

(19) **KG** (11) **51** (13) **C2**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(51)⁵ **A01N 25/00;**
C07D 295/02

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики

(10) 667101

(21) 2553299/SU

(22) 14.12.1977

(31) Р 2656747.5

(32) 15.12.1976

(33) DE

(46) 01.02.1995, Бюл. №2, 1996

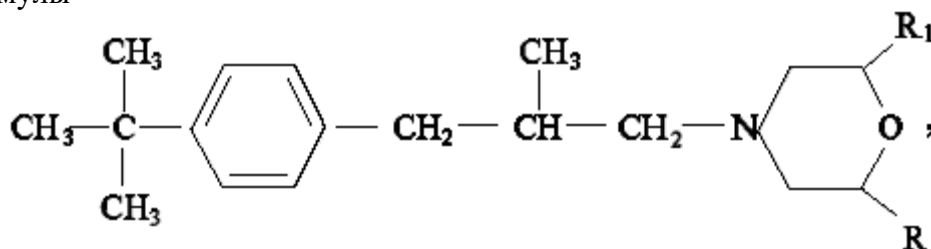
(71) (73) БАСФАГ, DE

(72) Вальтер Химмеле, Эрнст-Хейнрих Поммер, Норберт Гетц, DE

(56) 1. Выложенная заявка ФРГ №1214471, кл. 45 L 9/22, 1966 2. Выложенная заявка ФРГ №2461513, кл. C07D 295/02, 07. 1976

(54) **Фунгицидная композиция**

(57) Фунгицидная композиция, содержащая производные морфолина, как активное вещество, и твердый или жидкий носитель, отличающаяся тем, что, с целью усиления фунгицидной активности, она содержит в качестве производных морфолина соединения общей формулы



где R₁ и R₂ - водород, метил или их соли в количестве 0.1 - 95 вес. %.

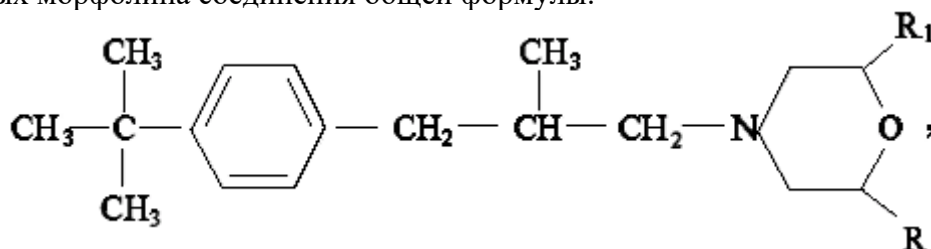
Изобретение относится к химическим средствам защиты растений, конкретно к фунгицидным композициям на основе производных морфолина.

Известен фунгицид, действующим веществом которого является N-(алкилциклогексил)-2,6-диметилморфолин [1]. Кроме того, известна фунгицидная композиция, содержащая в качестве активного вещества N-тридецил-2,6-диметилморфолин и носитель [2].

Однако известные производные морфолина в малых дозах недостаточно активны.

Целью изобретения является изыскание новых фунгицидных композиций на основе производных морфолина, обладающих усиленной фунгицидной активностью.

Указанная цель достигается использованием композиции, содержащей в качестве производных морфолина соединения общей формулы.



где R_1 и R_2 -водород, метил или их соли в количестве 0.1-95 вес. % и твердый или жидкий носитель.

Формы применения композиций обычные: растворы, порошки, взвеси, дисперсии, эмульсии, пасты, грануляты. Их готовят обычными методами.

Производные 2,6-диметилморфолина существуют в двух изомерных формах. Их получают путем взаимодействия 2,6-диметилморфолина с 3-п-третбутилфенил-2-метилпропанолом в присутствии разбавителя, например, муравьиной кислоты при температуре от 50 до 110°C.

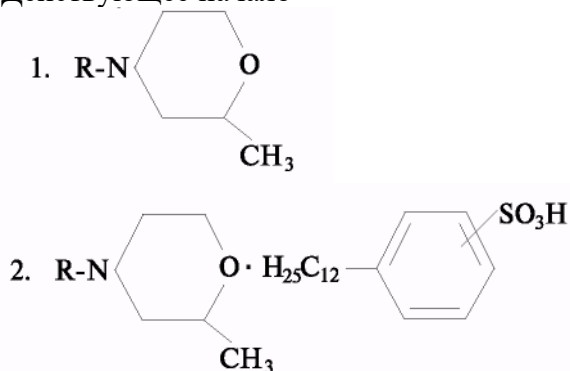
Пример 1. Синтез (3-п-третбутилфенил-2-метил-1-пропил)-цис-2,6-диметилморфолина.

