.

Podle předloženého vynálezu se sloučeniny obecného vzorce I připravují tím, že se intramolekulárně kondezuje sloučenina obecného vzorce II



v němž

Y znamená atom halogenu, a

R7, R8, R9 a R10 mají shora uvedený význam.

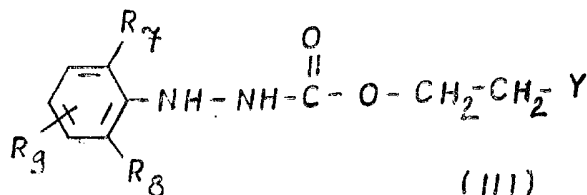
V obecném vzorci II znamená symbol Y výhodně atom chloru nebo atom bromu, zvláště pak atom chloru.

Intramolekulární kondenzace podle vynálezu se může provádět o sobě známým způsobem. Tak se může provádět například v prostředí prostém vody, za použití etheru, jako dimethoxyethanu, uhlovodíku, jako toluenu jako rozpouštědla nebo za použití jiného rozpouštědla, které je za reakčních podmínek inertní. Teplota nemá na průběh reakce rozhodující význam. Výhodně se reakční teplota pohybuje mezi asi 0 a 100 °C. Vzhledem k tomu, že reakce probíhá exotermicky, zahajuje se obvykle při teplotě místnosti a reakční teplota se nechá postupně stoupat.

Reakce se zpravidla provádí v přítomnosti činidla, které váže kyselinu, jako hydridu sodného, amidu sodného nebo alkoxidu sodného, například methoxidu sodného.

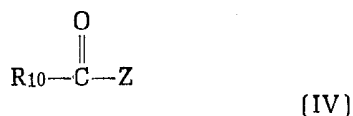
Intramolekulární kondenzace se může rovněž provádět ve vodně-organickém dvufázovém systému, za přítomnosti anorganické zásady, jako je například hydroxid sodný a popřípadě v přítomnosti katalytického

množství katalyzátoru fázového přenosu. Organickou fází může být jakékoli vhodné inertní, s vodou nemísitelné rozpouštědlo, jako jsou uhlovodíky nebo halogenované uhlovodíky, například xylen, toluen, o-dichlorbenzen nebo dichlormethan. Vhodnými katalyzátory fázového přenosu jsou kvartérní amoniové sloučeniny, jako je benzyl-



v němž

R₇, R₈, R₉ a Y mají shora uvedený význam, sloučeninou obecného vzorce IV



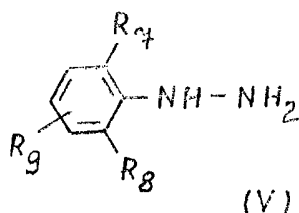
v němž

R₁₀ má shora uvedený význam a

Z znamená atom halogenu, zejména atom chloru, nebo znamená skupinu vzorce ---OCOR_{10} , kde R₁₀ má shora uvedený význam.

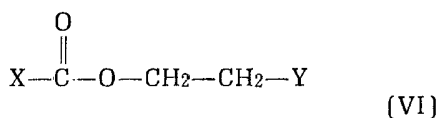
Vhodnými rozpouštědly pro tuto acylační reakci jsou uhlovodíky, jako toluen, nebo halogenované uhlovodíky, jako chlorbenzen. Tato reakce se zpravidla provádí při teplotě asi 50 až 120 °C, například při teplotě 80 °C.

Sloučeniny obecného vzorce III se mohou připravit reakcí sloučenin obecného vzorce V



v němž

R₇, R₈ a R₉ mají shora uvedený význam, se sloučeninou obecného vzorce VI



v němž

Y má shora uvedený význam a

X znamená atom halogenu, zejména atom chloru.

trimethylamoniumbromid, dále kvartérní fosfoniové sloučeniny, jako benzyltrifenylfosfoniumchlorid a crown-ethery, jako je 18-crown-6.

Sloučeniny obecného vzorce II jsou nové. Tyto sloučeniny se mohou připravovat acylační sloučenin obecného vzorce III

Tato reakce se může provádět při teplotách od asi 0 °C až do asi 10 °C ve vodě nebo v organickém rozpouštědle, které je inertní za reakčních podmínek, obvykle v přítomnosti báze, například organického aminu nebo hydrogenuhličitanu sodného.

