

(19) HU

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

189 669

B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

AOIN 37/06
CO7C 121/30
CO7C 69/593

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



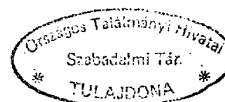
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

A bejelentés napja: (22) 83.03.04. (21) (758/83)

A bejelentés elsőbbsége: (33) GB:
(32) 82.03.05.
(31) (82/06480)

A közzététel napja: (41) (42) 84.05.28.

Megjelent: (45) 1989. 03. 20.



Feltaláló(k): (72)

ROWSON Graham Pont vegyész, Saffron
Walden, Essex, PERCIVAL Albert vegyész,
Hauxton, Cambridge, JUDSON Philip
Neville vegyész, Linton, Cambridgeshire, GB

Szabadalmas: (71)

FBC Limited, Hauxton, Cambridge, GB

(54)

Hatóanyagként 2-ciano-akrilátot tartalmazó fungicid készítmény
és eljárás a hatóanyag előállítására

(57) KIVONAT

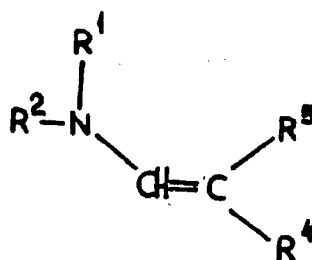
A fungicid készítmény, hatóanyagként 0,05–95 tömeg% mennyiségben olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek képletében

–R¹ jelentése hidrogénatom, vagy 1-5 szénatomos alkilcsoport,

–R² jelentése furfurilcsoport, vagy fenilcsoporttal helyettesített 1-4 szénatomos alkilcsoport, amelynél a fenilcsoport halogénatommal vagy nitrócsoporttal adott esetben szubsztituált,

–R⁴ és –R⁵ közül az egyik –CN csoportot, a másik (1-8 szénatomos alkoxi)-karbonil-, (3-6 szénatomos cikloalkoxi)-karbonil-, (2-4 szénatomos alkenil-oxi)-karbonil- vagy N-(1-6 szénatomos alkil)-karbamoil-csoport hígító- vagy töltőanyaggal, valamint adalékanyagokkal együtt.

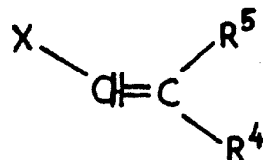
A találmány tárgya továbbá eljárás a hatóanyag előállítására, amelynek során (II) általános képletű vegyületet (III) általános képletű vegyülettel reagáltatnak, és kívánt esetben a kapott vegyületet alkilezik.



R¹R²NH

(I)

(II)



(III)

A találmány tárgya fungicid készítmény és eljárás a hatóanyag előállítására.

Számos 2-ciano-akrilsav ismeretes, valamint ezek származékai, köztük azok, amelyekben triszubsztituált amincsoport van. Azt tapasztaltuk, hogy ezen vegyületeknek egy csoportja fungicid hatást mutat. E csoport néhány vegyületének leírása megtalálható például a J. A. C. S.-ben (1969, 91, 6689). Arról nincs tudomásunk, hogy ezen vegyületeknél bármilyen fungicid hatást kimutattak volna. Néhány más 2-ciano-3-amino-akrilátot úgy jellemeztek, hogy herbicid hatást mutatnak (például a 4 154 599. számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásban), de ezek szerkezetileg teljesen eltérnek a találmány szerinti vegyületektől.

A találmány tárgya fungicid készítmény, amely hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek képletében

—R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1-5 szénatomos alkilcsoport,

—R² jelentése furfurilcsoport vagy fenil-(1-4 szénatomos alkil-csoport, amelyben a fenilcsoport adott esetben halogénatommal vagy nitrocsoporttal lehet szubsztituálva,

—R³ és —R⁴ csoportok egyike —CN csoport, másika pedig (1-8 szénatomos alkoxi)-karbonil-, (3-6 szénatomos cikloalkil)-karbonil-, (2-4 szénatomos alkenil-oxi)-karbonil- vagy N-(1-6 szénatomos alkil)-karbamoil-csoport.

A találmány szerinti készítmények számos gombás megbetegedéssel, elsősorban növények gombás megbetegedéseivel szemben hatásosak, mint például Phytophthora infestans (burgonyapenész), Plasmodium viticola (szőlő lisztharmat), Pyricularia oryzae (rizsüszög), Erysiphe graminis (árpa-lisztharmat), Puccinia recondita (barna búzaüszög), és Rhizoctonia solani.

