



PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP



(21) Patentansøgning nr.: 3425/83

(22) Indleveringsdag: 26 jul 1983

(41) Alm. tilgængelig: 12 mar 1984

(44) Fremlagt: 13 nov 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 27 jul 1982 GB 8221703 06 okt 1982 GB 8228518

(71) Ansøger: \*SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED; No. 15, Kitahama 5-chome; Higashi-ku; Osaka-shi, Osaka-fu, JP

(72) Opfinder: Hiroshi \*Noguchi; JP, Toshiro \*Kato; JP, Junya \*Takahashi; JP, Yukio \*Oguri; JP, Shigeo \*Yamamoto; JP, Naonori

\*Hirata; JP

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

A 01 N 47/20

C 07 C 125/065

C 07 C 155/02

(74) Fuldmægtig: Plougmann &amp; Vingtoft Patentbureau

(54) N-phenylcarbamater til anvendelse som fungicider samt fungicide præparater indeholdende disse forbindelser

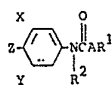
(56) Fremdragne publikationer

EP off. g. skrift nr. 51871

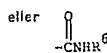
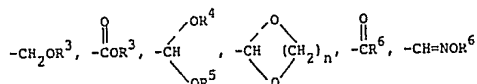
(57) Sammendrag:

3425-83

N-phenylcarbamater med den almene formel I



hvor X og Y er ens eller forskellige, og hver især betegner halogen, lavere alkyl, lavere alkenyl, lavere cyanoalkenyl, lavere alkynyl, lavere alkoxy, cyano, lavere alkyl substitueret med mindst én forbindelse valgt blandt halogen, hydroxy og cyano, eller en gruppe med den almene formel



hvor R<sup>3</sup> betegner lavere alkyl, lavere alkenyl, lavere alkynyl eller lavere halogenalkyl, R<sup>4</sup> og R<sup>5</sup> er ens eller forskellige, og hver især betegner lavere alkyl, R<sup>6</sup> betegner hydrogen eller lavere alkyl, og n er 2, 3 eller 4, Z betegner hydrogen, fluor eller en gruppe med den almene formel -OR<sup>7</sup>, hvor R<sup>7</sup> betegner lavere alkyl, lavere alkenyl, lavere alkynyl eller lavere alkyl substitueret med mindst én forbindelse valgt blandt halogen, lavere alkoxy og lavere cycloalkyl, A betegner oxygen eller svovl, R<sup>1</sup> betegner C<sub>1-8</sub>-alkyl, C<sub>3-8</sub>-alkenyl, C<sub>3-8</sub>-alkynyl, lavere cycloalkyl, lavere halogenalkenyl, lavere halogenalkynyl eller lavere alkyl substitueret med mindst én forbindelse valgt blandt halogen, cyano, lavere alkoxy, lavere alkenyloxy, lavere halogenalkoxy, phenoxy, lavere aralkyloxy, phenyl og lavere cycloalkyl, og R<sup>2</sup> betegner cyano, lavere alkyl, lavere alkenyl, lavere alkynyl, lavere cycloalkyl, lavere halogenalkenyl, lavere alkyl substitueret med mindst én forbindelse valgt blandt halogen, cyano, lavere alkoxy, lavere alkoxy-carbonyl, lavere alkyl-carbonyl, phenoxy-carbonyl (idet phenoxy eventuelt er substitueret med mindst én forbindelse valgt blandt halogen, cyano, nitro, trifluormethyl, lavere alkyl og lavere alkoxy), lavere cycloalkyl, phenoxy (idet phenoxy eventuelt er substitueret med mindst ét halogenatom og/eller mindst én alkylgruppe) og heteroaryl (idet heteroaryl eventuelt er substitueret med mindst ét halogenatom og/eller mindst én alkylgruppe), phenyl, phenyl substitueret med mindst én forbindelse valgt blandt halogen, cyano, nitro, trifluormethyl, lavere alkyl og lavere alkoxy, aralkyl (idet aralkyl eventuelt er substitueret med mindst ét halogenatom og/eller med mindst én alkylgruppe) eller en gruppe med den almene formel -COR<sup>8</sup> eller -Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub>, hvor R<sup>8</sup> betegner lavere alkyl, lavere alkenyl, lavere alkynyl, lavere cycloalkyl, lavere halogenalkenyl, lavere alkyl substitueret med mindst én forbindelse valgt blandt halogen, cyano, lavere alkoxy, lavere cycloalkyl og phenoxy (idet phenoxy eventuelt er substitueret med mindst ét halogenatom og/eller mindst én alkylgruppe), phenyl, phenyl substitueret med mindst én forbindelse valgt blandt halogen, cyano, nitro, trifluormethyl, lavere alkyl og lavere alkoxy,

fortsættes

3425-83

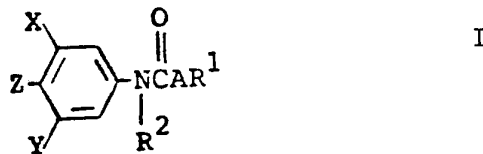
eller aralkyl (idet aralkyl eventuelt er substitueret med mindst ét halogenatom og/eller mindst én alkylgruppe), og R<sup>9</sup> betegner lavere alkyl, lavere alkoxy eller halogen, kan anvendes som fungicid mod fytopatogene fungi, især stammer af sådanne fungi, der er resistente over for benzimidazol-thiophanatfungicider og/eller cycliske imidfungicider.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte N-phenylcarbamat-er til anvendelse som fungicider samt fungicide præparater indeholdende disse forbindelser.

Det er kendt, at benzimidazol- og thiophanatfungicider såsom benomyl  
5 (methyl-1-(butylcarbamoyle)benzimidazol-2-ylcarbamat), fubelidazol (2-(2-furyl)benzimidazol), thiabendazol (2-(4-thiazolyl)benzimidazol), carbendazim (methyl-benzimidazol-2-ylcarbamat), thiophanat-methyl (1,2-bis(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzen), thiophanat (1,2-bis(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)benzen), 2-(O,S-dimethylphosphor-ylamino)-1-(3'-methoxycarbonyl-2'-thioureido)benzen og 2-(O,O-dime-  
10 thylthiophosphorylamino)-1-(3'-methoxycarbonyl-2'-thioureido)benzen har en fortræffelig fungicid virkning mod forskellige plantepatogene fungi, og de er blevet anvendt i vidt omfang som landbrugsfungicider siden 1970. Hvis de anvendes kontinuerligt i længere tid, dannes der  
15 imidlertid fytopatogene fungi, der er modstandsdygtige over for dem, hvorved deres plantesygdomsforebyggende virkning nedsættes kraftigt. Endvidere har de fungi, der har opnået modstandsdygtighed over for visse typer benzimidazol- eller thiophanatfungicider, også en betyde-  
20 lig modstandsdygtighed over for nogle andre typer benzimidazol- eller thiophanatfungicider. De er således tilbøjelige til at opnå krydstolerans. Hvis der derfor iagttages nogen betydelig nedsættelse af deres plantesygdomsforebyggende virkning på visse marker, må deres anvendelse på disse marker standses. Men det er ofte blevet iagttaget, at densiteten af resistente organismer ikke er blevet nedsat selv  
25 længe efter, at anvendelsen er ophørt. Selv om der i disse tilfælde må anvendes andre typer fungicider, er kun få så effektive som benzimidazol- eller thiophanatfungicider til bekæmpelse af forskellige fytopatogene fungi. Benzimidazol- og thiophanatfungicider benævnes herefter "benzimidazol-thiophanatfungicider". Cycliske imidfungicider  
30 såsom procymidon (3-(3',5'-dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarboximid), iprodion (3-(3',5'-dichlorphenyl)-1-isopropyl-carbamoylimidazolidin-2,4-dion), vinchlozolin (3-(3',5'-(dichlorphenyl)-5-methyl-5-vinyloxazolidin-2,4-dion), ethyl-(RS)-3-(3',5'-dichlorphenyl)-5-methyl-2,4-dioxoxazolidin-5-carboxylat, etc., der er  
35 virksomme mod forskellige plantesygdomme, især sygdomme forårsaget af *Botrytis cinerea*, har de samme ulemper som dem, der tidligere er forklaret med hensyn til benzimidazol-thiophanatfungiciderne.

