



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 09 25 (P. 233355)

Pierwszeństwo: 79 09 25 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 82 08 16

Opis patentowy opublikowano: 1986 07 15

CZYTELNIA

Urzedo Patentowe
PRL

Int. Cl.³ C07C 131/00

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: CHINOIN GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TER-
MÉKEK GYÁRA R.T., Budapeszt (Węgry)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych kwasu węglowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych kwasu węglowego o wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, a R¹ oznacza pierścień cyklopentylowy albo cykloheksylo-
wy.

Według wynalazku, metoksyiminowe pochodne o wzorze 1 wytwarza się w ten sposób, że na pochodną kwasu węglowego o wzorze 3 działa się azotynem metalu alkalicznego i na otrzymany produkt o wzorze 2 działa czynnikiem metylującym.

Sposobem według wynalazku najpierw na związek o wzorze 3 działa się azotynem metalu alkalicznego, korzystnie azotynem potasu. Reakcję korzystnie przeprowadza się w mieszaninie wody i organicznego rozpuszczalnika, w podwyższonej temperaturze w obecności nieorganicznego lub organicznego kwasu. Jako kwas nieorganiczny stosuje się kwasy chlorowcowodorowe, korzystnie kwas solny, a jako kwas organiczny korzystnie kwas octowy. Jako organiczne rozpuszczalniki korzystne są alifatyczne alkohole. Otrzymane związki o wzorze 2 metyluje się.

Związki o wzorze 2 mogą być wytwarzane sposobami stosowanymi do wytwarzania związków podobnych, np. przez działanie na odpowiedni N-cy-
kloalkilokarbamid kwasem cyanooctowym (wę-
gierski opis patentowy nr 167 737). Syntezę można przeprowadzać bez wyodrębniania lub z wyodrębnianiem produktu przejściowego.

Związki wytwarzane sposobem według wynalaz-

2

ku są stosowane w środkach szkodnikobójczych przede wszystkim do zwalczania grzybowych chorób roślin, zawierających jako substancję czynną jeden lub więcej związków o wzorze 1, w stężeniu 0,0001—95, korzystnie 40—60% wagowych oraz 5 do 99,9999% wagowych nośnika, rozcieńczalnika, wypełniacza, środka emulgującego i ewentualnie dalsze materiały powierzchniowo czynne i dalsze substancje grzybobójcze.

10 Środki zawierające substancje czynną w stężeniu bliskim dolnej granicy podanego zakresu (około 0,001—0,1% wagowych) mogą być bezpośrednio nanoszone na rośliny. Środki zawierające substancję czynną w wyższym stężeniu nie mogą być stosowane bezpośrednio, stosuje się je w handlu, składowaniu i transporcie, a przed użyciem odpowiednio rozcieńcza. Takie preparaty są mieszaninami zawierającymi około 0,1—80% wagowych substancji czynnej.

20 Środki mogą mieć postać roztworów, proszków, zawieszin, emulsji, dyspersji olejowej, past, proszków do opylania. Nanosi się je w zależności od celu zabiegu przez rozpryskiwanie, opylanie, posypywanie itp. W każdym przypadku należy zapewnić 25 możliwie najdokładniejsze rozpraszanie substancji czynnej.

Nowe substancje wytwarzane sposobem według wynalazku wykazują silne działanie przeciw fitopatogennym grzybom. Nadają się one na przykład do 30 zwalczania Plasmopara viticola na winnych lato-

roślach, *Plasmopara halstedii* na słonecznikach, *Pernospora sparsa* na różach, *Pernospora tabacina* na tytoniu, *Pernospora destructor* na cebuli. *Pseudoperonospora humuli* na chmielu, *Pseudoperonospora cubensis* na ogórkach, *Phytophthora infestans* na pomidorach, *Phytophthora parasitica* na truskawkach, *Phytophthora cactorum* na jabłkach, *Sclerospora macrospora* na ryżu i *Bremia lactucae* na sałacie. Stosowane ilości zależą każdorazowo odżądanego efektu i wynoszą 0,1–5 kg substancji czynnej na każdy hektar. Część związków czynnych wytwarzanych sposobem według wynalazku wykazuje lecznicze działanie tzn. że środek można stosować jeszcze po nastąpieniu infekcji roślin przez zarazek, w celu osiągnięcia właściwego wyniku zwalczania grzybów.