A gombák elpusztítására vagy szaporodásuk megelőzésére szolgáló eljárás szerint a gombákkal fertőzött vagy ilyen fertőzésnek kitett helyen a találmány szerinti készítményt alkalmazzuk. A fertőzött vagy fertőzésnek kitett hely lehet például növény, beleértve a gumósnövényeket, például a burgonyát, továbbá vetőmagok, vagy a vetőmagot tartalmazó helyek, például a talaj, vizes területek, szövetek, textíliák, papír és gyapjú.

A találmány tárgya továbbá eljárás az új (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelynek során (II) képletű vegyületet reagáltatunk (III) képletű vegyülettel, ahol R¹—R⁴ jelentése a fenti, X jelentése pedig lehasadó csoport, így 1-4 szénatomos alkoxycsoport, vagy halogénatom, például klóratom.

A (III) általános képletű vegyületek általánosan ismertek és alkalmas módon előállíthatók. Ha X jelentése alkoxycsoport, akkor a vegyület előállítható úgy, hogy (IV) általános képletű vegyületet trialkil-orto-észterrel reagáltatunk. Ezt a reakciót végrehajthatjuk a (II) általános képletű vegyülettel való reakcióval egy lépésben úgy, hogy a (III) általános képletű vegyületet nem különítjük el. Ha a termékben R¹ jelentése hidrogénatom, akkor azt alkilezhetjük vagy alkenilezhetjük megfelelő alkilező vagy alkenilező szerrel, például dialkil-szulfáttal bázisos közegben vagy alkil- vagy alkenil-halogéniddel, rendszerint bázis — például nátrium-hidrid

vagy -karbonát — jelenlétében.

A (II) és a (III) vegyület közötti reakciót általában 50–150°C hőmérsékleten hajtjuk végre (célszerűen visszafolyató hűtő alkalmazása mellett) előnyösen megfelelő oldószer alkalmazásával, ami lehet például kis szénatomszámú alkohol, ha X jelentése alkoxycsoport, vagy pedig, ha X jelentése halogénatom, akkor szénhidrogén, például toluol, vagy éter, például tetrahydrofurán. Ha X jelentése halogénatom, akkor előnyösen savakceptor is jelen van, például kálium-karbonát, vagy pedig a (II) általános képletű amint feleslegben alkalmazzuk. Ha a (III) általános képletű vegyületnek a (IV) általános képletű vegyületből történő előállítását összehasonlítjuk az (I) általános képletű vegyületnek a (III) általános képletű vegyületből történő előállításával, akkor az oldószer lehet feleslegben jelenlévő trialkil-orto-észter. Ezt a reakciót előnyösen katalitikus mennyiségű sav, például p-toluol-szulfonsav-jelenlétében hajtjuk végre.

R⁵ jelentése előnyösen 3-5 szénatomszámú alkoxi-karbonil-csoport.

A vegyületeknek egy különösen előnyös csoportját képezik azok, amelyekben R¹ jelentése metilcsoport, R² jelentése benzilcsoport, R³ jelentése cianocsoport, R⁴ jelentése pedig 3-5 szénatomszámú alkoxi-karbonil-csoport.

Bizonyos (I) általános képletű vegyületek előfordulhatnak sztereoisomer alakokban, és mind e vegyületek izomer formái, mind pedig ezek keverékei beletartoznak a találmány tárgykörébe. A vegyületeket általában a sztereoisomer alakok keverékeként állítjuk elő.

A készítmény egyidejűleg természetesen több (I) általános képletű vegyületet is tartalmazhat.

Ezen kívül a készítmény összekeverhető egy vagy több további hatóanyaggal, például herbicid, fungicid, inszekticid vagy akaricid hatású anyagokkal. Másik megoldásként az (I) általános képletű vegyületeket és egyéb hatóanyagokat egymás után is alkalmazhatjuk. Az (I) általános képletű vegyületekkel összekeverhetők a következő fungicidek: maneb, zireb, macozeb, thiram, ditalimfos, tridemorph, fenpropimorph, imazalil, propiconazole, triadimefon, triadimenol, diclorbutrazol, fluortimazole, ethirimol, fenarimol, nuarimol, triforine, pyracarbolic, tolclofos-methyl, oxycarboxin, carbendazim, benomyl, thiophantane, thiophantane-methyl, thia-bendazole, propineb, metalaxyl, dicloran, dithianon, fuberidazole, dodine, chlorthalonil, cyprofuran, dichlorfluánid, kén, rézvegyületek, iprodione, ziram, nabam, prochloraz (és ennek fémkomplexei, például mangán-kloriddal képzett komplexe), zineb-ethylene-thiuramsulphide addukt, captan, captafol, benodanil, mepronil, carboxin, guazatine, validamycin, vinclozolin, tricyclazole, quintozone, pyrazophos, furamecycloz, propamocarb, procymidone, kasugamycin, furalaxyl, felpet, fenfuram, ofurace, etridiazole, fosethyl alminium és benalaxyl.