Výchozí látky a reakční činidla, jichž se používá ve shora popsaných postupech, jsou buď samy o sobě známé, nebo, pokud známe nejsou, mohou se vyrobit obdobnými způsoby, jako jsou způsoby popsané nebo způsoby o sobě známé.

Sloučeniny obecného vzorce I mají užitečnou fungicidní účinnost zejména proti fytopatogenním houbám, zejména proti houbám řádu Oomycetes, jak je patrné z jejich výrazného účinku v dále popsaných testech.

Test A

Test na fungicidní účinek vůči plísni bramborové (*Phytophthora infestans*)

Mladé, hrnkované rostliny brambor (ve stadiu 3 až 5 listů) se postříkají vodnou postřikovou suspenzí obsahující 0,003 procenta (hmotnost/objem) sloučeniny obecného vzorce I, například 2-methoxy-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)acetamidu [formulovaného v soulase s formulací podle příkladu 1]. Za dvě hodiny se ošetřené rostliny očkují suspenzí spor plísně bramborové (*Phytophthora infestans*) a rostliny se pak přenesou do prostoru se 100% relativní vlhkostí vzduchu při teplotě okolí 16 °C a o délce dne 16 hodin. Omezení napadení se posuzuje za 4 až 5 dní porovnáním ošetřených rostlin s neošetřenými rostlinami podobně naočkovány. Při použití shora uvedené zkoušené sloučeniny se pozoruje podstatné omezení napadení houbou bez jakékoliv známky fytotoxicity pro hostující rostlinu.

Test B

Fungicidní účinek proti peronospoře révy vinné (*Plasmopara viticola*)

Mladé, hrnkované rostliny révy vinné (ve stadiu 3 až 6 listů) se postřikají vodnou postřikovou suspenzí obsahující 0,0008 % (hmotnost/objem) sloučeniny obecného vzorce I, například 2-methoxy-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)acetamidu (formulovaného v souhlase s formulací podle příkladu 1). Za dvě hodiny se ošetřené rostliny naočkují suspenzí spor peronospor révy vinné (*Plasmopara viticola*) a rostliny se pak přenesou do prostoru se 100% relativní vlhkostí vzduchu při tep-

1. Testy prováděné ve skleníku

Sloučenina z příkladu číslo	Plasmopara réva vinná	EC 90 (ppm)	
		Phytophthora brambor	rajče
1	11	19	32
5	24 až 56	72	91
26	5	23 až 30	185
34	56	51	> 500
48	72	30	30

2. Testy prováděné na poli

Sloučenina z příkladu č.	15 g účinné látky/100 l Phytophthora/brambor % potlačení houby
1	94
26	99
Metalaxyl ¹⁾	97

Legenda:

¹⁾ N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(1'-methoxy-karbonylethyl)methoxyacetamid
(srov. francouzský patentový spis číslo 2 267 042).

3. Fytotoxicita

(0,6% vodný roztok účinné látky, pokusné rostliny: rostliny révy vinné, vyhodnocení 7 dnů po aplikaci)

Sloučenina z příkl. č.	% fytotoxicity
1	0
Metalaxyl	60

Test C

Kurativní fungicidní účinek proti peronospoře révy vinné (*Plasmopara viticola*)

Mladé rostliny révy vinné (ve stadiu 3 až 6 listů) pěstované v květináčích se infikují stejným způsobem, jako je popsáno v testu B, ošetří se však sloučeninou obecného vzorce I, například 2-methoxy-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)acetamidem (formulovaným v souhlase s formulací podle příkladu 1) teprve 3 dny po infekci. Inkubační podmínky jsou stejné jako v testu

lotě okolí 15 až 22 °C (kolísající v průběhu 24hodinové periody) a o délce dne 16 hodin. Omezení napadení se hodnotí 6 dní po naočkování srovnáním ošetřených rostlin s podobně naočkovánými neošetřenými rostlinami. Při použití zkoušené sloučeniny se pozoruje podstatné omezení napadení houbou bez jakékoli fytotoxicity pro hostující rostlinu.

