



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 59997**

C (45) Patentti myönnetty 10.11.1981
Patent meddelat

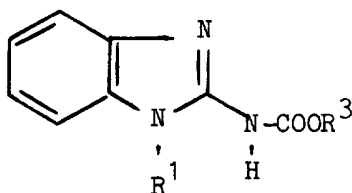
(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 07 D 235/32, A 01 N 43/52

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	750305
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	04.02.75
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	04.02.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	06.08.75
(44) Nähtävöksiäminen ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	05.02.74

Unkari-Ungern(HU) CI-1440

- (71) Chinoin Gyógyszer es Vegyészeti Termékek Gyára Rt., To u. 1-5, Budapest IV, Unkari-Ungern(HU)
- (72) Sándor Szőke, Budapest, György Lugosi, Felsőgöd, György Csermely, Budapest, Mária Bakonyi, Budapest, Tibor Zsolnai, Debrecen, István Szepessy, Debrecen, Unkari-Ungern(HU)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Uusia 2-bentsimidatsoli-karbamiinihappoesterijohdannaisia, joilla on ei-terapeuttinen fungisidinen ja ovisidinen vaikutus - Nya 2-bensimidazol-karbaminsyraesterderivat med icke-terapeutisk fungicid och ovidic verkan

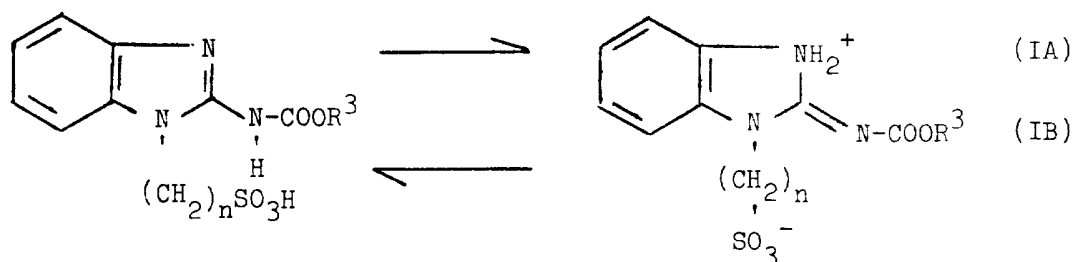
Keksinnön kohteena on uusia 2-bensimidatsoli-karbamiinihappoesterijohdannaisia, joilla on ei-terapeuttinen fungisidinen ja ovisidinen vaikutus, joilla yhdisteillä on yleiskaava (I)



(I)

jossa R¹ merkitsee -(CH₂)_n-SO₃H-ryhmää, jossa n on 1-3, ja R³ on alempi alkyyliryhmä; sekä niiden suolat ja kvaternääriset suolat.

Yleisen kaavan (I) mukaiset yhdisteet käsittävät tässä molemmat tautomeeriset muodot:



1-asemassa alkyylikarbamoyyllilla substituoituja 2-aminobentsimidatsoleja käytetään fungisideina ja/tai ovisideina (US-patentti 3 541 213). Näistä yhdisteistä on tärkein 1-buryylikarbamoyyli-2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyli-esteri. Tämän yhdisteen vaikutusmekanismin suhteen suoritetuissa tutkimuksissa voitiin osoittaa, että se vesiliuoksessa muuttuu erittäin nopeasti 2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyli-esteriksi (G.P. Clemons ja H.D. Sisler: *Phytopathology* 59 (1969) 705). Lisäksi osoitettiin, että benomyyllillä keäsitellyissä kasveissa löytyi ainoastaan 2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyli-esteriä. Tämä tosiasia varmisti olettamusta, että tosiasiallinen fungisidinen tehoaine on itse 2-bentsimidatsolikarbamiinihappoalkyyli-esteri (C.A. Peterson ja L.V. Edgington: *J. Agric. Fd. Chem.* 17 (1969) 898).