I *C.R Acad. Sc. Paris*, bind 289, Serie D, 1979, s. 691-693 beskrives det, at herbicider som barban (4-chlor-2-butynyl-N-(3-chlorphenyl)-carbammat), chlorbufam (1-methyl-2-propynyl-N-(3-chlorphenyl)carbammat), chlorpropham (isopropyl-N-(3-chlorphenyl)carbammat) og propham (isopropyl-N-phenylcarbammat) har fungicid virkning mod visse organismer, som er modstandsdygtige over for nogle benzimidazol-thiophanatfungicider. Imidlertid er deres fungicide virkning mod de resistente fungi ikke tilstrækkelig stærk, og de kan derfor ikke i praksis anvendes som fungicider.

10 Som resultat af undersøgelser med det formål at udvikle en ny type fungicider har det nu vist sig, at N-phenylcarbamater ifølge opfindelsen, som er ejendommelige ved, at de har den almene formel I



hvor X er chlor, en C<sub>1-2</sub>-alkylgruppe eller en C<sub>2-4</sub>-alkynylgruppe;  
 15 Y er en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe, en C<sub>1-4</sub>-alkoxygruppe eller en C<sub>1-4</sub>-alkoxymethylgruppe;  
 Z er en C<sub>1-4</sub>-alkoxygruppe, en C<sub>2-4</sub>-alkenyloxygruppe, en C<sub>2-4</sub>-alkynyloxygruppe eller en halogen(C<sub>1-4</sub>)alkoxygruppe;  
 A er oxygen eller svovl;  
 20 R<sup>1</sup> er en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe, en C<sub>1-4</sub>-alkoxy(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe eller en halogen(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe;  
 R<sup>2</sup> er en cyanogruppe, en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe, en C<sub>2-4</sub>-alkenylgruppe, en C<sub>2-4</sub>-alkynylgruppe, en C<sub>1-4</sub>-alkoxycarbonyl(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe eller en cyclo(C<sub>3-4</sub>)alkyl(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe, eller en gruppe med formlen:



hvor R' er en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe, en cyclo(C<sub>3-4</sub>)alkylgruppe, en phenoxy(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe, en phenylgruppe eller en phenyl-(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe,

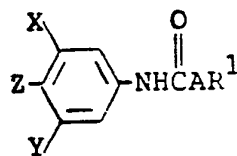
- forudsat at når X er chlor, er Y ikke en  $C_{1-4}$ -alkylgruppe;  
 når X er chlor, Y er  $OC_2H_5$ , og Z er  $-OCH_2CH=CH_2$ , er A ikke svovl;  
 når X er chlor, og Y er en  $C_{1-4}$ -alkoxymethylgruppe, er  $R^1$  ikke en  
 $C_{1-4}$ -alkoxy( $C_{1-4}$ )alkylgruppe;  
 5 når X er en  $C_{1-2}$ -alkylgruppe, og Y er en  $C_{1-4}$ -alkylgruppe, er  $R^1$  ikke  
 en methylgruppe;  
 når X er chlor, og Y er en  $C_{1-4}$ -alkoxymethylgruppe, er  $R^2$  ikke en  
 $C_{1-4}$ -alkoxycarbonylmethylgruppe; og  
 når X er en  $C_{2-4}$ -alkynylgruppe, og Y er en  $C_{1-4}$ -alkoxygruppe, er  $R^2$   
 10 ikke en  $C_{1-4}$ -alkylgruppe,  
 har en fortræffelig fungicid virkning mod plantepatogene fungi, som  
 har udviklet resistens over for benzimidazol-thiophanatfungicider  
 og/eller cycliske imidfungicider. Det skal bemærkes, at deres fungi-  
 cide styrke mod organismer, som er modstandsdygtige over for benzimi-  
 15 dazol-thiophanatfungicider og/eller cycliske imidfungicider (som her-  
 efter benævnes "resistente fungi" eller "resistente stammer"), er me-  
 get højere end deres fungicide virkning mod organismer, som er føl-  
 somme over for benzimidazol-thiophanatfungicider og/eller cycliske  
 imidfungicider (herefter benævnt som "følsomme fungi" eller "følsomme  
 20 stammer").

Disse fungicider er forskellige med hensyn til virkning fra de i EP  
 offentliggørelsesskrift nr. 0051871 beskrevne forbindelser, idet de-  
 res svampedræbende aktivitet er væsentlig forøget, som vist i nede-  
 stående Forsøg 4.

- 25 Den foreliggende opfindelse angår således et fungicidt præparat, der  
 er ejendommelig ved, at det som aktiv bestanddel omfatter en fungicid  
 virksom mængde af et N-phenylcarbammat med den almene formel I og en  
 inert bærer eller fortyndingsmiddel. Opfindelsen angår også et kombi-  
 nationspræparat, der som aktive bestanddele omfatter N-phenylcarbama-  
 30 tet med den almene formel I sammen med et benzimidazol-thiophanat-  
 fungicid og/eller et cyclisk imidfungicid, som er fungicidt virksomt  
 mod ikke alene følsomme fungi, men også resistente fungi, og er der-  
 for særlig effektivt til forebyggelse af plantesygdomme.

N-Phenylcarbamatene med den almene formel I kan fremstilles ved, at

- 35 a) et N-phenylcarbammat med den almene formel II



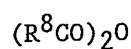
II

hvor X, Y, Z, A og R<sup>1</sup> har den ovenfor anførte betydning, omsættes med et halogenid eller et syreanhydrid med den almene formel III eller IV



III

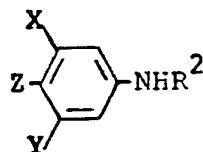
5



IV

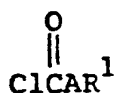
hvor R<sup>2</sup> og R<sup>8</sup> har den ovenfor anførte betydning, og W betegner halogen, eller

b) et anilinderivat med den almene formel V



V

10 hvor X, Y, Z og R<sup>2</sup> har den ovenfor anførte betydning, omsættes med et chlorformia~~t~~ med den almene formel VI



VI

hvor A og R<sup>1</sup> har den ovenfor anførte betydning.

15 Udgangs-N-phenylcarbamater med den almene formel II kan fremstilles ved en kendt fremgangsmåde (jfr. EP-offentliggørelsesskrift nr. 0063905) eller ved en hermed analog fremgangsmåde.

20 N-Phenylcarbamaterne med den almene formel I er fungicidt virksomme mod en lang række plantepatogene fungi, fx *Podosphaera leucotricha*, *Venturia inaequalis*, *Mycosphaerella pomi*, *Marssonina mali* og *Sclerotinia mali*, som angriber æble, *Phyllactinia kakicola* og *Gloeosporium kaki*, som angriber dadelblomme, *Cladosporium carpophilum* og Pho-

*mopsis* sp., som angriber fersken, *Cercospora viticola*, *Uncinula necator*, *Elsinoe ampelina* og *Glomerella cingulata*, som angriber drue, *Cercospora beticola*, som angriber sukkerroe, *Cercospora arachidicola* og *Cercospora personata*, som angriber jordnød, *Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*, *Cercosporella herpotrichoides* og *Fusarium nivale*, som angriber byg, *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, som angriber hvede, *Sphaerotheca fuliginea* og *Cledosporium cucumerinum*, som angriber agurk, *Cladosporium fulvum*, som angriber tomat, *Corynespora melongenae*, som angriber aubergine, *Sphaerotheca humuli*, *Fusarium oxysporum* f. sp. *fragariae*, som angriber jordbær, *Botrytis alli*, som angriber løg, *Cercospora apii*, som angriber selleri, *Phaeoisariopsis griseola*, som angriber havebønne, *Erysiphe cichoracearum*, som angriber tobak, *Diplocarpon rosae*, som angriber rose, *Elsinoe fawcetti*, *Penicillium italicum*, *Penicillium digitatum*, som angriber appelsin, *Botrytis cinerea*, som angriber agurk, aubergine, tomat, jordbær, spansk peber, løg, salat, drue, appelsin, alpeviol, rose eller humle, *Sclerotinia sclerotiorum*, som angriber agurk, aubergine, spansk peber, salat, selleri, havebønne, soyabønne, azukibønne, kartoffel eller solsikke, *Sclerotinia cinerea*, som angriber fersken eller kirsebær, *Mycosphaerella melonis*, som angriber agurk eller melon, etc. N-phenylcarbamaterne med den almene formel I er særlig effektive til bekæmpelse af resistente stammer af disse fungi.

