



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1523/80

(22) Indleveringsdag: 09 apr 1980

(41) Alm. tilgængelig: 11 okt 1980

(44) Fremlagt: 25 feb 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 10 apr 1979 CH 3404/79

(51) Int.Cl.⁵

C 07 C 235/16

C 07 C 237/04

C 07 C 307/02

C 07 C 321/14

C 07 D 231/12

C 07 D 249/08

C 07 D 307/46

C 07 D 405/12

C 07 D 407/12

A 01 N 37/22

A 01 N 43/653

(71) Ansøger: *CIBA-GEIGY AG; Klybeckstrasse 141; 4002 Basel, CH

(72) Opfinder: Hans *Moser; CH, Wolfgang *Eckhardt; DE, Walter *Kunz; GB, Adolf *Hubele; CH

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) **Acylerede naphthylaminer og salte og metalkomplekser deraf, middel indeholdende disse forbindelser samt deres anvendelse som plantefungicider**

(56) Fremdragne publikationer

DK pat. nr. 141995, 150848

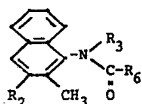
CH_2Z , hvor Z er en gruppe $-\text{X}-\text{R}_7$, $-\text{NH}-\text{N}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$, $-\text{OSO}_2\text{R}_{10}$, $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{11}$, 1,2-pyrazol eller 1,2,4-triazol-(1), inklusive salte og metalkomplekser heraf, og X er O eller S, R_7 er med alkoxy substitueret alkyl, eller alkenyl eller alkynyl, R_8 er H eller alkyl, R_9 er alkyl eller phenyl, R_{10} er alkyl eller mono- eller dialkylamino, og R_{11} er eventuelt med alkoxy substitueret alkyl, idet, når R_3 er $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}_4$, R_7 også kan betyde alkyl, fremstilles ved forskellige fremgangsmåder.

Forbindelserne (I) har fungicid virkning og anvendes til bekæmpelse af fytopatogene svampe.

(57) Sammen drag:

1523-80

Acylerede naphthylaminer med formlen

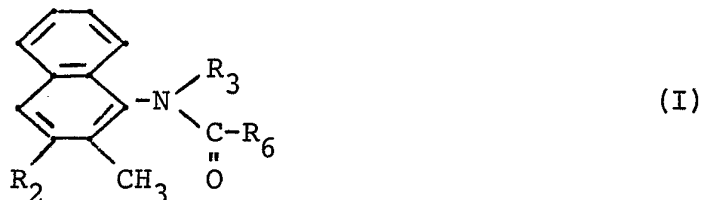


(I)

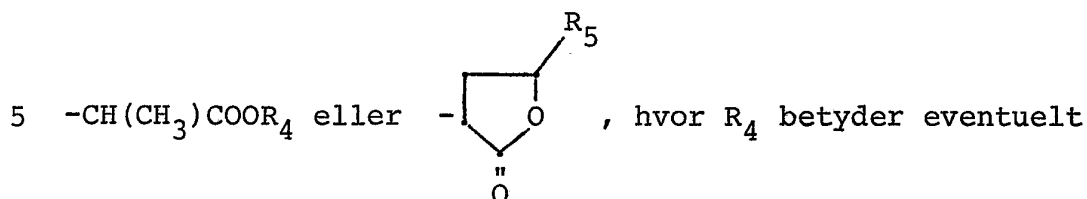
hvor R_2 er H eller CH_3 , R_3 er $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}_4$ eller, hvor R_4 er eventuelt med halogen eller alkoxy

substitueret alkyl, alkenyl, alkynyl eller cycloalkyl, og R_5 er H eller CH_3 , og R_6 er eventuelt med halogen substitueret 2-furyl eller 2-tetrahydrofuryl, β -alkoxyethyl eller

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte acylerede naphthylaminer, som er ejendommelige ved, at de har formelen



hvor R_2 betyder hydrogen eller methyl, R_3 betyder



med halogen eller med C_{1-2} -alkoxy substitueret C_{1-4} -alkyl, C_{2-4} -alkenyl, C_{3-4} -alkynyl eller C_{3-7} -cycloalkyl, og R_5 betyder hydrogen eller methyl, og R_6 betyder eventuelt med halogen substitueret 2-furyl eller 2-tetrahydrofuryl,

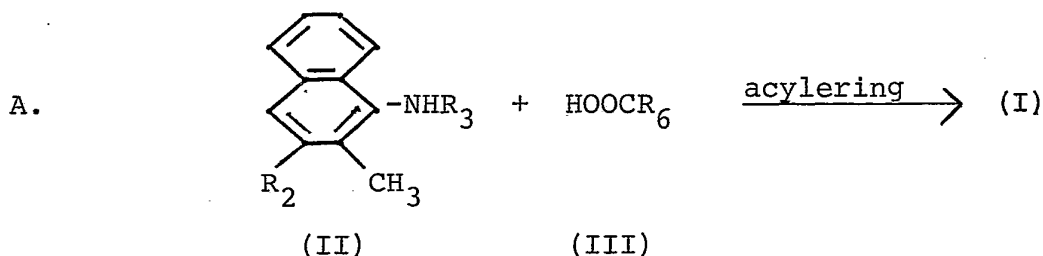
- 10 β -(C_{1-4})-alkoxyethyl eller gruppen CH_2Z , hvor Z betyder en af grupperne a) $-\text{X}-\text{R}_7$, b) $-\text{NH}-\text{N}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$, c) $-\text{OSO}_2\text{R}_{10}$, d) $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{11}$, e) 1,2-pyrazol eller f) 1,2,4-triazol-(1), inklusive salte og metalkomplekser deraf, og X betyder oxygen eller svovl, R_7 betyder med C_{1-2} -alkoxy substitueret
- 15 C_{1-6} -alkyl eller C_{3-4} -alkenyl eller C_{3-4} -alkynyl, R_8 betyder hydrogen eller C_{1-3} -alkyl, R_9 betyder C_{1-3} -alkyl eller phenyl, R_{10} betyder C_{1-4} -alkyl eller mono- eller di-(C_{1-3})-alkylamin, og R_{11} betyder eventuelt med C_{1-2} -alkoxy substitueret C_{1-3} -alkyl, hvorhos, når R_3 betyder $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}_4$,
- 20 substituenten R_7 også kan betyde C_{1-6} -alkyl. Opfindelsen angår desuden et middel, som indeholder forbindelser med formelen I, samt anvendelse af forbindelserne til bekæmpelse eller forhindring af svampeangreb på planter.

- Ved alkyl alene eller som del af en anden substituent skal
- 25 der forstås følgende grupper, afhængigt af antallet af de angivne carbonatomer: methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl samt deres isomere, såsom iso-propyl, iso-butyl, sek.-butyl, tert.butyl, iso-pentyl. Alkenyl betyder f.eks. allyl

eller 2-butenyl. Alkynyl betyder især propargyl. Som C_{3-7} -cycloalkyl skal forstås cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl og cycloheptyl. Halogen betyder fluor, chlor, brom eller iod.

- 5 Som metalkationer i komplekser af forbindelser med formelen (I) anvendes fortrinsvis sådanne fra hovedgruppe II og IV samt sidegruppe I, II og IV - VIII i det periodiske system, f.eks. Mg, Ca, Ba, Sn, Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, Mn, Fe, Co og Ni.
- 10 Som saltdannende syrer til forbindelserne med formlen (I) kan anvendes syrer, der tåles godt af planter. Til disse hører hydrogenhalogenidsyrerne, såsom saltsyre og hydrogenbromidsyre, endvidere svovlsyre, phosphorsyre, salpetersyre, mono- og bifunktionelle carboxylsyrer og hydroxycarboxylsyrer, såsom eddikesyre, vinsyre, citronsyre, salicylsyre, mælkesyre, 1,5-naphthalen-disulfonsyre, methansulfonsyre og benzensulfonsyre.

- Forbindelserne med formlen (I) kan fremstilles ved en hel række metoder, som anført nedenfor under A - G. I formel
- 20 lerne (II) - (XVIII) har $R_2 - R_{11}$ og X de under formel (I) angivne betydninger, Hal betyder halogen, fortrinsvis chlor eller brom, og M betyder hydrogen eller en metal-, fortrinsvis alkalimetall- eller jordalkalimetalkation.



- 25 Der kan fortrinsvis anvendes et reaktionsdygtigt derivat af carboxylsyren med formlen (III), såsom syrehalogenidet, syreanhydridet eller esteren. Som syrehalogenid er især syrechloridet eller syrebromidet egnet.