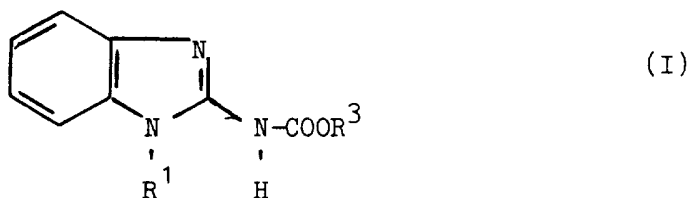
Nämä kirjallisuudesta löytyneet tiedot voitiin todeta oikeiksi omilla tutkimuksilla, sillä voitiin osoittaa, että 2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyli-esterin fungisidinen teho on sekä vaikutusspektrinsä suhteen että vaikutuksen voimakkuuden suhteen täysin identtinen 1-butyylikarbamoyyli-2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyli-esterin vaikutuksen kanssa. Myös valmisteknisistä ja taloudellisista syistä voidaan 2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyli-esterin käyttöä fungisidisenä ja ovisidisenä aineena pitää edullisempana.

Käyttötekniset tutkimukset osoittavat, että fungisidisen ja/tai ovisidisen tehon saavuttamiseksi on erittäin tärkeätä, että tehoaine saatetaan mahdollisimman täydelleen liukenemaan. Tämä on tärkeätä varsinkin joillakin käyttöaloilla, koska vain tällä tavalla voidaan saavuttaa vastaava kosketus toisaalta kasvien tai siemenviljan ja toisaalta valmisteen välillä. Jos tehoainetta ei voida saada liuosmuotoon, on käytettävä erityismenetelmiä valmisteen tuottamiseen. Esimerkkinä voidaan mainita siemenviljan suihkepeittäys, joka on laajalle levinnyt käyttömenetelmä. Tällä menetelmällä saadaan paljon parempi peittäysaineen kiinnittyminen siemeneen kuin esimerkiksi jauhepeittäyksellä. Suihkepeittaukseen sopivat parhaiten veteen helposti liukenevat peittäysaineet. Myös muut seikat, kuten esimerkiksi taloudellisuus, hyvä suihkutettavuus, tasainen jakautuminen, hyvä resorptiokyky jne. johdattivat tutkimuksen yhä enemmän vesiliukoisten fungisidisten aineiden valmistukseen.

1-alkyylikarbamoyyli-2-bentsimidatsolikarbamiinihappoalkyyliesterille, ja varsinkin 2-bentsimidatsolikarbamiinihappoalkyyliesterille on ominaista senlaatuinen veteen liukenemattomuus, että niitä voidaan käyttää vain mikrokiteisessä muodossa ja tällöinkin käyttäen apuna suuria määriä kostutusaineita, emulgaattoreita, laimennusaineita ja muita lisäaineita. Jotta välttyttäisiin erittäin pieniltä inhibiittoripitoisuuksilta, on käytettävä vesisuspensioita yhdessä pinta-aktiivisten aineiden, alkyyliulfonaattien, polyglykolin, metyyliisellosoivin jne. kanssa. Tehoaineiden valmistus mikrokiteisinä tuottaa lukuisia ongelmia.

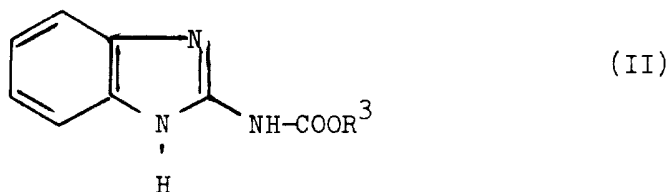
Keksinnön tarkoituksena on sellaisten 2-bentsimidatsolikarbamiinihappoalkyyliesterien vesiliukoisten johdannaisten valmistaminen, joilla teho pysyy samana tai mahdollisesti kohoaa. 2-bentsimidatsolikarbamiinihappoalkyyliesterien veteen hyvin liukenevilla johdannaisilla voidaan kasvien mykooseja torjua tehokkaammin ja taloudellisemmin. Kasvit ottavat vastaan vesiliukoiset johdannaiset paremmin, ja ne jakautuvat kasvissa paremmin. Välittömästi jouduttuaan kasvin nestekierto-kuuluun ne vaikuttavat jo vähäisinä määrinä systemaattisina fungisidina. Myös ehkäisevässä käsittelyssä, kuten siemenen peittauksessa tai kasvien suihkutuksessa orastuksen jälkeen, vesiliukoiset tehoaineet ovat erittäin edullisia.