Substancje czynne wytwarzane sposobem według wynalazku można stosować także z innymi aktywnymi substancjami np. chwastobójczymi, owadobójczymi regulującymi wzrost roślin i grzybobójczymi albo także z nawozami przez zmieszanie i naniesienie. W wielu przypadkach przy zmieszaniu z innymi substancjami grzybobójczymi otrzymuje się powiększenie spektrum grzybobójczego działania. W pewnej liczbie tych grzybobójczych mieszanek występuje także działanie synergistyczne, tzn., że działanie grzybobójcze produktu zmieszania jest większe od addytywnej czynności poszczególnych składników. Szczególnie korzystne powiększenie spektrum działania osiąga się z następującymi środkami grzybobójczymi.

Ditiokarbaminianami i ich pochodnymi takimi jak, żelazodimetyloditiokarbaminian, cynkodimetyloditiokarbaminian, manganooetylenobisditiokarbaminian, manganocynkoetylenodiaminobisditiokarbaminian, cynkoetyleno-bis-ditiokarbaminian, kompleks amoniak i cynko-/N,N-etyleno-bis-ditiokarbaminian/, dwusiarczek N,N'-polietyleno-bis-tiokarbamylu-cynko-/N,N'-propyleno-bis ditiokarbaminian, kompleks amoniak i cynko-/N,N-propyleno-bis-ditiokarbaminian/, dwusiarczek N,N'-polipropyleno-bis-tiokarbamylu, N-trichlorometylotio-tetrahydroftalamid, N-trichlorometylotio-ftalamid, N-/1,1,2,2-tetrachloroetylotio/-tetrahydroftalamid, piperazyno-1,4-diyllo-bis[1-/2,2,2-trichloroetylo/-formamid] N-/1-formylamido-2,2,2-trichloroetylo/-morfolina, amid kwasu N-dichlorofluorometylotio-N',N'-dimetylo-N-fenyllo-siarkowego, N,N-dimetylo-N'-/4-tolilo/-N-/dichlorofluorometylotio/-sulfamid 5-nitroizoftalan diizopropylu, 1-/1',2',4'-triazolilo-1'-/[1-/4'-chlorofenoksy/-3,3-dimetylobuten-2-on, 1-/1',2',4'-triazolilo-1'-/[1-/4'-chlorofenoksy/-3,3-dimetylobutan-2-ol, 5-metylo-5-winylo-3-/3,5-dichlorofenyllo/-2,4-diokso-1,3-oksazolidyna, 5-metoksymetylo-5-metylo-3-/3,5-dichlorofenyllo/-2,4-diokso-1,3-oksazolidyna, imid kwasu N-/3,5-dichlorofenyllo/1,2-dimetylocyklopropanodikarboksylowego,

1-/3,5-dichlorofenyllo/-3-/izopropyllokarbamyllo/-imf-dazolidyn-2,5-dion, ester metylowy DL-N-/2,6-dimetylofenyllo/-N-/2'-metoksyacetylo/-alaniny, środkami grzybobójczymi zawierającymi miedź, jak np. tlenochlorek miedzi.

Przykład A. Działanie przeciw *Plasmopara viticola* na winnej latorośli.

Liście winorośli w doniczkach gatunku „Müller-Thurgau” opryskuje się wodną zawiesiną zawierającą 0,2% wagowych substancji czynnej. Aby ocenić czas działania substancji czynnej ustawia się rośliny, po wyschnięciu warstwy natryskowej, na okres 10 dni do hali wegetacji. Najpierw zakaża się liście zawiesiną zarodnika pływakowego *Plasmopara viticola* potem wprowadza rośliny winnych latorośli na 16 godzin do pomieszczenia nasyconego parą wodną w temperaturze 24°C i następnie na 11 dni do cieplarni 20–30°C. Po tym czasie wstawia się rośliny ponownie na 16 godzin do wilgotnego pomieszczenia w celu przyspieszenia rozwoju trzonków zarodnikonośnych. Potem następuje określenie rozmiaru zakażenia grzybem na dolnych stronach liścia.

Dla uzasadnienia właściwości grzybobójczych związków otrzymanych sposobem według wynalazku przeprowadzono badania biologiczne szeregu związków o wzorze 1, stosując jako substancje porównawcze związki znane z patentów RFN nr 2 312 956 i 2 635 967, wyniki podane są w następującej tablicy.

35	Związek	% porażenia liści w 11 dni po sztucznym zakażeniu
40	N ¹ -[2-cyjano-2-/metoksy-imino/]acetylo-N ² -cykloheksylo-karbamid	15
	N ¹ -[2-cyjano-2-/metoksy-imino/]acetylo-N ² -cyklopentylo-karbamid	20
45	kontrola /nietraktowana/	70
	N ¹ -[2-cyjano-2-/metoksy-imino/]acetylo-N ² -etylo-karbamid	40
50	znany z patentu RFN nr 2 312 956 N ¹ -[2-cyjano-2-/metoksy-imino/]acetylo-N ² -cyklopropylo-karbamid	55
	znany z patentu RFN 2 635 967 N ¹ -/2-cyjano-2-/etoksy-imino/-acetylo-N ² -cykloheksylo-karbamid	70
55	N ¹ -/2-cyjano-2-/etoksy-imino/-acetylo-N ² -cyklopentylo-karbamid	70
	N ¹ -[2-cyjano-2-/n-propoksy-imino/]acetylo-N ² -cykloheksylo-karbamid	70

Przykład B. Działanie przeciw *Phytophthora infestans* na pomidorach.

