

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 164316 B

Patentdirektoratet

TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2251/87

(51) Int.Cl.5

C 07 D 213/75

(22) Indleveringsdag: 01 maj 1987

A 01 N 53/00

(41) Alm. tilgængelig: 03 nov 1987

(44) Fremlagt: 09 jun 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 02 maj 1986 US 859152 23 mar 1987 US 029116 15 apr 1987 US 036542

(71) Ansøger: *Stauffer Chemical Company; Nyala Farms Road; Westport; Connecticut 06881-0850, US

(72) Opfinder: Don Robert *Baker; US, Keith Harvey *Brownell; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) N-(5-pyridyl)-(thio)carboxamider, fungicider indeholdende disse samt fremgangsmåde til bekæmpelse af plantepatogene svampe

(56) Fremdragne publikationer

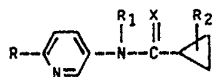
GB off.g.skrift nr. 2056974

US pat. nr. 3467753

(57) Sammendrag:

2251-87

Svampedræbende pyridylcyklopropancarboxamider med den almene strukturformel



hvor R er valgt blandt halogen, C₁-C₃-alkoxy og C₁-C₃-halogenalkoxy, R₁ er valgt blandt -H og -C≡N; og R₂ er valgt blandt -H, 1-CH₃ og 2-CH₃; X er O eller S; og fungicidt acceptable organiske og uorganiske salte deraf. Disse forbindelser tilvejebringer fremragende bekæmpelse af svampevækst.

DK 164316 B

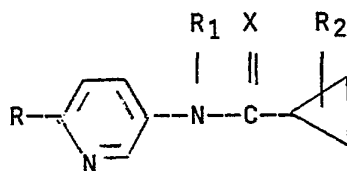
Svampeinfektion af afgrøder, såsom byg, ris, tomater, hvede, bønner, roser, druer og andre vigtige landbrugsafgrøder, kan forårsage alvorlige tab i både mængde og kvalitet af landbrugsprodukter. Det er derfor særdeles ønskeligt at være i besiddelse af midler, der forhindrer, bekæmper eller eliminerer svampevækst. Meget af den forebyggende sprøjtning med kommercielle fungicider udføres i forsøg på at forhindre forekomsten og væksten af svampe på vigtige landbrugsafgrøder. Det vil desuden være ønskeligt at have et helbredende fungicid, som efter opdagelse af svampesmitte, kan ødelægge svampene og eliminere de skadelige virkninger ved brug af et helbredende sprøjtemiddel, der virker efter at smitte er sket.

Fra GB patentansøgning nr. 2.056.974 kendes heterocykliske acylaminoforbindelser med fungicide, herbicide og plantevækstregulerende egenskaber. I eksempel 5 i ovennævnte skrift beskrives en 3-acylaminopyridinforbindelse, hvor der til aminnitrogenatomet er bundet en 4'-chlorphenylmethylgruppe. Det tilsvarende nitrogenatom i forbindelserne ifølge opfindelsen er bundet til enten hydrogen eller cyano.

Fra US patentskrift nr. 3.467.753 kendes pyridylamider og deres anvendelse som fungicider, især som systemiske fungicider. Carbonatomet i carboxamidgruppen er i de fra dette skrift kendte forbindelser bundet til en gruppe valgt blandt primære og sekundære aminer samt forgrenede hydrocarboner, hvorimod det tilsvarende carbonatom i forbindelserne ifølge opfindelsen er bundet til en cyklopropangruppe. I eksempel V i ovennævnte skrift beskrives en 5-pyridylforbindelse, der svarer til forbindelse nr. 1 ifølge den foreliggende opfindelse som beskrevet i det efterfølgende, bortset fra at den i stedet for en cyklopropylgruppe indeholder en isopropylgruppe.

Som det fremgår af det efterfølgende sammenligningsforsøg er forbindelserne ifølge opfindelsen overlegne i forhold til den kendte 5-pyridylforbindelse.

Opfindelsen angår hidtil ukendte N-(5-pyridyl)-(thio)-carboxamider, som er ejendommelige ved den almene formel



hvor R er valgt blandt halogen og C₁-C₃-alkoxy; R₁ er valgt blandt hydrogen og cyano; R₂ er valgt blandt methyl og hydrogen; X er enten oxygen eller svovl; og organiske og uorganiske syreadditionssalte deraf, hvilke forbindelser er kraftigt virkende fungicider til anvendelse både som forebyggende og helbredende fungicider.