Nyt on keksitty, että yleisen kaavan (I)



mukaiset yhdisteet, jossa kaavassa R_1 ja R_3 on määritelty edellä, ovat veteen erittäin hyvin liukenevia ja että niillä lisäksi on ei-terapeuttinen fungisidinen ja ovisidinen vaikutus.

Yleisen kaavan (I) mukaisia yhdisteitä ja niiden suoloja ja kvaternäärisiä suoloja valmistetaan siten, että yleisen kaavan (II)



mukaiiset esterit alkyloidaan yleisen kaavan (III)



mukaisten yhdisteiden avulla, jossa kaavassa n on kokonaisluku 1-3, tai yleisen kaavan (IV)



mukaisten yhdisteiden avulla, jossa kaavassa n merkitsee samaa kuin yllä, ja X on halogeeni; M on vety, Na, K tai NH_4 -ryhmä.

Erään menetelmän edullisen suoritustavan mukaan saatetaan 2-bentsimidat-solikarbamiinihappoalkyyliesteri reaktioon sultonien kanssa. Sultonikomponenttina voidaan käyttää monia erilaisia yhdisteitä, esimerkiksi 1,3-propaanisultonia.

Menetelmällä valmistetut yleisen kaavan (IA) mukaiset yhdisteet voivat esiintyä myös tautomeerisessä muodossa (IB).

Yleisen kaavan (IB) mukaiset yhdisteet muodostavat molekyylissä olevan emäksisen ryhmän johdosta aisiäisiä suoloja. Niiden liuos on siten neutraali tai lähes neutraali. Nämä liuokset voidaan haluttaessa tehdä happamiksi tai alkalisisiksi ilman, että tapahtuu erottumista.

Käyttötekhnisesti on erittäin edullista käyttää keksinnön mukaisten tehoaineiden suoloja. Ca-, Mg-, Al- ja alkalisuoloille sekä orgaanisten emästen kanssa muodostetuille suoloille on yleensä ominaista erittäin hyvä liukenevuus veteen. Haluttaessa voidaan myös valmistaa keksinnön mukaisten yhdisteiden kvaternäärisiä suoloja.

Alkyyli- tai aralkyyli- -sulfonihapporyhmän sisältäviä 2-bentsimidatsolikarbamiinihappoalkyyliestereitä tai haluttaessa niiden suoloja voidaan erittäin edullisesti käyttää fungisidisina ja/tai ovisidisina aineina, jolloin niiden käyttö tapahtuu vesiliuoksena tai liuoksena vesipitoisessa liuottimessa, joka on veden kanssa sekoittuva. Vesiliuokset voivat sisältää 0,001-50 % tehoainetta.

Keksinnön mukaisia tehoaineita sisältävät vesiliuokset, jotka voivat lisäksi sisältää veden kanssa sekoittuvaa orgaanista liuotinta, valmistetaan tarkoituksenmukaisesti saattamalla 2-bentsimidatsolikarbamiinihappoalkyyliesterit, edullisesti happoamidien, varsinkin dimetyyliformamidin läsnäollessa, reaktioon sultonien kanssa ja laimentamalla saatu liuos vedellä. Tällä valmistusmenetelmällä työskentely on erittäin yksinkertaista; samankaltaisen vaikutuksen omaavien valmisteiden usein erilaisista työjaksoista muodostuvat formulointimenetelmät eivät ole tarpeen. Eräässä menetelmän edullisessa suoritusmuodossa reaktiossa saatu seos laimennetaan haluttuun väkevyyteen vasta käyttöpaikalla. Näin säästetään kuljetuskustannuksia.