N-phenylcarbamaterne med den almene formel I er fungicidt virksomme mod fungi, over for hvilke de kendte fungicider er uvirksomme. Eksempler på sådanne fungi er *Pyricularia oryzae*, *Pseudoperonospora cubensis*, *Plasmopara viticola*, *Phytophthora infestans*, etc.

N-phenylcarbamaterne med den almene formel I har fordelagtigt en ringe toxicitet og få skadelige virkninger på pattedyr osv. De kan også påføres den dyrkede mark uden at forårsage nogen materiel toxicitet for vigtige afgrødeplanter.

Typiske eksempler på fremgangsmåder til fremstilling af N-phenylcarbamaterne med den almene formel I er beskrevet i nedenstående eksempler.

## EKSEMPEL 1

Fremstilling af isopropyl-N-acetyl-N-(3-chlor-4-ethoxy-5-methoxymethylphenyl)carbamate i henhold til fremgangsmåde a)

3,02 g isopropyl-N-(3-chlor-4-ethoxy-5-methoxymethylphenyl)carbamate  
5 blev opløst i 50 ml eddikesyreanhydrid, og der tilsattes to dråber koncentreret svovlsyre. Blandingen blev opvarmet under tilbagesvaling i 30 minutter, hældt i isvand og ekstraheret med ether. Ekstrakten blev vasket med natriumhydrogencarbonatopløsning og mættet saltopløsning, tørret over vandfrit magnesiumsulfat og inddampet under  
10 reduceret tryk. Remanensen blev rensset ved silicagelchromatografi under anvendelse af hexan/acetone som elueringsmiddel, hvilket gav 2,71 g isopropyl-N-acetyl-N-(3-chlor-4-ethoxy-5-methoxymethylphenyl)carbamate (forbindelse nr. 22) i et udbytte på 67%,  $n_D^{26}$  1,4954.

## EKSEMPEL 2

15 Fremstilling af isopropyl-N-benzoyl-N-(3,4-diethoxy-5-methylphenyl)carbamate i henhold til fremgangsmåde a)

2,81 g isopropyl-N-(3,4-diethoxy-5-methylphenyl)carbamate blev opløst i 50 ml dimethylformamid, og der tilsattes 0,5 g 50%'s natriumhydrid-dispersion. Blandingen blev opvarmet ved 60°C i 15 minutter, behand-  
20 let med 1,41 g benzoylchlorid og opvarmet i 30 minutter. Reaktionsblandingen blev hældt i isvand og ekstraheret med ether. Ekstrakten blev vasket med natriumhydrogencarbonatopløsning og mættet saltopløsning, tørret over vandfrit magnesiumsulfat og inddampet under reduceret tryk. Remanensen blev rensset ved silicagelchromatografi  
25 under anvendelse af hexan/acetone som elueringsmiddel, hvilket gav 3,35 g isopropyl-N-benzoyl-N-(3,4-diethoxy-5-methylphenyl)carbamate (forbindelse nr. 20) i et udbytte på 87%,  $n_D^{26}$  1,5313.

## EKSEMPEL 3

Fremstilling af isopropyl-N-benzoyl-N-(3-chlor-4-ethoxy-5-methoxymethylphenyl)carbammat i henhold til fremgangsmåde b)

3,2 g N-(3-chlor-4-ethoxy-5-methoxymethyl)benzamid blev opløst i 50  
5 ml dimethylformamid, og der tilsattes 0,5 g natriumhydriddispersion  
(50%). Blandingen blev opvarmet ved 60°C i 15 minutter, behandlet med  
1,23 g isopropylchlorformiat og opvarmet i 30 minutter. Reaktions-  
blandingen blev hældt i isvand og ekstraheret med ether. Ekstrakten  
blev vasket med natriumhydrogencarbonatopløsning og mættet saltop-  
10 løsnings, tørret over vandfrit magnesiumsulfat og inddampet under re-  
duceret tryk. Remanensen blev rensset ved silicagelchromatografi under  
anvendelse af hexan/acetone som elueringsmiddel, hvilket gav 3,37 g  
isopropyl-N-benzoyl-N-(3-chlor-4-ethoxy-5-methoxymethylphenyl)carba-  
mat (forbindelse nr. 23) i et udbytte på 83%,  $n_D^{26}$  1,5307.

## 15 EKSEMPEL 4

Fremstilling af isopropyl-N-methyl-N-(3-chlor-4-ethoxy-5-methoxymethylphenyl)carbammat i henhold til fremgangsmåde a)

Til en blanding af 2,0 g isopropyl-N-(3-chlor-4-ethoxy-5-methoxy-  
methylphenyl)carbammat), 30 ml tetrahydrofuran, 0,56 g pulverformigt  
20 kaliumhydroxid og 0,5 g tetra-n-butylammoniumbromid sættes 1,88 g  
methyliodid under omrøring ved 25°C. Efter 1,5 time blev reaktions-  
blandingen opvarmet under tilbagesvaling i 3 timer, hvorefter den  
blev afkølet til stuetemperatur, hældt i vand og ekstraheret med to-  
luen. Ekstrakten blev vasket med fortyndet saltsyre og vand, tørret  
25 over vandfrit magnesiumsulfat og inddampet under reduceret tryk. Re-  
manensen blev rensset ved silicagelchromatografi under anvendelse af  
toluen/tetrahydrofuran som elueringsmiddel, hvilket gav 2,01 g iso-  
propyl-N-methyl-N-(3-chlor-4-ethoxy-5-methoxymethylphenyl)carbammat  
(forbindelse nr. 41) i et udbytte på 96%,  $n_D^{25}$  1,5104.

## EKSEMPEL 5

Fremstilling af isopropyl-N-ethoxycarbonylmethyl-N-(3,4-diethoxy-5-methylphenyl)carbamate i henhold til fremgangsmåde a)

Til en blanding af 2,0 g isopropyl-N-(3,4-diethoxy-5-methylphenyl)-  
5 carbamat, 30 ml tetrahydrofuran, 0,60 g pulverformigt kaliumhydroxid  
og 0,5 g tetra-n-butylammoniumbromid sættes 2,38 g ethyl-2-bromacetat  
under omrøring ved 25°C. Efter 2 timer blev reaktionsblandingen op-  
varmet under tilbagesvaling i 5 timer og derefter afkølet til stue-  
temperatur, hældt i vand og ekstraheret med toluen. Ekstrakten blev  
10 vasket med fortyndet saltsyre og vand, tørret over vandfrit magne-  
siumsulfat og inddampet under reduceret tryk. Remanensen blev rensed  
ved silicagelchromatografi under anvendelse af toluen/tetrahydrofuran  
som elueringsmiddel, hvilket gav 2,40 g isopropyl-N-ethoxycarbonyl-  
methyl-N-(3,4-diethoxy-5-methylphenyl)carbamate (forbindelse nr. 36) i  
15 et udbytte på 92%,  $n_D^{26}$  1,4921.


## EKSEMPEL 6

Fremstilling af isopropyl-N-propargyl-N-(3,4-diethoxy-5-methylphenyl)carbamate i henhold til fremgangsmåde b)



Til en opløsning af 2,0 g N-propargyl-N-(3,4-diethoxy-5-methyl)anilin  
20 i 30 ml toluen sættes 1,37 g isopropylchlorformiat og 1,66 g N,N-  
diethylanilin under omrøring ved 25°C. Efter 2 timer blev reaktions-  
blandingen opvarmet under tilbagesvaling i 2 timer og derefter af-  
kølet til stuetemperatur, hældt i vand og ekstraheret med toluen.  
Ekstrakten blev vasket med fortyndet saltsyre og vand, tørret over  
25 vandfrit magnesiumsulfat og inddampet under reduceret tryk. Remanen-  
sen blev rensed ved silicagelchromatografi under anvendelse af tolu-  
en/tetrahydrofuran som elueringsmiddel, hvilket gav 2,63 g isopropyl-  
N-propargyl-N-(3,4-diethoxy-5-methylphenyl)carbamate (forbindelse nr.  
38) i et udbytte på 96,0%,  $n_D^{26}$  1,5032.

30 I henhold til de ovenfor beskrevne fremgangsmåder kan N-phenylcar-  
bamaterne med den almene formel I vist i tabel 1 fremstilles.