Udtrykket "fungicid" anvendes for en forbindelse, som bekæmper svampevækst. "Bekæmpe" indbefatter forebyggelse, ødelæggelse og hæmning af svampevækst. Udtrykket "helbredende" henviser til en anvendelse af et fungicid efter infektion, hvilket fungicid tilvejebringer bekæmpelse af svampeinfektion og forhindrer udvikling af svampenes skadelige virkninger på høstafgrøder.

Med udtrykket "halogen" menes brom, fluor og chlor, fortrinsvis chlor.

Med udtrykket "C₁-C₃-alkoxy" menes methoxy, ethoxy, propoxy og isopropoxy, fortrinsvis methoxy.

Opfindelsen angår også et middel med svampedræbende virkning, som er ejendommeligt ved, at det omfatter en fungicid virkende mængde af et N-(5-pyridyl)-(thio)carboxamid som defineret ovenfor eller et organisk eller uorganisk syreadditionssalt deraf sammen med et inert fortyndingsbærestof.

Opfindelsen angår desuden en fremgangsmåde til bekæmpelse af plantepatogene svampe, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig

ved, at man på det sted, hvor bekæmpelse ønskes, påfører en fungicidt virksom mængde af et N-(5-pyridyl)-(thio)carboxamid som defineret ovenfor eller et organisk eller uorganisk syre-additionssalt deraf.

5

Forbindelserne ifølge opfindelsen kan almindeligvis fremstilles ved i en egnet reaktor at omsætte et passende substitueret 5-aminopyridin med et passende substitueret cyklopropan-carboxylsyrechlorid i et polært opløsningsmiddel, såsom dichlormethan. Det er ønskeligt at have et syreneutraliserende middel, såsom pyridin i reaktionsbeholderen. Reaktionen forløber almindeligvis ved stuetemperatur, men også ved en temperatur i området på fra -30 til 60°C, afhængig af substituenterne på aminopyridinet og cyklopropan-carboxylsyrechloridet. Reaktionen bør være afsluttet i løbet af 1 til 3 timer. Det resulterende produkt udvindes på sædvanlig vis ved vask med en alkaliopløsning, såsom NaOH og vand, tørring over konventionelle tørringsmidler, såsom magnesiumsulfat, og krystallisering i hexan. Thionocarboxamiderne ifølge opfindelsen er ligeledes virksomme. Disse forbindelser fremstilles almindeligvis ved omsætning af det tilsvarende amid med phosphorpentasulfid i et neutralt opløsningsmiddel, såsom benzen, toluen, chloroform, methylenchlorid eller pyridin. Produktet er opløselig i stærk base og kan isoleres fra reaktionsblandingen ved indstilling af ekstraktens pH til neutral værdi.

Saltet af de forskellige pyridylcyklopropan-carboxamider kan fremstilles på sædvanlig måde ved at omsætte mindst en molær mængde af en Lewissyre med carboxamidet. Fortrinsvis gennemføres reaktionen i et opløsningsmiddel for carboxamidet, om nødvendigt under opvarmning. Det fremstillede salt indvindes fra reaktionsblandingen ved hjælp af konventionelle teknikker.

Pyridylcarboxamider ifølge opfindelsen er basiske. Det ikke protoniserede nitrogenatom i pyridylringen kan protoniseres af syre, enten organisk eller uorganisk. Eksempler på uorganiske syrer er saltsyre, salpetersyre, hydrogenbromidsyre, sul-

faminsyre og phosphorsyre. Eksempler på organiske syrer er eddikesyre, trifluoreddikesyre, benzoesyre, benzensulfonsyre, p-toluensulfonsyre, naphthalensulfonsyre, phenylphosphorsyre og organophosphorsyre. De på denne måde fremstillede salte har
5 ligeledes svampedræbende virkning.