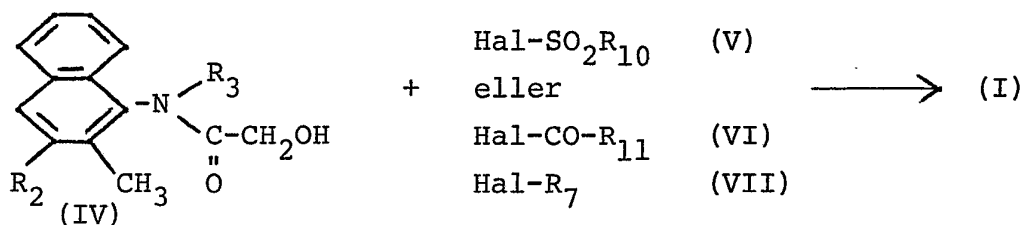
I mange tilfælde er det fordelagtigt at anvende syrebindende midler eller kondenseringsmidler. I betragtning som sådanne kommer f.eks. tertiære aminer, såsom trialkylaminer, f.eks. triethylamin, pyridin og pyridinbaser eller

5 uorganiske baser, såsom oxiderne, hydroxiderne, hydrogen-carbonaterne eller hydriderne af alkali- og jordalkalimetaller samt natriumacetat. Udgangsproduktet II kan desuden tjene som syrebindende middel.

Fremstillingsfremgangsmåden A kan også gennemføres uden

10 syrebindende midler, hvor gennemledning af nitrogen til fordrivelse af det dannede hydrogenhalogenid i nogle tilfælde er tilrådelig. I andre tilfælde er en tilsætning af dimethylformamid som reaktionskatalysator særdeles fordelagtig.

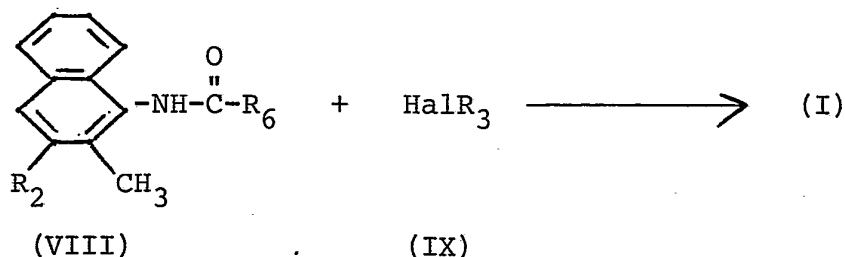
15 B. Når R_6 betyder $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}_{10}$ eller $-\text{CH}_2-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{11}$, kan man efter indledende acylering af en forbindelse med formelen (II) med hydroxyeddikesyre (eller et derivat) til formel IV gennemføre nedenstående variant:



20 Ved reaktionsvariant B anvendes fordelagtigt et salt (=alkoholat), især et alkalimetalsalt, af forbindelsen med formelen (IV).

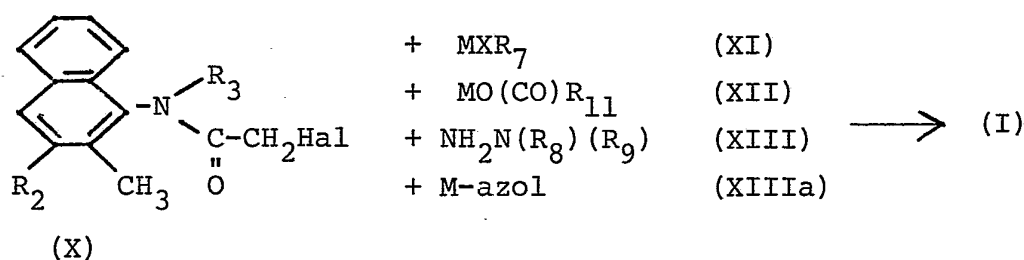
Om nødvendigt gennemføres denne fremgangsmåde i nærværelse af et syrebindende middel som beskrevet under A.

25 C. Hvis R_6 har en anden betydning end $-\text{CH}_2\text{NH-N}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$, kan man også gennemføre følgende fremgangsmådevariant:



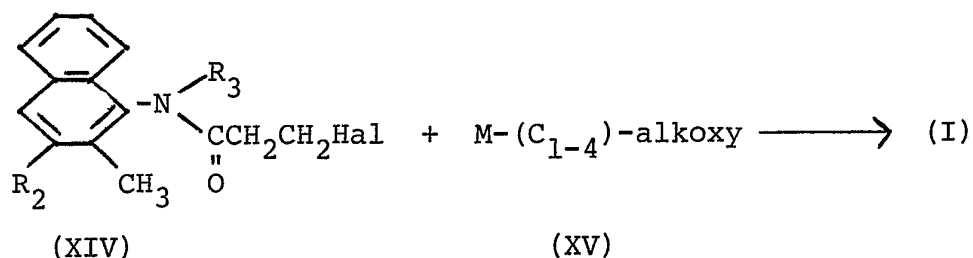
Her omdannes forbindelsen med formlen (VIII) først til det tilsvarende N-alkalimetalsalt med butyl-lithium eller Na-hydrid, eller også gennemføres fremgangsmåden i nærværelse af et syrebindende middel analogt med fremgangsmåde A, fortrinsvis under tilsætning af katalytiske mængder alkalimetalioidid.

D. Når R_6 betyder $-\text{CH}_2\text{XR}_7$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{11}$, $-\text{CH}_2\text{NH}-\text{N}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$ eller et azolylmethyl (azol = 1,2-pyrazol eller 1,2,4-triazol), kan man gennemføre nedenstående variant efter indledende halogenacetylering af en forbindelse med formlen (II) til formel (X):



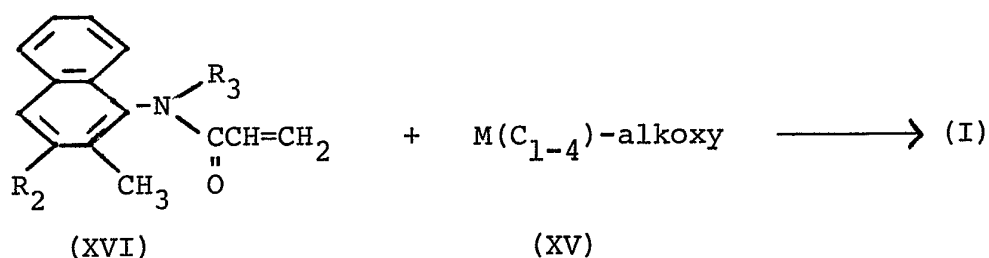
Når M betyder hydrogen, er det hensigtsmæssigt at anvende et saltdannende middel, såsom et oxid, hydroxid eller hydrid af alkali- eller jordalkalimetaller. Ved anvendelse af udgangsforbindelser med formlen (XIII) eller (XIIIa) fås slutproduktet som hydrohalogenid. Med milde baser kan den frie hydrazino- eller azolbase fremstilles derudfra ved stuetemperatur eller ved let forhøjet temperatur. Egnede hertil er f.eks. alkalimetalscarbonater.

E. Når R_6 betyder $\beta-(\text{C}_{1-4})$ -alkoxyethyl:



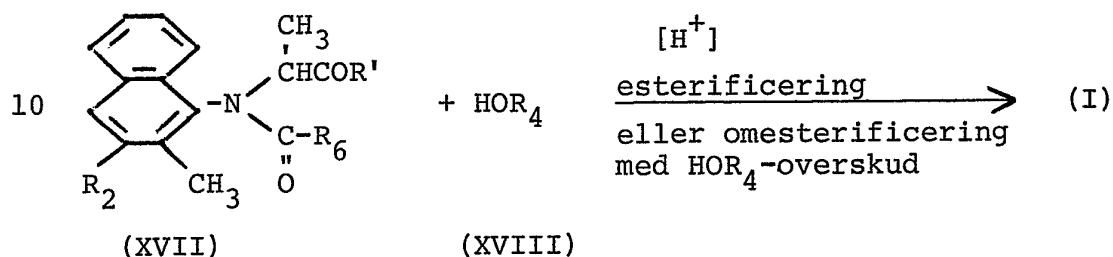
Her arbejdes analogt med fremgangsmåde D.

F. Når R_6 betyder $\beta-(\text{C}_{1-4})\text{-alkoxyethyl}$:



- 5 Ved denne fremgangsmåde gennemføres en Michael-addition med alkoholen eller med alkoholatet (XV) (M = metalatom).

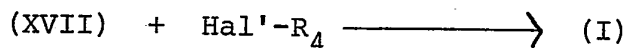
G. Når R_3 betyder $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}_4$, kan esterificeringen af sidekæden i det allerede dannede acylamid gennemføres som sidste reaktionstrin:



Her betyder R' valgfrit $-\text{OH}$ eller en anden alkoholisk rest $-\text{OR}'_4$, der kan udveksles ved gængse metoder.

Hvis R' derimod betyder et halogenatom, gennemføres esterificeringen hensigtsmæssigt i nærværelse af et syrebindende middel.

Hvis R' betyder OMe, hvor Me betyder et alkali-, jordalkali-, bly- eller sølvmetalatom, kan esterificeringen også gennemføres ifølge



- 5 Her betyder Hal' et halogenatom, fortrinsvis chlor, brom eller iod.

Ved alle fremgangsmåderne kan der anvendes opløsningsmidler, der skal være indifferente over for reaktionsdeltagerne.