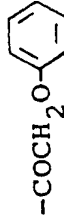


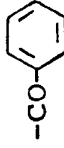
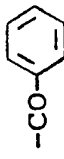
Tabel 1

For- bin- delse	$\bar{X}$	$\bar{Y}$	$\bar{Z}$	A	$\frac{R^1}{}$	$\frac{R^2}{}$	Fysisk konstant
9	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-COCH <sub>3</sub>	Smp. 62-63°C
10	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)		$n_D^{20,5}$ 1,5299
11	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	-COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Smp. 26-27°C
12	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	-COCH <sub>3</sub>	$n_D^{22,5}$ 1,4922
13	-Cl	-OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-COCH <sub>3</sub>	$n_D^{24}$ 1,5113
14	-Cl	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-COCH <sub>3</sub>	$n_D^{21}$ 1,5096


Tabel 1 fortsat

For- bin- delse	X	Y	Z	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Fysisk konstant
16	-Cl	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	-COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20,5</sup> 1,5109
17	-Cl	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)		Smp. 54-56, 5°C
18	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-COCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> 1,4961
19	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> 1,4951
20	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)		n <sub>D</sub> <sup>26</sup> 1,5313
21	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	-COCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>26,5</sup> 1,5000
22	-Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-COCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> 1,4954


Tabel 1 fortsat

<u>For-</u> <u>bin-</u> <u>delise</u>	$\bar{X}$	$\bar{Y}$	$\bar{Z}$	$\bar{A}$	$\bar{R}^1$	$\bar{R}^2$	Fysisk konstant
23	-Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)		$n_D^{26}$ 1,5307
24	-Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)		$n_D^{21}$ 1,5353
25	-Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)		$n_D^{23}$ 1,5129
26	-Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>2</sub> C≡CH	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)		$n_D^{27}$ 1,5494
27	-C≡CH	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)		$n_D^{27,5}$ 1,5387
28	-Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		$n_D^{26}$ 1,5778
29	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	-OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	Smp. 49-51°C
31	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-CH <sub>3</sub>	$n_D^{27}$ 1,5023

Tabel 1 fortsat

For- bin- delse	X	Y	Z	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Fysisk konstant
32	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$n_D^{29}$ 1,4871
33	-Cl	-OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	$n_D^{27}$ 1,5061
35	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-CH <sub>3</sub>	$n_D^{27}$ 1,4991
36	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$n_D^{26}$ 1,4921
38	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-CH <sub>2</sub> C≡CH	$n_D^{26}$ 1,5032
39	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	-CH <sub>2</sub> 	$n_D^{25}$ 1,5042
40	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	$n_D^{27}$ 1,5027

Tabel 1 fortsat

For- bin- delse	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>A</u>	<u>R<sup>1</sup></u>	<u>R<sup>2</sup></u>	Fysisk konstant
41	-Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-CH <sub>3</sub>	$n_D^{25}$ 1,5104
43	-Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-CN	$n_D^{23,5}$ 1,5102
45	-Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$n_D^{25}$ 1,5078
49	-Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	$n_D^{27,5}$ 1,5371
50	-Cl	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-COCH <sub>2</sub> - 	$n_D^{21}$ 1,5346

I den praktiske anvendelse af N-phenylcarbamatene med den almene formel I som fungicider kan de påføres som sådanne eller i form af formuleringer såsom puddere, befugtelige pulvere, oliespray, emulgerbare koncentrat, tabletter, granuler, fine granuler, aerosoler eller flydbare præparater. Sådanne præparater kan formuleres på kendt 5 måde ved at blande mindst ét af N-phenylcarbamatene med den almene formel I med én eller flere hensigtsmæssige faste eller flydende bærere eller fortyndingsmidler og om nødvendigt én eller flere hensigtsmæssige adjuvanser (fx overfladeaktive midler, klæbemidler, dispergeringsmidler eller stabiliseringsmidler) til forbedring af 10 dispergerbarheden og andre egenskaber ved det aktive stof.

Eksempler på faste bærere eller fortyndingsmidler er vegetabiliske materialer (fx mel, tobaksstokpulver, soyabønnepulver, valnøddeskalpulver, grønsagspulver, savsmuld, klid, barkpulver, cellulosepulver, 15 rester fra ekstraktion af grønsager), fibermaterialer (fx papir, bølgepap, gamle klude), syntetiske plastpulvere, lerarter (fx kaolin, bentonit, valkejord), talkum, andre uorganiske materialer (fx pyrophyllit, sericit, pimpsten, svovlpulver, aktivt kul) og kemiske gødningsstoffer (fx ammoniumsulfat, ammoniumphosphat, ammoniumnitrat, 20 urea, ammoniumchlorid).

Eksempler på flydende bærere eller fortyndingsmidler er vand, alkoholer (fx methanol, ethanol), ketoner (fx acetone, methylethylketon), ethere (fx diethylether, dioxan, Cellosolve®, tetrahydrofuran), aromatiske carbonhydrider (fx benzen, toluen, xylen, methylnaphthalen), 25 aliphatiske carbonhydrider (fx benzin, petroleum, lampeolie), estere, nitriler, syreamider (fx dimethylformamid, dimethylacetamid), halogenerede carbonhydrider (fx dichlorethan, carbontetrachlorid), etc.

Eksempler på overfladeaktive midler er svovlsyrealkylestere, alkylsulfonater, alkylarylsulfonater, polyethylenglycolethere, polyvalente 30 alkoholestere, etc. Eksempler på klæbestoffer og dispergeringsmidler kan omfatte casein, gelatine, stivelsespulver, carboxymethylcellulose, gummi arabicum, alginsyre, lignin, bentonit, melasse, polyvinylalkohol, fyrreolie og agar. Som stabiliseringsmiddel kan anvendes PAP (isopropylsyrephosphatblandinger), tricresylphosphat (TCP), to-


luolie, epoxyderet olie, forskellige overfladeaktive midler, forskellige fedtsyrer og estere deraf, etc.

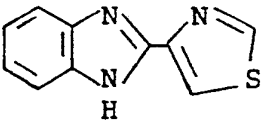
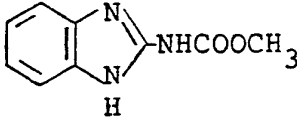
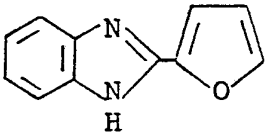
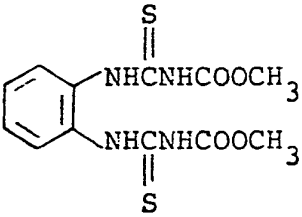
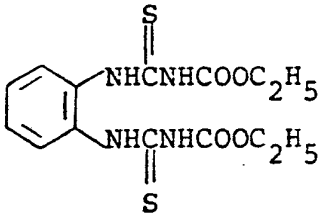
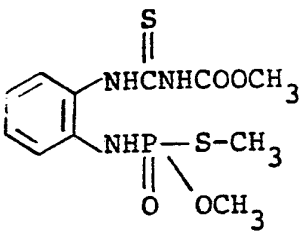
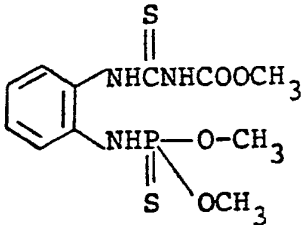
Disse præparater indeholder sædvanligvis mindst ét af N-phenylcarbamaterne med den almene formel I i en koncentration på ca. 1-95 vægtprocent, fortrinsvis 2,0-80 vægtprocent. Ved at anvende præparaterne påføres N-phenylcarbamaterne med den almene formel I sædvanligvis i mængder på fx 2-100 g pr. 10 ar.

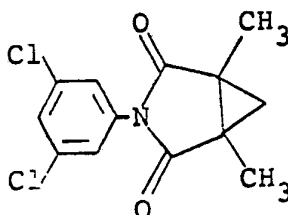
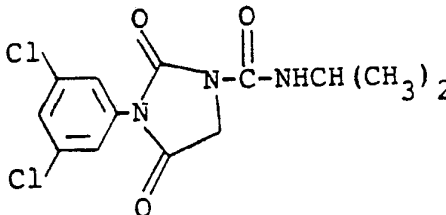
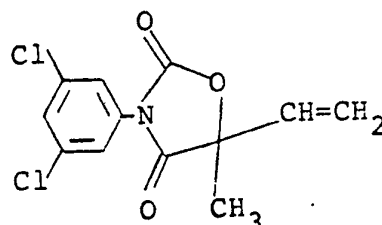
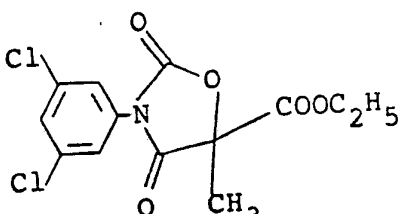
Når der kun findes resistente stammer af fytopatogene fungi, kan N-phenylcarbamaterne med den almene formel I anvendes alene. Når der imidlertid findes følsomme stammer sammen med de resistente stammer, foretrækkes de anvendt alternerende med benzimidazol-thiophanatfungicider og/eller cycliske imidfungicider eller anvendt sammen med benzimidazol-thiophanatfungicider og/eller cycliske imidfungicider. I en sådan alternerende eller kombineret anvendelse kan hver aktiv bestanddel anvendes som sådan eller i form af sædvanlige landbrugspræparater. I tilfælde af kombineret anvendelse kan vægtandelen af N-phenylcarbamater med den almene formel I og benzimidazol-thiophanatfungicidet og/eller det cycliske imidfungicid være ca. 1:0,1-1:10,0.