EKSEMPEL 1

Fremstilling af N-(2-methoxy-5-pyridyl)-cyklopropancarboxamid

10

5-amino-2-methoxypyridin (12,4 g, 0,10 mol) og 10 ml pyridin blandes sammen i 200 ml dichlormethan i en reaktionskolbe. 9,1 ml (0,10 mol) cyklopropancarboxylsyrechlorid sættes i løbet af 2 minutter til reaktionsblandingen. Reaktionen var exoterm, og
15 temperaturen steg til 34°C. Reaktionen fik lov til at henstå i 1 time ved stuetemperatur, hvorefter reaktionsblandingen vaskedes med 200 ml 5% natriumhydroxid og 100 ml vand. Den resulterende organiske fase skiltes fra og tørredes over vandfrit magnesiumsulfat. Der dannedes krystaller, så at blandingen
20 blev filtreret og vasket med 300 ml acetone og filtratet indampet under vakuum for at give et fast stof, som tritureredes med hexan til opnåelse af 16,7 g efter tørring. Ved hjælp af IR og NMR identificeredes produktet som titelforbindelsen, med et smp. på 130-131°C. Denne forbindelse vil blive henvist til
25 som forbindelse 1.

EKSEMPEL 2

Fremstilling af N-(2-methoxy-5-pyridyl)-cyklopropancarboxamid- 30 dodecansyresalt

3 g (0,016 mol) af forbindelsen fra eksempel 1 opløstes i 100 ml acetone i en 300 ml, en-halset, rundbundet kolbe ved hjælp af omrøring. 3,2 g (0,016 mol) dodecansyre sættes til opløsningen. Den resulterende opløsning inddampedes på en rotationsfordamper og gav 6,2 g af et hvidt fast stof med et smp. på 92-96°C, som identificeredes ved hjælp af nuklear magnetisk

resonansspektroskopi som titelforbindelsen. Denne forbindelse kaldes forbindelse 7.

EKSEMPEL 3

5

Fremstilling af N-(2-methoxy-5-pyridyl)-cyklopropanethiocarb- oxamid

10

15

20

En opløsning af 5,0 g N-(2-methoxy-5-pyridyl)-cyklopropancarboxamid (0,026 mol) i methylenchlorid (100 ml) blev tilbagesvalet under omrøring med 6,1 g phosphorpentasulfid (0,03 mol). Reaktionsblandingen afkøledes til stuetemperatur og fortyndedes med chloroform (100 ml) og vaskedes med en mættet natriumbicarbonatopløsning (200 ml). Den organiske fase ekstraheredes med 5% natriumhydroxidopløsning (2 x 100 ml). Denne ekstrakt syrnedes med koncentreret saltsyre til pH 7 og ekstraheredes med chloroform (3 x 100 ml). Denne chloroformekstrakt tørredes over magnesiumsulfat og indampedes under vakuum til opnåelse af 0,6 g af det ønskede produkt med et smp. på 79-83°C.

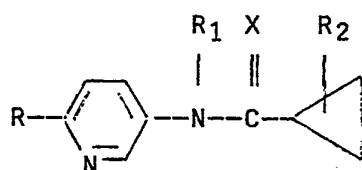
25

30

35

Eksempler på forbindelser ifølge opfindelsen og deres fysiske egenskaber er vist i tabel I.

TABEL I



Forb. nr.	R	R ₁	R ₂	X	n _D ³⁰ eller smeltepunkt °C
1	-OCH ₃	-H	-H	0	130,0-131,0
2	-Cl	-H	-H	0	167,0-169,0
3	-OCH ₃	-C≡N	-H	0	84,0- 92,0
4	-OCH ₃	-H	1-CH ₃	0	70,0- 74,0
5	-OCH ₃	-H	2-CH ₃	0	66,0- 70,0
6	Saltsyresalt af forbindelse 1				144,0-146,0
7	Dodecansyresalt af forbindelse 1				92,0- 96,0
8	2-naphthalensulfonsyresalt af forb. 1				90,0- 96,0
9	Eddikesyresalt af forbindelse 1				112,0-120,0
10	Benzoesyresalt af forbindelse 1				78,0- 85,0
11	Chlormethylphosphonsyresalt af forb. 1				110,0-118,0
12	Saltsyresalt af forbindelse 2				134,0-136,0
13	-Br	-H	-H	0	172,0-175,0
14	Phenylphosphonsyresalt af forb. 1				108,0-115,0
15	Sulfaminsyresalt af forb. 1				131,0-136,0
16	Trifluoreddikesyresalt af forb. 1				89,0- 93,0
17	Salpetersyresalt af forb. 1				144,0-145,0
18	-OCH ₃	-H	-H	S	79,0- 83,0
19	-F	-H	-H	0	116,0-117,0

