



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

219854
(11) (31)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/56

(22) Přihlášeno 10. 03. 81
(21) (PV 1742-81)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 10. 03. 80
(128 687) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 25. 06. 82

(45) Vydáno 15. 09. 85

(72)

Autor vynálezu GAUGHAN EDMUND JEREMIAH, BERKELEY, CALIFORNIA (Sp. st. a.)

(73)

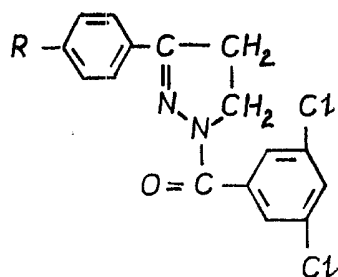
Majitel patentu STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT (Sp. st. a.)

(54) Prostředek proti padlí

1

2

Vynález se týká prostředku proti padlí obsahujícího účinnou sloučeninu obecného vzorce

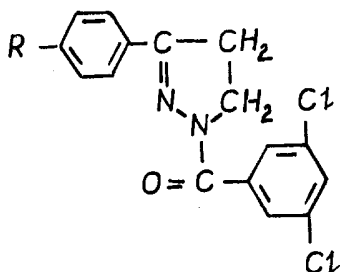


kde

R představuje vodík, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogen.

Přednostně R ve shora uvedeném obecném vzorci představuje vodík, methylskupinu, methoxy skupinu nebo chlor.

Uvedené 1-(3,5-dichlorbenzoyl)-3-fenylpyrazoliny lze charakterizovat obecným vzorcem

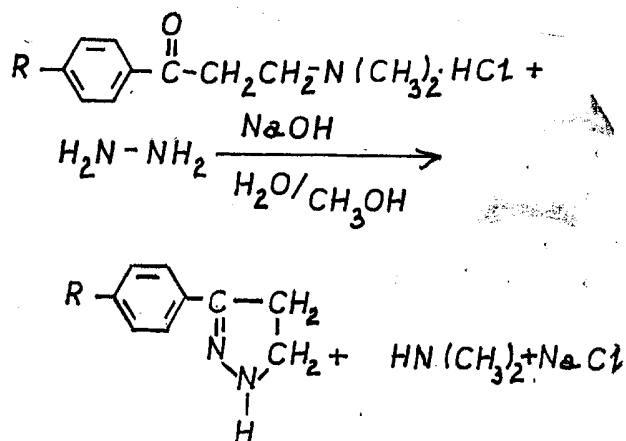


Sloučeniny podle vynálezu se mohou připravit následujícím obecným způsobem

$$\begin{array}{c}
 \text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3 + \text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2 + \\
 + \text{HN}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl} \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{H}^+} \\
 \text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}
 \end{array}$$

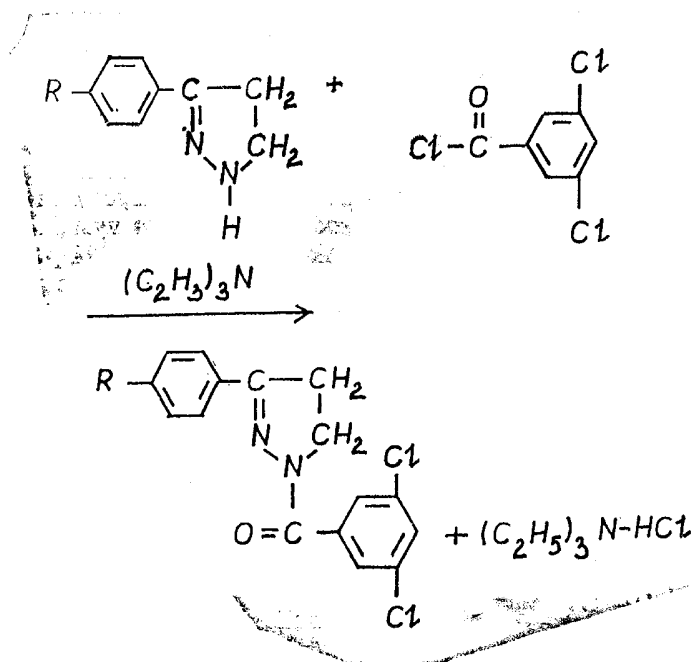
Obecně se postupuje takto: Molární množ-