A találmány szerinti készítményben alkalmazott hígító- vagy hordozóanyag lehet szilárd anyag vagy folyadék, adott esetben valamilyen felületaktív anyaggal, például diszpergáló, emulgeáló vagy nedvesítőszerrel együtt. A megfelelő felületaktív anyagok közé tartoznak az anionos vegyületek, például karboxilátok, például a nagy szénatomszámú zsír-

savak fém-karboxilátjai, az N-acil-szarkozinát, a zsíralkohol-etoxilátok foszforsav-mono- vagy diészterei és ezen észterek sói, zsíralkohol-szulfátok, mint például a nátrium-dodecil-szulfát, nátrium-oktadecil-szulfát vagy nátrium-cetil-szulfát, etoxilezett zsíralkohol-szulfátok, etoxilezett alkil-fenol-szulfátok, lignin-szulfonátok, ásványolaj-szulfonátok, alkil-aril-szulfonátok, mint például alkil-benzol-szulfonátok és kis szénatomszámú alkil-naftalin-szulfonátok, például butil-naftalin-szulfonát, szulfonált naftalin-formaldehid kondenzátumok, szulfonált fenol-formaldehid kondenzátumok sói, továbbá bonyolultabb szulfonátok, mint az amid-szulfonátok, például az olajsav és az N-metil-taurin szulfonált kondenzációs terméke, vagy dialkil-sulfo-szukcinátok, például a dioktil-szukcinát nátrium-szulfonátja. A nemionos felületaktív anyagok közé tartoznak a zsírsavészterek kondenzációs termékei, a zsíralkoholok, a zsírsavamidok, a zsíralkil- vagy -alkenilcsoportokkal szubsztituált fenoloknak etilén-oxiddal képzett kondenzációs termékei, több hidroxilcsoportot tartalmazó alkohol-éterek zsírsav-észterei, ezen észtereknek etilén-oxiddal képzett kondenzációs termékei, például a polioxi-etilén-szorbitán zsírsavas észterei, etilén-oxid és propilén-oxid blokk-kopolimerjei, acetilén-glikolok, mint például a 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol, és az etoxilezett acetilén-glikolok. A kationos felületaktív anyagok közé tartoznak az acetátok, naftenátok és oleátok alifás mono-, di-, és poliaminjai, az oxigéntartalmú aminok, mint például aminoszavak vagy poli(oxi-etilén)-alkilaminok, az amid-kötésű aminok, amelyeket karboxil-savaknak di- vagy poliaminokkal végzett kondenzálásával kapunk, továbbá a kvaterner ammóniumsókat.

A találmány szerinti készítmények bármilyen, a technika állásában ismert formában készíthetők, fungicid készítmények összeállítására, például lehetnek oldat, diszperzió, vizes emulzió, porozószer, magcsávázó anyag, füstölőszer, füst, diszpergálható por, emulgeálható koncentrátum vagy granulátum formában. A készítmény lehet közvetlen felhasználásra alkalmas, vagy koncentrátum, vagy valamilyen alapkészítmény, amelyet a felhasználás előtt megfelelő mennyiségű vízzel vagy más oldószerrel kell hígítani.

A diszperzió alakú készítmény az (I) általános képletű vegyületet folyékony közegben, előnyösen vízben diszpergálva tartalmazza. Sok esetben előnyös, ha a felhasználónak olyan alapkészítményt szállítunk, amely a felhasználás előtt vízzel a kívánt koncentrációjú diszperzióvá hígítható. Az alapkészítmények az alábbi formákban állíthatók elő. Készíthetünk diszpergálható oldatot, amely a hatóanyagot vízzel elegyedő oldószerben oldva tartalmazza, diszpergáló anyag hozzáadásával. További lehetőség, hogy olyan készítményt állítunk elő, amely a találmány szerinti vegyületet finom eloszlatású por alakjában tartalmazza, amelyet diszpergáló anyag jelenlétében alaposan elkeverünk vízzel, így pasztát vagy krémet kapunk, amelyet hozzáadhatunk egy víz/olaj emulzióhoz, s így a hatóanyag vizes-olajos diszperziójához jutunk.