EKSEMPEL 3Forsøg til bedømmelse af forebyggende sprøjtning under anvendelse af molækvivalenter

5

Pudret meldug (PM) på byg

10

Northrup King Sunbar 401 bygsædekorn plantes (12 korn/5 cm potte) i en sand-lerjord 7 dage før undersøgelse. Testforbindelsen fortyndes i en 50/50 acetone/vandopløsning til koncentrationer fra 0,004 molær og nedefter. Testopløsningen sprøjtes herefter på bygplanterne ved hjælp af forstøvningssprøjter.

15

24 timer senere anbringes testplanter i et podningskammer udstyret med en roterende ventilator. Bygplanter med alvorlig beskadigelse fra sporedannende Erysiphe graminis anbringes foran ventilatoren for at få fjernet og fordelt sporerne. Efter 2 minutter standses ventilatoren, og kammeret forbliver lukket i 5 minutter for at sporerne kan sætte sig. Smittede planter anbringes herefter på en drivhusbænk, der vandes automatisk nedfra.

20

25

Resultaterne registreres 7 dage efter smitning som procentuel sygdomsbekæmpelse, baseret på den procentuelle reduktion af beskadiget areal sammenlignet med de ubehandlede kontrolplanter. Stofkoncentrationer, der tilvejebringer 90% sygdomskontrol (EC 90) bestemmes ud fra dosis/fortyndingskurver.

30

Bladrust (LR)

35

7 sædekorn af Anza-hvede plantes i 5 cm potter i en sandlermuldjord 12 dage før undersøgelse. Forbindelsen, der skal undersøges, fortyndes med en 50/50 acetone/vandopløsning til koncentrationer fra 0,004 molær og nedefter. 12 ml sprøjtes på hvedeplanterne med en forstøvningssprøjte.

En suspension af *Puccinia recondita* sommersporer fremstilles ved at suge sporer fra hvedeblade befængt med ureida pustula og suspendere 10^5 sporer/ml i deioniseret vand plus 0,5% Tween® 20 (polyoxyethylensorbitanmonolaurat). Planterne podes i 24 timer efter behandling, hvor man sprøjter med sporesuspensionen indtil den løber af, hvorefter den får lov til at tørre på bladene, og der sprøjtes igen til suspensionen løber af. Planterne anbringes herefter i et mørkt tågekammer. Efter 48 timer i tågen flyttes planter til en drivhusbænk, der vandes nedefra.

Resultater registreres 10 dage efter inficering som procentuel sygdomsbekæmpelse, baseret på den procentuelle formindskelse af beskadiget areal i sammenligning med de ubehandlede kontrolplanter. Stofkoncentrationer, der tilvejebringer 90% sygdomskontrol (EC 90) bestemmes ud fra dosis/fortyndingskurver.

Knopvisnen (BB) forårsaget af Botrytis

To hvide rosekronblade anbringes i en petriskål foret med våd filterpapir. Forbindelsen, der indgår i undersøgelsen, fortynnes med en 50/50 acetone/vandopløsning til koncentrationer fra 0,004 molær og nedefter. En halv ml testopløsning forstøves på kronbladene, og får lov til at tørre.

Podning opnås ved tilsætning af en 5 mm prop fra en 2 uger gammel *Botrytis cineriakultur*, der er dyrket på Elliot's V-8 agar, til 10 ml steril destilleret vand plus 0,5% druesaft. En 20 µl dråbe af denne podningssuspension anbringes på hver kronblad. Petriskåle med podede kronblade opbevares i lukkede plastkasser for at opretholde mættet fugtighed.

Resultaterne registreres 4 dage efter podning som en procentuel formindskelse i nekrotiseret areal sammenlignet med acetone/vandkontrollerne. Stofkoncentrationer, som tilvejebringer 90% sygdomskontrol (EC 90) bestemmes ud fra dosis/fortyndingskurver.