Typiske eksempler på benzimidazol-thiophanatfungicider og cycliske imidfungicider er vist i tabel 3.

Tabel 3

25	Forbindelse	Struktur	Benævnelse
A		Methyl-1-(butylcarbamoyl)benzimidazol-2-yl-carbamate	

- B  2-(4-Thiazolyl)benzimidazol
- C  Methyl-benzimidazol-2-yl-carbamat
- 5 D  2-(2-Furyl)benzimidazol
- E  1,2-Bis(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzen
- F  1,2-Bis(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)benzen
- 10 G  2-(O,S-Dimethylphosphorylamino)-1-(3'-methoxycarbonyl-2'-thioureido)-benzen
- 15 H  2-(O,O-Dimethylthiophosphorylamino)-1-(3'-methoxycarbonyl-2'-thioureido)benzen

- I  N-(3',5'-Dichlorphenyl)-  
1,2-dimethylcyclopropan-  
1,2-dicarboximid
- 5 J  3-(3',5'-Dichlorphenyl)-  
1-isopropylcarbamoylimi-  
dazolidin-2,4-dion
- K  3(3',5'-Dichlorphenyl)-  
5-methyl-5-vinyloxazoli-  
din-2,4-dion
- 10 L  Ethyl-(RS)-3-(3',5'-di-  
chlorphenyl)-5-methyl-  
2,4-dioxoxazolidin-5-  
carboxylat

Desuden kan N-phenylcarbamaterne med den almene formel I også anvendes i blanding med andre fungicider, herbicider, insecticider, acaricider, gødningsstoffer, etc.

Når N-phenylcarbamaterne med den almene formel I anvendes som fungicider, kan de påføres i mængder som fx 2-100 g pr. 10 ar. Denne mængde kan imidlertid variere afhængig af formuleringsformen, påføringstider, påføringsmetoder, påføringssteder, sygdomme, afgrøder osv., og er derfor ikke begrænset til disse bestemte mængder.

Nogle praktiske udførelsesformer af det fungicide præparat ifølge opfindelsen er vist i nedenstående eksempler, hvor % og dele er vægtprocent og vægtdele.

## Formuleringseksempel 1

To dele forbindelse nr. 22, 88 dele ler og 10 dele talkum pulveriseres grundigt og blandes sammen, hvorved fås et pudderpræparat, der indeholder 2% af den aktive bestanddel.

## 5 Formuleringseksempel 2

50 dele forbindelse nr. 20, 25 dele diatoméjerd, 20 dele syntetisk siliciumdioxidhydrat, 3 dele natriumlaurylsulfat som befugtningsmiddel og 2 dele calciumligninsulfonat som dispergeringsmiddel blandes samtidigt med, at de bliver pulveriseret, hvorved fås en befugtelig pulverformulering, som indeholder 50% af den aktive bestanddel.

## Formuleringseksempel 3

1 del forbindelse nr. 23, 1 del forbindelse I, 88 dele ler og 10 dele talkum pulveriseres grundigt og blandes sammen, hvorved fås en pudderformulering, som indeholder 2% aktiv bestanddel.

## 15 Formuleringseksempel 4

20 dele forbindelse nr. 10, 10 dele forbindelse J, 45 dele diatoméjerd, 20 dele syntetisk siliciumdioxidhydrat, 3 dele natriumlaurylsulfat som befugtningsmiddel og 2 dele calciumligninsulfonat som dispergeringsmiddel blandes, medens de pulveriseres, hvorved fås en befugtelig pulverformulering, som indeholder 30% aktiv bestanddel.

## Formuleringseksempel 5

2 dele forbindelse nr. 41, 88 dele ler og 10 dele talkum pulveriseres grundigt og blandes sammen, hvorved fås en pudderformulering, som indeholder 2% aktiv bestanddel.

## 5 Formuleringseksempel 6

50 dele forbindelse nr. 38, 25 dele diatoméjerd, 20 dele syntetisk siliciumdioxidhydrat, 3 dele natriumlaurylsulfat som befugtningsmiddel og dele calciumligninsulfonat som dispergeringsmiddel blandes, medens de pulveriseres, hvorved fås en befugtelig pulverformulering, som indeholder 50% af den aktive bestanddel.

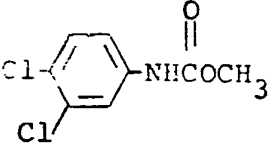
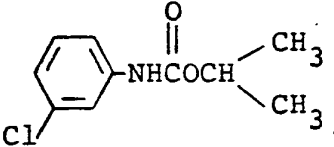
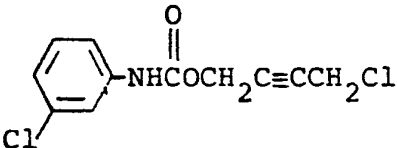
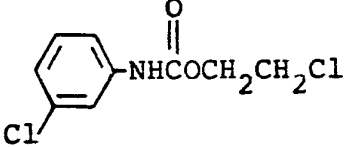
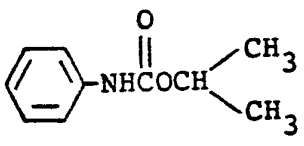
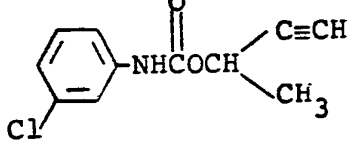
## Formuleringseksempel 7

1 del forbindelse nr. 45, 1 del forbindelse I, 88 dele ler og 10 dele talkum pulveriseres grundigt og blandes sammen, hvorved fås en pudderformulering, som indeholder 2% af den aktive bestanddel.

## 15 Formuleringseksempel 8

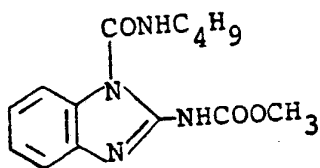
20 dele forbindelse nr. 42, 10 dele forbindelse J, 45 dele diatoméjerd, 20 dele syntetisk siliciumdioxidhydrat, 3 dele natriumlaurylsulfat som befugtningsmiddel og 2 dele calciumligninsulfonat som dispergeringsmiddel blandes, medens de pulveriseres, hvorved fås en befugtelig pulverformulering, som indeholder 30% aktiv bestanddel.

Typiske testdata, der viser den fortræffelige fungicide virkning af N-phenylcarbamaterne med den almene formel I, er vist nedenfor. Forbindelserne, som anvendes til sammenligning, er følgende:

Forbindelse	Bemærkninger
Swep	Kommercielt tilgængeligt herbicid
	
5 Chlorpropham	Kommercielt tilgængeligt herbicid
	
Barban	Kommercielt tilgængeligt herbicid
	
10 CEPC	Kommercielt tilgængeligt herbicid
	
Propham	Kommercielt tilgængeligt herbicid
	
Chlorbufam	Kommercielt tilgængeligt herbicid
	

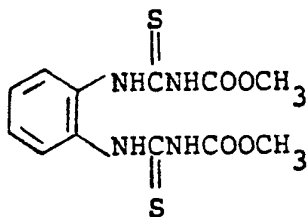
Benomyl

Kommercielt tilgængeligt  
fungicid



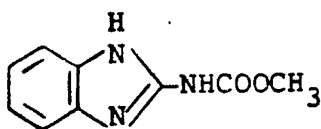
Thiophanat-methyl

Kommercielt tilgængeligt  
fungicid



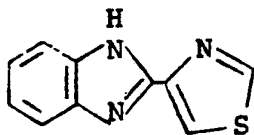
5 Carbendazim

Kommercielt tilgængeligt  
fungicid



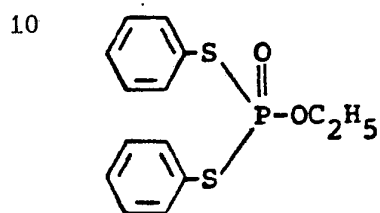
Thiabendazol

Kommercielt tilgængeligt  
fungicid



Edifenphos

Kommercielt tilgængeligt  
fungicid



## FORSØG 1

Test for beskyttelsesvirkning mod *Sphaerotheca fuliginea*, der angriber agurk

En urtepotte med et rumfang på 90 ml blev fyldt med sandjord, og agurkefrø (variant: Sagami-hanjiro) blev sået deri. Dyrkningen blev udført i drivhus i 8 dage. Testforbindelsen formuleret som emulgerbart koncentrat eller befugteligt pulver og fortyndet med vand blev sprøjtet på de resulterende med kimblade forsynede kimplanter i en mængde på 10 ml pr. potte. Derefter blev kimplanterne inokuleret med en sporesuspension af en resistent eller følsom stamme af *Sphaerotheca fuliginea* ved sprøjtning og yderligere dyrket i drivhus. 10 dage derefter blev planternes infektionsstadium undersøgt. Graden af skade blev bestemt på følgende måde, og resultaterne er vist i tabel 4.