Reakce č. 2



Reakce se obvykle provádí takto: Molární množství jednak hydrazinhydrátu a jednak hydroxidu sodného (ve formě 50% roztoku ve vodě) rozpuštěného v methanolu se za míchání vaří pod zpětným chladičem. Pak se přidá molární množství reakčního produktu získaného podle reakce 1 rozpuštěného v rozpouštědle, jako methanolu a výsledná směs se asi 2 hodinu vaří při teplotě místnosti. Pak se rozpouštědlo za vakua odpaří a pod inertní atmosférou se pro rozpuštění reakčního produktu přidá jako rozpouštědlo methylenchlorid. Roztok se promyje roztokem hydrogenuhlíčitanu sodného a organická fáze se vysuší pod inertní atmosférou síranem sodným v přítomnosti malého množství uhlíčitanu sodného. Roztok se přefiltruje a rozpouštědlo se za vakua odpaří. Získá se požadovaný pevný reakční produkt. Produkt by měl být uložen v temném chladném prostoru pod inertní atmosférou.

Reakce č. 3



kde

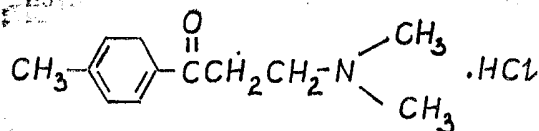
R má shora uvedený význam.

Obvykle se postupuje takto: Molární množství 3,5-dichlorbenzoylchloridu se rozpustí v methylenchloridu a vzniklý roztok se přidá k roztoku molárního množství reakčního produktu získaného reakcí č. 2 a molárního množství triethylaminu při teplotě -10°C až -5°C . Směs se 2 hodiny míchá při teplotě místnosti a pak půl hodiny při 40°C . Vzniklá směs se ochladí, třikrát promyje vodou, dvakrát zředěným roztokem hydrogenuhlíčitanu sodného a jednou nasyceným roztokem chloridu sodného a nakonec se vysuší. Rozpouštědlo se za vakua odpaří, čímž se získá požadovaný produkt.

Přípravu sloučenin podle vynálezu ilustrují následující příklady.

Příklad 1

3-(dimethylamino)-4'-methylpropionylfenonhydrochlorid



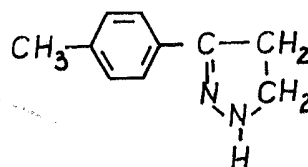
Tento příklad popisuje metodu přípravy výchozího 3-(dimethylamino)-4'-methylpropionhydrochloridu.

53,6 g (0,4 molu) p-methylacetofenonu, 42,4 g (0,52 molu) dimethylaminhydrochloridu, 15,6 g (0,52 molu) paraformaldehydu a 64 ml ethanolu se umístí do baňky s kulatým dnem vybavené chladičem a směs se za

míchání vaří pod zpětným chladičem. Pak se přidá 0,8 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a v refluxování směsi se pokračuje další 4 hodiny. Pak se směs ochladí a přidá se 600 ml acetonu. Požadovaný produkt se vysráží, odfiltruje a vysuší. Teplota tání 162 až 163°C , výtěžek 70 g (76,9 %).

Příklad 2

3-(4-methylfenyl)pyrazolin



Tento příklad popisuje metodu přípravy výchozí sloučeniny 3-(4-methylfenyl)pyrazolinu.

22,4 ml hydrazinhydrátu, 50% roztok hydroxidu sodného (11,5 ml) a 28,8 ml methanolu se umístí do baňky s kulatým dnem vybavené míchadlem a kondenzátorem a směs se za míchání vaří pod zpětným chladičem. Pak se přidá roztok 24,8 g (0,16 molu) 3-(dimethylamino)-4'-methylpropionfenonhydrochloridu z příkladu 1 rozpouštěného ve 112 mililitrech methanolu a vzniklá směs se 2 hodiny za míchání vaří pod zpětným chladičem.