Eksempler på sådanne opløsningsmidler er:

- 10 Aliphatiske carbonhydrider, såsom benzen, toluen, xylener og petroleumsether; halogenerede carbonhydrider, såsom chlorbenzen, methylenchlorid, ethylenchlorid og chloroform; ethere og etheragtige forbindelser, såsom dialkylethere, dioxan og tetrahydrofuran; nitriler, såsom acetonitril; N,N-dialkyle-
- 15 rede amider, såsom dimethylformamid; dimethylsulfoxid; ketoner, såsom methylethylketon, og indbyrdes blandinger af sådanne opløsningsmidler.

- Forbindelserne med formlen (I) har i R₃ et asymmetrisk carbonatom og kan spaltes i optiske antipoder på gængs måde, således
- 20 f.eks. ved fraktioneret krystallisation af saltet, der er dannet ud fra en forbindelse med formlen (II) og en optisk aktiv syre, og viderereaktion af den derudfra fremkomne optiske antipode af (II) til en enantiomer med formlen (I). Fraktioneret krystallisation af et salt ud fra (XVII) og en op-
- 25 tisk aktiv base og videre reaktion af den igen frigjorte, optiske antipode af (VII) til en enantiomer med formel (I) er en yderligere mulighed for udvinding af optiske antipoder med formel (I). Disse har forskellige mikrobicide virkninger.

Afhængigt af substitution kan der optræde yderligere asymmetriske carbonatomer i molekylet.

- For så vidt der ikke gennemføres en direkte syntese til isolering af rene isomere, fremkommer der normalt et produkt
- 5 med formel (I) i form af en blanding af diastereomere. Ved separat oparbejdning giver dette produkter med forskellige fysiske karakteristika.

- Forbindelserne med formel (I) kan anvendes alene eller sammen med egnede bærere og/eller andre tilslagsstoffer.
- 10 Egnede bærere og tilslagsstoffer kan være faste eller flydende og svarer til de inden for formuleringsteknikken gangse stoffer, såsom naturlige eller regenererede, mineralske stoffer, opløsnings-, dispergerings-, fugte-, klæbe-, fortykkelses-, binde- eller gødningsmidler.
- 15 Indholdet af aktiv forbindelse i handelsegnede midler ligger på mellem 0,1 og 90%.

- Til anvendelsen kan forbindelserne med formel (I) foreligge i følgende oparbejdningsformer (idet vægtprocentangivelserne i parentes angiver fordelagtige mængder aktiv forbindelse):
- 20 Faste oparbejdningsformer: pudringsmidler og strømidler (op til 10%), granulater, omhylningsgranulater, imprægneringsgranulater og homogengranulater (korn) (1 - 80%).

Flydende oparbejdningsformer:

- a) i vand dispergerbare koncenterater af aktiv forbindelse:
- 25 sprøjtepulvere (wetable powders) og pastaer (25 - 90% i handelspakningen, 0,01 - 15% i brugsfærdig opløsning); emulsions- og opløsningskoncenterater (10 - 50%, 0,01 - 15% i brugsfærdig opløsning);
- b) opløsninger (0,1 - 20%), aerosoler.

I BE-patentskrift nr. 871-668 omtales generelt acetamider som fungicider, herunder også eksempler på sådanne, der er afledt af α -naphthylamin. En typisk repræsentant for disse forbindelser, nemlig N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetra-

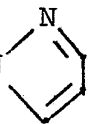
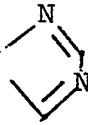
5 hydrofuran-3-yl)-N-methoxyacetylaminen, karakteriseret som virkningsløs i de beskrevne forsøg, hvilket er helt i mod-sætning til de fungicidt aktive, analoge forbindelser af phenylamin-rækken (= anilin-rækken). Det i BE-patentskrift nr. 871.668 anførte gør det ikke nærliggende for en fag-

10 mand at antage, at de acylerede α -naphthylaminer med formel (I) ifølge den foreliggende opfindelse skulle være højvirk-somme plantefungicider. Det har overraskende vist sig, at kun kombinationen af bestemte strukturelementer i de hidtil ukendte, højvirk-somme, plantefungicide forbindelser med

15 formlen (I), især kombinationen af de for R_6 nævnte grupper med en af de to for R_3 nævnte sidekæder. Sådanne kombina-tioner fører til fungicide forbindelser, der tåles særlig godt af planter og ikke har forstyrrende bivirkninger. Aktive forbindelser med formel (I) udmærker sig desuden ved

20 en udtalt vedvarende virkning.

I overensstemmelse hermed angår den foreliggende opfindelse følgende undergrupper af acylerede α -naphthylaminer:

- a) $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{X}-\text{R}_7$: aliphatiske acylforbindelser,
- b) $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{N}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$: hydrazinoacetylderivater,
- c) $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2\text{R}_{10}$: sulfonyl- og sulfamoyl-acetylderi-vater,
- d) $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{COR}_{11}$: acylerede hydroxyacetylderivater,
- e) $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{N}$  : pyrazolyl-acetylderivater (og salte og metalkomplekser heraf)
- f) $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{N}$  : triazolyl-acetylderivater (og salte og metalkomplekser heraf)
- g) eventuelt halogenerede furanoyl- og tetrahydrofuranoyl-derivater,

h) β -alkoxy-propionyl-derivater.

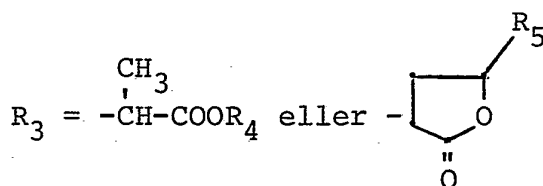
Det har overraskende vist sig, at forbindelser med strukturen af formel (I) har et til de praktiske behov særdeles gunstigt mikrobiocidt spektrum til beskyttelse af kulturplanter. Eksempler på kulturplanter er korn, majs, ris, 5 græsager, sukkerroer, soja, jordnødder, frugttræer, pryddplanter, men især vinstokke, humle, agurkevækster (agurker, græskar, meloner), natskyggeplanter, såsom kartofler, tobak og tomater, samt ligeledes banan-, kakao- og naturkautsjuk- 10 planter.

Med de aktive forbindelser med formel (I) kan man på planter eller plantedele (frugter, blomster, løvværk, stængler, knolde, rødder) af disse og beslægtede nyttekulturer bremse eller udrydde de optrædende svampe, idet også senere tilvoksende 15 plantedele forbliver forskånede for sådanne svampe. De aktive forbindelser har virkning mod de fytopatogene svampe, der hører til følgende klasser: Ascomycetes (f.eks. Erysiphaceae, Sclerotinia og Helminthosporium); Basidiomycetes, først og fremmest rustsvampe, Rhizoctonia; Fungi imperfecti (f.eks. 20 Moniliales og Piricularia); men især mod de til klassen af Phycomycetes hørende Oomyceter, såsom Phytophthora, Peronospora, Pseudoperonospora, Pythium eller Plasmopara. Derudover har forbindelserne med formel (I) systemisk virkning. De kan endvidere anvendes som bejdsemiddel til behandling af såsæd 25 (frugter, knolde, korn) og plantestiklinger til beskyttelse mod svampeinfektioner samt mod fytopatogene svampe, der optræder i jorden.

Opfindelsen angår således endvidere anvendelsen af forbindelserne med formel (I) til bekæmpelse af fytopatogene mikro- 30 organismer.

Nedenstående substituenttyper og deres indbyrdes kombinationer foretrækkes:

R_2 = hydrogen eller methyl,



R_4 = eventuelt med C_{1-2} -alkoxy substitueret C_{1-3} -alkyl eller C_{2-4} -alkenyl eller C_{3-4} -alkynyl,

R_5 = hydrogen eller methyl,

- 5 R_6 = 2-furyl eller 2-tetrahydrofuryl eller $-\text{CH}_2\text{Z}$, hvor Z betyder

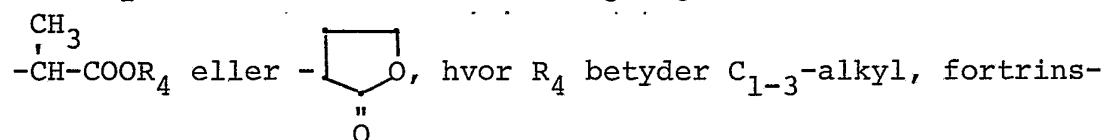
a) XR_7 (X = oxygen eller svovl)

b) $-\text{NH}-\text{N}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$

c) $-\text{OSO}_2\text{R}_{10}$

- 10 d) 1,2,4-triazol og salte og metalkomplekser heraf, hvorhos R_7 , når R_3 betyder lacton, enten betyder allyl eller propargyl, og R_7 , når R_3 betyder $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}_4$, betyder allyl, propargyl eller C_{1-3} -alkyl, R_8 og R_9 uafhængigt betyder C_{1-2} -alkyl, og R_{10} betyder C_{1-2} -alkyl eller monomethylamin.