Den molære ækvivalent på 0,004 anvendes som begyndelsesfortyndingen ved disse bedømmelsesundersøgelser og er ækvivalent til 750 ppm af amiderne. Alle undersøgte salte indstilledes til en opløsning på 0,004 molær, som er ækvivalent til de 750 ppm amid, ud fra hvilket saltet fremstilledes.

Resultaterne vises i tabel II som en ca. værdi af EC 90 i ppm. Angivelsen (750) henviser til delvis bekæmpelse ved 750 ppm.

Til sammenligning med forbindelserne ifølge opfindelsen blev forbindelsen N-(2-methoxy-5-pyridyl)-isobutyramid (A), som er beskrevet i eksempel V i det tidligere omtalte US patentskrift nr. 3.467.753, ligeledes undersøgt.

TABEL II

	Forb. nr.	PM	LR	BB
5	1	200	200	20
	2	250	750	25
	3	(750)	500	25
	4	>750	>750	750
	5	(750)	200	200
10	6	200	200	70
	7	200	200	20
	8	200	200	20
	9	200	200	20
	10	200	200	20
15	11	200	200	20
	12	-	-	80
	13	(750)	(750)	(750)
	14	200	200	20
	15	-	-	20
20	16	-	-	20
	17	-	-	20
	18	(750)	(750)	20
	19	(750)	250	80
	A	>750	>750	>750

25

Som det fremgår af tabellen, er forbindelserne ifølge opfindelsen generelt langt mere aktive til bekæmpelse af pudret meldug, bladrust og knopvisnen forårsaget af Botrytis end forbindelsen (A).

30

35

EKSEMPEL 4Svampe postinfektionsundersøgelsesprocedure5 Æbleskurv (AS)

10 Æblefrøplanter inficeres ved at oversprøjte bladene med *Venturia inaequalis* under anvendelse af standardprocedurer i 24 timer. Efter inficering påføres testforbindelsen i opløst form som et bladsprøjtemiddel i en mængde på 160 mg/l. Resultater bestemmes efter symptomudvikling ud fra formindskelsen i beskadiget areal i sammenligning med ubehandlede kontrolplanter.

Rissvidning (RB)

15

Seks døgn før inficering vandes riskimplanter med en opløsning, som indeholder 50 mg testforbindelse/liter jord. Podning med *Piricularia oryzae* udføres under anvendelse af standardprocedurer. Resultaterne bestemmes efter symptomudvikling ud fra formindskelsen i beskadiget areal i sammenligning med de ubehandlede kontrolplanter.

20

Hvedebladpletsygdom (GB)

25 To døgn før inficering påføres testforbindelsen i opløst form på hvedekimplanter som et bladsprøjtemiddel med en mængde på 500 mg/l. Inficering med *Septoria nodorum* udføres under anvendelse af standardprocedurer. Resultaterne bestemmes efter symptomudvikling ud fra formindskelsen i beskadiget areal i sammenligning med de ubehandlede kontrolplanter.

30

Hvedefodsyge (FR)

35 Hvedesædkorn inficeres med *Fusarium culmorum* og behandles med 500 mg/kg testforbindelse under anvendelse af standardmetoder. Resultaterne bestemmes efter symptomudvikling ud fra sygdomsformindskelsen i sammenligning med ubehandlede kontrolplanter.

Virkning inddeles i følgende kategorier: 0 = ingen; X = let; XX = middel og XXX = kraftig.

TABEL III

5

Forbindelse nr.	Sygdomme			
	As	Rb	GB	FR
1	XXX	X	XX	X
10 2	0	X	0	X

EKSEMPEL 5

BEDØMMELSESPROCEDURE FOR HELBREDENDE SPRØJTNING

15

Bladrust (LR)

20

25

Syv sædekorn af Anzahvede plantes i 5 cm potter i en sandler-mulddjord 12 døgn før undersøgelse. En suspension af Puccinia recondita sommersporer fremstilles ved at suge sporer fra hvedeblade befængt med uredia pustula og suspendere 10^5 sporer/ml i deioniseret vand plus 0,5% Tween® (polyoxyethylensorbitanmonolaurat). Planterne injiceres ved at påsprøjte sporesuspensionen indtil den løber af, lade den tørre og herefter påny sprøjte, indtil suspensionen løber af. Herefter anbringes planterne i et tågekammer. Efter 48 timer i tågen flyttes planterne til en drivhusbænk, der vandes nedefra.

