

---

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8004502**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **N-acyl-S-halogeenaalkyl-(of S-halogeenvinyl)-thiolcarbamaten met fungicide werking.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>: C07C155/02, A01N47/12.
- ⑦1 Aanvrager: Montedison S.p.A. te Milaan, Italië.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.  
Octroobureau Vriesendorp & Gaade  
Dr. Kuyperstraat 6  
2514 BB 's-Gravenhage.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8004502.
- ②2 Ingediend 7 augustus 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 16 augustus 1979, 9 oktober 1979.
- ③3 Land van voorrang: Italië (IT).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 2514479 , 2634179 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 18 februari 1981.

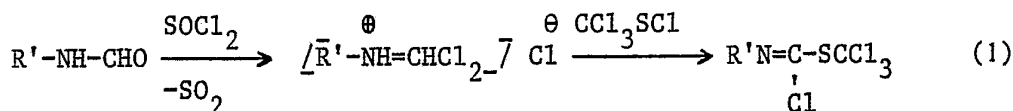
De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

N-acyl-S-halogeenaalkyl-(of S-halogeenvinyl)-thiolcarbamaten met fungicide werking.

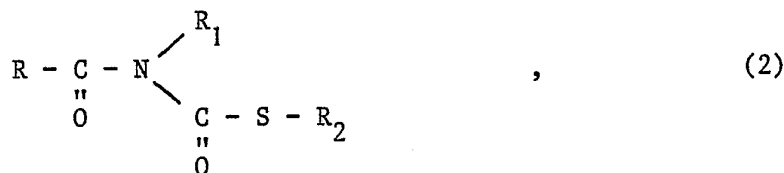
De uitvinding heeft betrekking op nieuwe N-acyl-S-halogeenaalkyl- of S-halogeenvinylthiolcarbamaat-fungiciden, op een werkwijze ter bereiding daarvan en op de toepassing daarvan voor het bestrijden van infecties, veroorzaakt door fungi in nuttige planten.

Als chemische verbindingen zijn de trichloormethylthiomidoylchloriden reeds bekend en deze verbindingen kunnen gemakkelijk worden verkregen, bijvoorbeeld volgens de werkwijze, beschreven door E. Kuhle, Angew. Chemie (Intern. Ed. 1, No. 12, 1962, pag. 647), uitgaande van een stikstof-gesubstitueerd formamide volgens de reactievergelijking:



Van de fungicide thiolcarbamaten zijn slechts de alkyl-m-alkyloxyfenylthiolcarbamaten beschreven. Zij werken tegen fungi van het Pythium-soort, die de rotting van de wortels van verscheidene in de landbouw van belangzijnde planten, in hoofdzaak groenten, veroorzaken (Amerikaans octrooischrift 4.056.594).

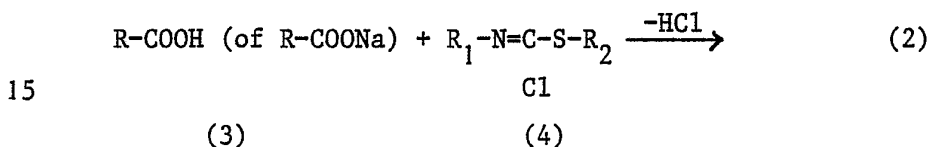
Gevonden werd nu dat nieuwe N-acyl-S-halogeenaalkyl- of S-halogeenvinylthiolcarbamaten met de algemene formule



waarin R voorstelt een fenylgroep, eventueel gesubstitueerd door

halogeenatomen, een benzylgroep, een alkylgroep met 1-5 koolstofatomen, eventueel gesubstitueerd door halogeenatomen,  $R_1$  voorstelt een alkylgroep met 1-4 koolstofatomen of een fenylgroep, eventueel gesubstitueerd door alkyl met 1-3 koolstofatomen, en  $R_2$  voorstelt  
 5  $-CCl_3$ ,  $-CCl_2-CCl_2X$ ,  $-CCl=CClX$  of  $-CCl_2Y$ , waarin X voorstelt H of Cl en Y voorstelt H of F, een hoge fungicide activiteit en een breed werkingstraject bezitten.