- 15 Særlig foretrukket er sådanne forbindelser med formel (I), hvor R_2 betyder hydrogen eller CH_3 , R_3 betyder



vis methyl, R_6 betyder 2-furyl eller 2-tetrahydrofuryl eller $-\text{CH}_2\text{Z}$, hvor Z, når R_3 betyder $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}_4$, betyder

- 20 a) OR_7 , hvor $R_7 = C_{1-3}$,
 b) $-\text{OSO}_2\text{R}_{10}$, hvor $R_{10} = C_{1-2}$ -alkyl eller monomethylamin, eller
 c) 1,2,4-triazol, og hvor Z, når R_3 betyder lacton, har én af de to betydninger b) eller c).

Inden for gruppen af de umættede, aliphatiske acylforbindelser er nedenstående repræsentanter særlig foretrukket som fungi-

25 cider:

A-1) N-(2-Propyn-1-yloxyacetyl)-N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-amin [= Forb. 2.5],

A-2) N-(2-propen-1-yloxyacetyl)-N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-amin [= Forb. 2.11]

- A-3) N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-propyn-1-yl-oxyacetyl)-alaninmethylester [= Forb. 1.25],
- A-4) N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-propyn-1-yl-oxyacetyl)-alaninisopropylester [= Forb. 1.34].

5 Inden for gruppen af de mættede, aliphatiske acylforbindelser er nedenstående repræsentanter særlig foretrukket som fungicider:

- B-1) N-(2-Methylnaphthyl)-N-methoxyacetyl-alanin-2-methoxyethylester [= Forb. 1.20],
- 10 B-2) N-(2-methylnaphthyl)-N-(isopropoxyacetyl)-alaninmethylester [= Forb. 1.21],
- B-3) N-(2-methylnaphthyl)-N-methoxyacetyl-alanin-2-isopropylester [= Forb. 1.60],
- B-4) N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-methoxyacetyl-alaninmethylester [= Forb. 1.67],
- 15 B-5) N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-ethoxyacetyl-alaninmethylester [= Forb. 1.75],
- B-6) N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-(β -methoxy-ethoxyacetyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-amin [= Forb. 2.32].

20 Inden for gruppen af de sulfonylerede og sulfamoylerede acylforbindelser er nedenstående repræsentanter særlig foretrukket som fungicider:

- C-1) N-(2-Methylnaphthyl)-N-methylsulfonyloxyacetyl-alaninmethylester [= Forb. 1.38],
- 25 C-2) N-(2-methylnaphthyl)-N-(N'-methylsulfamoyloxyacetyl)-alaninmethylester [= Forb. 1.40],
- C-3) N-(2-methylnaphthyl)-N-methylsulfonyloxyacetyl-alaninisopropylester [= Forb. 1.56],
- C-4) N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-(N'-methylsulfamoyloxyacetyl)-alaninmethylester [= Forb. 1.72],
- 30 C-5) N-methylsulfonyloxyacetyl-N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-amin [= Forb. 2.15],
- C-6) N-(N'-methylsulfamoyloxyacetyl)-N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-amin [= Forb. 2.18],
- 35

- C-7) N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-(N'-methylsulfamoyloxy-acetyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-amin
[= Forb. 2.26],
- C-8) N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-(methylsulfonyloxyacetyl)-
5 -N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-amin [= Forb. 2.25].

Inden for gruppen af triazolylacetylforbindelserne er nedenstående repræsentanter særlig foretrukket som fungicider:

- D-1) N-(2-Methylnaphthyl)-N-[1,2,4-triazolyl-(1)-acetyl]-
10 -alaninmethylester [= Forb. 1.10],
- D-2) N-(2-methylnaphthyl)-N-[1,2,4-triazolyl-(1)-acetyl]-
-alanin-2-methoxyethylester [= Forb. 1.29],
- D-3) N-(2-methylnaphthyl)-N-[1,2,4-triazolyl-(1)-acetyl]-
-alaninisopropylester [= Forb. 1.62],
- 15 D-4) N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-[1,2,4-triazolyl-(1)-
-acetyl]-alaninmethylester [= Forb. 1.68],
- D-5) N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-
-N-[1,2,4-triazolyl-(1)-acetyl]-amin [= Forb. 2.8],
- D-6) N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-5-methyl-tetrahydro-
20 furan-3-yl)-N-[1,2,4-triazolyl-(1)-acetyl]-amin
[= Forb. 2.14],
- D-7) N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-
-3-yl)-N-[1,2,4-triazolyl-(1)-acetyl]-amin [= Forb.
2.22].

25 Inden for gruppen af furanoyl- og tetrahydrofuranoylforbindelserne er nedenstående repræsentanter særlig foretrukket som fungicider:

- E-1) N-(2-Methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-
N-[tetrahydrofuranoyl-(2)]-amin [= Forb.
30 2.6],
- E-2) N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-
-3-yl)-N-[tetrahydrofuranoyl-(2)]-amin [= Forb.
2.21],
- E-3) N-(2-methylnaphthyl)-N-[tetrahydrofuranoyl-(2)]-ala-
35 ninmethylester [= Forb. 1.5],

- E-4) N-(2-methylnaphthyl)-N-[tetrahydrofuranoyl-(2)]-alanin-2-methoxyethylester [= Forb. 1.45],
 E-5) N-(2-methylnaphthyl)-N-[furanoyl-(2)]-alanin-2-methoxyethylester [= Forb. 1.37],
 5 E-6) N-(2-methylnaphthyl)-N-[tetrahydrofuranoyl-(2)]-alaninisopropylester [= Forb. 1.64],
 E-7) N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-[furanoyl-(2)]-alaninmethylester [= Forb. 1.65],
 E-8) N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-[tetrahydrofuranoyl-(2)]-alaninmethylester [= Forb. 1.66].
 10

Inden for gruppen af hydrazinoacetylforbindelserne er nedenstående repræsentanter særlig foretrukket som fungicider.

- F-1) N-(2-Methylnaphthyl)-N-(N'-2-phenylhydrazinoacetyl)-alaninmethylester [= Forb. 1.32],
 15 F-2) N-(2-methylnaphthyl)-N-(N',N'-2-dimethylhydrazinoacetyl)-alaninmethylester [= Forb. 1.33],
 F-3) N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N',N'-2-dimethylhydrazinoacetyl)-alaninmethylester [= Forb. 1.70].

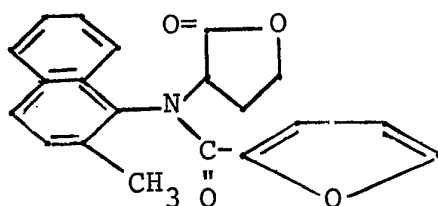
- 20 Nedenstående eksempler tjener til nærmere belysning af opfindelsen. Procenter og dele er vægtdele. Medmindre andet er angivet, menes altid isomerblandingen, når en aktiv forbindelse med formel (I) nævnes.

Fremstillingseksempler

25

Eksempel 1

Fremstilling af



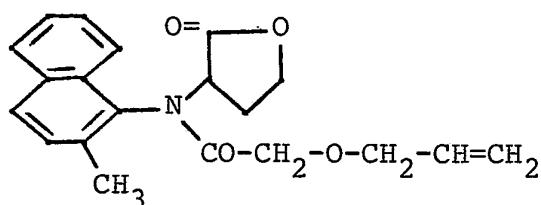
N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-N-(2-furanoyl)-amin [= Forb. 2.1]

- a) 78,5 g 1-amino-2-methylnaphthalen, 90,8 g 2-brom-4-butylolacton og 53 g soda omrøres i 250 ml dimethylformamid ved 70°C i 40 timer, afkøles og filtreres, og opløsningsmidlet afdampes i vakuum. Den olieagtige remanens optages i 1000 ml methylenchlorid, vaskes tre gange med 200 ml vand pr. gang, tørres over natriumsulfat og filtreres, og methylenchloridet afdampes. Remanensen optages i diethylether, behandles med aktivt kul, filtreres og bringes til krystallisation ved afkøling. Det frafiltrerede bundfald renses ved omkrystallisation fra methanol. Der fås 3-[N-(2-methylnaphthyl)]-amino-tetrahydro-2-furanon, smp.: 89-91°C.
- b) 12 g af det ifølge a) fremstillede mellemprodukt, 13,7 g furan-2-carboxylsyrechlorid og 5,8 g soda omrøres ved 60°C i 24 timer, afkøles og filtreres, og filtratet vaskes med 200 ml sodaopløsning og to gange med 200 ml vand pr. gang, tørres over natriumsulfat og filtreres, og opløsningsmidlet afdampes.

Efter omkrystallisation fra en blanding af eddikesyreethylester og petroleumsether smelter diastereomer-blandingens krystaller ved 141-166°C.

Eksempel 2

Fremstilling af



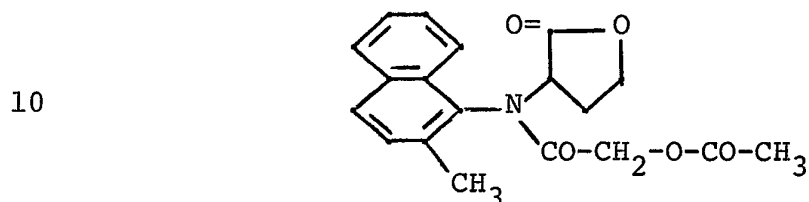
- 25 N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-N-allyloxyacetamin [= Forb. 2.11]

14,5 g 3-[N-2-methylnaphthyl-(1)-amino]-butylolacton og 9,3 g allyloxyacetylchlorid opvarmes under tilbagesvaling

i 4 timer i 100 ml absolut toluen under N_2 -atmosfære. Efter endt HCl-udvikling afdampes opløsningsmidlet. Den tilbageblivende, brune olie tages op i 200 ml toluen, behandles med aktivt kul og filtreres. Efter koncentration af opløsningen bliver diastereomer-blandingen af forbindelse 2.11 tilbage som en halvfast masse,
 n_D^{22} 1,5911.