30

35

Forbindelsen, der indgår i undersøgelsen, fortyndes med en 50/50 acetone/vandopløsning til koncentrationer fra 0,075% og nedefter. 50 timer efter inficering anbringes planterne på en roterende bakke og sprøjtes med testopløsningen ved hjælp af forstøvningsdyser, indtil opløsningen næsten drypper af. Inficerings tid begynder fra det tidspunkt, hvor planterne befinder sig i tågekammeret.

Resultaterne registreres 10 dage efter inficering som procentuel sygdomsbekæmpelse, baseret på den procentuelle formind-

skelse i beskadiget areal i sammenligning med de ubehandlede kontrolplanter.

TABEL IV

5	Forbindelse nr.		LR
10	1		100
	2		100
	3		100
	4		100
	5		100
	6		100
15	7		100
	8		100
	9		100
	10		100
	11		100
20	Forbindelserne ifølge opfindelsen er særligt virksomme mod knopvisnen forårsaget af Botrytis og navnlig som forebyggende bladsprøjtemidler og helbredende bladsprøjtemidler, i sammenligning med kommercielle standardforbindelser, der anvendes som Botrytis forebyggende og helbredende sprøjtemidler. For-		
25	bindelserne ifølge opfindelsen er navnlig virksomme mod de følgende svampearter: Botrytis cinerea, Venturia inaequalis, Septoria nodorum, Erysiphe graminis, Fusarium culmorum, Piricularia oryzae og Puccinia graminis.		
30	Forbindelserne ifølge opfindelsen er nyttige som fungicider, navnlig som forebyggende og helbredende fungicider, og kan anvendes på mange forskellige måder i forskellige koncentrationer. Almindeligvis kan disse forbindelser og formuleringer af disse forbindelser anvendes direkte på afgrødernes blade, jorden i hvilken afgrøderne vokser, eller til vandingsvandet for		
35	afgrøderne eller jorden. I praksis formuleres forbindelserne ifølge opfindelsen i sammensætninger med fungicid virkning ved		

at sammenblande svampedræbende virksomme mængder med hjælpestoffer og bærere, der almindeligvis anvendes for at muliggøre dispersion af aktive bestanddele ved anvendelser i landbrug under hensyntagen til, at formuleringen og anvendelsesmåden af et giftstof kan have indflydelse på materialernes virkning ved en given anvendelse. Disse aktive forbindelser med svampedræbende virkning kan således formuleres som befugtelige pulvere, som emulgerbare koncentrater, som forstøvningspulvere, som opløsninger eller hvilken som helst af de forskellige andre kendte typer formuleringer, afhængig af den måde, anvendelse ønskes. Foretrukne formuleringer ved forebyggende eller helbredende svampedræbende anvendelser er befugtelige pulvere og emulgerbare koncentrater. Disse formuleringer kan indeholde så lidt som ca. 0,1 vægt% til så meget som ca. 95 vægt% eller mere af virksom bestanddel. Hvor stor en svampedræbende virksom mængde skal være, afhænger af sædens eller planternes art, der skal behandles. Anvendelsesmængden varierer fra 0,005 til ca. 3 g/m², fortrinsvis fra ca. 0,01 til ca. 1,2 g/m².

Befugtelige pulvere foreligger i form af findelte partikler, som dispergeres nemt i vand eller andre dispergeringsmedier. De befugtelige pulvere anvendes til sidst på jorden eller planterne enten som tørt støv eller som en dispersion i vand eller andre væsker. Typiske bærestoffer for befugtelige pulvere indbefatter Fuller's jord, kaoliner, silica og andre letbefugtelige organiske eller uorganiske fortyndingsmidler. Befugtelige pulvere formuleres normalt med et indhold på ca. 5% til ca. 95% af den aktive bestanddel og indeholder almindeligvis en ringe mængde befugtnings-, disperings- eller emulgeringsmiddel for at lette befugtning og dispergering.

Tørre, strømningsdygtige eller vanddispergerbare granuler er agglomererede befugtelige pulvere, som er fremstillet ved enten pandeagranulering eller ved hjælp af et fluidiseret leje. Det tørre, strømningsdygtige materiale tilføres til sidst jorden eller planten som en dispersion i vand eller anden væske. Disse granuler er støvfri og frit strømmende, når de er tørre,

men danner imidlertid ved fortynding i vand homogene dispersi-
oner. Typiske bærere for tørre strømningsdygtige materialer
omfatter Fuller's jord, kaolinlerarter, silicaer og andre let
befugtelige organiske eller uorganiske fortyndingsmidler. De
5 tørre, strømningsdygtige materialer fremstilles normalt med et
indhold på fra ca. 5% til ca. 95% af den aktive bestanddel og
indeholder sædvanligvis en lille mængde befugtningsmiddel,
dispergeringsmiddel eller emulgeringsmiddel for at lette be-
fugtning og dispergering.

10

Emulgerbare koncenter er homogene flydende sammensætninger,
som er dispergerbare i vand eller andre dispergeringsmedier,
og kan bestå udelukkende af den aktive forbindelse sammen med
et flydende eller fast emulgeringsmiddel, eller kan også inde-
15 holde en flydende bærer, såsom xylen, tung aromatisk naphtha,
isophoron eller andre ikke flygtige organiske opløsningsmid-
ler. Til svampedræbende anvendelse dispergeres disse concen-
trater i vand eller andre flydende bærere og påføres normalt
som et forstøvningsmiddel på det areal, der skal behandles.
20 De essentielt aktive bestanddele indhold i vægt% kan være
forskellig i overensstemmelse med måden, på hvilken midlet
skal anvendes, men omfatter almindeligvis ca. 0,1 vægt% til 95
vægt% virksom bestanddel af det svampedræbende middel.

20

25

Typiske befugtning-, dispergerings- eller emulgeringsmidler,
der anvendes i jordbrugsformuleringer, indbefatter f.eks. al-
kyl- og alkylarylsulfonaterne og sulfater og deres natriumsal-
te; polyhydroxyalkoholer; og andre typer overfladeaktive stof-
fer, mange af dem er kommercielt tilgængelige. Det overflade-
30 aktive stof, hvis det anvendes, udgør fra ca. 0,1 vægt% til 15
vægt% af det svampedræbende middel.

30

35

Forstøvningspulvere, som er risledygtige blandinger af de
virksomme bestanddele med findelte faststoffer, såsom talkum,
lerarter, mel og andre organiske og uorganiske faste stoffer,
der virker som dispergeringsmidler og bærere for giftstoffer-
ne, er nyttige formuleringer til mange anvendelser.

Pastaer, der er homogene suspensioner af et findelt fast giftstof i en flydende bærer, såsom vand eller olie, kan anvendes til specielle formål. Disse formuleringer indeholder normalt ca. 5 vægt% til ca. 95 vægt% aktiv bestanddel og kan yderligere indeholde små mængder befugtnings-, dispergerings- og emulgeringsmiddel for at lette dispergering. Pastaerne fortynnes almindeligvis ved anvendelse og påføres som et sprøjtemiddel på de steder, der skal behandles.

10

EKSEMPLER PÅ TYPISKE FORMULERINGER

<u>Bestanddel</u>	<u>Olie</u>	<u>Vægt%</u>
Forbindelse 1		1
Olieopløsningsmiddel - tungt aromatisk naphtha		<u>99</u>
	Total	100

15

Emulgerbart koncentrat

Forbindelse 2		50
Kerosen		45
Emulgeringsmiddel (blanding af langkædede ethoxylerede polyethere med langkædet sulfonat)		<u>5</u>
	Total	100

20

Emulgerbart koncentrat

Forbindelse 3		90
Kerosen		5
Emulgeringsmiddel (blanding af langkædede ethoxylerede polyethere med langkædet sulfonat)		<u>5</u>
	Total	100