Keksinnön mukaisten uusien fungisidisten ja/tai ovisidisten aineiden vesiliuokset ovat erittäin pysyviä, ja niitä voidaan varastoida pitkiä aikoja ilman, että tapahtuu liuoksen samenemista tai -happoadditiosuolojen tapauksessa -hydrolyysiä. Tämä uusien tehoaineiden ominaisuus on käyttöteknisesti erittäin merkitsevä.

Keksinnön kohteena olevien fungisidisten ja/tai ovisidisten aineiden vesiliuoksiin ei tarvitse sekoittaa emulgaattoreita, kiteytymistä estäviä aineita, pinta-aktiivisia aineita jne., kuitenkin on mahdollista lisätä tai liuottaa keksinnön mukaisiin vesipitoisiin valmisteisiin tällaisia aineita. Esitettyjä lisäaineita käytetään ennen kaikkea silloin, kun koostumus sisältää keksinnön mukaisen aineiden lisäksi myös muita aktiivisia komponentteja, esimerkiksi insektisidejä, bakterisidejä, nematosideja, fungisideja ym. maataloudessa tavallisia kemikaaleja, esimerkiksi kypsymistä edistäviä aineita.

Alkyyli-~~4~~-sulfonihapporyhmän sisältävistä 2-bentsimidatsolikarbamiinihappoalkyyliestereistä voidaan haluttaessa liuosten lisäksi valmistaa myös muita koostumuksia, esimerkiksi pölyteseoksia, pastoja, granulaatteja. Nämä valmistetaan sinänsä tunnetulla tavalla, esimerkiksi sekoittamalla tehoaineet sopivien kantoaineiden, kuten talkin, kaoliinin ja liidun kanssa, jolloin mahdollisesti käytetään mukana myös pinta-aktiivisia aineita ja dispergointiapuaineita, kuten esim. polyoksietyleenirasva-alkoholiestereitä, polyoksietyleenirasvahappoeettereitä, alkyyli- ja ariylisulfonaatteja, ligniiniä ja sulfiittiliipeä.

Tehoaineita voidaan käyttää sellaisinaan, koostumustensa muodossa ja näistä valmistettuina käyttömuotoina, kuten käyttövalmiina liuoksina, emulsioina, suspensioina, jauheina, pastoina, granulaatteina. Käyttö tapahtuu tavallisella tavalla, esimerkiksi suihkuttamalla, pölyttämällä, sumuttamalla tai kastamalla.

Keksinnön mukaiset tehoaineet tekevät mahdolliseksi erittäin edullisesti torjua jo sairastuneiden kasvien sienisairauksia: väkevä, neutraalin reaktion omaavan alkyyli- tai aralkyyli- ω -sulfonihapporyhmän sisältävän 2-bentsimidatsolikarbamiinihappoalkyyliesteri-johdannaisen vesiliuos injisoidaan sairastuneen kasvin varteen, oksiin tai juuriin. Näin voidaan sairastumisen jälkeen suoritettulla injeksiolla parantaa kasvi, ja joissakin tapauksissa voidaan ehkäisevässä käsittelyssä tarvittavat suuret ainemäärät ja kalliit suihkutuslaitteistot korvata injektioruiskulla. Keksintö ei kuitenkaan rajoitu tähän erityiseen ja täysin uuteen tapaan kasvien sienisairauksien torjumiseksi, vaan käsittää lisäksi kaikki ennestään tunnetut torjuntatavat, milloin niissä käytetään alkyyli- tai aralkyyli- ω -sulfoniryhmän sisältävää 2-bentsimidatsolikarbamiinihappoalkyyliesteri-johdannaista.