Az emulzió alakú készítmény a fungicid hatóanyagot vízzel nem elegyedő oldószerben oldva tartalmazza, amelyet emulgeálószer jelenlétében vízzel

emulzióvá alakíthatunk át. Az alábbi alapkészítmény típusokból a kívánt koncentrációjú emulziókat állíthatjuk elő. Forgalomba hozható egy olyan alap-emulzió, amely a találmány szerinti készítmény mellett vizet, emulgeálószerrel, és vízzel nem elegyedő oldószerrel tartalmaz. Készíthetünk továbbá olyan emulgeálható koncentrátumot, amely a fungicid hatóanyagot vízzel nem elegyedő oldószerrel készült oldatát tartalmazza, valamilyen emulgeálószer jelenlétében.

A porzószer a fungicid hatóanyagot por alakú talajhígító anyaggal, például kaolinnal alaposan összekeverve és összeőrölve tartalmazza.

A granulált szilárd készítmény a fungicid hatóanyagot a porozószerrel alkalmazottakhoz hasonló hígítószerrel együtt tartalmazza, de a keveréket ismert módszerekkel granuláljuk. Egy másik lehetőség, hogy a készítmény a fungicid hatóanyagot előgranulált hígítóanyagon, például fullerföldön, attapulgiton vagy mészkőörleményen adszorbeálva vagy abszorbeálva tartalmazza.

A találmány szerinti készítményben a növényekhez alkalmazott hatóanyag-koncentráció előnyösen 0,01–3,0 tömeg%, például 0,5–3,0 tömeg%. Az alapkészítményben a hatóanyag koncentrációja széles határok között változhat, például a készítmény 5–95 tömeg%-át teheti ki.

A találmány szerinti készítményt általában a vetőmagokon, a növényeken vagy azok előfordulási helyein alkalmazzuk. Tehát a készítményt alkalmazhatjuk a talajban a vetés előtt, alatt vagy után, így a talajban jelenlévő hatóanyag korlátozhatja a vetőmagot megtámadó gombák szaporodását. Ha közvetlenül a talajt kezeljük, a készítmény kipitátása bármely olyan módszerrel történhet, amely lehetővé teszi, hogy alaposan elkeveredjék a talajjal, például: permetezés, kiszórás a talajra granulátum formájában, vagy pedig úgy, hogy a hatóanyagot a vetéssel egyidejűleg alkalmazzuk, oly módon, hogy az a magokkal azonos vetőcsatornába jusson. A megfelelő felhasználási arány 0,05–20 kg/hektár, előnyösebben 0,1–10 kg/hektár.

Másik módszer, hogy a készítményt közvetlenül a növényen alkalmazzuk, például permetezéssel vagy porozással, vagy akkor, amikor a gombák megjelennek a növényen, vagy pedig még az előtt, megelőző módszerként. Mindkét esetben az alkalmazás előnyös módja a levélpermetezés. Általában fontos, hogy a gombák szaporodását már a növényfejlődés korai stádiumában visszaszorítsuk, mert ez az az időszak, mikor a növény a legerősebben károsodhat. Gabonaféléknél, mint például búza, árpa, zab, általában kívánatos, hogy a vetést az 5. növekedési szakasz előtt permetezzük, bár további permetezési kezelések a növény érettebb korszakában növelhetik a gombák fejlődésével és szaporodásával szembeni ellenállást. Ha szükségesnek találjuk, a permetező- vagy porozószer célszerűen összekeverhető egy kikelés előtti vagy utáni herbiciddel is. Néha célszerű a növény gyökerének kezelése a kiültetés előtt vagy után, például úgy, hogy a gyökereket átitatjuk a folyékony vagy szilárd készítménnyel. Ha a hatóanyagot közvetlenül a növényen alkalmazzuk, akkor a megfelelő felhasználási mennyiség 0,01–10 kg/hektár, előnyösen 0,05–5 kg/hektár.

A találmányt az alábbi példák szemléltetik. Az új vegyületek szerkezetét elemanalízissel és/vagy egyéb alkalmas elemzési módszerekkel igazoltuk.

1. példa

Izobutil-3-(benzil-metil-amino)-2-ciano-akrilát

A) Módszer

30 g izobutil-ciano-acetát, 58 ml ecetsavanhidrid és 43 ml trietil-ortoformát (ortohangyasav trietil-észter), keverékét visszafolyatós hűtő alatt 6 órán át melegítettük. Az illóanyagokat elpárologtattuk, a maradékot pedig lepároltuk, így izobutil-2-ciano-3-etoxi-akrilátot kaptunk, amelynek olvadáspontja 0,4 Hgmm nyomáson 130–133°C. A 6 g-nyi anyagot 30 ml etanolban oldva, összekevertük, 4 ml benzil-metil-aminnal. A keverékét visszafolyatós hűtő alatt 10 percig melegítettük, majd lehűtöttük és 50 ml vízzel hígítottuk. A szilárd

részt leszűrtük etanolból átkristályosítottuk, így megkaptuk az izobutil-3-(benzil-metil-amino)-2-ciano-akrilátot, olvadáspontja: 105–106°C.