30

35

Puddere og/eller pulvere

	<u>Bestanddel</u>	<u>Vægt%</u>	<u>Vægt%</u>	<u>Vægt%</u>
5	Forbindelse 4	0,5	50,0	90,0
	Attapulgitlerpulver	93,5	44,0	4,0
	Natriumligninsulfonat	5,0	5,0	5,0
	Natriumdioctylsuccinat	<u>1,0</u>	<u>1,0</u>	<u>1,0</u>
	Total	100,0	100,0	100,0

10

Andre nyttige formuleringer til svampedræbende anvendelser omfatter simple opløsninger af den virksomme bestanddel i et dispergeringsmedium, i hvilket den er fuldstændig opløselig i den ønskede koncentration, såsom acetone, alkylerede naphthalener, xylene og andre organiske opløsningsmidler. Sprøjtemidler under tryk, typisk aerosoler, hvori den aktive bestanddel er dispergeret i findelt form efter fordampning af et lavtkogende dispergerende opløsningsmiddel eller bærer, såsom freonerne, kan ligeledes anvendes. De svampedræbende midler ifølge opfindelsen anvendes på planterne på sædvanlig måde. Således kan puddere og de flydende sammensætninger påføres til planten ved benyttelse af pulverforstøvere, spredébom, håndsprøjter og sprøjteforstøvere. Forbindelserne kan også anvendes fra flyvemaskiner som et pudder eller sprøjtemiddel, fordi de er virksomme i lave doser.

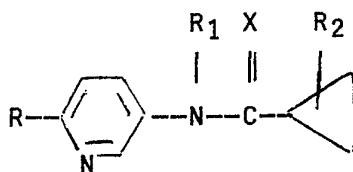
25

P a t e n t k r a v .

30

1. N-(5-pyridyl)-(thio)carboxamider, kendt tegnet ved den almene formel

35



hvor R er valgt blandt halogen og C_1 - C_3 -alkoxy; R_1 er valgt blandt H og $C\equiv N$; og R_2 er valgt blandt H , $1-CH_3$ og $2-CH_3$; X er O eller S ; samt organiske og uorganiske syreadditionssalte deraf.

5

2. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at R er OCH_3 , R_1 er H , og R_2 er H .

10

3. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at R er Cl , R_1 er H , og R_2 er H .

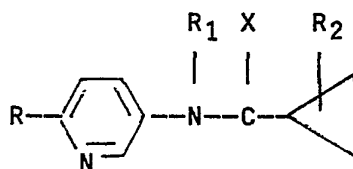
4. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at R er OCH_3 , R_1 er H , R_2 er H , og X er S .

15

5. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at R er OCH_3 , R_1 er $C\equiv N$, og R_2 er H .

20

6. Middel med svampedræbende virkning, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter en fungicidt virkende mængde af et N -(5-pyridyl)-(thio)carboxamid ifølge krav 1 med strukturformlen



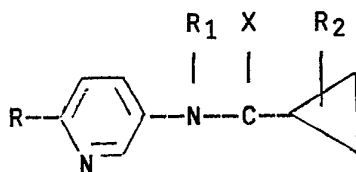
25

hvor R er valgt blandt halogen og C_1 - C_3 -alkoxy; R_1 er valgt blandt H og $C\equiv N$; og R_2 er valgt blandt H , $1-CH_3$ og $2-CH_3$; X er O eller S ; eller et organisk eller uorganisk syreadditions-salt deraf sammen med et inert fortyndingsbærestof.

30

7. Fremgangsmåde til bekæmpelse af plantepatogene svampe, k e n d e t e g n e t ved, at man på det sted, hvor bekæmpelse ønskes, påfører en fungicidt virksom mængde af et N -(5-pyridyl)-(thio)carboxamid ifølge krav 1 med følgende formel

35



5

hvor R er valgt blandt halogen og C_1 - C_3 -alkoxy; R_1 er valgt blandt H og $C\equiv N$; og R_2 er valgt blandt H , $1-CH_3$ og $2-CH_3$; X er O eller S ; eller et organisk eller uorganisk syreadditionssalt deraf.

10

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, kendt tegnet ved, at R_1 er H , og R_2 er H .

15

9. Fremgangsmåde ifølge krav 7, kendt tegnet ved, at R er Cl .

20

10. Fremgangsmåde ifølge krav 7, kendt tegnet ved, at R er OCH_3 , R_1 er $C\equiv N$, og R_2 er H .

25

30

35