Výsledky testů jsou shrnuty v následujících tabulkách:

B. Potlačení napadení houbou se hodnotí stejným způsobem jako v testu B. Při použití testované sloučeniny se dosahuje podstatného snížení napadení rostliny houbou.

Test D

Fungicidní účinek pro potírání peronospor révy vinné (*Plasmopara viticola*)

Způsob hodnocení tohoto typu účinku se provádí stejně jako je popsáno v testu C s tou výjimkou, že se ošetření provádí teprve 6 dní po naočkování, když je již sporulace nižšího povrchu listu zřejmá. Omezení napadení se hodnotí 7 dní po ošetření například 0,012 % 2-methoxy-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)acetamidu (formulovaného v souhlase s formulací podle příkladu 1); zjištěno nerozšiřování již sporulované zóny, přičemž sporulace dokonale ustává.

Test E

Translokace v ošetřených listech révy vinné

Odříznuté listy vinné révy se ošetří vodnou postřikovou suspenzí obsahující 0,012 procenta sloučeniny obecného vzorce I, například 2-methoxy-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)acetamidu (formulovaného v souhlase s formulací podle příkladu 1), přičemž se ošetří vždy pouze spodní část takových listů. Dvě hodiny po ošetření se celý list naočkuje suspenzí spor peronospor révy vinné (*Plasmopara viticola*), načež se listy inhibují v prostoru se 100% vlhkostí vzduchu za podmínek uvedených v testu B. Jakkoliv se ošetřila, jak shora uvedeno, pouze spodní část listů, pozoruje se při ošetření zkoušenou sloučeninou

podstatné omezení napadení, když se toliko horní polovina listů ošetří. Tato zkouška tedy dokládá, že se 2-methoxy-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(oxo-3-oxazolidinyl)acetamid (formulovaný v souhlase s formulací podle příkladu 1) rozptyluje uvnitř listu jak akropetálně, tak basipetálně (jak po délce, tak po tloušťce listu).

Test F

Ošetření půdy

In vivo se použije pytiové hniloby *Pythium aphanidermatum*. Houba se kultivuje ve sterilní směsi písku a kukuřičného šrotu (97 : 3 objem/objem), do kterého se přidává voda v poměru 1 : 4 (objem/objem); kultivace trvá 4 dny při teplotě 25 °C. Houba se pak vmíchá do polosterilní směsi rašelin a písku, která se pak ošetří suspenzí obsahující formulovanou aktivní složku k dosažení koncentrace 10 až 160 ppm (například 10, 40 a 160 ppm) vztaženo na objem substrátu. Substrát se přenesení do hrnků o průměru 5 cm, které se osijí semeny okurky. Oseté hrnky se inkubují při teplotě 24 °C a při relativní vlhkosti 60 až 70 % v inkubační místnosti po dobu 7 dnů, načež se posuzuje rozsah napadení srovnáním počtu zdravých vzešlých rostlin s neošetřenými, podobně naočkovánými zkušebními hrnků. Sloučenina obecného vzorce I, použitá jakožto smáčecí prášek, poskytuje dokonalou ochranu proti napadení.

Testy obdobné jako test F poskytují podobné výsledky s brachem a cukrovou řepou.

Kterákoliv z dále uvedených sloučenin v následujících příkladech má podle zjištění fungicidní vlastnosti, které určují její použitelnost jakožto fungicidu.

Obzvláště výrazný fungicidní účinek byl při shora popsaných testech pozorován v případě sloučenin obecného vzorce I, v němž