Liście roślin w doniczkach gatunku „duże pomidory mięsiste” opryskano wodną zawiesiną zawierającą 0,05; 0,025 i 0,012% wagowych substancji czynnej. Po wyschnięciu warstwy natryskowej zakaża się liście roślin zawiesiną zarodnika pływa-

kowego grzyba *Phytophthora infestans*. Potem rośliny wstawia do pomieszczenia nasyconego parą wodną przy temperaturze 16–18°C. Po 5 dniach choroba na nietraktowanych, ale zakażonych roślinach tak silnie rozwija się, że można określić grzybobójcze działanie substancji czynnej.

	Porażenie liści po spryskaniu zawiesiną zawierającą substancję czynną %		
	0,05	0,025	0,012
2-cyjano-N-cykloheksyloaminokarbonylo/-2-/metoksyimino/-acetamid	0	1	2
kontrola /nietraktowana/	5		

0 = brak porażenia, stopniowo do 5 = całkowite porażenie

Wynalazek jest ilustrowany poniższymi przykładami nie ograniczającymi jego zakresu.

Przykład I. Obrazuje wytwarzanie produktu przejściowego o wzorze 2. 251 g N¹-2-cyjano/acetylo-N²-cykloheksylokarbamidu, 500 ml wody, 500 ml metanolu i 99 g azotynu sodu miesza się i podgrzewa do 40°C. Utrzymując temperaturę w zakresie 40–45°C wkrapla się 107 g kwasu octowego, doprowadzając mieszaninę reakcyjną do pH 6–7. Po upływie 2 godzin zakwasza się mieszaninę do pH 2, oziębia do 0°C i odsąca wytrącony produkt. Otrzymuje się 266,5 g N¹-2-cyjano-2-/hydroksyimino/-1-acetylo-N²-cykloheksylokarbamidu, o temperaturze topnienia 210–212°C.

Przykład II. Mieszaninę 33,4 g N-cykloheksylokarbamidu, 20 g kwasu cyanooctowego i 30 ml bezwodnika octowego ogrzewa się w ciągu 3 godzin w 70–75°C. Pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się nadmiar kwasu octowego, a pozostałość rozpuszcza w mieszaninie 70 ml metanolu i 40 ml wody. Do roztworu wkrapla się w 40–45°C, 25 g azotynu sodu w 30 g wody. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 2 godzin w 40–45°C, rozcieńcza 30 ml wody i alkalizuje (pH 7,5–8) 18 ml 50% roztworu wodorotlenku sodu. Oziębiając i mieszając wkrapla się 44,6 g siarczanu dwumetylu. Otrzymaną gęstą breję kryształków przesącza się, a kryształy zalewa metanolem i suszy. Otrzymuje się 46,3 g N¹-[2-cyjano-2-/metoksyimino/-acetylo-N²-cykloheksylokarbamidu o temperaturze topnienia 143–145°C (z metanolu).

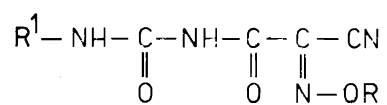
Analogicznie otrzymuje się z N-cyklopentyllokarbamidu z wydajnością wynoszącą 71,1% wydajności teoretycznej, N¹-[2-cyjano-2-/metoksyimino/-acetylo-N²-cyklopentyllokarbamid, o temperaturze topnienia 126–128°C.

Analiza elementarna C₁₀H₁₄N₄O₃

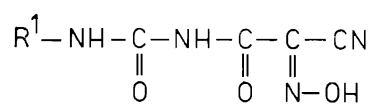
wyliczono: C 50,41% H 5,92% N 23,51%
znaleziono: 50,52% 5,78% 23,69%

Zastrzeżenie patentowe

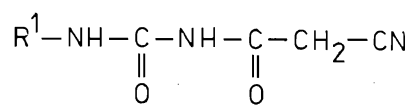
Sposób wytwarzania pochodnych kwasu węglowego o wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, a R¹ oznacza pierścień cyklopentylowy albo cykloheksylowy, **znamienny tym**, że na pochodną kwasu węglowego o wzorze 3 działa się azotynem metalu alkalicznego, po czym na otrzymany produkt o wzorze 2 działa się czynnikiem metylującym.



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3