De uitvinding voorziet eveneens in een werkwijze ter bereiding van de bovengenoemde verbindingen, hierdoor gekenmerkt, dat men een carbonzuur (3) of een natriumzout daarvan in  
 10 reactie brengt met een imidoylchloride (4) volgens de reactievergelijking



waarin R,  $R_1$  en  $R_2$  de hierboven bij de algemene formule 2 aangegeven betekenissen bezitten.

De reactie kan worden uitgevoerd in een inert  
 20 oplosmiddel, bij voorkeur een aromatische koolwaterstof (bijvoorbeeld benzeen) of in een tweefasensysteem volgens een zogenoemde "fasetransport" techniek.

Meer in het bijzonder wordt, wanneer  $R_1$  een groep met een alkyl-karakter is, de reactie bij voorkeur uitgevoerd in  
 25 een homogene fase, in tegenwoordigheid van een tertiair amine, bij de kooktemperatuur van het oplosmiddel. Wanneer  $R_1$  echter een groep met een aromatisch karakter is wordt de reactie bij voorkeur uitgevoerd volgens de fasetransporttechniek onder gebruikmaking van het carbonzuur in de vorm van een alkalimetaalzout en  
 30 als oplosmiddelmengsel, van water en een aromatische koolwaterstof, in tegenwoordigheid van kleine hoeveelheden van een kwaternair ammoniumzout.

De imidoylchloriden met de formule 4 zijn algemeen bekende verbindingen en kunnen worden bereid volgens de  
 35 werkwijze, beschreven door E. Kohle, Angew. Chemie, Internat. Ed. 1/12, 647 (1962). Verbindingen 1, 3, 8 en 9, beschreven in res-

pectievelijk voorbeelden I, II, III en IV, en verbindingen 2, 4, 5, 6 en 7, beschreven in de onderstaande tabel A, werden op een dergelijke manier bereid.

Tabel A

Enkele N-acetyl-trichloormethylthiolcarbamaten met de algemene formule 1 en de fysische en chemische eigenschappen daarvan.

No.	Structuur	Smeltpunt	S		Cl		Elementair analyse				
			gev.	theor.	gev.	theor.	C	H	N		
			gev.	theor.	gev.	theor.	theor.	gev.	theor.	gev.	
2	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}-\text{N} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{C}-\text{SCCl}_3 \\   \\ \text{O} \end{array}$	vloeistof	8,98	9,04	28,63	30,0					
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}-\text{N} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{C}-\text{SCCl}_3 \\   \\ \text{O} \end{array}$	vloeistof	7,25	8,25	26,9	27,4	48,35	49,5	3,38	3,31	3,60
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{C}-\text{N} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{C}-\text{S}-\text{CCl}_3 \\   \\ \text{O} \end{array}$	96-97°C	7,50	7,58	31,90	33,53					
6	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}-\text{N} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{C}-\text{SCCl}_3 \\   \\ \text{O} \end{array}$	127-130°C			39,0	40,87					
7	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}-\text{N} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{C}-\text{S}-\text{CCl}_3 \\   \\ \text{O} \end{array}$	104-106°C	8,44	8,25	25,22	27,38					

De verbindingen met de algemene formule 2 bezitten een sterke fungicide activiteit, die in het bijzonder doeltreffend is bij het voorkomen van infecties, veroorzaakt door Peronospora (Plasmopara viticola), grijze meeldauw (Botrytis cinerea) en bonenroest (Uromyces appendiculatus). Dat wil zeggen dat de verbindingen volgens de uitvinding het optreden van de infectie kunnen verhinderen.

De activiteit van deze verbindingen is analoog aan die van de verbindingen, die alom in de techniek worden toegepast en die behoren tot groepen, die verschillen van die van de verbindingen met de formule 2.

De activiteiten, die vertoond worden door een aantal van de verbindingen volgens de uitvinding bij het voorkomen van infecties, veroorzaakt door Peronospora, grijze meeldauw en bonenroest, bepaald volgens de in voorbeeld V beschreven methode, zijn aangegeven in de onderstaande tabellen.

Tabel B

Preventieve activiteit tegen wijn-meeldauw (Peronospora)  
bij aanbrenging op de bladeren.