Eksempel 3

Fremstilling af



N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-N-acetoxyacetamin [= Forb. 2.19]

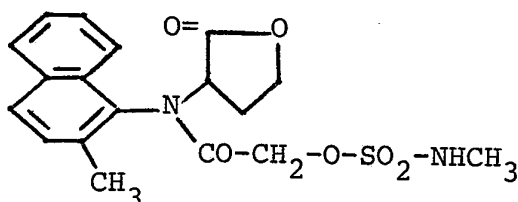
En blanding af 18,2 g N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-N-chloracetylamin, 11,5 g vandfrit Na-acetat og 0,1 g KI opvarmes til $110^{\circ}C$ i 70 ml dimethylformamid (DMF) i 16 timer. Dernæst afkøles reaktionsblandingen til stuetemperatur, hældes ud i 200 ml vand og ekstraheres tre gange med 50 ml ethylacetat. De forenede ekstrakter vaskes med 50 ml vand, tørres over Na-sulfat, filtreres og koncentrerer. Den tilbageblivende, mørkebrune olie renses over kiselgel 60 (kornstørrelse 0,06-0,2 mm) ved hjælp af en blanding (1:1) af chloroform og diethylether som løbemiddel. De sidste 10 af 12 fraktioner forenes, og løbemidlet afdampes. Den tilbageblivende diastereomer-blanding af forbindelse nr. 2.19 størkner ved afkøling, smp.: $50-70^{\circ}C$.

Eksempel 4

a) Fremstilling af N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-N-hydroxyacetylamino (mellemprodukt)

16,3 g af den i eksempel 3 fremstillede forbindelse nr. 2.19
5 opløses i 100 ml absolut methanol ved stuetemperatur, hvorefter 1 g 25% Na-methylat tilsættes, hvorpå det ønskede mellemprodukt begynder at udfælde efter 5 minutter. Efter 2 timers omrøring filtreres det fremkomne, brune krystallpulver fra og vaskes med methanol, smp.: 191-195°C.

10 b) Fremstilling af

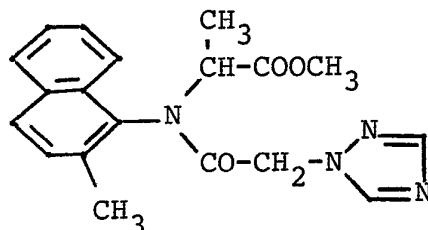


N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-N-(N'-methylsulfamoyloxyacetyl)-amin [= Forb. 2.18]

Til 15 g af det under a) fremstillede mellemprodukt i en blanding med 4,3 g pyridin og 80 ml acetonitril (absolut) dryppes ved stuetemperatur 7,1 g methylamin-N-sulfonsyrechlorid, opløst i 20 ml acetonitril (absolut), hvorved reaktionsblandingsens temperatur stiger til 35°C. Efter 2 timers omrøring ved stuetemperatur tilsættes yderligere 3,2 g pyridin og 5,2 g
20 methylamin-N-sulfonsyrechlorid. Efter 2 timers omrøring koncentrerer reaktionsblandingen, reanensen tages op i 200 ml ethylacetat, vaskes med 50 ml vand, tørres over Na-sulfat og filtreres. Efter afdampning af opløsningsmiddel bringes den tilbageblivende olie til krystallisation
25 med diethylether. Det krystallinske diastereomer-slutprodukt omkrystalliseres fra 500 ml ethanol i nærværelse af aktivt kul, smp.: 190-194°C.

Eksempel 5

Fremstilling af

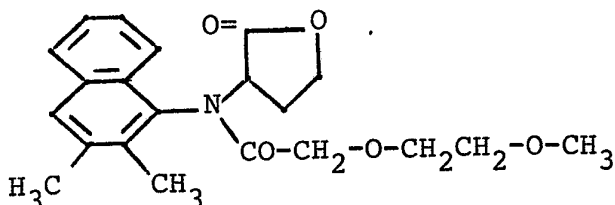


N-(2-methylnaphthyl)-N-[1,2,4-triazolyl-(1)-acetyl]-alanin-
 5 methylester [= Forb. 1.10]

15,9 g N-(2-methylnaphthyl)-N-chloracetylalaninmethylester
 (fremstillet ved omsætning af 2-methylnaphthyl-1-amin og
 α-brom-propionmethylester og videre reaktion af mellemproduk-
 tet med chloracetylchlorid), 9,1 g Na-salt af 1,2,4-triaz-
 10 olet og 1 g KI opvarmes under tilbagesvaling i 17 timer i
 150 ml absolut methylethylketon. Reaktionsblandingen afkø-
 les til stuetemperatur, filtreres og koncentrerres. Remanen-
 sen tages op i 200 ml ethylacetat, og opløsningen vaskes
 to gange med 50 ml vand, tørres med Na-sulfat og koncentre-
 15 res. Den tilbageblivende brune olie renses over kiselgel-60
 med acetone som løbemiddel. De sidste 4 af 6 fraktioner ren-
 ses, og acetonen afdampes. Diastereomer-blandingen af slut-
 produktet bliver tilbage som en brunlig olie, n_D^{23} 1,5920.

Eksempel 6

20 Fremstilling af



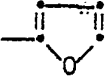
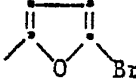
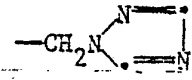
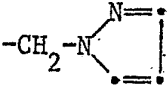
N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-N-
 -(2-methoxyethoxyacetyl)-amin [= Forb. 2.32]

Til 15,3 g N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-
 25 -3-yl)-amin i 120 ml toluen dryppes 12,2 g 2-methoxyethoxy-

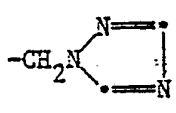
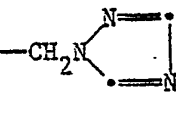
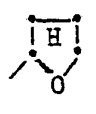
-acetylchlorid (MAC) i 20 ml toluen og dernæst 8,1 g triethylamin i 20 ml toluen. Reaktionsblandingsens temperatur stiger til 35°C, og reaktionsblandingen opvarmes til 40°C i 2 timer. Dernæst tildryppes yderligere 2 g MAC og 1,5 g triethylamin. Temperaturen holdes ved 40°C 5 natten over. Dernæst tildryppes yderligere 2 g MAC. Efter 4 timer afkøles reaktionsblandingen til stuetemperatur og filtreres. Filtratet koncentrerer. Der fås en harpiksagtig remanens, der renses over kiselgel-60 med ethylacetat som løbemiddel. Det faste produkt, der udfælder fra remanensen, 10 omkrystalliseres fra isopropanol under tilsætning af aktivt kul. Der fås den farveløse diastereomer-blanding af forbindelse nr. 2.32, smp.: 142-146°C.

På analog måde eller efter en af de heri beskrevne metoder kan nedenstående forbindelser med formel (I) fremstilles:

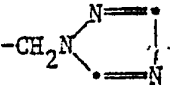
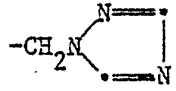
Tabel I ($R_3 = -\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{COOR}_4$) ($R_2 = \text{H}$)

Forb. nr.	R_6	R_4	Fysiske konstanter
1.1		$-\text{CH}_3$	Smp. 128-130°C
1.2		$-\text{CH}_3$	
1.3	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$	Kp. 177-180°C 0,1 mbar
1.4	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	
1.5		$-\text{CH}_3$	Smp. 101-106°C
1.6	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	
1.7	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$	n_D^{23} 1,5673
1.8	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Olie
1.9	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$		Olie
1.10		$-\text{CH}_3$	n_D^{23} 1,5920
1.11		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	
1.12		$-\text{CH}_3$	Olie
1.13	$-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{C}_3\text{H}_7-i$	n_D^{23} 1,5571
1.14	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_3$		n_D^{21} 1,5562

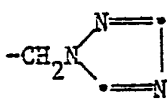
Tabel I (fortsat)

Forb. nr.	R ₆	R ₄	Fysiske konstanter
1.15	 • 1/2 CuCl ₂	-CH ₃	Smp. >280°C
1.16	-CH ₂ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
1.17	 • 1/2 H ₂ SO ₄	-CH ₃	Smp. >280°C
1.18	-CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ -C≡CH	
1.19	-CH ₂ OC ₂ H ₅	-CH ₃	
1.20	-CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Olie
1.21	-CH ₂ OC ₃ H ₇ -i	-CH ₃	Olie
1.22	-CH ₂ OCH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₃	n _D ²³ 1,5700
1.23	-CH ₂ OCH ₃	-CH=CH ₂	
1.24	-CH ₂ OCH ₃	-C ₄ H ₉ sek.	
1.25	-CH ₂ OCH ₂ C≡CH	-CH ₃	n _D ²³ 1,5764
1.26	-CH ₂ SCH ₃	-CH ₃	Olie
1.27		-CH ₂ CH ₂ Cl	Olie
1.28	-CH ₂ SC ₂ H ₅	-CH ₃	Olie