De undersøgte blade blev målt for procentdelen af inficeret område og klassificeret i det tilsvarende sygdomsindeks 0, 0,5, 1, 2, 4:

	Sygdomsindeks	Procentdel af inficeret område
15	0	Ingen infektion
	0,5	Inficeret område på mindre end 5%
	1	Inficeret område på mindre end 20%
	2	Inficeret område på mindre end 50%
20	4	Inficeret område på ikke mindre end 50%

Sygdommens svarhedsgrad blev beregnet i henhold til nedenstående ligning:

$$\text{Sygdommens svarhedsgrad (\%)} = \frac{\sum \{(\text{sygdomsindex}) \times (\text{antal blade})\}}{4 \times (\text{samlet antal undersøgte blade})} \times 100$$

Forebyggelsesværdien blev beregnet i henhold til nedenstående ligning:

$$\text{Forebyggelsesværdi (\%)} = 100 - \frac{(\text{sygdommens svarhedsgrad hos behandlede planter})}{(\text{sygdommens svarhedsgrad hos ubehandlede planter})} \times 100$$

Tabel 4

	Forbindelse nr.	Koncentration af aktiv be- standdel (ppm)	Forebyggelses- værdi ved inoku- lering med resi- stent stamme (%)	Forebyggelses- værdi ved inoku- lering med følsom stamme (%)
5	10	200	94	0
	14	200	100	0
10	18	200	97	0
	20	200	100	0
	21	200	100	0
	22	200	100	0
	23	200	100	0
15	30	200	94	0
	35	200	100	0
	36	200	100	0
	41	200	100	0
	43	200	100	0
20	45	200	100	0
	46	200	100	0
	Swep	200	0	0
	Chlorpropham	200	0	0
25	Barban	200	25	0
	CEPC	200	0	0
	Propham	200	0	0
	Chlorbufam	200	0	100
	Benomyl	200	0	100
30	Thiophanat- methyl	200	0	100
	Carbendazim	200	0	100

Det fremgår af tabel 4, at N-phenylcarbamaterne med den almene formel  
 35 I ifølge opfindelsen har en glimrende forebyggende virkning mod den  
 resistente stamme, men ikke har nogen forebyggende virkning mod den

følsomme stamme. I modsætning hertil har kommercielt tilgængelige kendte fungicider såsom benomyl, thiophanat-methyl og carbendazim en betydelig bekæmpende virkning mod den følsomme stamme, men ikke mod den resistente stamme. Andre testforbindelser, som strukturelt svarer til N-phenylcarbamaterne med den almene formel I, har ingen fungicid virkning mod den følsomme stamme og den resistente stamme.

## FORSØG 2

Forebyggende virkning mod *Cercospora beticola*, der angriber sukkerroer

10 En urtepotte med et volumen på 90 ml blev fyldt med sandjord, og sukkerroefrø (variant: Detroit dark red) blev sået deri. Dyrkningen blev udført i drivhus i 20 dage. De resulterende kimplanter blev sprøjtet med testforbindelsen formuleret som et emulgerbart koncentrat eller befugteligt pulver og fortyndet med vand i en mængde på 15 10 ml pr. potte. Derefter blev kimplanterne inokuleret med en sporesuspension af den resistente eller følsomme stamme af *Cercospora beticola* ved sprøjtning. Potten blev dækket med et polyvinylchloridark for at skabe en tilstand med høj fugtighed, og dyrkningen fortsatte i drivhuset i 10 dage. Graden af beskadigelse blev bestemt på 20 samme måde som beskrevet i forsøg 1, og resultaterne er vist i tabel 5.

Tabel 5

	Forbindelse nr.	Koncentration af aktiv be- standdel (ppm)	Forebyggelses- værdi ved inoku- lering med resi- stent stamme (%)	Forebyggelses- værdi ved inoku- lering med følsom stamme (%)
5	14	200	100	0
	18	200	97	0
10	20	200	98	0
	22	200	100	0
	23	200	100	0
	25	200	100	0
	35	200	100	0
15	36	200	100	0
	43	200	100	0
	45	200	100	0
	46	200	100	0
20	Swep	200	0	0
	Chlorpropham	200	0	0
	Barban	200	34	0
	CEPC	200	0	0
	Propham	200	0	0
25	Chlorbufam	200	0	100
	Benomyl	200	0	100
	Thiophanat- methyl	200	0	100
	Carbendazim	200	0	100
30				

Det fremgår af de i tabel 5 viste resultater, at N-phenylcarbamaterne med den almene formel I ifølge opfindelsen har en glimrende forebyggende virkning mod den resistente stamme, men har ingen forebyggende virkning mod den testede følsomme stamme. Derimod har kommercielt tilgængelige kendte fungicider såsom benomyl og thiophanat-methyl en betydelig bekæmpelsesvirkning mod den følsomme stamme, men ikke mod

den resistente stamme. Andre testede forbindelser, der strukturelt ligner N-phenylcarbamatene med den almene formel I, har ingen fungicid virkning mod den følsomme stamme eller den resistente stamme.

## FORSØG 3

5 Forebyggende virkning mod pæreskurv (*Venturia nashicola*)

En plastpotte med et volumen på 90 ml blev fyldt med sandjord, og pærefrø (variant: Chojuro) blev sået deri. Dyrkningen blev udført i drivhus i 20 dage. De resulterende kimplanter blev sprøjtet med testforbindelsen formuleret som et emulgerbart koncentrat eller befugtligt pulver fortyndet med vand i en mængde på 10 ml pr. potte. Derefter blev kimplanterne inokuleret med en sporesuspension af den resistente eller følsomme stamme af *Venturia nashicola* ved sprøjtning. De resulterende planter blev anbragt ved 20°C under betingelser, som befordrede høj fugtighed, i 3 dage og derefter ved 20°C ved bestråling med fluorescerende lys i 20 dage. Graden af beskadigelse blev bestemt på samme måde som beskrevet i forsøg 1, og resultaterne er vist i tabel 6.

Tabel 6

	Forbindelse nr.	Koncentration af aktiv be- standdel (ppm)	Forebyggelses- værdi ved inoku- lering med resi- stent stamme (%)	Forebyggelses- værdi ved inoku- lering med følsom stamme (%)
5	10	200	94	0
	20	200	100	0
10	22	200	98	0
	23	200	100	0
	25	200	100	0
	33	200	100	0
	41	200	100	0
15	43	200	100	0
	45	200	100	0
	48	200	100	0
	Benomyl	200	0	100
20	Thiophanat- methyl	200	0	100

Det fremgår af de i tabel 6 viste resultater, at N-phenylcarbamaterne med den almene formel I ifølge opfindelsen har en glimrende forebyggende virkning mod den resistente stamme, men har ingen forebyggende virkning mod den testede følsomme stamme. Derimod har kommercielt tilgængelige kendte fungicider såsom benomyl og thiophanat-methyl en betragtelig bekæmpelsesvirkning på den følsomme stamme, men ikke på den resistente stamme.