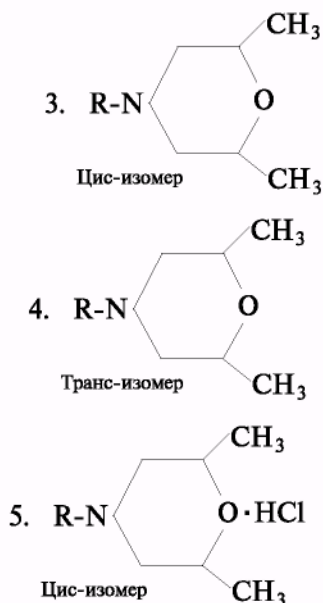
В смесительное устройство с обратным холодильником, термометром и капельной воронкой загружают 575 г 98 %-ной муравьиной кислоты. По каплям, перемешивая и охлаждая, добавляют 345 г 98 %-ного 2,6-цис-диметилморфолина, после чего смесь медленно нагревают до 70°C на водяной бане. В течение 4 ч, поддерживая температуру около 100°C, в реакционную смесь по каплям добавляют 612 г 3-третбутилфенил-2-метилпропанола. Конденсация происходит при сильном выделении CO_2 . По завершении реакции смесь еще 2 ч перемешивают при температуре 100°C.

После этого при пониженном давлении отгоняют избыточную муравьиную кислоту. Отделение муравьиной кислоты в большой мере происходит в вакууме водоструйного насоса при 100°C.

Для выделения основания из формиата добавляют по каплям 500 г 40 %-водного раствора едкого натра. При этом температура должна быть 80-100°C, что способствует хорошему смешению образующейся аминовой фазы с щелочной. Для снижения вязкости добавляют 200 г толуола. Органическую фазу по отделении щелочной фазы дважды промывают 250 г воды.

Действующее начало



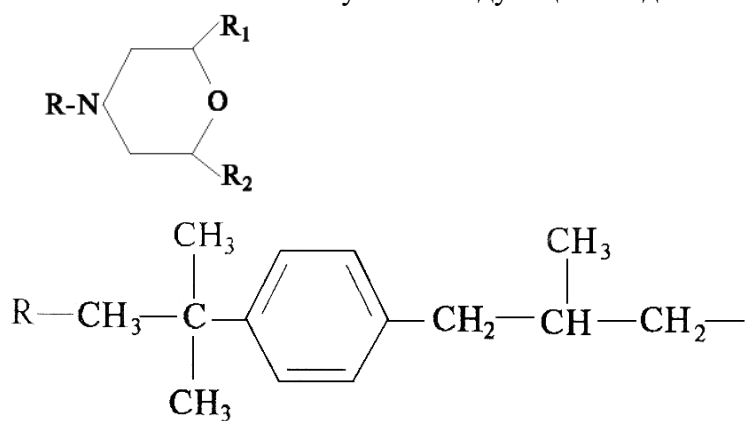


Пример 2. Синтез (3-п-третбутилфенил-2-метил-1-пропил)-2,6-транс-диметилморфолина.

К 70 г 98 %-ной муравьиной кислоты, охлаждаемой льдом, добавляют 29 г 2,6-транс-диметилморфолина. Затем, перемешивая, добавляют 41 г 3-п-третбутилфенил-2-метилпропанола. Реакционную смесь 6 ч нагревают до 100°C. В начале реакции взаимодействия наблюдается сильное выделение CO₂, заметно уменьшающееся по истечении приблизительно 1 ч. Дальнейшую обработку проводят аналогично примеру 1.

При давлении 5 мм. рт.ст. и температуре 168-169°C (3-п-третбутилфенил-2-метил-1-пропил)-2,6-транс-диметилморфолин перегоняется. Выход составляет 52 г (86 % в пересчете на альдегид). 11 г амина растворяют в 20 г этилацетата, насыщенного сухим хлористым водородом. При охлаждении выкристаллизовывается гидрохлорид, (т.пл. 165°C).

Аналогичным способом получают следующие соединения формулы



где

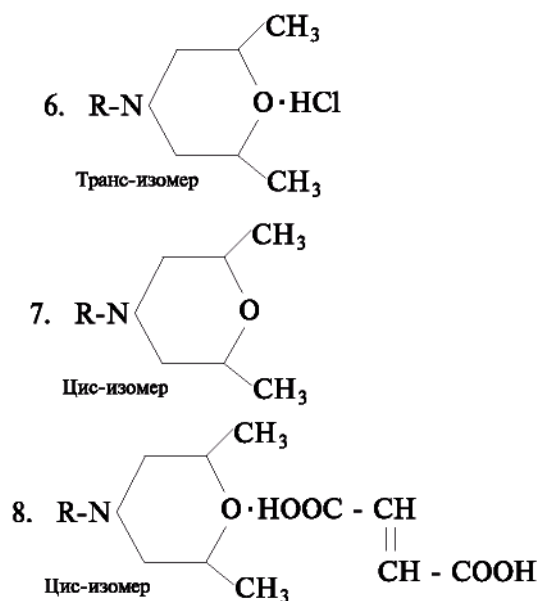
т. кип. 123°C/0.01 торр

т. пл. 108°C

т. кип. 143-146°C/0.2 торр

т. кип. 168-169°C /5торр

т. пл. 220°C



Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Листья, выращенных в вегетационных сосудах ростков пшеницы сорта "юбиляр" напыляют водной эмульсией (80 вес % действующего начала и 20 вес % эмульгатора), после присыхания напыленного слоя наносят споры мучнистой росы злаков (*Erysiphe graminis var tritici*). Затем испытуемые растения помещают в парниковые условия при 20-22°C и 75-80-ной относительной влажности воздуха. Через 10 дней определяют степень развития мучнистой росы.

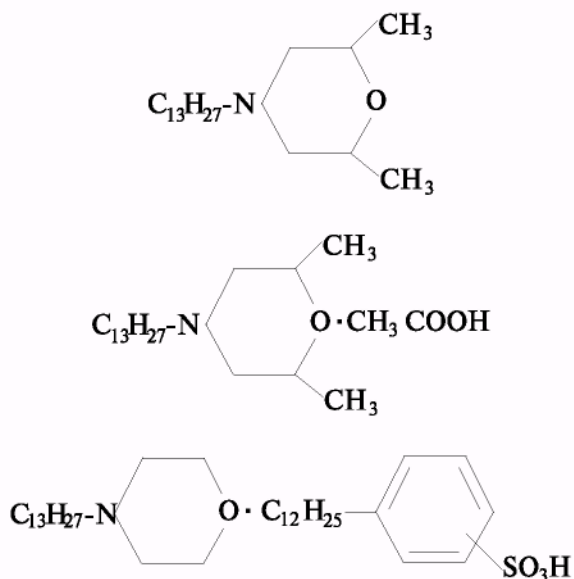
Для дальнейшей очистки амин перегоняют при 0.2 торр в перегонной колонне с пятью тарелками по фракциям. Помимо небольшого головного погона (до 143°C / 0.2 мм рт. ст. 50 г), получают 865 г (третбутилфенил-2-метил-1-пропил)-2,6-цис-диметилморфолина. Это количество перегоняется при давлении 0.2 мм рт.ст. и температуре 143-146°C. Согласно газохроматографическому анализу амин содержит свыше 98 % чистого вещества. В пересчете на альдегид выход составляет 84.5 %.

| Действующее начало | Поражение листьев после напыления x %-ного раствора ядохимиката | | | |
|-------------------------|---|-------|------|------|
| | x=0.006 | 0.012 | 0.25 | 0.05 |
| 1 | 1-2 | 1 | 0-1 | 0 |
| 2 | 1 | 0-1 | 0 | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| А | 3-4 | 3 | 2 | 1 |
| Б | 4 | 4 | 2 | 1 |
| В | 2 | 1 | 1 | 0 |
| Необработанный контроль | 4 | | | |

0 - поражения нет; 5 - полное поражение растений; 1, 2, 3, 4 - поражение растения грибами; А, Б, В - известные соединения формулы, где
т. пл. 165°C

т. пл. 228°C

т. пл. 174°C.



Листья выращенных в горшках ростков ячменя сорта Tiribecks Vnion обрабатывают водными действующими эмульсиями, после чего наносят споры мучной росы ячменя *Erysiphe graminis vas hardei*.

| Действующее начало | Поражение листьев после напыления х %-ного раствора ядохимиката | | |
|-------------------------|--|-------|-------|
| | х=0.06 | 0.012 | 0.025 |
| 1 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 0 | 0 | 0 |
| А | 2 | 1 | 0-1 |
| Б | 3 | 1 | 1 |
| Необработанный контроль | 4 | | |

Листья выращенных в вегетационных сосудах растений пшеницы заражают спорами бурой ржавчины пшеницы (*Russinia secondita*) искусственным способом и помещают на 48 ч в насыщенную водяным паром камеру при 20-25°C. После этого на растения напыляют водные растворы, содержащие 80 % испытуемого ядохимиката, и 20 % натрийлигнинсульфоната и помещают в парниковые условия при 20-22°C и относительной влажности воздуха 75 - 80 %. Через 10 дней производят оценку степени развития ржавчинного гриба.

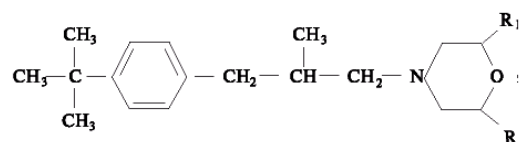
| Действующее начало | Поражение после напыления раствора х% -ного напыления раствора ядохимикатов | | |
|-----------------------|--|------|-----|
| | х=0.025 | 0.05 | 0.1 |
| 1 | 2-3 | 1-2 | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 0 | 0 | 0 |

| | | | |
|-------------------------|---|---|---|
| 5 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 0 | 0 | 0 |
| А | 4 | 3 | 2 |
| Б | 4 | 4 | 3 |
| В | 4 | 3 | 3 |
| Необработанный контроль | 4 | | |

Таким образом, предложенные соединения обладают высоким фунгицидным действием.

Формула изобретения

Фунгицидная композиция, содержащая производные морфолина, как активное вещество, и твердый или жидкий носитель, отличающаяся тем, что, с целью усиления фунгицидной активности, она содержит в качестве производных морфолина соединения общей формулы



где R₁ и R₂ - водород, метил или их соли в количестве 0.1 - 95 вес. %.

Ответственный за выпуск

Ногай С.А.

Кыргызпатент, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41, факс: (312) 68 17 03