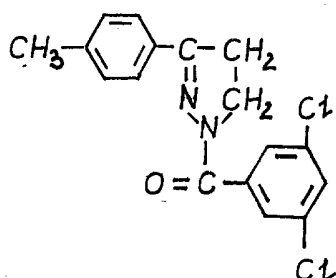
Methanol se odpaří za vakua. Ke zbytku se pod argonovou atmosférou přidá 200 ml methylenchloridu a vzniklý roztok se rychle promyje dvěma 150 ml dávkami teplého

nasyceného roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Organická fáze se vysuší pod atmosférou argonu sřanem sodným v přítomnosti malého množství uhličitanu sodného. Během sušení se roztok udržuje v temném a chladném prostoru (lednici).

Roztok se přefiltruje přes Dicalit a rozpouštědlo se za vakua odpaří. Zbytek se zbaví těkavých podílů za vysokého vakua. Získá se světle žlutá pevná látka, které se skladuje v zatemněném prostoru lednice pod argonovou atmosférou. Výtěžek: 16,1 g (62,5 procent).

Příklad 3

1-(3,5-dichlorbenzoyl)-3-(4-methylfenyl)pyrazolin



Tento příklad popisuje způsob přípravy 1-(3,5-dichlorbenzoyl)-3-(4-methylfenyl)pyrazolinu.

Roztok 6,3 g (0,03 molu) 3,5-dichlorbenzoylchloridu ve 25 ml methylenchloridu o tep-

Sloučenina číslo	R	Teplota tání °C
1	H	120 až 132
2	p-CH ₃ O	129 až 130
3	p-Cl	190 až 191
4*	p-CH ₃	165 až 168

* Přípravena v příkladu 3.

Foliární testy účinnosti proti padlí

A. Hodnocení preventivní účinnosti

1. Padlí rdesnovité na fazolu

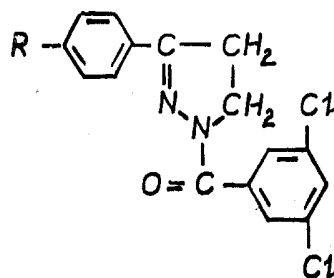
Rostliny fazolu obecného (*Phaseolus vulgaris* L.) (pinto bean) o výšce 10 cm se přesadí do hlinito-písčité půdy v hliněných kořenáčích o průměru 7,5 cm. Pak se rostliny otočí vzhůru nohama a na dobu 2 až 3 sekund ponoří do roztoku zkoušené chemikálie ve směsi aceton-voda 50:50. Zkušební koncentrace je od 1000 ppm dolů. Po usušení se listy popráší sporami padlí rdesnovitého (*Erysiphe polygoni* De Candolle) a udržují se ve skleníku do té doby, než je na povrchu listů zřejmý růst plísně. Účinnost se vyjadřuje jako nejnižší koncentrace v ppm, pomocí které se dosáhne 75 % nebo většího potlačení tvorby mycelia ve srovnání s ne-

lotě -10 °C až -5 °C se přidá k roztoku 5,1 gramů (0,032 molu) pyrazolinové sloučeniny získané podle příkladu 2 a 3,5 g (0,03 molu) triethylaminu v 70 ml methylenchloridu.

Směs se 2 hodiny míchá při 40 °C. Výsledná směs se ochladí, třikrát promyje vodou, dvakrát zředěným roztokem hydrogenuhličitanu sodného, jednou nasyceným roztokem chloridu sodného a pak se vysuší. Rozpouštědlo se za vakua odpaří a surový produkt se překrystaluje z toluenu. Získá se požadovaný produkt o teplotě tání 165 až 168 °C. Dosažený výtěžek je 3,5 g (35 %). Struktura produktu se potvrdí infračervenou a hmotnostní spektroskopii.

Shora uvedeným postupem lze připravit další sloučeniny. Určité vybrané sloučeniny připravené tímto způsobem jsou charakterizovány v následující tabulce. Každá sloučenina je označena identifikačním číslem, kterého se pak používá ve zbytku podloh.

Tabulka I



ošetřenými inokulovanými rostlinami. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2.

2. Padlí trávni na ječmeni

Rostliny ječmene (*Hordeum vulgare*) se v hlinitopísčité půdě umístěné v hliněných kořenáčích o průměru 7,5 cm vypěstují ze semene do výšky asi 10 cm. Pak se rostliny otočí vzhůru nohama a na dobu 2 až 3 sekund ponoří do roztoku zkoušené chemikálie ve směsi aceton-voda 50:50. Zkušební koncentrace je od 1000 ppm dolů. Po usušení se listy popráší sporami padlí trávniho (*Erysiphe graminis*) a udržují se ve skleníku do té doby, než je na povrchu listů zřejmý růst plísně. Účinnost se vyjadřuje jako nejnižší koncentrace v ppm, pomocí které se dosáhne 75% nebo většího potlačení tvorby mycelia ve srovnání s neošetřenými inokulovanými rostlinami. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Preventivní účinek

Sloučenina číslo	Padlí rdesnovité na fazolu	Padlí trávni na ječmeni
1	1,0	10,0
2	5,0	10,0
3	*	500
4	1,0	5,0

* Neúčinná při 1000 ppm, zkoušení při vyšší koncentraci nebylo prováděno.

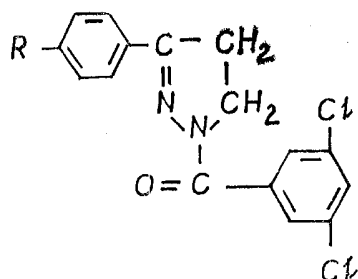
Účinné sloučeniny se obvykle zpracovávají na prostředky vhodné pro snadnou aplikaci. Tak například se mohou tyto sloučeniny zapracovat do pesticidních prostředků, které mohou mít podobu emulzí, suspenzí, roztoků, poprašků a aerosolových postřiků. Takové prostředky obvykle kromě účinné sloučeniny obsahují pomocné látky, které bývají běžně přítomny v pesticidních prostředcích. V pesticidních prostředcích může být shora definovaná účinná sloučenina jedinou pesticidní složkou nebo se jí může používat ve směsi s jinými sloučeninami, které mají podobné využití. Pesticidní prostředky podle vynálezu mohou jako pomocné látky obsahovat organická rozpouštědla, jako je sezamový olej, xylenová frakce, těžký benzin, atd., vodu, emulgátory, povr-

chově aktivní látky, mastek, pyroflyt, křemelinu, sádku, hlíny, hnací plyny jako dichlordifluormethan, atd. Je-li to žádoucí, může se však na místo, kde se má potlačení dosáhnout, aplikovat přímo účinná sloučenina.

Konkrétní způsob, jakým se aplikují pesticidní prostředky podle vynálezu v jednotlivých případech je odborníkům v tomto oboru zřejmý. Koncentrace účinné sloučeniny v prostředcích podle vynálezu může ležet v širokých mezích, obvykle sloučenina tvoří více než asi 15,0 % hmotnostních prostředku. Přednostně mají pesticidní prostředky podle vynálezu podobu roztoků nebo suspenzí obsahujících nejvýše asi 1,0 % hmotnostní účinné pesticidní sloučeniny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Prostředek proti padlí, vyznačený tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce



kde

R představuje vodík, alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogen.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující

se tím, že R v účinné sloučenině obecného vzorce definovaného v bodě 1 představuje vodík, methylskupinu, methoxyskupinu nebo chlor.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že R v účinné sloučenině obecného vzorce definovaného v bodě 1 představuje vodík.

4. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že R v účinné sloučenině obecného vzorce definovaného v bodě 1 představuje methylskupinu.

5. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že R v účinné sloučenině obecného vzorce definovaného v bodě 1 představuje methoxyskupinu.

6. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že R v účinné sloučenině obecného vzorce definovaného v bodě 1 představuje chlor.