R₁₀ znamená skupinu —CH₂OC₂H₅,

R₇ a R₈ znamenají methylovou skupinu a

R₉ znamená atom vodíku,

dále u těch sloučenin obecného vzorce I, v němž

R₆ znamená 2-furylovou skupinu,

R₇ a R₈ znamenají methylovou skupinu a

R₉ znamená atom vodíku,

dále u těch sloučenin obecného vzorce I, v němž

R₆ znamená 5-brom-2-furylovou skupinu,

R₇ a R₈ znamenají methylovou skupinu a

R₉ znamená atom vodíku,

dále u těch sloučenin obecného vzorce I, v němž

R₁₀ znamená skupinu —CH₂OCH₃,

R₇ a R₈ znamenají atomy chloru a

R₉ znamená atom vodíku,

jakož i u sloučenin obecného vzorce I, v němž

R₁₀ znamená skupinu —CH₂OCH₃,

R₇ a R₈ znamenají methylovou skupinu a

R₉ znamená atom bromu v poloze 3, a především u sloučenin obecného vzorce I, v němž

R₁₀ znamená skupinu —CH₂OCH₃,

R₇ a R₈ znamenají methylovou skupinu a R₉ znamená atom vodíku.

Fungicidní prostředky, které obsahují jako účinnou složku sloučeninu obecného vzorce I, jsou tudíž vhodné k potírání fytopathogenních hub, zejména hub řádu Oomycetes na rostlinách, semenech nebo v půdě, přičemž se rostliny, semena nebo půda ošetřují fungicidně účinným množstvím sloučeniny obecného vzorce I.

K houbám řádu Oomycetes, proti kterým jsou fungicidní prostředky podle vynálezu obzvláště účinné, náleží houby rodu *Phytophthora* na rostlinách, jako jsou brambory, rajčata, tabák, citrusovník, kakaovník, kaučovník, jablonoň, jahodník, zelenina a okrasné rostliny. Sem náleží například plíseň bramborová (*Phytophthora infestans*) na bramborách a rajčatech; peronospora révy vinné (*Plasmopara viticola*), houby rodu *Peronospora* na rostlinách, jako je tabák, například peronospora tabáková (*Peronospora tabacina*); houby rodu *Pseudoperonospora* na rostlinách, jako je chmel a okurka, například *pseudoperonospora* chmele (*Pseudoperonospora humuli*); houby rodu *Bremia* na rostlinách jako je salát, například plíseň salátová (*Bremia lactuca*) na salátu; houby rodu *Pythium*, které způsobují poléhání mladých rostlin v důsledku působení houby, tj. tzv. „podpaření“ a kořennou hnilobu velkého počtu rostlin, jako zeleniny, cukrovky, okrasných rostlin a motýlokvětých rostlin, jako je například *Pythium aphanidermatum* na cukrovce; houby rodu *Sclerospora*, zejména na čiroku a obilovinách, například *Sclerospora sorghis* na čiroku.

Používané množství fungicidního prostředku podle vynálezu se mění v závislosti na takových faktorech, jako je druh potírané houby, doba ošetření a způsob ošetření a typ sloučeniny obecného vzorce I, které bylo v prostředku použito.

Obecně se však dosahuje uspokojivých výsledků, jestliže se použije na místě, například při aplikaci na užitkovou rostlinu nebo do půdy dávky 0,05 až 5 kg, výhodně 0,1 až 3 kg sloučeniny obecného vzorce I na 1 ha, přičemž se ošetření popřípadě opakuje, jestliže se fungicidního prostředku podle vynálezu, který obsahuje účinnou látku obecného vzorce I, použije k moření semen, dosáhne se dostatečných výsledků, jestliže se použije dávky 0,05 až 0,5 g sloučeniny obecného vzorce I na 1 kg osiva, výhodně 0,1 až 0,3 g sloučeniny obecného vzorce I na 1 kg osiva.

Sloučenin obecného vzorce I se zpravidla používá jako fungicidních prostředků spolu s nosiči a ředily, které jsou přijatelné v zemědělství. Vedle sloučenin obecného vzor-

ce I jako účinné složky mohou tyto prostředky obsahovat ještě i jiné účinné látky, jako jsou fungicidy, obzvláště fungicidy na bázi sloučenin mědi, jakož i Captan, Folpet, Mancozeb nebo Maneb.

Prostředky podle vynálezu se mohou používat buď v pevné, nebo kapalně aplikační formě, například ve formě smáčitelného prášku, emulzního koncentrátu, vodou dispergovatelného suspenzního koncentrátu, popraše, granulátu, aplikačních prostředků s retardačním účinkem, a to za použití obvyklých nosných látek, ředidel nebo/a pomocných prostředků. Takové prostředky se mohou připravovat o sobě známými způsoby.

Fungicidních prostředků podle vynálezu se může zvláště používat ve formě vodou dispergovatelných koncentrátů nebo smáčitelných prášků, které se aplikují postřikem. Tyto prostředky mohou obsahovat povrchově aktivní látky, jako jsou smáčedla a dispergátory, jako například kondenzační produkty formaldehydu s naftalensulfonátem, alkylarylsulfonát, ligninsulfonát, alkylsulfáty odvozené od vyšších alifatických uhlovodíků, ethoxylovaný alkylfenol a ethoxylovaný mastný alkohol.

Obecně obsahují fungicidní prostředky podle vynálezu 0,01 až 90 % hmotnostních účinné látky, přičemž účinná látka může být popřípadě přítomna spolu s dalšími fungicidně účinnými sloučeninami.

Koncentráty obsahují obecně mezi asi 2 až 80 % hmotnostními, s výhodou mezi 5 až 70 % hmotnostními účinné látky. Kapalně aplikační formy prostředků podle vynálezu mohou obsahovat 0,01 až 20 % hmotnostních, s výhodou 0,01 až 5 % hmotnostních účinné látky.

Vynález blíže objasňují následující příklady, ve kterých jsou díly a procenty míněny díly a procenta hmotnostní. Tyto příklady však rozsah vynálezu v žádném případě neomezuji.

Příklad prostředku 1

Smáčitelný prášek

50 dílů 2-methoxy-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)acetamidu se mele se 2 díly laurylsulfátu, 3 díly natriumligninsulfonátu a se 45 díly jemně dispergovaného kaolinitu tak dlouho, až střední velikost částic je menší než 5 μm . Takto získaný prášek se zředí vodou před použitím na koncentraci účinné látky 0,01 až 5 %. Výsledná postřiková kapalina se může aplikovat postřikem na listy rostlin nebo slouží k zalévání kořenové části rostlin.

Příklad prostředku 2

Granulát

Na 94,5 dílu hmotnostního křemenného

písku se v bubnovém mísiči nastříká 0,5 dílu hmotnostního pojidla (nebo ionického tensidu) a vše se důkladně promísí. Potom se přidá 5 dílů hmotnostních práškového 2-methoxy-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)acetamidu a v důkladném promíchávání se pokračuje tak dlouho, až se dosáhne granulovaných částic o velikosti 0,3 až 0,7 mm. Granulát se může zapracovat do půdy v okolí ošetřovaných rostlin.

Příklad 1

2-methoxy-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)acetamid

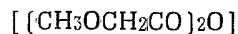
11,8 g (0,0375 molu) 2-chlorethyl-2-(methoxyacetyl)-2-(2,6-dimethylfenyl)hydrazinkarboxylátu se přidává po částech do suspenze 2,0 g natriumhydridu (ve formě hmotnostně 55 % v minerálním oleji) ve 100 ml absolutního toluenu při teplotě místnosti a pod dusíkem. Reakční teplota postupně vzrůstá v průběhu tohoto přidávání až do 40 °C. Když je přidávání ukončeno, míchá se směs po dobu 30 minut bez chlazení, načež se ochladí na 10 °C. Nezareagovaný natriumhydrid se pak rozruší ethanolem, získaný roztok se promyje vodou, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odstraní ve vakuu, čímž se získá 2-methoxy-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)acetamid, který má po překrytlování z ethanolu formu bezbarvých krystalů o teplotě tání 103 až 104 °C.

Příklad 1a

2-chlorethyl-2-(methoxyacetyl)-2-(2,6-dimethylfenyl)hydrazinkarboxylát

Výchozí látka, použitá podle příkladu 1, se získá tímto způsobem:

Směs 14,7 g (0,06 molu) 2-chlorethyl-2-(2,6-dimethylfenyl)hydrazinkarboxylátu a 16,2 g (0,1 molu) anhydridu methoxyoctové kyseliny vzorce



se míchá ve 100 ml suchého toluenu po dobu jedné hodiny při teplotě 80 °C. Po ochlazení se roztok promyje vodou, pak 5% roztokem hydrogenuhličitanu sodného a pak opět vodou.

Roztok se suší síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odstraní ve vakuu, čímž se získá 2-chlorethyl-2-(methoxyacetyl)-2-(2,6-dimethylfenyl)hydrazinkarboxylát.

Příklad 1b

2-chlorethyl-2-(2,6-dimethylfenyl)-hydrazinkarboxylát

Do směsi 127 g (0,935 molu) 2,6-dimethyl-

fenylhydrazinu, 102,5 g (1,3 molu) pyridinu a 400 ml vody se přidá při teplotě 0 až 5 °C 133,5 g (0,935 molu) beta-chlorethylesteru chlornravenčí kyseliny. Když je přidání ukončeno, míchá se směs po dobu dvou hodin při teplotě místnosti, vytvořená sraženina se odfiltruje, promyje se vodou a usuší se. Takto získaný 2-chlorethyl-2-(2,6-dimethylfenyl)hydrazinkarboxylát se překrystaluje z toluenu, čímž se získají bezbarvé krystaly o teplotě tání 74 až 75 °C.

Při výhodném způsobu podle příkladu 1, 1a, 1b se postupuje tímto způsobem:

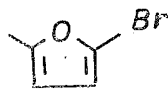
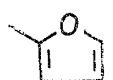
Příklad 2

2-methoxy-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)acetamid

236,1 g (0,75 molu) 2-chlorethyl-2-(methoxyacetyl)-2-(2,6-dimethylfenyl)hydrazinkarboxylátu, 375 ml xylenu a 187 ml vody se míchá za venkovního chlazení, přičemž se přidává 82,5 ml (0,82 molu) vodného roztoku hydroxidu sodného, obsahujícího asi 0,4 g hydroxidu sodného v 1 ml, takovou rychlostí, aby se udržela vnitřní teplota asi 20 °C. Směs se po dokončeném přidávání míchá po dobu jedné hodiny při teplotě 20 °C, a po dobu 2 hodin při teplotě 0 °C. Pevná látka se odfiltruje, promyje se vodou v množství 150 ml a vysuší se, čímž se získá 2-methoxy-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)acetamid ve formě mírně zabarvené pevné látky o teplotě tání 102 až 103 °C.

Příklad 2a

2-chlorethyl-2-(methoxyacetyl)-2-(2,6-dimethylfenyl)hydrazinkarboxylát

Příklad číslo	R7	R8	R9	R10	Teplota tání (°C)
3	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OC ₂ H ₅	62 až 64
4	CH ₃	Cl	H	CH ₂ OCH ₃	99 až 100
5	CH ₃	CH ₃	H		190 až 191
6	CH ₃	CH ₃	4-Cl	CH ₂ OCH ₃	107 až 109
11	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OCH(CH ₃) ₂	
12	CH ₃	Cl	H	CH ₂ OCH(CH ₃) ₂	
13	CH ₃	Cl	H		166 až 167
19	CH ₃	CH ₃	H		119 až 120
20	Cl	Cl	H	CH ₂ OCH ₃	107 až 109
22	Cl	Cl	H		173 až 174

200 g (0,825 molu) 2-chlorethyl-2-(2,6-dimethylfenyl)hydrazinkarboxylátu ve 500 mililitrech xylenu se zahřeje na 80 °C a přidá se do teplého (80 °C) roztoku 2-methoxyacetylchloridu v 250 ml xylenu, připraveného in situ zpracováním 73,5 g (0,826 molu) 2-methoxyoctové kyseliny v 250 ml xylenu, 107,1 g (0,9 molu) thionylchloridu při teplotě 80 °C po dobu dvou hodin. Směs se zahřívá po dobu 30 minut na teplotu 80 °C a pak se zpracuje způsobem popsaným v příkladu 1a.