Keksinnön mukaisten johdannaisten valmistamiseksi saatetaan yleensä 2-bentsimidatsolikarbamiinihappoalkyyliesterit reaktioon happoamidin läsnäollessa alkyylisultonien kanssa. Tämän menetelmän eräässä edullisessa suoritumuodossa saatetaan 2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyliesteri dimetyyliformamidissa $80-153^{\circ}\text{C}$:ssä, edullisesti $110-130^{\circ}\text{C}$:ssä, reaktioon 1,3-propaanisultonin kanssa, ja saatua liuosta joko käytetään välittömästi fungisidisten ja/tai ovisidisten preparaattien valmistukseen, tai vesiliukoinen tuote, propyyli- ω -sulfonihapporyhmän sisältävä 2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyliesterijohdannainen saostetaan sopivalla liuottimella, esimerkiksi asetonilla. Yhdiste on vesiliukoinen, vesiliuoksen pH-arvo on 5-7.

Yhdisteiden fungistaattisen tehon tutkimiseen käytetään 3 %:lla agar-agarilla kiinteytettyä ohramallasravintoalustaa (pH 6,0-6,2). Juoksevassa muodossa oleva ravintoalusta kaadetaan petrimaljoihin, 50 ml kuhunkin, ja siihen lisätään tutkittavan yhdisteen 1:500 laimennettua vesi-alkoholiliuosta 1, 0,5, 0,25 ja 0,1 ml määrät. Ne sekoitetaan tasaiseksi seokseksi ravintoalustaan, ja siten saadaan ravintoalustoja, jotka sisältävät tutkittavaa yhdistettä pitoisuuksina 1:25 000, 1:50 000, 1:100 000 ja 1:250 000. Kiinteiksi muuttuneille ravintoalustoille ympätään pintaan koeorganismeja. 5 vuorokauden inkubaation jälkeen 28°C :ssä arvioidaan fungistaattinen teho. Pelkän vesi-alkoholiseoksen lisääminen ilman tehoainetta (kontrolli) ei vaikuta mitenkään mikro-organismien kasvuun.

Yllä olevan tutkimuksen tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon I.

Taulukko I

Fungistaattinen teho/rajalaimennus ($\mu\text{g/ml}$)

Sienikannat	Yhdiste		
	1	2	3
<i>Trichotheicium roseum</i>	4	4	4
<i>Fusarium oxysporum</i>	4	4	4
<i>Vericillium albo-atrum</i>	4	4	4
<i>Cladosporium herbarum</i>	4	4	4
<i>Septoria lycopersici</i>	4	4	4
<i>Ustilago maydis</i>	4	4	4
<i>Trichophyton gypseum</i>	4	4	10
" <i>mentagrophytes</i>	4	4	4
" <i>interdigitale</i>	4	4	4
" <i>rubrum</i>	4	4	4
<i>Epidermophyton Kaufmann-Wolf</i>	4	4	10
<i>Achorion quickeanum</i>	4	4	10
<i>Penicillium funiculosum</i>	2	2	2
<i>Penicillium simplicissimann</i>	2	2	2
<i>Aspegillus candidus</i>	2	2	2
<i>Aspergillus niger</i>	4	4	4

Yhdiste 1: 1-butylikarbamoyyli-2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyliesteri

Yhdiste 2: 2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyliesteri

Yhdiste 3: 2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyliesteri ja sen propyyli-~~w~~-sulfonihapporyhmän sisältävä johdannainenPropyyli-~~w~~-sulfonihapporyhmän sisältävän 2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyliesteri-johdannaisen fytotoksinen vaikutus tutkittiin seuraavasti:

Koekasviksi valittiin valkosinappi (*Sinapis alba*), joka on tunnetusti jopa kaksisirkkaisten joukossa yksi herkimmistä kasveista. 9 cm läpimittaisiin petrimaljoihin lisättiin multaa, jokaiseen petrimaljaan kylvettiin noin 50

sinapin siementä, ja kylvö peitettiin 2-3 mm kerroksella puutarhamultaa. Viljelmiä kasteltiin kaivovedellä. 20-22°C:ssä alkoivat kasvit itää ja saavuttivat 3-4 vuorokauden kuluttua 2-2,5 cm korkeuden. Näitä kasveja käsiteltiin nyt yllä olevilla yhdisteillä kahdella tavalla: toista koekasvien ryhmää suihkutettiin 0,2 %:sella ja 0,1 %:sella tehoaineen vesiliuoksella, toista koekasvien ryhmää kasteltiin samanvahvuksilla liuoksilla, jolloin petrimaljaa kohti käytettiin 5 ml liuosta.