## FORSØG 4

Forebyggende virkning mod gråskimmel, som angriber agurk (*Botrytis cinerea*)

Plastpotter med et volumen på 90 ml blev fyldt med sandjord, og  
 5 agurkefrø (variant: Sagami-hanjiro) blev sået deri. Dyrkningen blev  
 udført i drivhus i 8 dage, hvorved der dannedes agurkekimplanter med  
 udfoldede kimblade. De resulterende kimplanter blev sprøjtet med  
 testforbindelsen formuleret som et emulgerbart koncentrat eller  
 befugtligt pulver fortyndet med vand i en mængde på 10 ml pr. potte.  
 10 Efter lufttørring blev kimplanterne inokuleret med mycelieplader (5  
 mm i diameter) af den resistente eller følsomme stamme af *Botrytis  
 cinerea*, som blev anbragt på bladenes overflade. Efter at planterne  
 var blevet inficeret ved inkubation ved høj fugtighed ved 20°C i 3  
 dage, blev sygdommens sværhedsgrad undersøgt. Graden af beskadigelse  
 15 blev bestemt på samme måde som beskrevet i forsøg 1, og resultaterne  
 er vist i tabel 7.

Tabel 7

Forbindelse nr.	Koncentration af aktiv be- standdel (ppm)	Forebyggelses- værdi ved inoku- lering med resi- stent stamme (%)	Forebyggelses- værdi ved inoku- lering med følsom stamme (%)	
	1	200	92	0
25	2	200	96	0
	3	200	88	0
	4	200	88	0
	5	200	100	0
	6	200	98	0
30	7	200	100	0
	8	200	94	0
	9	200	100	0
	10	200	100	0
	11	200	100	0
35	12	200	100	0

Tabel 7 fortsat

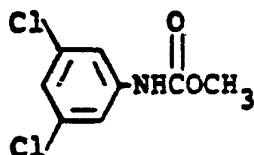
	13	200	100	0
	14	200	100	0
	15	200	100	0
5	16	200	100	0
	17	200	100	0
	18	200	100	0
	19	200	100	0
	20	200	100	0
10	21	200	100	0
	22	200	100	0
	23	200	100	0
	24	200	100	0
	25	200	100	0
15	26	200	100	0
	27	200	100	0
	28	200	100	0
	29	200	100	0
	30	200	92	0
20	31	200	100	0
	32	200	100	0
	33	200	100	0
	34	200	100	0
	35	200	100	0
25	36	200	100	0
	37	200	100	0
	38	200	100	0
	39	200	100	0
	40	200	100	0
30	41	200	100	0
	42	200	100	0
	43	200	100	0
	44	200	100	0
	45	200	100	0
35	46	200	100	0
	47	200	100	0

Tabel 7 fortsat

	48	200	100	0
	49	200	100	0
	50	200	100	0
5	51	200	100	0
	52	200	100	0
	53	200	100	0
	54	200	100	0
10	Benomyl	200	0	100
	Thiophanat- methyl	200	0	100

Det fremgår af de i tabel 7 viste resultater, at N-phenylcarbamaterne med den almene formel I ifølge opfindelsen har en glimrende forebyggende virkning mod den resistente stamme, men har ingen forebyggende virkning mod den testede følsomme stamme. Derimod har kommercielt tilgængelige kendte fungicider såsom benomyl og thiophanat-methyl en betydelig bekæmpelsesvirkning på den følsomme stamme, men ikke på den resistente stamme.

Til påvisning af, at forbindelserne ifølge den foreliggende opfindelse har en højere fungicid effekt over for resistente stammer end de fra EP-A-0051871 kendte forbindelser, blev der foretaget et sammenligningsforsøg på samme måde som beskrevet ovenfor. Sammenligningsforbindelsen (forbindelse A) har følgende struktur:



Resultaterne er vist i nedenstående tabel 7a, hvor forebyggelsesindekset blev bestemt ud fra følgende kriterier:

Forebyggelsesindex	Forebyggelsesværdi (%)
5	100
4	90-100
3	70-90
2	50-70
1	25-50
0	mindre end 25

Tabel 7a

10 Forbindelse nr. Forebyggelsesindex (ved inokulering med resistent stamme)

	Koncentration af aktiv bestanddel (ppm)		
	200	50	12.5
9	5	5	0
10	5	4	0
11	5	4	1
12	5	5	2
13	5	4	4
14	5	4	4
16	5	4	2
17	5	5	3
18	5	5	5
19	3	4	3
20	3	4	3
21	5	5	3
22	3	3	4
23	3	4	3
24	5	5	4
25	5	5	5
26	5	5	5
27	5	5	3
28	5	5	0
31	5	5	2
32	5	4	0
33	5	3	1
35	5	5	5
36	5	5	4
38	5	5	3
39	5	5	0
40	5	3	1
41	4	3	3
43	5	5	0
45	5	5	2
50	5	4	4
52	4	5	5
A *)	5	3	0

## FORSØG 5

Forebyggende virkning mod meldug, der angriber agurk (*Sphaero theca fuliginea*)

En plastpotte med et volumen på 90 ml blev fyldt med sandjord, og agurkefrø (variant: Sagami-hanjiro) blev sået deri. Dyrkning blev udført i drivhus i 8 dage. De resulterende kimplanter, som havde dannet kimblade, blev sprøjtet med testforbindelserne formuleret som emulgerbare koncenterter eller befugtelige pulvere fortyndet med vand i en mængde på 10 ml pr. potte. Derefter blev kimplanterne inokuleret med en blandet sporesuspension af den resistente og følsomme stamme af *Sphaerotheca fuliginea* ved sprøjtning og yderligere dyrket i drivhus. 10 dage efter blev planternes infektionstilstand undersøgt. Graden af beskadigelse blev bestemt på tilsvarende måde som beskrevet i forsøg 1, og resultaterne er vist i tabel 8.

15

Tabel 8

Forbindelse nr.	Koncentration af aktiv bestanddel (ppm)	Forebyggelsesværdi (%)
20	14	34
	14	0
	18	42
	18	0
25	22	36
	22	0
	23	44
	23	0
30	36	36
	36	0
	43	41

Tabel 8 fortsat

	43	20	0
	45	100	34
	45	20	0
5	48	100	43
	48	20	0
	A	100	45
	A	20	12
10	B	500	42
	B	100	10
	C	100	42
	C	20	8
15	D	500	36
	D	100	0
	E	100	44
20	E	20	10
	F	100	43
	F	20	8
	G	100	42
25	G	20	8
	H	100	40
	H	20	5
	14 + A	20 + 20	100
	14 + B	20 + 20	100
30	14 + E	20 + 20	100
	14 + G	20 + 20	100

Tabel 8 fortsat

	18 + C	20 + 20	100
	18 + D	20 + 20	100
	18 + F	20 + 20	100
5	18 + H	20 + 20	100
	22 + A	20 + 20	100
	22 + D	20 + 20	100
	22 + E	20 + 20	100
	22 + G	20 + 20	100
10			
	23 + A	20 + 20	100
	23 + B	20 + 20	100
	23 + E	20 + 20	100
	23 + G	20 + 20	100
15	36 + A	20 + 20	100
	36 + B	20 + 20	100
	36 + E	20 + 20	100
	36 + G	20 + 20	100
	43 + C	20 + 20	100
20	43 + D	20 + 20	100
	43 + F	20 + 20	100
	43 + H	20 + 20	100
	45 + A	20 + 20	100
25	45 + D	20 + 20	100
	45 + E	20 + 20	100
	45 + G	20 + 20	100
	48 + A	20 + 20	100
	48 + B	20 + 20	100
30	48 + E	20 + 20	100
	48 + G	20 + 20	100

---

Det fremgår af de i tabel 8 viste resultater, at den kombinerede anvendelse af N-phenylcarbamatene med den almene formel I ifølge opfindelsen og benzimidazol-thiophanatfungicider og/eller cycliske imidfungicider har en meget mere betydelig forebyggende virkning end anvendelsen af dem alene.

## FORSØG 6

Forebyggende virkning mod gråskimmel, der angriber tomat (*Botrytis cinerea*)

En plastpote med et volumen på 90 ml blev fyldt med sandjord, og tomatfrø (variant: Fukuji nr. 2) blev sået deri. Dyrkning blev udført i drivhus i 4 uger. De resulterende kimplanter i 4-bladsstadiet blev sprøjtet med testforbindelsen eller testforbindelserne formuleret som emulgerbare koncenterater eller befugtelige pulvere fortyndet med vand i en mængde på 10 ml pr. potte. Derefter blev kimplanterne inokuleret med en blandet sporesuspension af den resistente og følsomme stamme af *Botrytis cinerea* ved sprøjtning og anbragt ved 20°C i et rum med høj fugtighed i 5 dage. Graden af beskadigelse blev bestemt på samme måde som beskrevet i forsøg 1, og resultaterne er vist i tabel 9.