Příklad 2b

2-chlorethyl-2-(2,6-dimethylfenyl)hydrazinkarboxylát

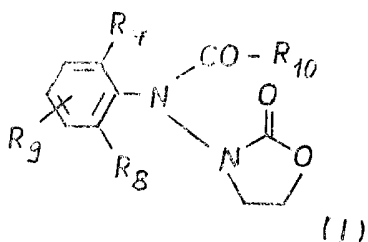
Směs 17,7 g (0,1 molu) 2,6-dimethylfenylhydrazinhydrochloridu, 21,2 g (0,2 molu) karboxylátu sodného v 50 ml vody a 50 ml xylenu se míchá po dobu 30 minut při teplotě místnosti a pak se ochladí na teplotu 5 °C. Pak se v průběhu jedné hodiny přidává 14,3 g (0,1 molu) 2-chlorethylesteru chlornravenčí kyseliny, přičemž se teplota udržuje na 5 °C. Směs se míchá při teplotě 5 °C po dobu další jedné hodiny, na konci tohoto míchání se přidá 100 ml vody, vytvořená sraženina se odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se. Další zpracování je stejné, jako je popsáno v příkladu 1b.

Obdobným způsobem, jako je popsán v příkladu 1 a 2, se rovněž připraví dále uvedené sloučeniny obecného vzorce I.

15					16
Příklad číslo	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	Teplota tání (°C)
24	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	CH ₂ OCH ₃	olej
26	CH ₃	CH ₃	3-Cl	CH ₂ OCH ₃	90 až 92
27	CH ₃	CH ₃	3-Br	CH ₂ OCH ₃	96 až 97
29	CH ₃	CH ₃	3-Br		145 až 148
30	CH ₃	Br	4-CH ₃	CH ₂ OCH ₃	125 až 126
32	CH ₃	Br	4-CH ₃		193 až 194
33	CH ₃	CH ₃	H	CHOCH ₃ CH ₃	90 až 94
34	CH ₃	CH ₃	H		149 až 152
36	CH ₃	CH ₃	4-Cl		164 až 165
37	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₂ OCH ₃	109 až 112
38	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OC ₃ H ₇ (n)	olej
39	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OC ₄ H ₉ (n)	
40	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OCH—C ₂ H ₅ CH ₃	
46	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H		142 až 144
48	Br	Br	H	CH ₂ OCH ₃	150 až 152
49	Cl	Cl	4-Cl	CH ₂ OCH ₃	128 až 129
50	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	CH ₂ OCH ₃	114 až 116
51	Br	Cl	4-CH ₃	CH ₂ OCH ₃	131 až 134
52	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₂ OCH ₃	96 až 98
53	CH ₃	CH ₃	4-Br	CH ₂ OCH ₃	137 až 138

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



v němž

R₇ a R₈ znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atom halogenu,

R₉ znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atom halogenu, a

R₁₀ znamená alkoxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové i alkylové části, 2-furylovou skupinu, halogenovanou

2-furylovou skupinu nebo tetrahydrofurylovou skupinu,

spolu se zemědělsky přijatelným nosičem nebo ředidlem.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž

R₇ a R₈ znamenají nezávisle na sobě methylovou skupinu, atom chloru nebo atom bromu,

R₉ znamená atom vodíku, atom chloru, atom bromu nebo methylovou skupinu a

R₁₀ znamená methoxymethylovou skupinu, ethoxymethylovou skupinu nebo 2-furylovou skupinu.

3. Prostředek podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž

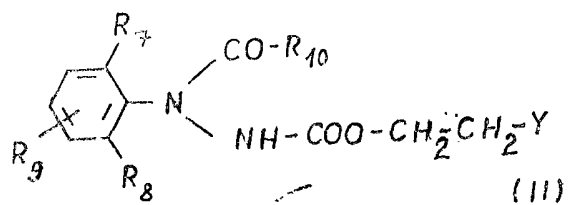
R₇ a R₈ znamenají methylovou skupinu,

R₉ znamená atom vodíku a

R₁₀ znamená methoxymethylovou skupinu.

4. Způsob výroby sloučenin obecného

vzorci I, účinných podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se intramolekulárně kondenzuje sloučenina obecného vzorce II



v němž

Y znamená atom halogenu, a

R7, R8, R9 a R10 mají význam definovaný v některém z bodů 1 až 3.