Fytotoksista vaikutusta ei voitu havaita suihkutetuilla eikä kastelluilla kasveilla.

Valmistusesimerkissä 2 valmistetulla yhdisteellä (seuraavassa ABEM-PS) suoritettiin erilaisia kokeita vaikutuksen selvillesaamiseksi.

A) Maissin peittaus

Maissinjyviä käsiteltiin 0,05 %:sella, 0,1 %:sella ja 0,15 %:sella yhdisteellä ABEM-PS, minkä jälkeen tutkittiin itämisteho ja itävyys. Suoritettiin laboratoriokokeita ja peltokokeita.

Laboratoriokokeissa määritettiin itämisteho 4. päivänä itämisen jälkeen. Itävyys tutkittiin 6. päivänä. Molemmat arvosteluperusteet vastasivat vaatimuksia ja olivat identtisiä TMTD:llä ja vastaavasti Fundatsolilla käsitellyillä kasveilla saatujen tulosten kanssa.

Peltokokeessa käsiteltiin 600 g maissinsiementä ja se kylvettiin palstaan neljään 5 m pituiseen riviin. Tulosten arvioimiseksi laskettiin 3 viikkoa kylvöstä itäneet kasvit. Osoittautui, että yhdisteellä ABEM-PS samoin kuin TMTD:llä ja Fundatsolilla oli käsittelemättömään kontrolliin verrattuna positiivinen vaikutus.

Suurempaan palstaan kylvettiin peltokokeessa maissilajiketta OSSK-218, jota oli etukäteen peitattu TMTD:llä ja vastaavasti 0,10 %:lla ABEM-PS:ää. Keksinnön mukaisella yhdisteellä peitattaessa siemenistä iti 9,73 % enemmän ja sato oli 9,25 % korkeampi kuin TMTD:llä käsiteltäessä.

B) Ohran peittaus

Peittausaineeksi ohraan lisätyt fungisidit varmistavat kasvuaikana lyhyemmäksi tai pitemmäksi ajaksi suojan härmäsientä vastaan. Tämä on erittäin tärkeää, koska sairastumista ei aikaisessa vaiheessa (syksy tai alkukevät) voida havaita ulkoisten merkkien perusteella. Siksi voi tapahtua, että tärkeimmät ehkäisevät toimenpiteet jäävät suorittamatta.

Kevätohraa peitattiin keksinnön mukaisella yhdisteellä ABEM-PS pitoisuuksien ollessa 0,05 %, 0,10-% ja 0,15-%, sitten suoritettiin kylvö. Tämän peittauksen lisäksi ei suoritettu mitään muuta käsittelyä. Härmään sairastuminen arvioitiin koko kasvukauden aikana. Sairastuminen laskettiin prosentteina, prosenttiluvut saatiin sairastuneiden lehtien suhteesta terveisiin ja sairastuneiden lehtien rihmastopäällysteen suuruuden vertailusta.

Tulokseksi saatiin, että käsittelemättömällä kontrollilla oli sairastuminen 40 %, kun taas 0,1 %:lla ABEM-PS:ää käsitellyillä kasveilla oli sairastuminen 23 %. Vertailuksi Fundatsolilla käsitellyistä kasveista sairastui 26 %. Itämis-tehoon ja itävyyteen ei keksinnön mukainen yhdiste vaikuttanut.