B) Módszer

5,8 g izobutil-ciano-acetátot, 7 ml benzil-metil-amint, 14 ml trietil-ortoformátot és 5 mg p-toluolszulfonsavat visszafolyatós hűtő alatt melegítettünk 1 órán át. A lehűtött reakcióelegyet 40–60°C forráspontú petroléterrel eldörzsöltük és a szilárd részt leszűrtük. Etanollal történő átkristályosítás után megkaptuk az izobutil-3-(benzil-metil-amino)-2-ciano-akrilátot, olvadáspontja: 105–106°C.

2–31. példák

Az alábbi (V) általános képletű vegyületeket hasonló módszerekkel állítottuk elő:

20

Példa	R ²	R ¹	R ⁶	Módszer	Olvadáspont (°C)
2.	PhCH ₂	Me	OPr ⁱ	A	54–55
3.	PhCH ₂	H	OBu ⁿ	A	93–95
4.	PhCH ₂	Me	OBu ⁿ	A	56–91
5.	PhCH ₂	Me	NHPr ⁿ	B	135–137
6.	Bu ⁿ	Me	OBu ⁿ	A	olaj
7.	PhCH ₂	H	NHEt	B	132–135
8.	PhCH ₂	H	MHMe	B	135–137
9.	PhCH ₂	Me	Ome	A	72–74
10.	Bu ⁿ	Me	OBu ⁱ	A	41–43
11.	PhCH ₂	Me	OCH ₂ Bu ^t	B	42–43
12.	PhCH ₂	Me	ciklopentoxi	B	104–107
13.	PhCH ₂	Me	OBu ^s	B	44–46
14.	PhCH ₂	Me	NHEt	B	144–146
15.	PhCH ₂	Me	OBu ^t	B	71–74
16.	PhCH ₂	Me	OPr ⁱ	B	51–53
17.	PhCH ₂	Me	OC ₅ H ₁₁	B	51–53
18.	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃ CH ₂	Me	OEt	B	86–88
19.	3NO ₂ -C ₆ H ₃ CH ₂	Me	OBu ⁱ	B	137–140
20.	2Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	Me	OPr ⁱ	B	74–76
21.	2Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	Me	OCH ₂ Bu ^t	B	85–87
22.	2Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	Me	OCH ₂ -CH=CH ₂	B	72–74
23.	2Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	Et	OEt	B	82–84
24.	4Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	Et	OEt	B	83–84
25.	3,4Cl ₂ -C ₆ H ₃ CH ₂	Me	OBu ⁱ	B	121–123
26.	2 Me-C ₆ H ₄ CH ₂	Me	OBu ⁱ	B	103
27.	PhCH ₂	Pr ⁱ	OBu ⁱ	B	olaj
28.	Ph-CH(Me)-(D-izomer)	H	OBu ⁱ	B	olaj
29.	Ph-CH(Me)-(L-izomer)	H	OBu ⁱ	B	olaj
30.	4Me ₂ N-C ₆ H ₄ -CH ₂	Me	OBu ⁱ	B	94
31.	PhCH ₂	Et	OBu ⁱ	B	olaj
32.	PhCH ₂	Et	OPr	B	olaj
33.	PhCH ₂	Et	OEt	B	olaj
34.	PhCH ₂	Bu ⁿ	OEt	B	olaj

35. példa

Az A) módszerrel előállítottunk izobutil-3-(furfuril-amino)-2-ciano-2-akrilátot, olvadáspontja: 85–87°C. Ezt az 5 g-nyi terméket 25 ml acetonnal 6,1 g kálium-karbonáttal és 2,1 ml dimetil-szulfáttal kezeltük. Az elegyet visszafolyatós hűtő alatt 20 órán át melegítettük, keverés közben. Lehűtés után a szuszpenziót vízbe öntöttük, és 30 percig jégben tartottuk. A szilárd részt leszűrtük, ciklohexánból átkristályosítottuk, így megkaptuk az izobutil-3-(furfuril-metil-amino)-2-ciano-2-akrilátot, olvadáspontja: 42–44°C.

36 és 37. példa

A 35. példában leírt módszerrel metileztük a 28. és 29. példa szerinti terméket, így megkaptuk a D-izobutil-3-(1-fenil-etil-metil-amino)-2-ciano-akrilátot, valamint a megfelelő Lizomert, mindkettő olaj.

38. példa

Ez a példa egy, az 1. példa szerinti termék előállítására szolgáló, módosított eljárást mutat be.

10 mól izobutil-ciano-acetát 3 l-nyi izobutanolos oldathoz, amely 0,5 g p-toluol-szulfonsavat tartalmazott, visszafolyatós hűtő alatti melegítés és keverés közben cseppenként hozzáadtunk 11 mól trietil-ortoformátot és 10 mól N-benzil-metil-amint, két külön tölcserből. Az edényt 110–150°C hőmérsékleten tartottuk. Az etanolt és izobutanolt lassan ledesztilláltuk, miközben a desztilláló kolonna fejrésének hőmérsékletét 100°C-on tartottuk oly módon, hogy a hőmérsékletet a trietil-ortoformát hozzáadásának sebességével szabályoztuk. Az adagolás befejeztével a keveréket lehűtöttük 80°C-ra, és 2 1/2 liter metilezett ipari alkoholt adtunk hozzá. A keveréket jéggel lehűtöttük, a terméket leszűrtük, majd ismét szuszpendáltuk metilezett ipari alkoholban, s így megkaptuk a kívánt terméket fehér, szilárd anyag alakjában.

39. példa

Kukoricaliszt és homok keverékén kitenyésztett kéthetes penész kultúrát (Rhizoctonia solani) kézzel alaposan összekevertünk steril John Innes No 1 jelű palántázó komposzttal, olyan arányban, hogy 14 liter talajhoz 1,5 g penész kultúrát adtunk. Ezt a fertőzött talajt a felhasználás előtt 10 órán át állni hagytuk. A vizsgált vegyületek mindegyikét összeőröltük annyi poli(oxi-etilén)-szorbitán-monolaurát nedvesítőszerezrel, hogy annak végső koncentrációja 125 mg/l legyen, amíg oldatot vagy tiszta szuszpenziót nem kaptunk, amelyet azután desztillált vízzel hígítottunk, hogy különböző hatóanyag-koncentrációjú diszperziókat kapjunk. Ezen diszperziókból 15 ml-es aliquot mennyiségeket adtunk a fertőzött talaj 75 g-os adagjaihoz, melyeket 60 mm átmérőjű 55 mm magas műanyag dobozokba helyeztünk el.

A fertőzött talajban kialakított kerek lenyomatban tizenöt káposztamagot (Flower of Spring variáns) helyeztünk el, ezeket ismét befedtük talajjal, majd az egészet légmentesen lezártuk egy műanyag kupakkal. A dobozokat ezután állandó,

22°C hőmérsékletű szobába helyeztük. Legalább két párhuzamos kezelést végeztünk, s ezen kívül egy további, olyan kezelést is, ahol a magokat csak kémiaiilag kezelt talajba vetettük, itt tehát nem volt semmiféle fertőzés. Ez utóbbi kezelést azért iktattuk be, hogy megvizsgáljuk a vegyszerek közvetlen hatását a magok csírázására.

Hat nap múlva a dobozokat eltávolítottuk a szabályozott hőmérsékletű helyiségből, és meghatároztuk a megbetegedés gátlásának százalékos értékét (a kicsírázásból számítva).

Az 1., 2., 4., 6., 10–13., 15–17., 21., 22., 25. és 31. példa szerinti vegyületek 300 tömegrész ké-szitmény/l millió tömegrész talaj vagy ennél kisebb koncentrációban több, mint 50%-ban gátolták a megbetegedést.

	Vegyület	Alkalmazott mennyiség (ppm) (tömegrész hatóanyag 10 ⁶ tömegrész talajra számítva)	Megbetegedés gátlása (%)
20			
25	1	100	95–100
	2	300	65–74
	4	100	95–100
	6	300	85–94
	10	300	55–64
30	11	100	95–100
	12	300	95–100
	13	100	95–100
	15	100	65–74
	16	300	95–100
	17	300	85–94
35	21	300	55–64
	22	300	65–74
	25	300	85–94
	31	300	75–84

40

40. példa

Öt teljesen kifejlett levéllel rendelkező szőlő-növények leveleit és a gyökereket körülvevő talajt a vizsgálandó vegyület különböző koncentrációjú vizes-acetonos szuszpenzióival lefolyásig permetezve kezeltük. A szuszpenziók literenként 125 mg poli(oxi-etilén)-monolaurát nedvesítőszert tartalmaztak. 25 ml talajhoz 1 ml folyadékot alkalmaztunk. E kezelt növényeket a kontroll-növényekkel együtt – amely utóbbiakat csak a nedvesítőszert vizes oldatával kezeltük – 24 óra múlva megfertőztük úgy, hogy a leveleket lefolyásig permeteztük a szőlő-peronoszpóra (Plasmopara viticola) spóráinak vizes szuszpenziójával. A növényeket ezután 12 napon át 14–18°C-os, 100% relatív nedvességtű térben tartottuk, s ezen idő eltelté után meghatároztuk a megbetegedés gátlását.

A 2., 3., 6., 8., 9., 11., 13., 14., 17., 18., 23., 24. és 31. példa szerinti vegyületek 2000 ppm (tömeg/térfogat) vagy ennél kisebb koncentrációban 50%-nál nagyobb arányban gátolták a megbetegedést.

Vegyület	Alkalmazott mennyiség (ppm) (tömegrész hatóanyag 10 ⁶ tömegrész talajra számítva)	Megbetegedés gátlása (%)
2	2000	85-94
3	500	65-74
6	2000	95-100
8	2000	75-84
9	2000	85-94
11	2000	55-64
13	2000	95-100
14	2000	75-84
17	2000	85-94
18	2000	85-94
23	500	85-94
24	2000	75-84
31	2000	95-94

41. példa

A vizsgált vegyület különböző koncentrációkban tartalmazó acetonos szuszpenziókat, amelyek nedvesítőszerként 125 mg/l poli-(oxi-etilén)-monolaurátot és etilén-oxid-propilén-oxid tömbkopolimert tartalmaztak, két teljesen kifejtett levéllel rendelkező rizs növények (Oryza sativa) gyökerei környezetében a talajon alkalmaztunk (1 ml folyadék/25 ml talaj).

A kezelt és a kontroll növényeket – amely utóbbiakat csak a nedvesítőszer vizes oldatával kezeltünk – 24 órával később a levelek lecsurgásig való permetezésével megfertőztük rizs-üszög (Pyricularia oryzae) spóráinak vizes szuszpenziójával. Ezután a növényeket 100%-os relatív nedvességtől, 28°C-os térben tartottuk 7 napon keresztül, majd a növények megbetegedését ellenőriztük.

A 3-5., 7., 11., 13., 14., 16., 17., 19., 23., 27-30., 35., 36. és 37. példa szerinti vegyületek a kontroll növényekhez viszonyítva több mint 50%-ban arányban gátolták a megbetegedést, 2000 ppm (tömeg/térfogat) mennyiségben alkalmazva.

Vegyület	Alkalmazott mennyiség (ppm) (tömegrész hatóanyag 10 ⁶ tömegrész talajra számítva)	Megbetegedés gátlása (%)
3	500	85-94
4	2000	85-94
5	2000	85-94
7	2000	55-64
11	2000	75-84
13	2000	85-94
14	2000	55-64
16	2000	75-84
17	2000	55-64
19	2000	55-64
23	500	85-94
27	500	65-74
28	500	95-100
29	500	95-100
30	500	55-64
35	2000	55-64
36	500	65-74
37	500	65-74

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

42. példa

7 teljesen kifejtett levéllel rendelkező burgonyanövényeken (Solanum tuberosum) vizsgáltuk a 41. példa szerinti módszerrel a vegyületek hatását burgonyapénész (Phytophthora infestans) szemben. A 2., 6., 9., 10., 20., 24., 28., 30., 31. és 32. példa szerinti vegyületek 2000 ppm (tömeg/térfogat) vagy annél kisebb koncentrációban 50%-nál nagyobb arányban gátolták a megbetegedést.

Vegyület	Alkalmazott mennyiség (ppm) (tömegrész hatóanyag 10 ⁶ tömegrész talajra számítva)	Megbetegedés gátlása (%)
2	2000	75-84
6	2000	85-94
9	2000	75-84
10	2000	75-84
20	2000	75-84
24	2000	75-84
28	2000	65-74
29	500	85-94
30	500	85-94
31	2000	55-64
36	500	65-74

43. példák

Az alábbi készítményeket állítottuk elő:	
a) Nedvesíthető por	tömeg%
Az 1. példa szerinti vegyület	50
Nátrium-dioktil-szulfonszuccinát	3
Nátrium-lignin-szulfonát	5
Kaolin	42
b) Vizes folyékony koncentrátum	tömeg/térfogat
Az 1. példa szerinti vegyület	40
Nátrium-lignin-szulfonát	2
Pluronic P75 (etilén és propilén-oxid blokk-kopolimerje)	3
Dow Corning 1520 szilikon habzásgátló	0,1
Kelyan (poliszacharid)	0,2
Formaldehid (40 t%-os vizes oldat)	0,2
	(tömeg%)
Propilénglikol	90,5
Víz	100 tömegrésze
	kiegészítő mennyiség
c) Por	tömeg%
Az 1. példa szerinti vegyület	90
Szilícium-oxid	5
Talkum	5