Verbinding	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Dosis °/oo	Aantal dagen, ver- lopen tussen aan- brenging en infectie	
					1	7
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	SCCl <sub>3</sub>	0,5 0,12	100 100	100 100
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCCl <sub>3</sub>	0,5 0,12	100 100	82 40
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SCCl <sub>3</sub>	0,5 0,12	100 100	100 100
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-CH <sub>3</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	SCCl <sub>3</sub>	0,5 0,12	100 100	100 80
5	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CH <sub>3</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	SCCl <sub>3</sub>	0,5 0,12	100 60	- -
6	CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SCCl <sub>3</sub>	0,5 0,12	100 100	100 100
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CCl <sub>2</sub> F	0,5 0,12	100 100	100 100
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CHCl <sub>2</sub>	0,5 0,12	100 100	100 100

Tabel C

Preventieve activiteit tegen Botrytis c. (grijze schimmel)  
bij aanbrenging op de bladeren van wijnplanten.

Verbinding	Dosis °/oo	Aantal dagen, verlopen tussen aan- brenging en infectie	
		1	7
1	0,5	100	100
	0,37	100	100
	0,18	100	100
2	0,5	100	90
	0,18	70	44
3	0,5	100	100
	0,37	100	100
	0,18	100	96
4	0,5	100	84
	0,18	100	78
5	0,5	100	78
	0,18	100	64
6	0,5	100	100
	0,37	100	100
	0,18	100	80

Tabel D

Preventieve activiteit tegen bonenroest bij aanbrenging op de bladeren van de plant.

Verbinding	Dosis °/oo	Aantal dagen, verlopen tussen aanbrenging en infectie	
		1	6
1	1	100	100
	0,5	100	100
2	1	100	100
	0,5	99	66
4	1	100	100
	0,5	95	95
8	1	100	100
	0,5	100	100
9	1	100	100
	0,5	100	100

Tabel E

Preventieve activiteit tegen Botrytis cinerea (grijze meeldauw) bij aanbrengen op de bladeren van de tomatenplant.

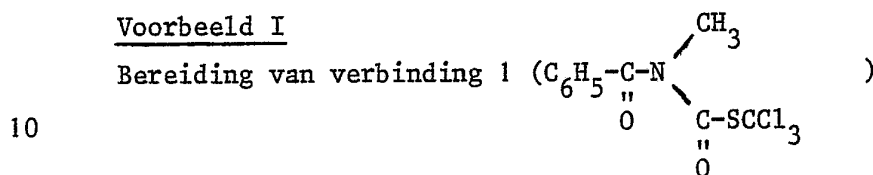
Verbinding	Dosis °/oo	Preventieve activiteit	
		na 1 dag (1)	na 7 dagen (1)
8 (zie voorbeeld IV)	0,5	100	100
	0,37	100	100
	0,18	100	100
9 (zie voorbeeld V)	0,5	84	
	0,18	70	

(1) Aantal dagen, verlopen tussen aanbrenging en infectie.

De verbindingen volgens de uitvinding kunnen volgens gebruikelijke methodes worden gerecepteerd tot poeders, bevochtigbare poeders, suspensies, emulsies en oplossingen in oplosmiddelen, indien nodig onder gebruikmaking van oppervlak-actieve middelen.

De uitvinding wordt verder toegelicht maar niet beperkt door de volgende voorbeelden.

Voorbeeld I



Een mengsel van 3,6 g benzoëzuur en 6,7 g methyl-aminochloor-S-trichloormethylthioformiaat ( $\text{CH}_3-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SCCl}_3 \end{array} )$  in 50 ml benzeen werd bij kamertemperatuur toegevoegd aan 4,8 ml triethylamine in 20 ml benzeen. Het reactiemengsel werd gedurende 3 uren onder terugvloei-coeling verhit. Het triethylamine-hydrochloride werd vervolgens afgescheiden en de organische fase werd geleid over een 4 cm dikke silicagel-laag. Na de afdamping van het oplosmiddel werden 10 g ruw produkt verkregen, waaruit na de behandeling met 20 ml hexaan 2,5 g van een gele vaste stof werden geprecipiteerd.

Deze vaste stof werd gekristalliseerd uit 95 %'s ethanol (15 ml) en gaf 1,5 g van de verbinding 1 als een witte kristallijne stof met een smeltpunt van 126-127°C.

Elementair analyse:

S gevonden = 9,98 %; S theor. = 10,31 %

Cl gevonden = 32,42 %, C- theor. = 34,2 %.

IR-analyse: 1695  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta \text{C} = \text{O}$ )

1650  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta \text{C} = \text{O}$ )

andere banden bij: 1210  $\text{cm}^{-1}$ , 1060  $\text{cm}^{-1}$ , 795  $\text{cm}^{-1}$ .