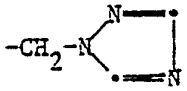
Tabel I (fortsat)

Forb. nr.	R ₆	R ₄	Fysiske konstanter
1.29		-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Olie
1.30	-CH ₂ OCH(CH ₃)C ₂ H ₅)	-CH ₃	n _D ²³ 1,5532
1.31	-CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl	
1.32	-CH ₂ -NH-NH- 	-CH ₃	Olie
1.33	-CH ₂ -NH-N(CH ₃) ₂	CH ₃	Olie
1.34	-CH ₂ OCH ₂ C≡CH	-C ₃ H ₇ -i	n _D ²³ 1,5615
1.35	-CH ₂ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ Cl	
1.36	-CH ₂ -OSO ₂ N(CH ₃) ₂	-CH ₃	
1.37		-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Smp. 136-143°C
1.38	-CH ₂ -OSO ₂ CH ₃	-CH ₃	Smp. 158-166°C
1.39		-C ₃ H ₇ -n	Olie, Smp. 169-171°C
1.40	-CH ₂ -OSO ₂ NHCH ₃	-CH ₃	Smp. 141-153°C
1.41	-CH ₂ -O-COCH ₃	-C ₃ H ₇ -i	Olie
1.42	-CH ₂ - 	-CH ₃	n _D ²³ 1,5676
1.43	-CH ₂ -  CH ₂ OCH ₃	-CH ₃	Olie

Tabel I (fortsat)

Forb. nr.	R ₆	R ₄	Fysiske konstanter
1.44	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{C}_3\text{H}_7-i$	Olie, smp. 118-130°C
1.45		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Smp. 108-114°C
1.46	$-\text{CH}_2\text{O}-\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$	CH_3	Smp. 132-134°C
1.47	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{C}_3\text{H}_7-n$	
1.48	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$		
1.49		$-\text{C}_2\text{H}_5$	Smp. 96-105°C
1.50	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	
1.51		$-\text{C}_2\text{H}_5$	Olie
1.52		$-\text{C}_3\text{H}_7-n$	
1.53	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$	n_D^{23} 1,5603
1.54	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	
1.55	$-\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_3\text{H}_7-i$	n_D^{22} 1,5435
1.56	$-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{CH}_3$	$-\text{C}_3\text{H}_7-i$	Smp. 160-168°C
1.57	$-\text{CH}_2\text{NHN}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}_3\text{H}_7-i$	Olie
1.58	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_3\text{H}_7-i$	Kp. 188-190°C/ 0,1 mbar

Tabel I (fortsat)

Forb. nr.	R ₆	R ₄	Fysiske konstanter
1.59	$-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OCH}_3$	$-\text{C}_3\text{H}_7-i$	$n_D^{22,5}$ 1,5512
1.60	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{C}_3\text{H}_7-i$	Smp. 102-115°C
1.61	$-\text{CH}_2\text{NHNH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{C}_3\text{H}_7-i$	Olie
1.62		$-\text{C}_3\text{H}_7-i$	Olie, smp. 155-162°C
1.63		$-\text{C}_3\text{H}_7-i$	n_D^{23} 1,5901
1.64		$-\text{C}_3\text{H}_7-i$	n_D^{23} 1,5665

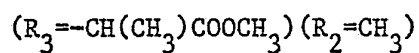
På analog måde kan også nedenstående forbindelser med formel (I) fremstilles:

Tabel I (fortsat)

(R₃ = $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$) (R₂ = CH_3)

Forb. nr.	R ₆	Fysiske konstanter
1.65		Smp. 133-135°C
1.66		Olie, smp. 118-124°C
1.67	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Smp. 92-100°C

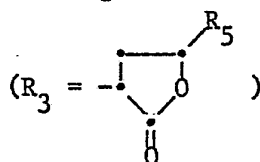
Tabel I (fortsat)

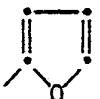


Forb. nr.	R ₆	Fysiske konstanter
1.68		Olie, smp. 115-122°C
1.69	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Smp. 98-108°C
1.70	$-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Olie
1.71	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2\text{CH}_3$	Halvfast
1.72	$-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{NHCH}_3$	Smp. 162-170°C
1.73	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	Højviskos
1.74	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	Olie
1.75	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	olie, smp. 96-108°C

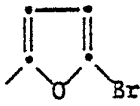
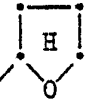
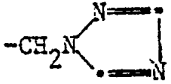
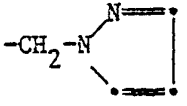
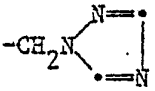
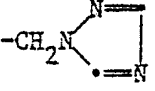
På analog måde eller ved en af de heri beskrevne metoder kan man fremstille nedenstående forbindelser med formel (I):

Tabel II

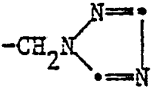
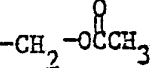
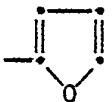
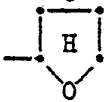
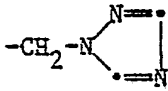
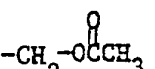
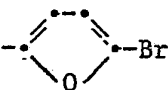


Forb. nr.	R ₂	R ₆	R ₅	Fysiske konstanter
2.1-	H		H	Smp. 141-166°C
2.2	H		CH ₃	Smp. 138-149°C

Tabel II (fortsat)

Forb. nr.	R ₂	R ₆	R ₅	Fysiske konstanter
2.3	H		H	Smp. 165-210°C
2.4	H	$-\text{CH}_2\text{NH}-\text{NH}-$ 	H	Olie
2.5	H	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	H	$n_D^{23,5} : 1,5971$
2.6	H		H	Smp. 179-205°C
2.7	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	H	Olie, smp. 137-140°C
2.8	H		H	Smp. 75-100°C
2.9	H	$-\text{CH}_2-\text{NHN}(\text{CH}_3)_2$	H	Olie
2.10	H		H	Olie
2.11	H	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	$n_D^{22} : 1,5911$
2.12	H	$-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	Smp. 133-170°C
2.13	H	 • 1/2 H ₂ SO ₄	H	Smp. > 280°C
2.14	H		CH ₃	Smp. 68-86°C
2.15	H	$-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{CH}_3$	H	Smp. 182-191°C
2.16	H	$-\text{CH}_2-\text{NHN}(\text{CH}_3)_2$	CH ₃	Brun olie

Tabel II (fortsat)

Forb. nr.	R ₂	R ₆	R ₅	Fysiske konstanter
2.17	H	 $\cdot \frac{1}{2} \text{CuCl}_2$	H	Smp. > 300°C
2.18	H	$-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{NHCH}_3$	H	Smp. 190-194°C
2.19	H		H	Smp. 50-70°C
2.20	CH ₃		H	Smp. 197-199°C
2.21	CH ₃		H	Smp. 230-234°C
2.22	CH ₃		H	Diast.I smp. 209-210°C Diast.II smp. 219-221°C Diast.blan. smp. 79-188°C
2.23	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	H	Olie, smp. 151-162°C
2.24	CH ₃	$-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	Olie
2.25	CH ₃	$-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{CH}_3$	H	Smp. 212-214°C
2.26	CH ₃	$-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{NHCH}_3$	H	Smp. 144-146°C
2.27	CH ₃		H	Smp. 213-215°C
2.28	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OCH}_3$	H	n_D^{22} 1,5832
2.29	H	$-\text{CH}_2\text{O}-\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$	H	Smp. 143-145°C
2.30	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$	H	$n_D^{21,5}$ 1,5750
2.31	CH ₃	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	H	Smp. 148-150°C
2.32	CH ₃	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$	H	Smp. 142-146°C
2.33	CH ₃		H	Smp. 201-209°C

Tabel II (fortsat)

Forb. nr.	R ₂	R ₆	R ₅	Fysiske konstanter
2.34	CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂	H	Smp. 92-99°C
2.35	CH ₃	-CH ₂ -O-C ₂ H ₄ -OC ₂ H ₅	H	Smp. 124-126°C
5 2.36	CH ₃	-CH ₂ -O-SO ₂ NHC ₂ H ₅	H	Smp. 130-132°C
2.37	CH ₃	-CH ₂ -OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	Smp. 145-162°C

FormuleringseksemplerEksempel 2Pudringsmiddel

- 10 Til fremstilling af et a) 5%'s og b) 2%'s pudringsmiddel anvendes nedenstående forbindelser:
- a) 5 dele aktiv forbindelse
95 dele talkum,
- b) 2 dele aktiv forbindelse
- 15 1 del højdispers kiselsyre
97 dele talkum.