C) Syysvehnän käsittely härmää vastaan

Yhdisteestä ABEM-PS valmistetaan suihkeliuoksia 0,05 %:n, 0,1 %:n ja 0,15 %:n tehoaineväkevyyksillä. Vehnä suihkutettiin kerran keväällä. Vaikutusta tarkkailtiin jatkuvasti vehnän tuleentumiseen asti. Tulos laskettiin %:eina sairastuneen lehtipinnan perusteella. Käsittelemättömällä kontrollilla oli sairastuminen 46,2 %, kun se oli 0,15 %:sella ABEM-PS-liuoksella suihkutetulla 16,5 %. Vertailuna käytetty 0,3 %:nen Fundatsoli-liuos rajoitti sairastumisen 14,5 %:iin.

D) Teho maissin ruostesieniä vastaan

Laboratoriokokeessa annettiin maissinjyvien itää 48 tuntia suodatinpaperilla, jotka oli kastettu tutkittavaan liuokseen, sitten ne tartutettiin ruostesienisuspensiolla (500 solua/mm³).

Tämän jälkeen maissinidut vietiin ilmastointihuoneeseen 27°C:een ja 70 %:n suhteelliseen ilmankosteuteen ja jätettiin sinne 5 vuorokaudeksi. Sitten määritettiin sairastuminen %:eina. Vertailuaineena käytetty Fundatsol pystyi ehkäisemään sairastumisen 0,2 %:n väkevyydellä 100 %:sesti, kun taas ABEM-PS jo väkevyydellä 0,05 % suojasi täysin ruostesientä vastaan.

Keksintöä valaistaan seuraavassa lähemmin esimerkein.

Esimerkki 1

200 g 2-bentsimidatsolikarbamiinihappoetyyliesteriä 400 ml:ssa dimetyyli-formamidia kuumennetaan sekoittaen 80°C:een, sitten lisätään 150 g 1,3-propaanisultonia. Reaktio on eksoterminen, ja reaktioseos kuumenee sen johdosta 120°C:een. Se saa olla tässä lämpötilassa 30 minuuttia. Reaktio on päättynyt, kun reaktioseoksesta otettu vedellä laimennettu tippa muodostaa kirkaan liuoksen. Dimetyyli-formamidiliuos sisältää määritysten mukaan 310 g tuotetta. Liuosta voidaan vastavasti laimennettuna käyttää kasvinsuojeluaineena.

Esimerkki 2

20 g 2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyliesteriä ja 15 g propaanisultonia sekoitetaan 40 ml:aan dimetyyli-formamidia, ja seos kuumennetaan 110-130°C:hen. 15 minuutin kuluttua liuos kirkastuu. Sitä kuumennetaan vielä 15 minuuttia, sitten jäähdytetään huoneen lämpötilaan. Jäähdytetty liuos tiputetaan sekoittaen 0°C:ssä 600 ml:aan asetonia. Saostunut sakka pestään asetonilla. Kuivaamisen jälkeen tyhjässä 50°C:ssä saadaan 30,5 g tuotetta, joka sulaa 110-112°C:ssä. Saanto 92,3 %.

Analyysi:

laskettu : C 46,1 %, H 4,85 %, N 13,4 %, S 10,05 %

löydetty: C 45,69 %, H 5,03 %, N 13,4 %, S 9,67 %

Yhdiste on veteen täysin liukeneva, vesiliuoksen pH on 6. IR-spektrissä on olennaisia eroja 2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyliesterin spektriin nähden, ja siinä on tyypilliset nauhat 1045 cm^{-1} ja 1760 cm^{-1} .

Esimerkki 3

Propyyliisulfonihapporyhmän sisältävää 2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyliesterin johdannaista liuotetaan 3,1 g 20 ml:aan vettä, ja liuokseen lisätään 1 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:ta. Saadaan vihreä liuos.

Esimerkki 4

3,1 g propyyliisulfonihapporyhmän sisältävää 2-bentsimidatsolikarbamiinihappometyyliesterin johdannaista liuotetaan 20 ml:aan vettä, ja liuokseen lisätään 1,4 g metyylietyyliamiinia. Syntyy pieni määrä sakkaa, minkä vuoksi liuos kirkastetaan aktiivihiilellä.