Tabel 9

Forbindelse nr.	Koncentration af aktiv bestanddel (ppm)	Forebyggelsesværdi (%)
14	100	36
14	20	0
18	100	27
18	20	0
20	100	40
20	20	0
22	100	28

Tabel 9 fortsat

	22	20	0
	23	100	42
	23	20	0
5	35	100	33
	35	20	0
	41	100	25
10	41	20	0
	43	100	42
	43	20	0
	45	100	27
	45	20	0
15	48	100	43
	48	20	0
	I	100	48
	I	20	22
	J	500	46
20	J	100	18
	K	100	42
	K	20	15
	L	500	42
25	L	100	12
	14 + I	20 + 50	100
	14 + J	20 + 50	100
	18 + I	20 + 50	100

Tabel 9 fortsat

	18 + K	20 + 50	100
	20 + I	20 + 50	100
5	20 + J	20 + 50	100
	20 + K	20 + 50	100
	20 + L	20 + 50	100
	22 + I	20 + 50	100
10	22 + L	20 + 50	100
	23 + I	20 + 50	100
	23 + J	20 + 50	100
	23 + K	20 + 50	100
	23 + L	20 + 50	100
15	35 + I	20 + 50	100
	35 + J	20 + 50	100
	41 + I	20 + 50	100
	41 + K	20 + 50	100
20	43 + I	20 + 50	100
	43 + J	20 + 50	100
	43 + K	20 + 50	100
	43 + L	20 + 50	100
	45 + I	20 + 50	100
25	45 + L	20 + 50	100
	48 + I	20 + 50	100
	48 + J	20 + 50	100
	48 + K	20 + 50	100
30	48 + L	20 + 50	100

---

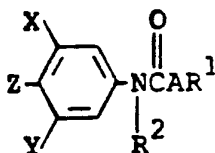
Det fremgår af de i tabel 9 viste resultater, at den kombinerede anvendelse af N-phenylcarbamaterne med den almene formel I ifølge opfindelsen og benzimidazol-thiophanatfungicider og/eller cycliske imidfungicider har en meget mere betydelig forebyggende virkning end anvendelsen af dem alene.

## PATENTKRAV

1. Fungicidt præparat,

k e n d e t e g n e t ved, at det som aktiv bestanddel indeholder en fungicidt virksom mængde af et N-phenylcaramat med formelen I

10



I

hvor X er chlor, en C<sub>1-2</sub>-alkylgruppe eller en C<sub>2-4</sub>-alkynylgruppe;

Y er en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe, en C<sub>1-4</sub>-alkoxygruppe eller en C<sub>1-4</sub>-alkoxymethylgruppe;

Z er en C<sub>1-4</sub>-alkoxygruppe, en C<sub>2-4</sub>-alkenyloxygruppe, en C<sub>2-4</sub>-alkynyloxygruppe eller en halogen(C<sub>1-4</sub>)alkoxygruppe;

A er oxygen eller svovl;

R<sup>1</sup> er en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe, en C<sub>1-4</sub>-alkoxy(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe eller en halogen(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe;

R<sup>2</sup> er en cyanogruppe, en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe, en C<sub>2-4</sub>-alkenylgruppe, en C<sub>2-4</sub>-alkynylgruppe, en C<sub>1-4</sub>-alkoxycarbonyl(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe eller en cyclo(C<sub>3-4</sub>)alkyl(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe, eller en gruppe med formelen:



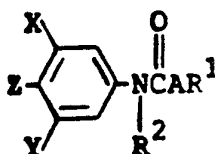
hvor R' er en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe, en cyclo(C<sub>3-4</sub>)alkylgruppe, en phenoxyc(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe, en phenylgruppe eller en phenyl-

(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe,

forudsat at når X er chlor, er Y ikke en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe;

når X er chlor, Y er OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, og Z er -OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, er A ikke svovl;

- når X er chlor, og Y er en C<sub>1-4</sub>-alkoxymethylgruppe, er R<sup>1</sup> ikke en C<sub>1-4</sub>-alkoxy(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe;
- når X er en C<sub>1-2</sub>-alkylgruppe, og Y er en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe, er R<sup>1</sup> ikke en methylgruppe;
- 5 når X er chlor, og Y er en C<sub>1-4</sub>-alkoxymethylgruppe, er R<sup>2</sup> ikke en C<sub>1-4</sub>-alkoxycarbonylmethylgruppe; og
- når X er en C<sub>2-4</sub>-alkynylgruppe, og Y er en C<sub>1-4</sub>-alkoxygruppe, er R<sup>2</sup> ikke en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe,
- og en inert bærer eller fortyndingsmiddel.
- 10 2. Fungicidt præparat ifølge krav 1,  
k e n d e t e g n e t ved, at det som yderligere aktive bestanddel eller bestanddele indeholder et benzimidazol-thiophanatfungicid og/eller et cyclisk imidfungicid.
3. Fungicidt præparat ifølge krav 2,  
15 k e n d e t e g n e t ved, at benzimidazol-thiophanatfungicidet er valgt blandt methyl-1-(butylcarbamoyle)benzimidazol-2-ylcarbamate, 2-(2-furyl)benzimidazol, 2-(4-thiazolyl)benzimidazol, methyl-benzimidazol-2-ylcarbamate, 1,2-bis(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzen, 1,2-bis(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)benzen, 2-(0,S-dimethylphosphorylamino)-1-(3'-methoxycarbonyl-2'-thioureido)benzen eller 2-(0,0-dimethylthiophosphorylamino)-1-(3'-methoxycarbonyl-2'-thioureido)-benzen, og det cycliske imidfungicid er valgt blandt 3-(3',5'-dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarboximid, 3-(3',5'-dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylimidazolidin-2,4-dion, 3-(3',5'-dichlorphenyl)-5-methyl-5-vinylloxazolidin-2,4-dion eller ethyl-(RS)-3-(3',5'-dichlorphenyl)-5-methyl-2,4-dioxoxazolidin-5-carboxylat.
- 25 4. N-Phenylcarbamate til brug som fungicid og med den almene formel I



- 30 hvor X er chlor, en C<sub>1-2</sub>-alkylgruppe eller en C<sub>2-4</sub>-alkynylgruppe;  
Y er en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe, en C<sub>1-4</sub>-alkoxygruppe eller en C<sub>1-4</sub>-alkoxy-methylgruppe;

Z er en C<sub>1-4</sub>-alkoxygruppe, en C<sub>2-4</sub>-alkenyloxygruppe, en C<sub>2-4</sub>-alkynyl-  
oxygruppe eller en halogen(C<sub>1-4</sub>)alkoxygruppe;

A er oxygen eller svovl;

R<sup>1</sup> er en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe, en C<sub>1-4</sub>-alkoxy(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe eller en  
5 halogen(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe;

R<sup>2</sup> er en cyanogruppe, en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe, en C<sub>2-4</sub>-alkenylgruppe, en  
C<sub>2-4</sub>-alkynylgruppe, en C<sub>1-4</sub>-alkoxycarbonyl(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe eller en  
cyclo(C<sub>3-4</sub>)alkyl(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe, eller en gruppe med formlen:



hvor R' er en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe, en cyclo(C<sub>3-4</sub>)alkylgruppe, en phen-  
oxy(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe, en phenylgruppe eller en phenyl-  
(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe,

forudsat at når X er chlor, er Y ikke en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe;

15 når X er chlor, Y er OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, og Z er -OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, er A ikke svovl;

når X er chlor, og Y er en C<sub>1-4</sub>-alkoxymethylgruppe, er R<sup>1</sup> ikke en  
C<sub>1-4</sub>-alkoxy(C<sub>1-4</sub>)alkylgruppe;

når X er en C<sub>1-2</sub>-alkylgruppe, og Y er en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe, er R<sup>1</sup> ikke  
en methylgruppe;

20 når X er chlor, og Y er en C<sub>1-4</sub>-alkoxymethylgruppe, er R<sup>2</sup> ikke en  
C<sub>1-4</sub>-alkoxycarbonylmethylgruppe; og

når X er en C<sub>2-4</sub>-alkynylgruppe, og Y er en C<sub>1-4</sub>-alkoxygruppe, er R<sup>2</sup>  
ikke en C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe.