

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 83 068

Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.12.1971 (P. 152 256)

Pierwszeństwo: 18.12.1970 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1976

MKP C07d 91/16
A01n 9/12

Int. Cl.² C07D 277/42
A01N 9/12

CEJALNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania 4, 5-bis-trójfliuorometyloiminowych pochodnych tiazolidyny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych 4,5-bis-trójfliuorometyloiminowych pochodnych tiazolidyny o właściwościach grzybobójczych, owadobójczych i roztoczobójczych.

Nieznane są dotychczas pochodne 4,5-bis-trójfliuoroiminowe heterocyklicznych związków pierścieniowych.

Stwierdzono, że takie pochodne tiazolidyn o wzorze 1, w którym Z oznacza grupę o wzorze $R-N=$ lub grupę o wzorze 2, przy czym w podanych wzorach R, R', R'' i R''' oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe, alkenyloze i alkinyloze zawierające do 8 atomów węgla, ewentualnie podstawione atomami chlorowca, grupą cyjanową, niższymi grupami alkoksylowymi i alkilotio, lub oznaczają rodniki cykloalkilowe ewentualnie podstawione niższymi rodnikami alkilowymi, grupy karboksylowe, ponadto rodniki aryloalkilowe zawierające do 2 atomów węgla w części alkilowej, rodniki aryloze zawierające do 14 atomów węgla w pierścieniu, przy czym rodniki aryloze są ewentualnie podstawione atomami chlorowca, grupą cyjanową, nitrową, niższym rodnikiem alkilowym i chlorowcoalkilowym, niższą grupą alkoksylową i alkilotio, ponadto oznaczają 5-7 członowe podstawniki heterocykliczne lub rodniki, które mogą łączyć Z z atomem azotu tiazolidyny z wytworzeniem dodatkowego 5-7 członowego pierścienia, przy czym podstawniki heterocykliczne mogą również być sprzężone z pierścieniem ben-

2

zenowym, ewentualnie częściowo uwodornionym i mogą być podstawione atomami chlorowców, grupą cyjanową, nitrową i niższym rodnikiem alkilowym, otrzymuje się przez reakcję reaktywnych izomerycznych postaci pochodnych amidu kwasu tiokarbaminowego lub tiomocznika o wzorze 3, w którym Z i R''' mają wyżej podane znaczenie, z perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dienen o wzorze 4, w obecności akceptora fluorowodoru, w temperaturze od -50°C do $+120^{\circ}\text{C}$.

Ponadto stwierdzono, że związki o wzorze 1 działają grzybobójczo oraz owadobójczo i roztoczobójczo.

Przy użyciu N, N-dwufenyloitiomocznika reagującego w postaci tiolowej oraz perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dienu, jako związków wyjściowych i fluorku sodu jako akceptora kwasu przebieg reakcji przedstawia podany schemat.

Stosowane jako związki wyjściowe pochodne amidu kwasu tiokarbaminowego lub tiomocznika w postaci izomerycznej przedstawia wzór 3. We wzorze tym Z oznacza korzystnie grupę o wzorze $R-N=$ lub grupę o wzorze 2, przy czym R, R', R'' i R''' oznaczają korzystnie atomy wodoru, rodniki alkilowe i alkenyloze zawierające do 6 atomów węgla, ewentualnie podstawione atomem fluorku, chloru, bromu i /lub grupami alkilotio, ponadto oznaczają korzystnie rodniki cyklopentylowe i cykloheksylowe, grupy karbometoksyloze i karboetoksyloze, dalej korzystnie rodniki benzyloze, rodniki-

ki arylowe zawierające do 10 atomów węgla w pierścieniu, przy czym pierścienie aromatyczne są ewentualnie podstawione atomem fluoru, chloru, bromu, grupą cyjanową, nitrową, rodnikiem metylowym, etylowym, izopropylowym, chlorometylowym, trójfluorometylowym, grupą metoksyową i metylo, oprócz tego oznaczają korzystnie 5 i 6-członowe podstawniki, heterocykliczne i korzystnie podstawniki które, łącząc Z z atomem azotu pierścienia tiazolu, mogą tworzyć 5—6 członowy pierścień, przy czym podstawniki heterocykliczne mogą być sprzężone z pierścieniem benzenu ewentualnie częściowo uwodornionym.

Stosowane jako związki wyjściowe pochodne amidu kwasu tiokarbaminowego i tiomocznika, reagujące w postaci izomerycznej o wzorze ogólnym 3, są w znacznej części znane. Wytwarza się je w znany sposób, np. przez reakcję halogenków. Wytwarza się je w znany sposób, np. przez reakcję halogenków kwasów tiowęglowych z amoniakiem lub pierwszorzędowymi aminami. Wiele pochodnych tiomocznika można ponadto wytworzyć w znany sposób z pierwszorzędowych amin i olejków gorzycznych, np. olejku metylogorzycznego, etylogorzycznego, butylogorzycznego, fenylogorzycznego i p-chlorofenylogorzycznego. Perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dien o wzorze 4, stosowany jako związek wyjściowy, jest znany (J. Am. Chem. Soc. 89, 5007 (1967)).

Jako rozcieńczalniki można stosować wszystkie obojętne rozpuszczalniki organiczne, korzystnie węglowodory: np. benzynę, benzen, toluen; nitryle, np. acetonitril; chlorowane węglowodory, np. chlorek metylenu, chloroform i chlorobenzen. Jako akceptory kwasu można stosować wszystkie znane akceptory kwasów, np. węglany metali alkalicznych, wodorowęglany metali alkalicznych, trzeciorzędowe aminy, np. trójetyleaminy i dwumetyloaminy. W praktyce stosuje się korzystnie, jako akceptory fluorowodoru, fluorki metali alkalicznych, zwłaszcza fluorek sodu. Temperatura reakcji może się wahać w szerokim zakresie. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze od -50°C do 120°C , korzystnie od -30°C do 90°C .

W celu przeprowadzenia reakcji stosuje się na 1 mol związku o wzorze 3, 1 mol perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dien o wzorze 4 i nadmiar fluorku metalu alkalicznego (około 3—4 moli), przy czym mogą zachodzić odstępstwa w górę i dół wynoszące do 20% wagowych od podanych proporcji bez wyraźnego obniżenia wydajności. Korzystnie perfluoro-2,5 diazaheksa-2,4-dien wkrapla się do zawiesiny składającej się ze związku wyjściowego, rozpuszczalnika organicznego i akceptora fluorowodoru. Następnie odsąca się fluorek, zateża i przekrystalizowuje. Według innego sposobu przeróbki końcowej wsad reakcyjny wprowadza się do wody i otrzymaną pozostałość ewentualnie przekrystalizowuje.

Pochodne tiazolidyn o wzorze 1 wykazują silne działanie grzybobójcze. W stężeniach używanych do zwalczania grzybów nie uszkadzają roślin uprawnych, ponadto są słabo toksyczne dla ciepłokrwistych. Z tych względów można je stosować jako

środki grzybobójcze w ochronie roślin do zwalczania Archimycetes, Phycomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes i Fungi imperfecti. Odnaczają się one szerokim zakresem działania. Można je użyć przeciwko pasożytniczym grzybom porażającym nadziemne części roślin i atakującym rośliny z gleby lub patogenom chorób przenoszonym przez nasiona. Działają one skutecznie przeciwko *Fusicladium dendriticum*, czynnikom chorobotwórczym parcha jabłoniowego, przeciwko *Phytophthora infestans*, czynnikom chorobotwórczym powodującym gnicie ziela i bulw ziemniaków i przeciwko *Piricularia oryzae*, czynnikom chorobotwórczym powodującym plamistość liści ryżu. Działają one również przeciwko innym grzybom porażającym ryż i inne rośliny uprawne, np. *Mycosphaerella musicola*, *Verticillium albo-atrum*, *Phialophora cinerescens* i gatunkom *Fusarium*. Odnaczają się te związki również wysokim stopniem aktywności i szerokim spektrum działania przeciwko fitopatogenom grzybom gleby oraz grzybicom przenoszonym przez nasiona. Można je zatem stosować z korzyścią w postaci środków do traktowania gleby i środków do zaprawiania nasion, przy czym okazują się one lepsze niż znane dotychczas preparaty.

Pochodne tiazolidyny wchodzące w zakres wynalazku działają również owadobójczo i roztoczbójczo. Stosuje się je z dobrym wynikiem w ochronie roślin do zwalczania owadów o narządzie gębowym ssącym i gryzącym, dwuskrzydłych i roztoczy (*Acarina*) oraz w weterynarii i higienie, dalej w przechowywalnictwie przeciwko licznyim szkodnikom zwierzęcym (endo i ektopasożytom).

Do niszczonej owadów o narządzie gębowym ssącym należą głównie mszyce (*Aphidae*), np. mszyce brzoskwińiowo-ziemniaczana (*Myzus persicae*), mszyca trzmielinowo-burakowa (*Doralis fabae*), mszyca czeremchowo-zbożowa (*Rhopalosiphum padi*), mszyca grochowa (*Macrosiphum pisi*), mszyca ziemniaczana smugowana (*Macrosiphum solanifolii*), mszyca porzeczkowa (*Cryptomyzus korschelti*), mszyca jabłoniowo-babkowa (*Sappaphis mali*), mszyca śliwowo-trzcinowa (*Hyalopecterus arundinis*), mszyca wiśniowo-przysłowiowa (*Myzus cerasi*); ponadto czerwcowate (*Coccinea*), np. tarcznik oleandrowca (*Aspidiotus hederæ*), *Leaenium hesperidum*, *Psudococcus martinus*; przyleżące (*Thysanoptera*), np. *Hercinotrips femoralis*; pluskwiaki, np. płaszczynica burakowa (*Piesma quadrata*), *Dysdercus intermedius*, pluskwę domową (*Cimex lectularius*), *Rhodnius prolixus*, *Triatoma infestans*; dalej piewiki np. *Euscelis bilobatus* i *Nephotettix bipunctatus*.

Do zwalczanych owadów o narządzie gębowym gryzącym należą przede wszystkim gąsienice motyli (*Lepidoptera*), takich jak tanius krzyżowiaczek (*Plutella maculipennis*), brudnica nieparka (*Lymantria dispar*), kuprówka-rudnica (*Euproctis chrysorrhoea*), prządka pierścienica (*Melacosoma neustria*), ponadto piętnówka kapustówka (*Mamestra brassicae*), zbożówka rolnica (*Agrotis segetum*), bielek kapustnik (*Pieris brassicae*), piędzik przedzimek (*Cheimatobia brumata*), zwójka zieloneczka (*Tortrix viridana*), *Laphygma frugiperda*, *Prodenia litura*, dalej namiotnik owocowy (*Hyponome-*

uta padella), molik mączny (*Ephestia kühniella*) i barciak większy (*Galleria mellonella*).

Do zwalczanych roztoczy należą głównie roztocza (Acari) zwłaszcza przedziorkowate (Tetranychidae), np. przedziorek chmielowiec (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althae* lub *Tetranychus articae*) i przedziorek owocowiec (*Paratetranychus pilosus* = *Ponnychus almi*), szpecielowate, np. szpeciel porzeczkowy (*Eriophyes ribis*), roztocza różnopazurkowate np. *Hemitarsonemus latus* i roztocz truskawkowy (*Tarsonemus pallidus*) oraz kleszcze, np. *Ornithodoros moubata*.

W zależności od celu stosowania wytwarza się środki owado-, grzybo-, roztoczebójczy w postaci roztworów, emulsji, zawiesin, proszków, past i granulatów. Otrzymuje się je w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozrzedzalnikami to jest rozpuszczalnikami i (lub) nośnikami, ewentualnie stosując jednocześnie substancje powierzchniowo czynne, np. emulgatory i (lub) dyspergatory, przy czym w przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można ewentualnie stosować pomocniczo rozpuszczalniki organiczne. Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się zasadniczo związki aromatyczne, np. ksylen i benzen, chlorowane związki aromatyczne, np. chlorobenzeny, związki parafinowe, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, np. metanol i butanol, rozpuszczalniki o dużej polarności, np. dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz wodę; jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, np. kaoliny, tlenki glinu, talk, kredę i syntetyczne mączki nieorganiczne, np. kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia i krzemiany; jako emulgatory stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, np. estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, eteru politlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. eteru alkiloarylowopoliglikolowe, alkilo-sulfoniany i arylosulfoniany; jako dyspergatory stosuje się np. ligninę, ługi posiarczynowe i metylocelulozę.

Środki owado-, grzybo-, i roztoczebójcze mogą zawierać dodatkowo inne substancje czynne. Zawiera on na ogół 0,1–95% substancji czynnych, korzystnie 0,5–90%. Substancje czynne można też stosować same.

Stosowanie odbywa się w znany sposób, np. przez opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, opylanie mgławicowe, opylanie rozsiewanie, odymianie, gazowanie, podlewanie, zaprawianie lub inkrustowanie.

Stężenie substancji czynnych w preparatach roboczych mogą wahać się w szerokich granicach. Na ogół wynoszą 0,0001–10% korzystnie 0,01–1%. Przy stosowaniu według sposobu Ultra-Low-Volume (ULV), nanosi się preparaty zawierające do 95% substancji czynnej, a nawet samą 100% substancję. Przy traktowaniu gleby dawki wynoszą 1–500 g/m³ gleby, korzystnie 10–200 g/m³. Do zaprawiania nasion stosuje się na ogół 0,01–50 g/kg nasion, korzystnie 0,1–5 g/kg nasion. Działanie związków czynnych środka przedstawiają niżej podane przykłady.

Przykład I. Do 15 g (0,1 mola) 2-merkaptobenzimidazolu i 15 g fluorku sodu w 150 ml acetonitrylu wkrapla się w temperaturze 0°C, chłó-

dząc, 23 g (0,1 mola) perfluoro-2,5-diazaheksa -2,4-dienu. Miesza się jeszcze przez 2 godziny w temperaturze pokojowej, następnie traktuje się mieszaninę reakcyjną 1 litrem wody i sączy. Po przekry-

5 stalizowaniu pozostałości z acetonu otrzymuje się 31 g związku o wzorze 8, o temperaturze topnienia 201–202°C. Wydajność: 92% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Postępuje się według przykładu I, stosując tiomocznik zamiast 2-merkaptobenzimidazolu i otrzymuje się po obróbce 1 litrem wody 21 g 2-imino-4,5-bis-trójkfluorometyloimino-tiazolidyny o wzorze 6, o temperaturze topnienia 150°C (rozkład). Wydajność: 80% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Postępuje się według przykładu I, stosując N, N'-etylenotiomocznik i otrzymuje się 23 g związku o wzorze 10 o temperaturze topnienia 86–87°C z eteru/pentanu. Wydajność: 79% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. Postępuje się według przykładu I, stosując N, N'-dwufenylo-tiomocznik i otrzymuje się 35 g związku o wzorze 12 o temperaturze topnienia 118–119°C (z metanolu). Wydajność: 84% wydajności teoretycznej.

Przykład V. Postępuje się według przykładu I, stosując N-fenylo-N'-metylotiomocznik i otrzymuje się 30 g związku o wzorze 16 o temperaturze topnienia 168–169°C. Wydajność: 80% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. Postępuje się według przykładu I, stosując N, N'-izopropylotiomocznik i otrzymuje się związek o wzorze 17, o temperaturze topnienia 45–46°C. Wydajność 80% wydajności teoretycznej.

Przykład VII. Postępuje się według przykładu I, stosując N-naftylo-N'-metylotiomocznik i otrzymuje się związek o wzorze 18 o temperaturze topnienia 190–191°C. Wydajność: 81% wydajności teoretycznej.

Przykład VIII. Postępuje się według przykładu I, stosując N-p-nitrofenylo-N'-metylotiomocznik i otrzymuje się związek o wzorze 19 o temperaturze topnienia 174–175°C. Wydajność: 78% wydajności teoretycznej.

Przykład IX. Postępuje się według przykładu I, stosując N-p-chlorofenylo-N'-metylotiomocznik i otrzymuje się związek o wzorze 20 o temperaturze topnienia 212–213°C. Wydajność: 77% wydajności teoretycznej.

Przykład X. Postępuje się według przykładu I, stosując N, N'-izopropylotiomocznik i otrzymuje się związek o wzorze 21 o temperaturze topnienia 45–46°C. Wydajność: 80% wydajności teoretycznej.

55 Poniższe przykłady podają wyniki uzyskane przez stosowanie pochodnych tiazolidyny jako składnika czynnego środka owado-, grzybo-, i roztoczebójczego.

Przykład XI. Badanie wzrostu grzybni. Stosowana pożywka: 20 części wagowych agar-agaru, 200 części wagowych wywaru ziemniaczanego, 5 części wagowych soku, 15 części wagowych dekstrozy, 5 części wagowych peptonu, 2 części wagowe Na₂HPO₄, 0,3 części wagowej Ca(NO₃)₂. Stosunek 65 rozpuszczalnika do pożywki: dwie części wagowe

acetonu, na 100 części wagowych pożywki agarowej.

Substancję czynną w ilości potrzebnej do uzyskania żadanego stężenia w pożywce miesza się z wyżej podaną ilością rozpuszczalnika i dokładnie miesza się w podanym stosunku wagowym z ciekłym podłożem ochłodzonym do temperatury 42°C i całość wylewa się do naczynek Petriego o średnicy 9 cm. Oprócz tego przygotowuje się płytki kontrolne bez domieszki preparatu. Po ochłodzeniu i zestaleniu pożywki płytki zaszczepia się podanymi w tablicy gatunkami grzybów i inkubuje w temperaturze około 21°C. Ocenę przeprowadza się w zależności od

szybkości wzrostu grzybów po 4—10 dniach. Przy ocenie porównuje się promieniowy wzrost grzybni w traktowanym podłożu ze wzrostem promieniowym grzybni w podłożu kontrolnym. Ocenę wzrostu grzybów wyraża się liczbami umownymi 0—4 o następującym znaczeniu: 0 — brak wzrostu grzybów, 1 — bardzo silne hamowanie wzrostu, 2 — średnio silne hamowanie wzrostu, 3 — słabe hamowanie wzrostu, 4 — wzrost taki sam jak w próbie kontrolnej.

W tablicy I podane są substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica I
Badanie wzrostu grzybni

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej ppm	Botrytis cinerea	Cochliobolus miyabeanus	Fusarium oxysporum f. cubense	Fusarium oxysporum f. dianthi	Pellicularia sasakii	Verticillium albo-atrum	Colletotrichum coffeanum	Phialophora cinerescens	Cercospora personata	Mycosphaerella muscicola	Piricularia oryza
Związek o wzorze 5	10	—	—	—	—	—	0	0	0	—	0	0
Związek o wzorze 6	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1

Przykład XII. Próba Fusicladium (parch jabłoniowy), działanie ochronne. Rozpuszczalnik: 47 części wagowych acetonu; emulgator: 0,3 części wagowej, eteru alkiloarylowopoliglikolowego; 95 części wagowych wody.

Substancję czynną w ilości potrzebnej do uzyskania żadanego stężenia w cieczy do opryskiwania miesza się z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym rozcieńcza się odpowiednią ilością wody. Otrzymaną cieczą opryskuje się do orosienia młode siewki jabłoni znajdujące się w 4—6 liściowym stadium rozwoju. Rośliny utrzymuje się w szklarni przez 24 godziny w temperaturze 20°C przy względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Następnie inokuluje się wodną zawiesiną zarodników konidialnych parcha jabłoniowego (Fusicladium dendriticum Fuck) i inkubuje się przez 18 godzin w komorze wilgotnej w temperaturze 18—20°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 100%. Rośliny ustawia się ponownie do szklarni na 14 dni. Po 15 dniach od momentu inokulacji oznacza się stopień porażenia siewek w % od stopnia porażenia siewek kontrolnych również inokulowanych lecz nietraktowanych, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100% oznacza że porażenie jest takie same jak roślin kontrolnych.

W tablicy II podane są substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica II

Próba z Fusicladium (działanie ochronne)

Substancja czynna	Porażenie siewek w % od porażenia siewek kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej	
	0,0062%	0,00156%
Związek o wzorze 7 (znany)	26	50
Związek o wzorze 8	0	33*
Związek o wzorze 5	0	2

Przykład XIII. Próba z Phytophthora. Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowej acetonu; dyspergator: 0,3 części wagowej eteru alkiloarylowopoliglikolowego; 95 części wagowych wody.

Substancję czynną w ilości potrzebnej do uzyskania żadanego stężenia w cieczy do opryskiwania miesza się z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym rozcieńcza się odpowiednią ilością wody. Otrzymaną cieczą opryskuje się do orosienia młode siewki pomidorów (Bonny best) o 2—6 liściach asymilacyjnych. Rośliny pozostawia się w szklarni przez 24 godziny w temperaturze 20°C przy względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Następnie siewki pomidorów inokuluje się zawiesiną

wodną zarodników *Phytophthora infestans*. Rośliny umieszcza się w komorze wilgotnej o względnej wilgotności powietrza 100% i temperaturze 18–20°C.

Po 5 dniach określa się porażenie siewek pomidorów w stosunku procentowym do porażenia inokulowanych i nietraktowanych siewek kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100% oznacza, że porażenie jest dokładnie takie same jak roślin kontrolnych.

W tablicy III podane są substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

T a b l i c a III
Próba z *Phytophthora*

Substancja czynna	Porażenie w % od porażenia nietraktowanych siewek kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej	
	0,0062%	0,0031%
Związek o wzorze 9 (znany)	23	41
Związek o wzorze 8	18	—
Związek o wzorze 5	2	26

Przykład XIV. Badania na płytkach agarowych. skuteczności grzybobójczej oraz szerokości spektrum działania. Rozpuszczalnik: aceton a) 1000 części wagowych i b) 100 części wagowych.

W celu otrzymania preparatu rozpuszcza się 1 część wagową substancji czynnej w podanej ilości rozpuszczalnika, po czym dodaje się podłoże dekstrozowo-agarowe upłynnione przez ogrzewanie, w ilości potrzebnej do osiągnięciażądanego stężenia. Po dokładnym wytrząsaniu celem równomiernego rozprowadzenia substancji czynnej wylewa się agar w warunkach sterylnych do naczynek Petriego. Po zestaleniu się mieszaniny podłoże-substancja czynna, posiewa się badane grzyby w postaci pły-

tek o średnicy 5 mm otrzymanych z czystych kultur. W celu inkubacji naczynka pozostawia się w temperaturze 20°C przez 3 dni.