NMR-analyse: 3,34 ppm (S, 3H)

7,56 ppm (S, 5H)





NMR-analyse: (CDCl<sub>3</sub>, TMS)  
 (ppm) 7,03 (s, 1H)  
 7,35 (m, 10H)  
 (s = singlet, m = multiplet).

5 Voorbeeld V

Werkwijze ter bepaling van de fungicide activiteit.

(a) Preventieve activiteit ten opzichte van wijn-meeldauw (Plasmopara viticola (B. et Col.) Berl. et de Toni).

10 Bladeren van wijnplanten cv. Dolcetto, gegroeid in potten in een geconditioneerde kamer bij 25°C en een relatieve vochtigheid van 60 %, werden door besprenkeling van de beide bladoppervlakken behandeld met een water-aceton-oplossing, bevattende 20 vol.% aceton, van het te onderzoeken produkt.

15 Na 1 dag werd de helft van de onderzochte planten kunstmatig geïnfecteerd met een waterige suspensie van Plasmopara viticola conidia (200.000 conidia/cm<sup>3</sup>).

20 Na een verblijftijd van 24 uren in een met vocht verzadigde kamer bij 21°C werden de planten overgebracht naar een kamer met een relatieve vochtigheid van 70 % en een temperatuur van 21°C gedurende een incubatieperiode van 7 dagen.

25 De andere helft van de planten werd na 7 dagen kunstmatig geïnfecteerd door inoculatie van het benedenoppervlak van de bladeren op dezelfde wijze als die welke na 24 uren werden geïnfecteerd. De infectiegraad werd visueel vastgesteld na afloop van de incubatieperiode op basis van een waarderingschaal, die varieerde van 100 (gezonde planten) tot 0 (volledig geïnfecteerde planten).

30 (b) Preventieve activiteit tegen Botrytis cinerea op tomatenplanten.

De activiteit werd bepaald op 40 dagen oude tomatenplanten cv. Marmande, gegroeid in potten in een geconditioneerde kamer bij 25°C en een relatieve vochtigheid van 60 %.

35 De beide bladoppervlakken van de gebruikte planten werden besprenkeld met een water-aceton-oplossing, bevattende 20 vol.% aceton, van de te onderzoeken produkten. De ene helft

van de proefplanten werd kunstmatig geïnfecteerd na 1 dag door  
 inoculatie van de beide oppervlakken van elk blad met een suspen-  
 sie in een worteltjes-bouillon van Botrytis cinerea (1.000.000  
 sporen/cm<sup>3</sup>). Na een verblijftijd van 24 uren in een met vocht  
 5 verzadigde kamer bij 26°C werden de planten overgebracht naar een  
 kamer met een relatieve vochtigheid van 70 % en een temperatuur  
 van 26°C gedurende een incubatieperiode van 6 dagen. De andere  
 helft van de proefplaten werd kunstmatig geïnfecteerd na 7 dagen  
 door inoculatie van de beide oppervlakken van de bladeren op de-  
 10 zelfde wijze als de na 24 uren geïnfecteerde bladeren.

De infectiegraad werd visueel vastgesteld na af-  
 loop van de incubatieperiode op basis van een waarderingsschaal,  
 die varieerde van 100 (gezonde planten) tot 0 (volledig geïnfec-  
 teerde planten).

15 (c) Preventieve activiteit ten opzichte van bonen-  
 roest ( Uromyces appendiculatus (Pers.) Link).

De bladeren van bonenplanten cv. Borlotto de  
 Vigevano, gegroeid in potten in een geconditioneerde kamer bij  
 25°C en een relatieve vochtigheid van 60 %, werden behandeld  
 20 door besprenkeling van de beide bladoppervlakken met een water-  
 aceton-oplossing, bevattende 20 vol.% aceton, van de te onderzoeken  
 produkten. De ene helft van de proefplaten werd kunstmatig geïn-  
 fecteerd na 24 uren door inoculatie van het benedenoppervlak van  
 elk blad met een suspensie van Uromyces appendiculatus (200.000  
 25 sporen/cm<sup>3</sup>). Na een verblijftijd van 24 uren in een met vocht  
 verzadigde kamer bij 21°C werden de planten overgebracht naar een  
 kamer met een relatieve vochtigheid van 70 % en een temperatuur  
 van 23°C gedurende de incubatieperiode (14 dagen).

De andere helft van de proefplanten werd kunstma-  
 30 tig geïnfecteerd na 7 dagen door inoculatie van de beneden-  
 oppervlakken van de bladeren op dezelfde wijze als de na 24 uren  
 geïnfecteerde bladeren.

De infectiegraad werd visueel bepaald na afloop  
 van de incubatieperiode op basis van een waarderingsschaal, die  
 35 varieerde van 100 (gezonden planten) tot 0 (volledig geïnfecteer-  
 de planten).



kenmerk, dat de verbinding benzoyl-N-(n-butyl)-N-(trichloor-methylthiol)-carbamaat is.

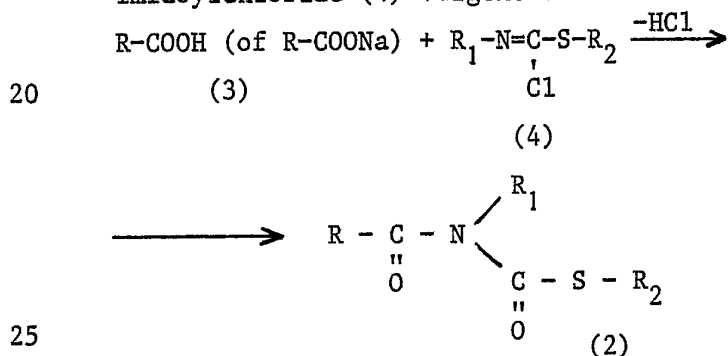
9. Verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de verbinding benzoyl-N-(fenyl)-N-(trichloormethylthiol)-carbamaat is.

10. Verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de verbinding benzoyl-N-(2-toluyyl)-N-(trichloormethylthiol)-carbamaat is.

11. Verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de verbinding 4-chloorbenzoyl-N-(2-toluyyl)-N-(trichloormethylthiol)-carbamaat is.

12. Verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de verbinding chlooracetyl-N-(fenyl)-N-(trichloormethylthiol)-carbamaat is.

13. Werkwijze ter bereiding van de verbindingen als gedefinieerd in conclusie 1, met het kenmerk, dat men een carbonzuur of het natriumzout (3) daarvan in reactie brengt met een imidoylchloride (4) volgens de reactievergelijking



waarin R, R<sub>1</sub> en R<sub>2</sub> de in conclusie 1 aangegeven betekenissen bezitten.

14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de reactie tussen het carbonzuur (3) en het imidoylchloride (4) wordt uitgevoerd in een aromatisch oplosmiddel in tegenwoordigheid van een tertiair amine en bij de kooktemperatuur van het oplosmiddel.

15. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de reactie tussen het natriumzout van het carbonzuur (3) en het imidoylchloride (4) wordt uitgevoerd onder gebruikmaking van een aromatische koolwaterstof en water als oplosmiddelen

en in tegenwoordigheid van een kwaternair ammoniumzout.

16. Werkwijze voor het bestrijden van infecties, veroorzaakt door fungi, bij nuttige planten, met het kenmerk, dat een geschikte hoeveelheid van een of meer verbindingen als gedefinieerd in conclusie 1, als zodanig of in de vorm van een geschikt preparaat, wordt verdeeld over de planten voor het begin van de infectie in doses van 0,12 % en hoger.

17. Werkwijze voor het bestrijden van infecties, veroorzaakt door fungi bij bruikbare planten, volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de te bestrijden infectie wordt veroorzaakt door fungi, die behoren tot de orde van de Phycomyceti.

18. Werkwijze voor het bestrijden van infecties, veroorzaakt door fungi bij bruikbare planten, volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de te bestrijden infectie wordt veroorzaakt door fungi, die behoren tot de orde van de Ascomyceti.

19. Werkwijze voor het bestrijden van infecties, veroorzaakt door fungi bij bruikbare planten, volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de te bestrijden infectie wordt veroorzaakt door fungi, die behoren tot de orde van de Basidiomyceti.

20. Fungicide preparaten, die als werkzame stof een of meer van de in conclusie 1 gedefinieerde verbindingen bevatten.

21. Fungicide preparaten volgens conclusie 20 in de vorm van voorwerpen.

22. Verbindingen, preparaten en werkwijzen als beschreven in de beschrijving en/of voorbeelden.