A találmány szerinti készítmények számos gombás megbetegedés kezelésére az ismert és gyakorlatban használt készítményeknél előnyösebben alkalmazhatók. Így például az 1. példa szerinti hatóanyag 62,5 g-ját tartalmazó készítmény alkalmazásával 1 tonna burgonyánál a Rhizoctonia solani által okozott fekete-ótvár és szár-üszkösödés teljesen (azaz 100%-osan) gátolható, míg az ismeri quitozen (pentaklór-nitro-benzol) 1 kg-jával 1 tonna burgonyánál a fekete-ótvár 48%-os és az üszkösödés 14%-os gátlása érhető csak el.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Fungicid készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,05–95 tömeg% mennyiségben olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek képletében

–R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1-5 szénatomos alkilcsoport,

–R² jelentése furfurilcsoport, vagy fenil-(1-4 szénatomos alkil-csoport, amelynél a fenilcsoport halogénatommal vagy nitrocsoporttal adott esetben szubsztituált,

–R⁴ és R⁵ közül az egyik -CN csoport, a másik (1-8 szénatomos alkoxi)-karbonil-, (3-6 szénatomos cikloalkoxi)-karbonil-, (2-4 szénatomos alkenil-oxi)-karbonil-, vagy N-(1-6 szénatomos alkil)-karbamoil-csoport,

hígító vagy töltőanyaggal, előnyösen kaolinnal, talkummal vagy vízzel, valamint adalékanyagokkal, előnyösen nátrium-lignin-szulfonáttal, nátrium-dioktil-szulfonszukcináttal, formaldehiddel, szilícium-dioxiddal együtt.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek képletében R¹ metilcsoport, R² benzilcsoport, R⁴ cianocsoport, R⁵ pedig 3-5 szénatomos alkoxi-

-karbonil-csoport,

3. A 2. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként izobutil-3-(benzil-metil-amino)-2-ciano-akrilátot tartalmaz.

4. Eljárása (I) általános képletű vegyületek előállítására, a képletekben

–R¹ jelentése hidrogénatom vagy 1-5 szénatomos alkilcsoport,

10 –R² jelentése furfurilcsoport, vagy fenil-(1-4 szénatomos alkil-csoport, amelynél a fenilcsoport halogénatommal, 1-4 szénatomos alkil-, (1-4 szénatomos alkil)-amino- vagy nitrocsoporttal adott esetben szubsztituált,

15 –R⁴ és –R⁵ közül az egyik -CN csoportot, a másik (1-8 szénatomos alkoxi)-karbonil-, (3-6 szénatomos cikloalkoxi)-karbonil-, (2-4 szénatomos alkenil-oxi)-karbonil- vagy N-(1-6 szénatomos alkil)-karbamoil-csoportot jelent,

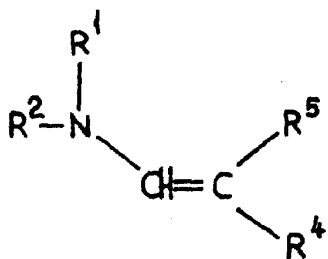
20 azzal jellemezve, hogy – a képletben R¹ és R² jelentése a fenti – (II) általános képletű vegyületet (III) általános képletű vegyülettel –

a képletben X jelentése lehasítható csoport, előnyösen 1-5 szénatomos alkoxicsoport vagy halogénatom R⁴ és R⁵ jelentése a fenti – reagáltunk, és ha R¹ jelentése hidrogénatom, a kapott terméket, kívánt esetben, önmagában ismert módon alkilezzük.

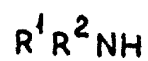
1 db rajz

Kiadja: Országos Találmányi Hivatal
Felelős kiadó: Himer Zoltán o.v.

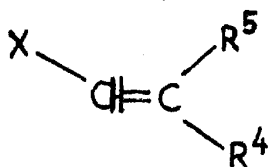
KÓDEX



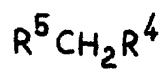
(I)



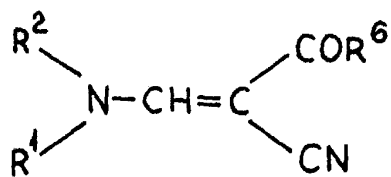
(II)



(III)



(IV)



(V)