Po tym czasie ustala się w liczbach umownych działanie hamujące substancji czynnej na rozwój grzybni w odniesieniu do próby kontrolnej. Liczba (0) oznacza przy tym brak wzrostu grzybni zarówno w traktowanym podłożu jak i w inokulum; (—) oznacza wzrost grzybni tylko w inokulum i brak wzrostu na traktowanym podłożu; (+) oznacza wzrost grzybni inokulum w traktowanym podłożu podobny do wzrostu w nietraktowanym podłożu próby kontrolnej.

W tablicy IV podane są substancje czynne, stężenie substancji czynnych, badane grzyby oraz uzyskane wyniki hamujące.

Przykład XV. Badania środka do zaprawiania nasion na śnieć cuchnącą pszenicy, grzybica pochodząca z nasion).

W celu otrzymania środka do suchej zaprawy miesza się substancję czynną z mieszaniną równych ilości wagowych talku i ziemi okrzemkowej do uzyskania drobnoziarnistej mieszaniny o żądanym stężeniu substancji czynnej. Nasiona pszenicy zakłada się 5 g chlamidosporów *Tilletia caries* na 1 kg nasion. W celu zaprawienia nasion wytrząsa się je w zamkniętej butelce szklanej ze środkiem do zaprawiania nasion. Nasiona układa się na wilgotnej glinie, pokrywa się warstwą próchnicy i 2 cm warstwą wilgotnej ziemi kompostowej i pozostawia się w szafie chłodniczej na 10 dni w temperaturze 10°C w optymalnych warunkach do kiełkowania. Następnie bada się pod mikroskopem kiełkowanie zarodników na nasionach pszenicy z których każdy pokryty jest przez około 100 000 zarodników Substancja czynna jest tym aktywniejsza im mniej jest na niej zarodników, to jest im mniej zarodników wykiełkowało.

W tablicy V podane są substancje czynne, stężenie substancji czynnych w środku do zaprawiania, dawki środka oraz kiełkowanie zarodników w %.

T a b l i c a IV
Badania na płytkach agarowych

Substancja czynna	Stężenie w podłożu ppm	<i>Corticium rolfsii</i>	<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	<i>Verticillium albo-atrum</i>	<i>Thielaviopsis basicola</i>	<i>Phytophthora cactorum</i>	<i>Fusarium culmorum</i>	<i>Fusarium oxysporum</i>	<i>Fusarium solani f. pisi</i>
Nietraktowane	—	+	+	+	+	+	+	+	+
Związek o wzorze 9 (znany)	a) 10	+	+	+	+	+	+	+	+
	b) 100	+	+	+	0	+	+	+	+
Związek o wzorze 8	a) 10	0	—	+	—	+	+	+	+
	b) 100	0	0	0	0	0	0	+	0
Związek o wzorze 10	a) 10	0	+	+	0	0	+	+	+
	b) 100	0	0	0	0	0	0	0	0
Związek o wzorze 5	a) 10	0	0	0	0	0	0	0	0
	b) 100	0	0	0	0	0	0	0	0

T a b l i c a V

Badanie środka do zaprawiania nasion
(śnieć cuchnąca pszenicy)

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w środku w % wagowych	Dawka środka w g/kg nasion	Kiełkowanie zarodników w %
Nie zaprawione	—	—	10
Związek o wzorze 9 (znany)	10	1	5
	30	1	0,05
Związek o wzorze 8	3	1	0,5
	10	1	0,000
	30	1	0,000
Związek o wzorze 6	10	1	0,005
	30	1	0,005
Związek o wzorze 10	10	1	0,05
	30	1	0,000
Związek o wzorze 5	10	1	0,005
	30	1	0,000

Przykład XVI. Badanie środka do zaprawiania nasion (pasiastość liści jęczmienia, grzybica pochodząca z nasion).

W celu otrzymania środka do suchego zaprawiania nasion miesza się substancję czynną z mieszaniną równych wagowo ilości talku i ziemi okrzemkowej do uzyskania mialkiej mieszaniny o żądanym stężeniu substancji czynnej. W celu zaprawiania wytrząsa się w zamkniętej butelce szklanej nasiona jęczmienia naturalnie zakażone *Helminthosporium gramineum* ze środkiem do zaprawiania nasion. Nasiona umieszcza się na wilgotnym krążku bibuły filtracyjnej w zamkniętych naczynkach Petriego i utrzymuje się przez 10 dni w szafie chłodniczej w temperaturze 4°C. W tym czasie rozpoczyna się

kiełkowanie jęczmienia i ewentualnie zarodników grzybów. Następnie wstępnie wykiełkowane nasiona jęczmienia w ilości 2x50 wysiewa się do gleby standardowej Fruhstorfer i kultywuje się je w skrzynkach umieszczonych w szklarni, w temperaturze 18°C, naświetlając codziennie przez 16 godzin. W ciągu 3—4 tygodni powstają typowe objawy pasiastości liści jęczmienia. Po tym czasie określa się liczbę skażonych roślin w stosunku procentowym do ogólnie wzeszłych roślin. Substancja czynna jest tym aktywniejsza im mniej jest chorych roślin.

W tablicy VI podane są substancje czynne, stężenie substancji czynnych w środku do zaprawiania nasion, dawki środka oraz ilość chorych roślin.

T a b l i c a VI

Badania środka do zaprawiania nasion
(pasiastość liści jęczmienia)

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w środku % wagowych	Dawki środka g/kg nasion	Stosunek procentowy chorych roślin do ogólnej liczby roślin wzeszłych
Bez zaprawiania	—	—	23,6
Związek o wzorze 10	30	2	3,1
Związek o wzorze 5	30	2	10,1

Przykład XVII. Badanie środka do traktowania gleby (grzybica pochodząca z gleby).

W celu otrzymania preparatu miesza się substancję czynną z talkiem do 5% zawartości i następnie z piaskiem kwarcowym do 0,5% zawartości. Preparat substancji czynnej miesza się równomier-

nie z glebą standardową Fruhstorfer uprzednio sterylizowaną i następnie zakaża się czystymi kulturami badanych grzybów. Doniczki wypełnia się glebą i wysiewa się 5 x 10 nasion rośliny uprawnej. Doniczki wstawia się do szklarni w podanej temperaturze i utrzymuje się normalną wil-

gotność. Po 3 tygodniach od wysiania określa się liczbę zdrowych roślin w stosunku procentowym do wysianych nasion przy czym 0% oznacza, że żadne nasiono nie dało zdrowej rośliny, a 100% oznacza że wszystkie nasiona dały zdrowe rośliny.

5

W tablicy VII podane są substancje czynne, stężenie substancji czynnych w glebie, testowane grzyby, rośliny uprawne, temperaturę w szklarni oraz uzyskane wyniki.

Tablica VII

Badanie środka do traktowania gleby
(grzybica glebowa)

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej mg/l gleby	Roślina uprawna: groch Testowane grzyby Fusarium culmorum 22—25°C
Gleba standardowa Fruhstorfer, sterylizowana, nietraktowana	—	90
Gleba standardowa Fruhstorfer, sterylizowana, i zakażona, nietraktowana	—	20
Związek o wzorze 9 (znany)	100	2
Związek o wzorze 5	100	65

Przykład XVIII. Próba Tetranychus. Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylowopoliglikolowego.

W celu otrzymania preparatu miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia, Otrzymanym preparatem opryskuje się do orosienia sadzonki fasoli (*Phaseolus vulgaris*) o wysokości około 10—30 cm. Sadzonki te są silnie po-

rażone wszystkimi stadiami rozwojowymi przedziorka chmielowca (*Tetranychus urticae*). Po podanym czasie ustala się skuteczność preparatu substancji czynnej licząc martwe zwierzęta. Tak otrzymaną śmiertelność podaje się w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie przedziorki zostały zabite, a 0% że żaden przedziorek nie został zabity.

W tablicy VIII podane są substancje czynne, stężenie substancji czynnej, czas obserwacji i uzyskane wyniki.

10

15

Tablica VIII

Roztoca — szkodniki roślin. Próba z Tetranychus

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Śmiertelność w % po 8 dniach
Związek o wzorze 11 (znany)	0,2	100
Związek o wzorze 12	0,02	0
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	98
Związek o wzorze 8	0,2	100
	0,02	98

Przykład XIX. Próba z Tetranychus (szczep odporny na estr kwasu fosforowego). Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu; emulgator: eter alkiloarylowopoliglikolowego.

W celu otrzymania preparatu miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, zawierającego podany emulgator, po czym rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem opryskuje się do orosienia sadzonki fasoli (*Phaseolus vulgaris*) o wysokości około 10—30 cm. Sadzonki te są silnie porażo-

ne wszystkimi stadiami rozwojowymi przedziorka chmielowca (*Tetranychus urticae*). Po podanym czasie ustala się skuteczność preparatu substancji czynnej licząc martwe zwierzęta. Tak otrzymaną śmiertelność podaje się w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie przedziorki zostały zabite a 0% oznacza, że żaden przedziorek nie został zabity.

W tablicy IX podane są substancje czynne, stężenie substancji czynnych, czasy obserwacji i otrzymane wyniki.

20

25

Tablica IX

Roztocza-szkodniki roślin. Próba z Tetranychus
(szczep odporny na działanie estrów kwasu fos-
forowego)

Substancja czynna	Stężenie substan- cji czynnej w %	Śmiertelność w % po 8 dniach
Związek o wzorze 13 (znany)	0,1	75
	0,02	60
Związek o wzorze 8	0,1	100
	0,02	98

Przykład XX. Próba z Tetranychus (szczep odporny na karbaminiany). Rozpuszczalnik: 3 części wagowe acetonu, emulgator: 1 część wagowa eteru alkiłowoarylowopoliglikolowego.

W celu otrzymania preparatu miesza się 1 część substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem opryskuje się mgławicowo do orosienia siewki fasoli (*Phaseolus vulgaris*) o wy-

sokości 10—30 cm. Siewki fasoli są silnie porażone wszystkimi stadiami rozwojowymi przedziorka chmielowca (*Tetranychus urticae*). Po podanym czasie ustala się skuteczność preparatu substancji czynnej licząc martwe zwierzęta. Ustaloną śmiertelność podaje się w % przy czym 100 % oznacza, że wszystkie przedziorki zostały zabite, a 0% oznacza, że żaden przedziorek nie został zabity.

W tablicy X podane są substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz czas obserwacji.

Tablica X

Roztocza-szkodniki roślin. Próba z Tetranychus
(odporny na karbaminiany)

Substancja czynna	Stężenie substan- cji czynnej w %	Śmiertelność w % po 8 dniach
Związek o wzorze 14 (znany)	0,1	0
Związek o wzorze 8	0,1	100
	0,02	95

Przykład XXI. Próba z larwami Phaeton. Rozpuszczalnik: 3 części wagowe dwumetyloformamidu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiłowoarylowopoliglikolowego.

W celu otrzymania preparatu miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika zawierającego podaną ilość emulgatora, po czym rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem opryskuje się do

orosienia liście kapusty (*Brassica oleracea*) i obsadza się larwami żaczki chrzanówki (*Phaeton cochleariae*). Po podanym czasie ustala się śmiertelność w %, przy czym 100% oznacza, że wszystkie larwy chrząszcza zostały zabite, a 0% oznacza, że żadna larwa chrząszcza nie została zabita.

W tablicy XI podane są substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica XI

Próba z larwami Phaeton. Owady — szkodniki
rośliny

Substancja czynna	Stężenie substan- cji czynnej w %	Śmiertelność w % po 3 dniach
Związek o wzorze 15 (znany)	0,2	85
	0,02	0
Związek o wzorze 10	0,2	100
	0,02	30
Związek o wzorze 5	0,2	100
	0,02	30

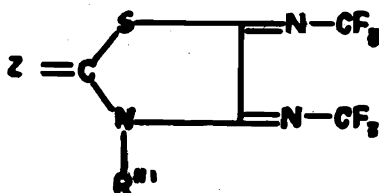
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 4,5-bis-trójkfluorometyloiminowych pochodnych tiazolidyny o wzorze 1, w którym Z oznacza grupę o wzorze $R-N=$ lub grupę o wzorze 2, przy czym w podanych wzorach R, R', R'' i R''' oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe alkenyloze i alkinyloze zawierające do 8 atomów węgla, ewentualnie podstawione atomami chlorowców, grupą cyjanową, niższymi grupami alkoksyłowymi i alkilotio, ponadto rodniki cykloalkilowe ewentualnie podstawione niższymi rodnikami alkilowymi grupy karboalkoksyloze, rodniki aryloalkilowe zawierające do 2 atomów węgla w rodniku alkilowym, rodniki aryloze zawierające do 14 atomów węgla w pierścieniach, przy czym rodniki aryloze mogą być podstawione atomami chlorowców, grupą cyjanową, nitrową niższymi rodnikami alkilowymi i chlorowcoalkilowymi, niższą grupą alkoksyłową i alkilotio, ponadto oznaczają 5-7 członowe podstawniki heterocykliczne

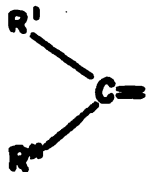
lub rodniki, które łącząc Z z atomem azotu pierścienia tiazolidyny mogą tworzyć dodatkowy 5-7 członowy pierścień, przy czym podstawniki heterocykliczne mogą być sprzężone z pierścieniem benzenowym ewentualnie częściowo uwodornionym i podstawione atomami chlorowców, grupą cyjanową, nitrową i niższym rodnikiem alkilowym, **znamienny tym**, że pochodne amidu kwasu tiokarbaminowego lub tiomocznika w ich reaktywnej izomerycznej postaci o wzorze 3, w którym Z i R''' mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z perfluoro-2,5-diazaheksa-2,4-dionem o wzorze 4, w obecności akceptora fluorowodoru w temperaturze od -50°C do $+120^{\circ}\text{C}$.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako akceptor fluorowodoru stosuje się fluorek metalu alkalicznego.

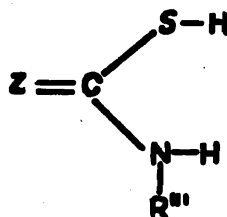
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako akceptor fluorowodoru stosuje się fluorek sodu.



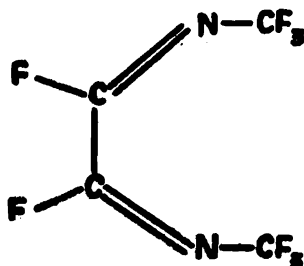
WZÓR 1



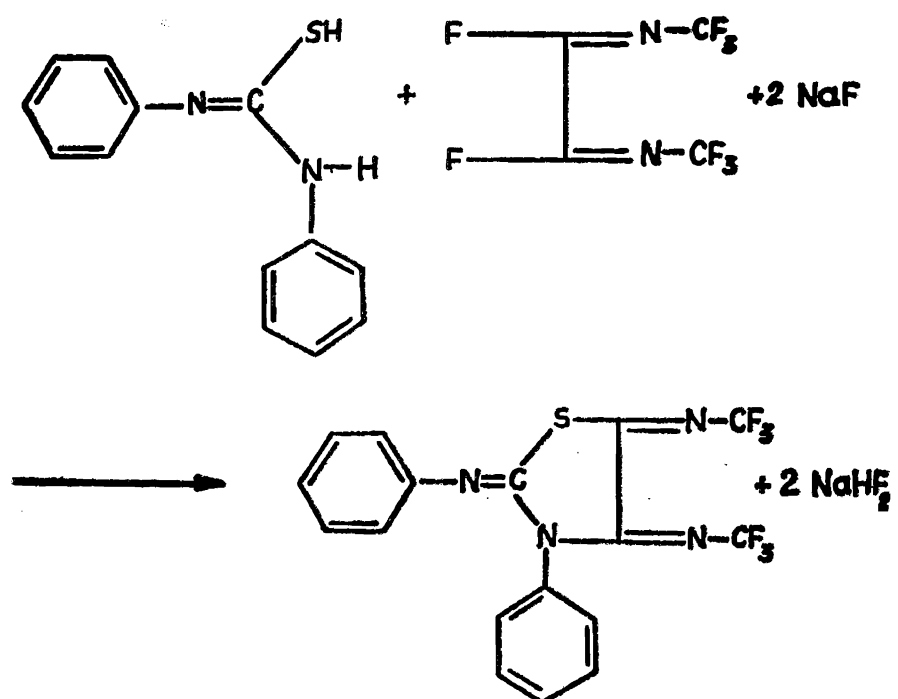
WZÓR 2



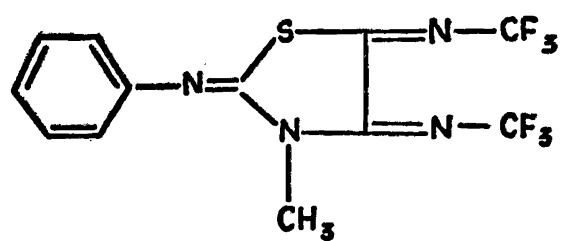
WZÓR 3



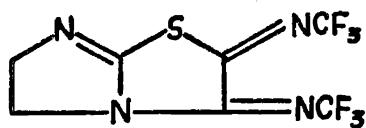
WZÓR 4



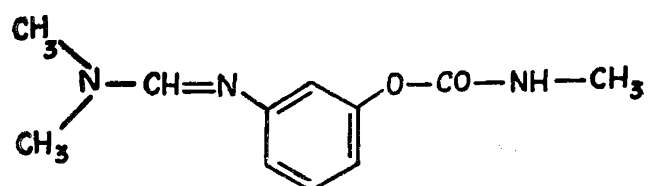
SCHEMAT



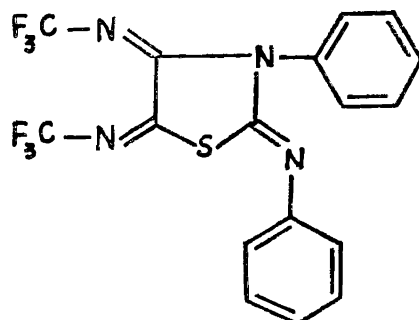
WZÓR 5



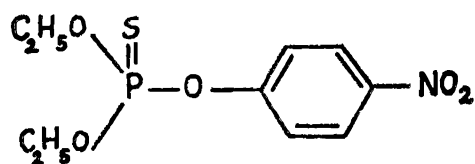
WZOR 10



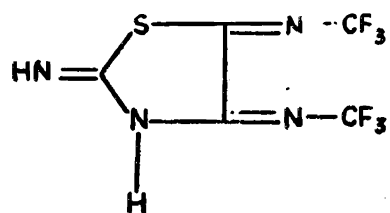
WZOR 11



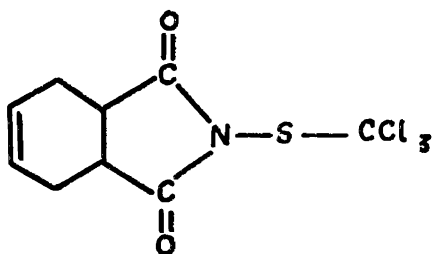
WZOR 12



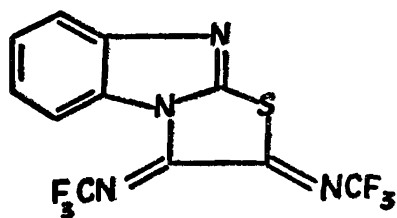
WZOR 13



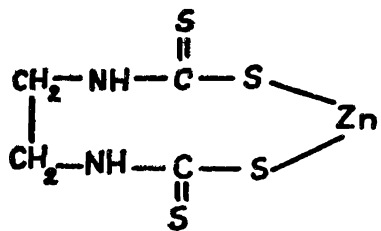
WZÓR 6



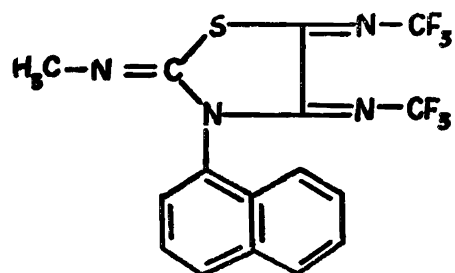
WZÓR 7



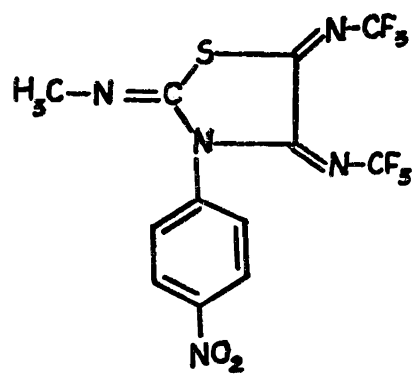
WZÓR 8



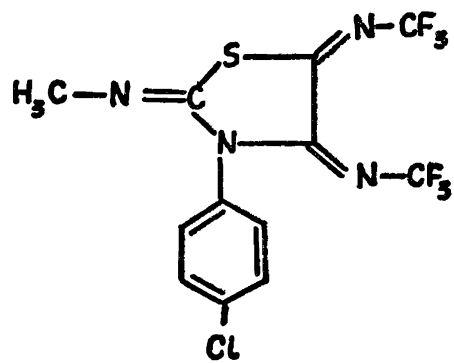
WZÓR 9



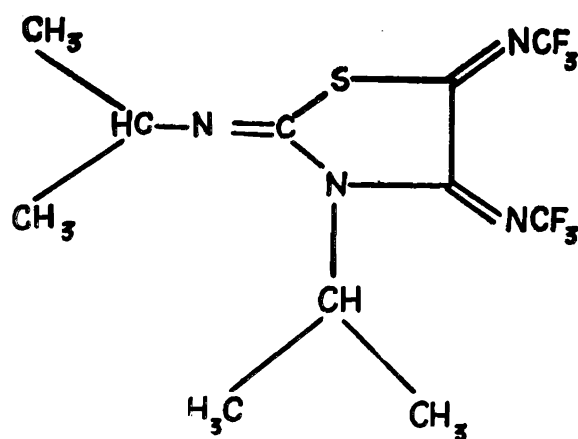
WZÓR 18



WZÓR 19



WZÓR 20



WZÓR 21

Errata

Łam 4, 36 wiersz od góry

Jest: ce brzoskwiniowo-ziemniaczana**Powinno być:** ca brzoskwiniowo-ziemniaczana

Łam 4, wiersz 40

Jest: (Macrosiphum solanifolii)**Powinno być:** (Macrosiphum solanifolii)

Łam 4, wiersz 46

Jest: Leacenum**Powinno być:** Lecenium

Łam 7, 27 wiersz od dołu

Jest: Rozpuszczalnik: 47**Powinno być:** Rozpuszczalnik: 4,7