De aktive forbindelser blandes med bærestofferne, formes og kan i denne form forstøves til anvendelsen.

Eksempel 320 Granulat

Til fremstilling af et 5%'s granulat anvendes nedenstående forbindelser:

- 5 dele aktiv forbindelse
0,25 dele epichlorhydrin
- 25 0,25 dele cetylpolglyglycolether
3,50 dele polyethylenglycol
- 91 dele kaolin (kornstørrelse 0,3 - 0,8 mm).

Den aktive forbindelse blandes med epichlorhydrin og opløses med 6 dele acetone, hvorpå polyethylenglycol og cetyl-polyglycolether tilsættes. Den på denne måde fremkomne opløsning sprøjtes på kaolin, og dernæst afdampes acetonen i vakuum. Et sådant mikrogranulat anvendes fordelagtigt til bekæmpelse af jordsvampe.

Eksempel 4

Sprøjtepulver

- Til fremstilling af et a) 70%'s, b) 40%'s, c), d) 25%'s og e) 10%'s sprøjtepulver anvendes nedenstående bestanddele:
- 10 a) 70 dele aktiv forbindelse
 5 dele natriumdibutyl-naphthylsulfonat
 3 dele naphthalensulfonsyre-phenolsulfonsyre-formaldehyd-kondensat 3:2:1
- 15 10 dele kaolin
 12 dele champagne-kridt,
- b) 40 dele aktiv forbindelse
 5 dele ligninsulfonsyre-natriumsalt
 1 del dibutyl-naphthalensulfonsyre-natriumsalt
- 20 54 dele kiselsyre,
- c) 25 dele aktiv forbindelse
 4,5 dele calcium-ligninsulfonat
 1,9 dele champagne-kridt/hydroxyethylcellulose-blanding (1:1)
- 25 1,5 dele natrium-dibutyl-naphthalensulfonat
 19,5 dele kiselsyre
 19,5 dele champagne-kridt
 28,1 del kaolin,
- d) 25 dele aktiv forbindelse
- 30 2,5 dele isooctylphenoxy-polyoxyethylen-ethanol
 1,7 dele champagne-kridt/hydroxyethylcellulose-blanding (1:1)
 8,3 dele natriumaluminiumsilicat

16,5 dele kiselgur

46 dele kaolin,

e) 10 dele aktiv forbindelse

3 dele blanding af natriumsaltene af mættede fedtalko-
5 holsulfater

5 dele naphthalensulfonsyre-formaldehyd-kondensat

82 dele kaolin.

De aktive forbindelser blandes inderligt med tilslagsstof-
ferne i egnede blandeapparater og formales på tilsvarende
10 møller og valser. Der fås sprøjtepulvere med fortrinlig
befugtelighed og svævedygtighed, som kan fortyndes med
vand til suspensioner med den ønskede koncentration og
især kan anvendes til bladpåføring.

Eksempel 5

15 Emulgerbare koncentreter

Til fremstilling af et 25%'s emulgerbart koncentrat anven-
des nedenstående forbindelser:

25 dele aktiv forbindelse

2,5 dele epoxideret planteolie

20 10 dele alkylarylsulfonat/fedtalkoholpolyglycolether-
-blanding

5 dele dimethylformamid

57,5 dele xylene.

Ud fra sådanne koncentreter kan der ved fortynding med vand
25 fremstilles emulsioner med den ønskede anvendelseskoncentra-
tion, der er særlig egnede til bladpåføring.

Biologiske eksempler

1. Virkning mod Phytophthora infestans på tomatplanter

a) Residual-protektiv virkning

Efter 3 ugers dyrkning besprøjtes tomatplanter med en sprøjte-

væske (0,02% eller 0,006% aktiv forbindelse), der er fremstillet ud fra sprøjtepulver af den aktive forbindelse. Efter 24 timer inficeres de behandlede planter med en sporangie-suspension af svampen. Bedømmelsen af svampeangrebet sker efter inkubation af de inficerede planter i 5 dage ved 90-100% relativ luftfugtighed og 20°C.

b) Residual-kurativ virkning

Efter 3 ugers dyrkning inficeres tomatplanter med en sporangie-suspension af svampen. Efter inkubation i 22 timer i et fugtighedskammer ved 90-100% relativ luftfugtighed og 20°C tørres de inficerede planter, og de besprøjtes med en sprøjtevæske (0,02% eller 0,006% aktiv forbindelse), der er fremstillet ud fra sprøjtepulver af den aktive forbindelse. Efter tørring af sprøjtebelægningen anbringes de behandlede planter igen i fugtighedskammeret. Bedømmelsen af svampeangrebet sker 5 dage efter inficeringen. Ved en anvendelseskoncentration på 0,02% eller på 0,006% (*) ved forsøg a) og b) nedsætter nedenstående forbindelser svampeangrebet til 0-5%:

20	1:1	1.26*	1.44	1.63	2.3	2.17*	2.32*
	1.3	1.27	1.45*	1.64*	2.4	2.18*	2.33
	1.5*	1.28	1.46*	1.65*	2.5	2.20	2.34*
	1.7	1.29*	1.51*	1.66*	2.6*	2.21*	2.35
	1.10*	1.31*	1.53	1.67*	2.7	2.22*	2.36*
25	1.12*	1.32	1.54	1.68*	2.8*	2.23	2.37*
	1.15*	1.33*	1.55	1.69	2.9*	2.24*	
	1.16*	1.34*	1.56*	1.70*	2.10	2.25	
	1.17*	1.36	1.57*	1.71*	2.11	2.26*	
	1.19*	1.37	1.58*	1.72*	2.12	2.27*	
30	1.20*	1.38*	1.59	1.74*	2.13	2.28	
	1.21	1.39	1.60*	1.75*	2.14*	2.29*	
	1.22	1.40*	1.61*	2.1	2.15*	2.30	
	1.25*	1.42	1.62*	2.2	2.16*	2.31*	

c) Systemisk virkning

Efter 3 ugers dyrkning vandes tomatplanter med en vandingsvæske, der er fremstillet ud fra et sprøjtepulver af den aktive forbindelse (0,006% aktiv forbindelse, beregnet på jordvoluminet). Der passes på, at vandingsvæsken ikke kommer i berøring med plantedelene over jorden. Efter 48 timer inficeres de behandlede planter med en sporangiesuspension af svampen. Bedømmelsen af svampeangrebet sker efter inkubation af planterne i 5 dage ved en relativ luftfugtighed på 90-100% og 20°C.

Samtlige under forsøg a) og b) nævnte, aktive forbindelser forhindrer sygdomsangreb på planterne som følge af systemisk virkning. Planterne har et sundt udseende.

15 2. Virkning mod Plasmopara viticola på vinstokke

På stadiet med 4-5 blade besprøjtes vinplanter med en sprøjtevæske, der er fremstillet ud fra et sprøjtepulver af den aktive forbindelse (0,02% aktiv forbindelse). Efter 24 timer inficeres de behandlede planter med en sporangiesuspension af svampen. Efter inkubation i 6 dage ved en relativ luftfugtighed på 95-100% og 20°C bedømmes svampeangrebet.

De i det biologiske eksempel 1 nævnte aktive forbindelser samt de aktive forbindelser nr. 1.49 og 2.19 forhindrer svampeangrebet fuldstændigt eller næsten fuldstændigt (0-5% angreb).

3. Virkning mod Pythium debaryanum på roera) Virkning efter jordpåføring

Svampen dyrkes på en næringsopløsning af karottestykker, og en jord-sand-blanding tilsættes. Den på denne måde inficerede jord fyldes over i blomsterpotter og tilsås med

sukkerroefrø. Straks efter tilsåningen hældes de som sprøjtepulvere formulerede forsøgspræparater i form af vandige suspensioner over jorden (20 ppm aktiv forbindelse, beregnet på jordvoluminet). Potterne henstilles dernæst i drivhus ved ca. 20°C i 2-3 uger. Jorden holdes ensartet fugtig ved forsigtig overbrusning med en vandkande.

b) Virkning efter bejdsningsanvendelse

Svampen dyrkes på en næringsopløsning af karottestykker, og en jord-sand-blanding tilsættes. Den på denne måde inficerede jord fyldes over i skåle med jord og tilsås med sukkerroefrø, der er bejdset med de som bejdsepulver formulerede forsøgspræparater (0,06% aktiv forbindelse). De tilsåede pletter henstilles i drivhus ved ca. 20°C i 2-3 uger. Jorden holdes ensartet fugtig ved let overbrusning.

15 Ved bedømmelsen af begge forsøg bestemmes procenttallet af fremspirede sukkerroeanter samt andelen af sunde og syge planter.

Samtlige de i ovenstående biologiske eksempler 1 og 2 angivne aktive forbindelser viser fuld virkning mod *Pythium* spp. (over 90% fremspirede planter). Planterne har et sundt udseende.

4. Virkning mod *Cercospora arachidicola* på jordnødderplanter

10-15 cm høje jordnødderplanter sprøjtes med en sprøjtevæske, der er fremstillet ud fra et sprøjtepulver af den aktive forbindelse (0,02% aktiv forbindelse) og inficeres 48 timer senere med en konidiesuspension af svampen. De inficerede planter inkuberes ved ca. 21°C og høj luftfugtighed i 72 timer og henstilles dernæst i drivhus, indtil der optræder typiske bladpletter. Bedømmelsen af den fungicide virkning sker 12 dage efter inficeringen på basis af antallet og størrelsen af de optrædende pletter.

Foruden andre har forbindelser fra undergrupperne

a) = aliphatiske acylforbindelser, c) = sulfonyl- og sulfamoylacetylderivater, e) = pyrazolyl-acetylderivater og f) = triazolylacetylderivater vist sig at være særlig

5 stærkt virksomme mod Cercospora-angreb. Svampeangrebet forhindres næsten fuldstændigt (0-10% angreb) med nedenstående, aktive forbindelser:

a) Nr. 1.20, 1.21, 1.25, 1.34, 1.60, 1.67, 1.75, 2.5, 2.11, 2.31, 2.34;

10 c) Nr. 1.40, 1.46, 1.72, 2.18, 2.26, 2.29, 2.36;

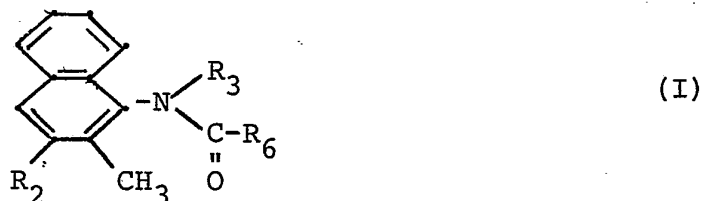
e) Nr. 1.12, 2.10;

f) Nr. 1.10, 1.15, 1.17, 1.29, 1.62, 1.68, 2.8, 2.13, 2.14, 2.17, 2.22;

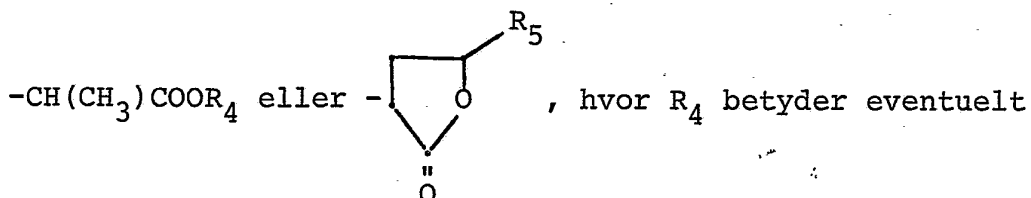
samt med forbindelserne nr. 1.70 og 2.21.

P a t e n t k r a v

1. Acylerede naphthylaminer, k e n d e t e g n e t ved, at de har formlen



5 hvor R_2 betyder hydrogen eller methyl, R_3 betyder



med halogen eller C_{1-2} -alkoxy substitueret C_{1-4} -alkyl, C_{2-4} -alkenyl, C_{3-4} -alkynyl eller C_{3-7} -cycloalkyl, og R_5 betyder hydrogen eller methyl, og R_6 betyder eventuelt

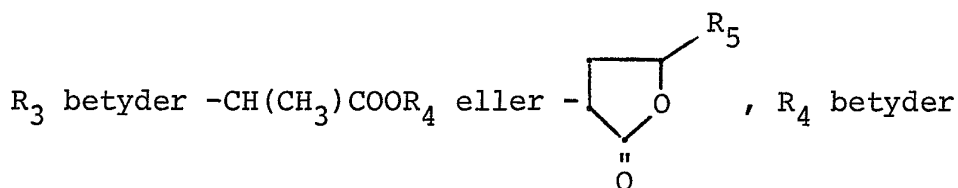
10 med halogen substitueret 2-furyl eller 2-tetrahydrofuryl, β -(C_{1-4})-alkoxyethyl eller gruppen

CH_2Z , hvor Z betyder en af grupperne a) $-\text{X}-\text{R}_7$,

b) $-\text{NH}-\text{N}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$, c) $-\text{OSO}_2\text{R}_{10}$, d) $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{11}$, e) 1,2-pyrazol eller f) 1,2,4-triazol-(1), inklusive salte og metal-

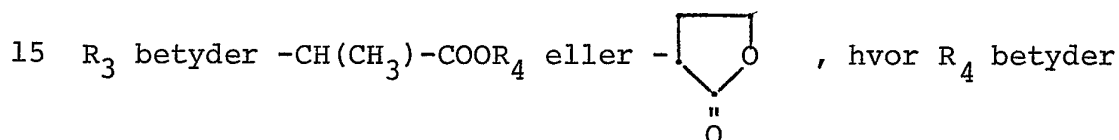
15 komplekser heraf, og X betyder oxygen eller svovl, R_7 betyder et med C_{1-2} -alkoxy substitueret C_{1-6} -alkyl eller C_{3-4} -alkenyl eller C_{3-4} -alkynyl, R_8 betyder hydrogen eller C_{1-3} -alkyl, R_9 betyder C_{1-3} -alkyl eller phenyl, R_{10} betyder C_{1-4} -alkyl eller mono- eller di-(C_{1-3})-alkylamin, og R_{11} betyder eventuelt med C_{1-2} -alkoxy substitueret C_{1-3} -alkyl, hvorhos, når R_3 betyder $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}_4$, substituenten R_7 også kan betyde C_{1-6} -alkyl.

2. Forbindelser ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at R_2 betyder hydrogen eller methyl,



- eventuelt med C_{1-2} -alkoxy substitueret C_{1-3} -alkyl eller C_{2-4} -alkenyl eller C_{3-4} -alkynyl, R_5 betyder hydrogen eller methyl, og R_6 betyder 2-furyl, 2-tetrahydrofuryl eller
- 5 CH_2Z , hvor Z betyder a) $-\text{X}-\text{R}_7$, hvor X betyder oxygen eller svovl, b) $-\text{NH}-\text{N}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$, c) $-\text{OSO}_2\text{R}_{10}$ eller d) 1,2,4-triazol-(1) eller salte og metalkomplekser deraf, idet R_7 betyder enten allyl eller propargyl, når R_3 betyder lacton, og R_7 valgfrit betyder allyl, propargyl eller C_{1-3} -alkyl,
- 10 når R_3 betyder $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}_4$, R_8 og R_9 uafhængigt af hinanden betyder C_{1-2} -alkyl, og R_{10} betyder C_{1-2} -alkyl eller monomethylamin.

3. Forbindelser ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at R_2 betyder hydrogen eller methyl,



- C_{1-3} -alkyl, R_6 betyder 2-furyl, 2-tetrahydrofuryl eller CH_2Z , idet, når R_3 betyder $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}_4$, Z valgfrit betyder a) $-\text{OR}_7$, hvor R_7 betyder C_{1-3} -alkyl, eller
- b) $-\text{OSO}_2\text{R}_{10}$, hvor R_{10} betyder C_{1-2} -alkyl eller monomethyl-
- 20 amin, eller c) 1,2,4-triazol, og idet, når R_3 betyder lacton, Z har en af ovenstående betydninger b) eller c).

4. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den er

- N-(2-propyn-1-yloxyacetyl)-N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-
- 25 tetrahydrofuran-3-yl)-amin, eller
- N-(2-propen-1-yloxyacetyl)-N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-amin.

5. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at den er

N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-methoxyacetyl-alaninmethyl-
ester,

5 N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-ethoxyacetyl-alaninmethyl-
ester eller

N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-(β -methoxy-ethoxyacetyl)-N-
(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-amin.

6. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
10 at den er

N-(2-methylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-N-
[tetrahydrofuranoyl-(2)]-amin,

N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-(2-oxo-tetrahydrofuran-3-yl)-
-N-[tetrahydrofuranoyl-(2)]-amin,

15 N-(2-methylnaphthyl)-N-[tetrahydrofuranoyl-(2)]-alanin-
methylester,

N-(2-methylnaphthyl)-N-[tetrahydrofuranoyl-(2)]-alanin-
-2-methoxyethylester,

20 N-(2-methylnaphthyl)-N-[furanoyl-(2)]-alanin-2-methoxy-
ethylester,

N-(2-methylnaphthyl)-N-[tetrahydrofuranoyl-(2)]-alanin-
isopropylester,

N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-[furanoyl-(2)]-alaninmethyl-
ester eller

25 N-(2,3-dimethylnaphthyl)-N-[tetrahydrofuranoyl-(2)]-ala-
ninmethylester.

7. Plantefungicidt middel, k e n d e t e g n e t ved,
at det som mindst én aktiv forbindelse indeholder en for-
bindelse ifølge krav 1 sammen med et egnet bærestof og/-
30 eller et overfladeaktivt tilsætningsstof.

8. Middel ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved,
at det indeholder en aktiv forbindelse ifølge et af kravene
2-6.

9. Anvendelse af en forbindelse ifølge krav 1 til bekæmpelse eller til forhindring af svampeangreb på planter.

10. Anvendelse ifølge krav 9 af en forbindelse ifølge et af kravene 2-6.