Esimerkki 5

Työskennellään esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Saatu dimetyyliformamidiliuos laimennetaan tehoainepitoisuuteen 80 ppm ja sitä käytetään suihkutusaineena kasvinsuojelussa.

Esimerkki 6

Työskennellään esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Saatuun dimetyyliformamidiliuokseen lisätään tehoaineen suhteen 50 % kalsiummagnesiumligniinisulfonaattia, 5 % hydratoitua attapulgiittia ja 8 % vedetöntä natriumkarbonaattia. Seos laimennetaan vedellä 300 ppm:n tehoaineväkevyyteen, ja sitä käytetään suihkutusaineena.

Esimerkki 7

Työskennellään esimerkissä 2 kuvatulla tavalla. Saatu tuote laimennetaan vedellä, ja liuoksen väkevyyys säädetään halutuksi. Suihkutusaineena käytettävään liuokseen lisätään haluttaessa kostutusainetta, kuten esimerkiksi alkyylisulfonaatteja, polyglykolia, metyyliisellosoivia.

Esimerkki 8

Työskennellään esimerkissä 2 kuvatulla tavalla, ja saadusta tuotteesta valmistetaan seuraava suihkutusjauhe (emulgoituva väkevöite):

25-50 % tuotetta esimerkin 2 mukaan

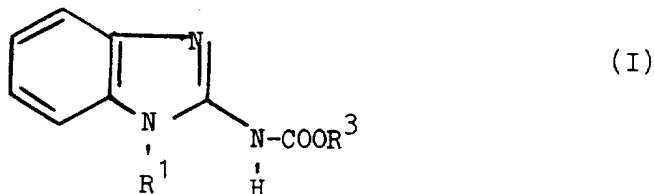
50-70 % täyteainetta, esimerkiksi talkkia, kaoliinia, liitua

0,1-0,5 % metyyliiselluloosaa

2-3 % natriumalkyyli-naftaleenisulfonaattia.

Patenttivaatimukset:

1. 2-bentsimidatsoli-karbamiinihappoesterijohdannaisia, joilla on ei-terapeuttinen fungisidinen ja ovisidinen vaikutus, t u n n e t t u siitä, että yhdisteillä on yleiskaava (I)



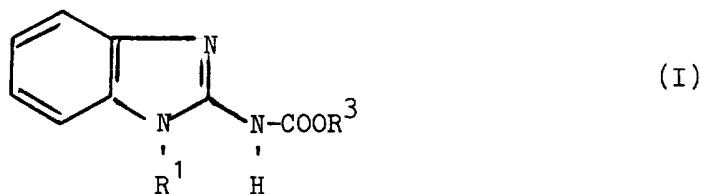
jossa R¹ merkitsee $-(CH_2)_n-SO_3H$ -ryhmää, jossa n on 1-3, ja R³ on alempi alkyyliryhmä; sekä niiden suolat ja kvaternääriset suolat.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että se on 1-sulfonyylipropyli-bentsimidatsoli-2-yyli-karbamiinihappometyyliesteri.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että se on 1-sulfonyylipropyli-bentsimidatsoli-2-yylikarbamiinihappoetyyliesteri.

Patentkrav:

1. 2-bensimidazol-karbaminsyraesterderivat med icke-terapeutisk fungicid och ovidic verkan, k ä n n e t e c k n a t därav, att föreningarna har den allmänna formeln (I)



vari R¹ står för $-(CH_2)_n-SO_3H$ -gruppen, vari n = 1-3, och R³ står för en lägre alkylgrupp; samt deras salter och kvaternära salter.

2. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den är en 1-sulfonylpropyl-bensimidazol-2-yl-karbaminsyrametyylester.

3. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den är en 1-sulfonylpropyl-bensimidazol-2-ylkarbaminsyraetyylester.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer