



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

211398
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 26 10 78
(21) (PV 3202-79)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 26 10 77
(845514) Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 30 06 81
(45) Vydáno 15 07 84

(51) Int. C³
A 01 N 9/20

34/18 gpr

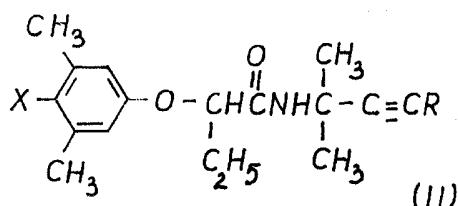
(72) Autor vynálezu WALKER FRANCIS HARRY, MILL VALLEY a BAKER DON ROBERT, ORINDA (Sp. st. a.)
(73) Majitel patentu STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT (Sp. st. a.)

(54) Fungicidní prostředek pro potlačování padlí

1

N-dimethylacetonitrilo- α -(substituované fenoxi)alkylamidy a jejich použití jako miticidů je popsáno v patentu US č. 4 001 427. Tyto sloučeniny se podstatně liší od sloučenin podle tohoto vynálezu, jak vzhledem k použitelnosti, tak vzhledem k substituci fenoxyskupiny, přičemž podobnou substituci nebo změnu substituce nebylo možno z popisu uvedeného patentu očekávat. Další podobné sloučeniny jsou popsány v patentu US č. 3 557 209, který rovněž nezahrnuje ani nové použití, ani konkrétní substituci fenoxyskupiny podle tohoto vynálezu.

Předmětem vynálezu je fungicidní prostředek pro potlačování padlí, který jako účinnou látku obsahuje N-alkinyl-2-(substituovaný fenoxi)butyramid obecného vzorce II



kde

X je brom nebo methyl a
R je vodík nebo methyl.

211398

2

Popsané sloučeniny jsou v účinném množství použitelné pro potlačování růstu padlí. Sloučeniny podle vynálezu se připravují běžnými reakcemi s použitím vhodně vybraných výchozích látek a mohou být aplikovány běžným způsobem.

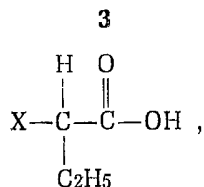
U sloučenin obecného vzorce II substituent X výhodně znamená brom a substituent R výhodně znamená methyl.

Sloučeniny podle vynálezu jsou v účinném množství použitelné jako prostředky proti padlí. Pojmem „prostředky proti padlí“ se zde označují sloučeniny, použitelné k potlačování růstu houby, označované jako padlí. Potlačování růstu padlí pomocí uvedených sloučenin může být prováděno tak, že se účinné množství sloučeniny aplikuje v prostředí, kde je podporován růst padlí. Sloučeniny mohou být aplikovány na kterékoli ploše, kde je podporován růst a vývoj houby způsobující padlí. „Potlačováním“ se rozumí zabránění růstu houby.

Nové sloučeniny podle vynálezu lze obecně připravit takto:

1. Příprava (3,4,5-trisubstituované fenoxi)alkanové kyseliny

3,4,5-trisubstituovaný fenol se nechá reagovat s halogensubstituovanou alifatickou kyselinou vzorce



kde

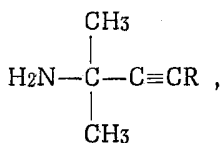
X je chlor nebo brom, v přítomnosti hydroxidu sodného při teplotě asi 40 až asi 110 °C za vzniku odpovídající 2-(3,4,5-trisubstituované)fenoxyalkanové kyseliny.

2. Příprava chloridu (3,4,5-trisubstituované fenoxi)alkanové kyseliny

Kyselina připravená ve stupni 1 se nechá reagovat s fosgenem při teplotě asi 40 až asi 70 °C v přítomnosti dimethylformamidu jako katalyzátoru za vzniku odpovídajícího chloridu (3,4,5-substituované fenoxi)alkanové kyseliny.

3. Příprava amidů (3,4,5-substituovaných fenoxi)alkanových kyselin podle vynálezu

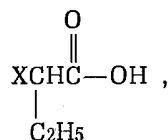
Chlorid kyseliny, připravený ve stupni 2, se nechá reagovat s aminem vzorce



kde

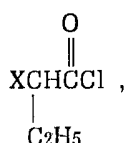
R je vodík nebo methyl, v přítomnosti hydroxidu sodného nebo organické báze, jako je triethylamin, v rozpouštědle, jako je methylenchlorid, při teplotě asi -15 až asi 35 °C za vzniku žádaného amidu.

Alternativní způsob přípravy spočívá v reakci α -halogensubstituované alifatické kyseliny vzorce



kde

X je chlor nebo brom, s fosgenem a dimethylformamidem jako katalyzátorem za vzniku odpovídajícího acylchloridu vzorce

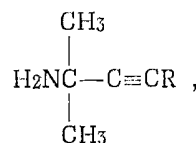


kde

X je chlor nebo brom,

4

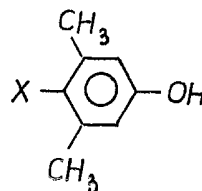
který se pak nechá reagovat s aminem vzorce



kde

R je vodík nebo methyl, v přítomnosti organické báze, jako je triethylamin, za vzniku odpovídajícího α -halogenaalkylamidu.

Tento amid se nechá reagovat se sodnou solí fenolu vzorce



kde

X je vodík, chlor, brom, thiokyanoskupina nebo methyl,

přípravenou reakcí tohoto fenolu a hydridu sodného v tetrahydrofuranu za vzniku amidů podle vynálezu.

Následující příklady demonstrují přípravu nových sloučenin a jejich použitelnost při potlačování padlí.

Příklad 1

N-(1,1-dimethyl-2'-butinyl)-2-(4-brom-3,5-dimethylfenoxi)butyramid

a) 18 g (0,09 molu) 4-brom-3,5-dimethylfenolu se smísí s 18 g (0,11 molu) kyseliny 2-brommásečné v 500 ml baňce opatřené míchadlem a udržované na teplotě 15 °C. Ke směsi se za rychlého míchání přidá 18,4 g (0,23 molu) 50% vodného hydroxidu sodného. Teplota, která během přidávání stoupá na 45 °C, se chladicí lázní udržuje pod 45 °C. Po přidání veškerého hydroxidu sodného se skončí chlazení a směs se 15 minut zahřívá na 110 °C. Pak se za míchání přidá 20 ml vody, 50 ml perchlorethylenu a 20 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, směs se zahřívá na 85 °C, rozdělí se fáze a organická vrstva se ochladí. Produkt, který byl pomocí nukleárně magnetického rezonančního spektra identifikován jako kyselina 2-(4-brom-3,5-dimethylfenoxi)másečná, se oddělil jako pevná látka, která byla izolována filtrací a vysušena na vzduchu za vzniku 21,3 g (výžitek 82 %) produktu o teplotě tání 78 až 85 °C.

b) 21,3 g (0,07 molu) kyseliny, vyrobené ve stupni a), se suspenduje v 50 ml toluenu v 500 ml baňce, opatřené trubičkou pro přívod plynu, míchadlem, teploměrem a chladičem se suchým ledem a isopropylalkoholem, přidá se 0,2 ml dimethylformamidu a

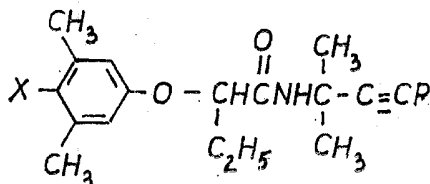
směs se zahřívá na 60 °C. Do směsi se pomalu přivádí 10,0 g (0,10 molu) fosgenu. Po skončení přídavku fosgenu se odstraní chladič se suchým ledem a nahradí se vodním chladičem. Přebytný fosgen a chlorovodík se odstraní proháněním argonu při 60 °Celsia. Ochlazením roztoku a odstraněním rozpouštědla za vakua se získá 21,3 g (výtěžek 99,6 %) produktu ve formě oleje, který byl pomocí nukleárně magnetického rezonančního spektra identifikován jako 2-(4-brom-3,5-dimethylfenoxy)butyrylchlorid.

c) 8 g (0,03 molu) acylchloridu, vyrobeného ve stupni b), se po kapkách přidá do 300 ml baňky, obsahující míchaný roztok 3,9 gramu (0,04 molu) 4-amino-4-methyl-2-butinu a 4,0 g (0,04 molu) triethylaminu ve 100 ml methylenchloridu, při 10 až 15 °C. K udržení teploty je nutné chlazení. Po přidání veškerého acylchloridu se směs nechá

zaujmout teplotu místnosti a produkt se izoluje postupným promytím po 100 ml vody, zředěné kyseliny chlorovodíkové, 5 % roztoku uhličitanu sodného a vody. Organická fáze se vysuší síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odstraní ve vakuu za vzniku 6,8 g (výtěžek 62 %) pevné látky o teplotě tání 81,5 až 82,5 °C. Produkt byl pomocí nukleárně magnetického rezonančního spektra identifikován jako titulní sloučenina.

V následujících tabulkách jsou naneseny výsledky uvedeného příkladu spolu s dalšími dvěma příklady, při kterých se postupovalo analogickým způsobem s použitím příslušných výchozích látek. Sloučeniny, uvedené v tabulce, jsou typickými příklady sloučenin podle vynálezu. Každá sloučenina je označena číslem, na které se pak odkazuje v dalším textu.

TABULKA I



Sloučenina číslo	X	R	Fyzikální vlastnosti teplota tání (°C)
7	—Br	—H	104 až 106
8	—Br	—CH ₃	81,5 až 82,5
9	—CH ₃	—H	100 až 102

Zkoušky účinnosti jako foliární fungicid

Preventivní účinnost vůči padlí rdesnovému na fazolu

Zkoumaná látka se rozpustí ve vhodném rozpouštědle a zředí se vodou obsahující několik kapek Tweenu 20^R (smáčedlo na bázi polyoxyethylensorbitanmonolaurátu). Zkušební roztoky o koncentraci od 1000 ppm dolů se rozpráší tak, až stékkají, na primární listy fazolu obecného (*Phaseolus vulgaris* L.). Když jsou rostliny suché, listy se popráší sporami padlí rdesnového (*Erysiphe polygoni* De Candolle) a rostliny se uchovávají ve skleníku, dokud na povrchu listů nedojde k růstu houby. Účinnost se zaznamenává jako nejnižší koncentrace v ppm, která působí 50% snížení tvorby mycelia oproti neošetřeným inokulovaným rostlinám. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce II.

TABULKA II

Preventivní působení

Sloučenina číslo	Padlí rdesnové na fazolu
7	100
8	25
9	500

Sloučeniny podle vynálezu jsou obvykle zabudovány do vhodné aplikační formy. Mohou být například obsaženy v pesticidních kompozicích, které se dodávají ve formě emulzí, suspenzí, roztoků, prášků a aerosolových směsí. Tyto kompozice obecně obsahují kromě aktivní sloučeniny pomocné látky, které jsou v pesticidních přípravcích běžné. Aktivní sloučeniny podle vynálezu mohou být v uvedených kompozicích přítomny jako jediná pesticidní složka nebo mohou

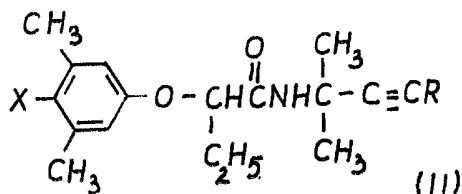
být použity ve směsi s dalšími sloučeninami, které mají podobné použití. Pesticidní kompozice podle vynálezu mohou jako pomocné látky obsahovat organická rozpouštědla, jako je sezamový olej, xyleny, těžký benzin ap., vodu, emulgátory, povrchově aktivní látky, mastek, pyroflyt, diatomit, sádrovec, hlínky, propelenty, například dichlorodifluormethan ap. Je-li to však žádoucí, je možno aktivní látky aplikovat přímo na krmivo, osivo apod., na kterém škůdci bují. Při tomto způsobu aplikace je výhodné používat sloučenin, které nejsou těkavé. Pokud jde o aktivitu popisovaných pesticidních sloučenin, je třeba uvést, že není nutné, aby byly účinné jako takové. Účelu vynálezu bu-

de plně dosaženo, jestliže se sloučenina stane aktivní vnějším vlivem, například světla nebo určité fyziologické funkce, probíhající při zpracování sloučeniny v těle škůdce.

Konkrétní způsob použití pesticidních kompozic podle vynálezu bude odborníkovi snadno zřejmý. Účinná pesticidní sloučenina je vykle zabudována do kapalně kompozice, například do emulze, suspenze nebo aerosolu. Koncentrace účinné látky v kompozici se může pohybovat v širokých mezích, avšak obvykle nepřesáhne asi 15,0 % hmotnostních. Pesticidní kompozice podle vynálezu však mají výhodně formu roztoku nebo suspenze, obsahující asi 0,1 až asi 1,0 % hmotnostní účinné pesticidní látky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Fungicidní prostředek pro potlačování padlí vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce II



kde

X je vybráno ze skupiny zahrnující brom a methyl, a

R je vybráno ze skupiny zahrnující vodík a methyl.