



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

224622

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

A 01 N 43/82

- (22) Přihlášeno 11 08 81
(21) (PV 6029-81)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 14 08 80
(P 30 30 736.9) Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 25 2 83
(45) Vydáno 15 01 86

(72) Autor vynálezu

(73) Majitel patentu

HAMPRECHT GERHARD dr., WEINHEIM, AMMERMAN EBERHARD dr.,
LUDWIGSHAFEN, POMMER ERNST-HEINRICH dr., LIMBURGERHOF,
PLATH PETER dr., LUDWIGSHAFEN (NSR)
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

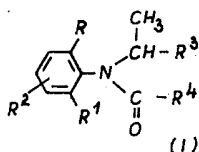
(54) Mikrobicidní prostředek

1

Předložený vynález se týká mikrobicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku nové N-disubstituované deriváty anilinu. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových účinných látek, jakož i způsobu potírání hub.

Z DOS 2 513 732 a DOS 2 513 788 jsou již známé heterocyklické karboxanilidy, které jsou mikrobicidně účinné. Heterocyklickými zbytky v těchto sloučeninách je zbytek pyridylový, pyrimidinylový, dihydropyranový, dihydro-1,4-oxathiinylový, thienylový a furylový. Účinek těchto sloučenin vůči Phytophthora je však nedostačující.

Nyní bylo zjištěno, že N-disubstituované deriváty anilinu obecného vzorce I



v němž

- R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
R¹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogen,
R² znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogen
R³ znamená skupinu -CH[OR⁵]₂, -COOR⁵, ve kterých
R⁵ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, a
R⁴ znamená popřípadě methylovou skupinou nebo nitroskupinou nebo atomem halogenu substituovaný 1,2,3-thiadiazol-4-ylový zbytek nebo 1,2,3-thiadiazol-5-ylový zbytek,
jsou mikrobicidně výtečně účinné a předčí ve svém účinku, zejména vůči Phytophthora, známé heterocyklické karboxanilidy.

224622

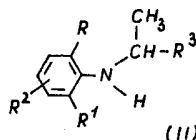
Výhodné jakožto mikrobicidně účinné látky jsou sloučeniny obecného vzorce I, v němž

- R znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu, n-propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, n-butylovou skupinu, isobutylovou skupinu, sek.butylovou skupinu, terc.butylovou skupinu,
 R^1 a R^2 znamenají nezávisle na sobě methylovou skupinu, ethylovou skupinu, n-propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, n-butylovou skupinu, isobutylovou skupinu, sek.butylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, fluor, chlor, brom nebo jod,
 R^2 znamená dále vodík,
 R^3 znamená dimethoxymethylovou skupinu nebo methoxykarbonylovou skupinu a
 R^4 má shora uvedený význam.

Zvláště výhodné jsou sloučeniny vzorce I, v němž

- R znamená methylovou skupinu a
 R^1 znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo chlor, zatímco
 R^2 znamená vodík nebo methylovou skupinu,
 R^3 znamená dimethoxymethylovou skupinu nebo methoxykarbonylovou skupinu, a
 R^4 znamená 1,2,3-thiadiazol-4-ylou skupinu popřípadě 1,2,3-thiadiazol-5-ylou skupinu.

Sloučeniny obecného vzorce I se vyrábějí tím, že se na sloučeninu obecného vzorce II



v němž

R , R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedený význam,
působí derivátem karboxylové kyseliny obecného vzorce III



v němž

R^4 má shora uvedený význam a
A znamená nukleofilně vytlačitelnou odštěpující se skupinu.

Ve sloučenině obecného vzorce III znamená symbol A například halogen, jako chlor nebo brom, alkoxykarbonyloxyskupinu, jako methoxykarbonyloxy skupinu a ethoxykarbonyloxyskupinu, benzyloxykarbonyloxyskupinu nebo azolylovou skupinu, jako imidazolylovou skupinu nebo triazolylovou skupinu.

Ačkoliv se reakce může provádět také za nepřítomnosti rozpouštědel, je účelné provádět reakci v inertním rozpouštědle nebo ředidle. Jako rozpouštědla přicházejí v úvahu například:

halogenované uhlovodíky, zejména chlorované uhlovodíky, například tetrachlorethylen, 1,1,2,2- nebo 1,1,1,2-tetrachlorethan, dichlorpropan, methylenchlorid, dichlorbutan, chloroform, chlornaftalen, dichlornaftalen, tetrachlormethan, 1,1,1- nebo 1,1,2-trichlorethan, trichlorethylen, pentachlorethan, o-, m-, p-difluorbenzen, 1,2-dichlorethan, 1,1-dichlorethan, 1,2-cis-dichlorethylen, chlorbenzen, fluorbenzen, brombenzen, jodbenzen, o-, m-, p-dichlorbenzen, o-, p-, m-dibrombenzen, o-, m-, p-chlortoluen, 1,2,4-trichlorbenzen; ethery, například ethylpropylether, methyl-terc.butylether, n-butylethylether, di-n-butylether, diisobutylether, diisoamylether, diisopropylether, anisol, fenetol, cyklohexylmethylether, diethylether, ethylenglykoldimethylether, tetrahydrofuran, dioxan, thioanisol, beta,beta'-dichlordiethylether; nitrované uhlovodíky, jako nitromethan, nitroethan, nitrobenzen, o-, m-, p-chlornitrobenzen, o-nitrotoluen; nitrily, jako acetonitril, butyronitril,

isobutyronitril, benzonitril, m-chlorbenzonitril; alifatické nebo cykloalifatické uhlovdíky, jako například heptan, pinan, nonan, o-, m-, p-cymen, benzinové frakce vroucí v rozmezí teplot varu od 70 do 190 °C, cyklohexan, methylcyklohexan, dekalín, petrolether, hexan, ligroin, 2,2,4-trimethylpentan, 2,2,3-trimethylpentan, 2,3,3-trimethylpentan, oktan; estery například ethylacetát, ethylester octoové kyseliny, isobutylacetát; amidy, například formamid, methylformamid, dimethylformamid; ketony, například aceton, methylethylketon, popřípadě také voda a odpovídající směsi.

Účelně se používá rozpouštědlo v množství od 100 do 2 000 % hmotnostních, výhodně od 200 do 700 % hmotnostních, vztaženo na výchozí látku vzorce II.

Doporučuje se — i když to není nutné — provádět reakci v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu. Jako taková činidla se mohou používat všechna obvyklá činidla k vázání kyselin. K těm náleží výhodně terciární aminy, sloučeniny kovů alkalických zemin, amoniové sloučeniny a sloučeniny alkalických kovů jakož i odpovídající směsi. Používat se však mohou také sloučeniny zinku.

Jako základní sloučeniny přicházejí v úvahu například: hydroxid draselný, hydroxid sodný, uhličitán draselný, uhličitán sodný, hydroxid lithný, uhličitán lithný, hydrogenuhličitán sodný, hydrogenuhličitán draselný, hydroxid vápenatý, oxid vápenatý, oxid barnatý, hydroxid hořečnatý, oxid hořečnatý, hydroxid barnatý, uhličitán vápenatý, uhličitán hořečnatý, octan hořečnatý, hydroxid zinečnatý, oxid zinečnatý, uhličitán zinečnatý, octan zinečnatý, mravenčan sodný, octan sodný, trimethylamin, triethylamin, tripropylamin, triisopropylamin, tributylamin, triisobutylamin, tri-*sek.*-butylamin, tri-*terc.*butylamin, tribenzylamin, tricyklohexylamin, triamylamin, trihexylamin, N,N-dimethylanilin, N,N-diethylanilin, N,N-dipropylanilin, N,N-dimethyltoluidin, N,N-diethyltoluidin, N,N-dipropyltoluidin, N,N-dimethyl-p-aminopyridin, N,N-diethyl-p-aminopyridin, N,N-dipropyl-p-aminopyridin, N-methylpyrrolidin, N-ethylpyrrolidin, N-methylpiperidin, N-ethylpiperidin, N-methylpyrrolidin, N-ethylpyrrolidin, N-methylimidazol, N-ethylimidazol, N-methylpyrrol, N-ethylpyrrol, N-methylmorfolin, N-ethylmorfolin, N-methylhexamethylenimin, N-ethylhexamethylenimin, pyridin, chinolin, alfa-pikolin, beta-pikolin, gama-pikolin, isochinolin, pyrimidin, akridin, N,N,N',N'-tetramethylethylen-diamin, N,N,N',N'-tetraethylethylen-diamin, chinoxalin, chinazolin, N-propyldiisopropylamin, N,N-dimethylcyklohexylamin, 2,6-lutidin, 2,4-lutidin, trifurfurylamin, triethylen-diamin.

Halogenovodík vznikající při reakci se však může odstraňovat také zaváděním inertního plynu, například dusíku.

Reakce se může provádět popřípadě v přítomnosti urychlovače reakce. Jako takové přicházejí v úvahu výhodně halogenidy kovů, jako bromid sodný nebo jodid draselný, azoly, jako imidazol nebo 1,2,4-triazol, pyridiny, jako 4-dimethylaminopyridin, nebo amidy, jako dimethylformamid nebo směsi těchto látek. Účelně se používá na 1 mol derivátu anilinu vzorce II 0,9 až 1,3 mol derivátu kyseliny vzorce III jakož i popřípadě 0,5 až 1,5 mol báze a popřípadě 0,01 až 0,1 mol urychlovače reakce.

Účelně se způsob výroby nových sloučenin provádí tak, že se předloží výchozí látka vzorce II, popřípadě v některém ze shora uvedených ředidel, a potom se přidá výchozí látka vzorce III a činidlo vázající kyselinu a to současně nebo postupně. Lze však také předložit v některém ze shora uvedených ředidel výchozí látku vzorce III a potom přidat výchozí látku vzorce II a činidlo vázající kyselinu, současně nebo v libovolném pořadí, dvěma oddělenými přírady.

Reakce se v mnoha případech ukončí již po vzájemném smísení složek, jinak se reakční směs míchá až do ukončení reakce ještě 10 minut až 10 hodin při teplotě -10 až 120 °C, výhodně při teplotě 0 až 100 °C, zejména při teplotě 20 až 80 °C.

Z reakčních směsí se sloučenina vzorce I izoluje obvyklým způsobem, například oddestilováním rozpouštědel nebo nadbytečné výchozí látky vzorce II nebo III nebo přímo odfiltrováním. Zbylý zbytek se v tomto případě za účelem odstranění kyselých nebo zásaditých nečistot promyje vodou popřípadě zředěnými alkáliemi nebo kyselinami a potom se vysuší. V případě ředidel nemísitelných s vodou lze také reakční směs přímo extrahovat vodou popřípadě zředěným roztokem alkálie nebo kyseliny a extrakt potom vysušit a zahustit. Je však také možné rozpustit zbytek v rozpouštědle, které není mísitelné s vodou a roztok promýt jak popsáno. Žádané konečné látky vznikají přitom v čisté formě, a popřípadě se mohou dále čistit překrystalováním, chromatografováním nebo destilací.

Sloučeniny vzorce II se dají získat z příslušných derivátů anilinu reakcí se sloučeninami obecného vzorce IV



v němž

Hal znamená atom halogenu, například chloru nebo bromu a R^3 má shora uvedený význam.

Podrobnosti týkající se výroby výchozích látek vzorce II lze převzít z metod popsaných obecně pro výrobu esterů anilinoalkanové kyseliny v následujících publikacích:

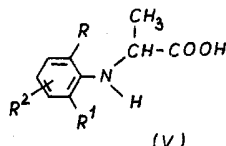
J. Org. Chem. 30, 4 101 (1965), Tetrahedron 1967, 487, Tetrahedron 1967, 493.

Také deriváty karboxylové kyseliny vzorce III, které se používají jako výchozí látky, se mohou vyrábět podle známých metod: J. Amer. Chem. Soc. 77, 5 359 (1955), J. Chem. Soc. 1965, 5 166.

Sloučeniny vzorce I mají v propionátovém zbytku postranního řetězce asymetrický atom uhlíku. Mohou se obvyklým způsobem štěpit na optické antipódy. Přitom má enantiomerní D-forma silnější mikrobicidní účinek.

V rámci předloženého vynálezu jsou tudíž výhodné ty sloučeniny, odpovídající prostředky a jejich použití, které se vztahují na D-konfiguraci vzorce I.

K výrobě čistých optických D-antipódů se například racemická sloučenina obecného vzorce V



v němž

R, R^1 a R^2 mají shora uvedený význam,

získaná reakcí anilinu s alfa-halogenpropionovou kyselinou, o sobě známým způsobem nechá reagovat s opticky aktivní bází obsahující dusík za vzniku odpovídající soli.

Frakční krystalizací této soli a následující kyseliny vzorce V obohacené optickým D-antipódem a popřípadě opakováním (také vícenásobným opakováním) tvorby soli, krystalizace a uvolnění alfa-anilinopropionové kyseliny vzorce V se postupně získá čistá D-forma. Z té se potom nechá vyrobit obvyklým způsobem, například reakcí s methylmerkaptanem nebo s methanolem nebo výhodně s jejich solemi, zejména s jejich sodnými nebo draselnými solemi, a s halogenidem kyseliny opticky aktivního antipódu vzorce V opticky aktivní ester vzorce II. Ten se potom nechá reagovat postupem podle vynálezu se sloučeninou vzorce III.

Jako opticky aktivní organická báze přichází v úvahu například alfa-fenylethylamin.

Nezávisle na optické isomerii lze zpravidla pozorovat atropisomerii kolem osy fenyl- $\text{N} \llcorner$ v případech, kdy je fenylový kruh nesymetricky substituován k této ose (popřípadě tedy také v důsledku přítomnosti přídavných substituentů).

Pokud se neprovádí záměrná syntéza za účelem izolace čistých isomerů, získává se normálně produkt ve formě směsi dvou optických isomerů nebo dvou atropisomerů nebo jako směs těchto čtyř možných isomerů. Zásadně příznivější fungicidní účinek enantiomerní D-formy (ve srovnání s D,L-formou nebo L-formou) zůstává však zachován a není atropisomerií pozoruhodně ovlivňován.

Následující příklady slouží k bližšímu objasnění vynálezu, aniž by tento vynález nějakým způsobem omezovaly. Pokud není jinak uvedeno, je při uvádění účinné látky vzorce I, která se může vyskytovat v opticky aktivních formách, míněna vždy racemická směs.

P ř í k l a d 1

53,6 dílu 2,6-dimethylpyridinu a 74,3 dílu chloridu 1,2,3-thiadiazol-4-karboxylové kyseliny se paralelně dvěma přívody za míchání při teplotě 20 až 25 °C přivádí do roztoku 103,7 dílu N-(1'-methoxykarbonylethyl)-2,6-dimethylanilinu ve 350 dílech methylenchloridu. Po jedné hodině míchání při teplotě 25 °C se z reakční směsi odsaje vyloučený hydrochlorid. Filtrát se promyje malým množstvím nasyceného roztoku uhličitanu sodného a potom třikrát 1N roztokem chlorovodíkové kyseliny, vysuší se síranem hořečnatým a zfiltruje se. Po oddestilování rozpouštědla ve vakuu se zbytek roztírá se směsí methyl-terc.butyletheru a petroletheru v poměru 1:3 a potom se odsaje. Po vysušení tají bezbarvé krystaly N-(1'-methoxykarbonylethyl)-N-(1'',2'',3''-thiadiazol-(4'')-karbonyl)-2,6-dimethylanilinu při teplotě 86 až 90 °C.

P ř í k l a d 2

21 dílu N-(1'-methoxykarbonylethyl)-2-methyl-6-ethylanilinu a 9,6 dílu triethylaminu se dvěma přívody paralelně přivádí do roztoku 12,6 dílu chloridu 1,2,3-thiadiazol-4-karboxylové kyseliny ve 100 dílech ethylacetátu za míchání při teplotě -10 až 0 °C. Po jedné hodině míchání při teplotě 20 °C se reakční směs třikrát promyje 1N roztokem chlorovodíkové kyseliny a vodou. Po vysušení, chromatografování přes neutrální oxid hlinitý a po zahuštění ve vakuu se získá N-(1'-methoxykarbonylethyl)-N-(1'',2'',3''-thiadiazol-(4'')-karbonyl)-2-methyl-6-ethylanilin ve formě slabě nažloutlého oleje, $n_D^{25} = 1,5653$.

P ř í k l a d 3

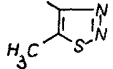
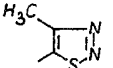
12,6 dílu chloridu 1,2,3-thiadiazol-4-karboxylové kyseliny se za míchání při teplotě 30 °C během 10 minut přidá ke směsi 19 dílu N-(1'-dimethoxy-2'-propyl)-2,6-dimethylanilinu a 10,3 dílu N,N-dimethylanilinu ve 130 dílech toluenu. Po 30 minutách míchání při teplotě 30 °C se reakční směs promyje malým množstvím nasyceného roztoku uhličitanu sodného a potom třikrát 1N roztokem chlorovodíkové kyseliny. Po vysušení a zahuštění ve vakuu se získá N-(1'-dimethoxy-2'-propyl)-N-(1'',2'',3''-thiadiazol-(4'')-karbonyl)-2,6-dimethylanilin ve formě slabě nažloutlého oleje o $n_D^{25} = 1,5710$.

P ř í k l a d 4

14,1 dílu chloridu 1,2,3-thiadiazol-4-karboxylové kyseliny a 8,5 dílu pyridinu se paralelně 2 přívody přidá během 10 minut za míchání při teplotě 20 až 35 °C ke směsi 19,6 dílu N-(1'-methoxykarbonylethyl)-2-methyl-6-chloranilinu ve 100 dílech 1,2-dichlorethanu. Po 30 minutách míchání při teplotě 60 °C se reakční směs promyje nasyceným roztokem uhličitanu sodného a třikrát 1N roztokem chlorovodíkové kyseliny. Po vysušení, chromato-

grafování na oxidu hlinitém a po zahuštění ve vakuu se získá N-(1'-methoxykarbonylethyl)-N-(1'',2'',3''-thiadiazol-(4'')-karbonyl)-2-methyl-6-chloranilin ve formě bezbarvých krystalů o teplotě tání 59 až 62 °C.

Analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 1 se dají vyrobit následující sloučeniny obecného vzorce I:

Číslo	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Teplota tání (°C) n_D^{25}
5	CH ₃	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃		t. t. 108 až 110 °C
6	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	CO ₂ CH ₃		1,5610
7	CH ₃	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃		t. t. 150 až 152 °C
8	CH ₃	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃		124 °C
9	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	CO ₂ CH ₃		105 až 108 °C
10	CH ₃	CH ₃	4-Br	CO ₂ CH ₃		viskózní olej ^{x)}
11	CH ₃	CH ₃	H	CO ₂ ; C ₃ H ₇		83 až 87 °C

^{x)} NMR spektrum: thiadiazolyl-CH 8,95δ;
Ar 7,2δ; Ar (CH₃)₂ 2,2. 2,39δ; OCH₃ 3,83δ;

Účinné látky podle vynálezu mají silný fungitoxický účinek. V koncentracích nutných k potírání hub a bakterií nepoškozují kulturní rostliny. Z těchto důvodů jsou účinné látky podle vynálezu vhodné k upotřebení jako prostředky k ochraně rostlin při potírání hub.

Nové účinné látky vykazují silnou fungitoxickou účinnost proti fytopathogenním houbám. Jsou vhodné například k potírání padlí travního (*Erysiphe graminis*) na obilovinách, padlí okurkového (*Erysiphe cichoriacearum*) na tykvovitých rostlinách, *Erysiphe polygoni* na bobech, *Podosphaera leucotricha* a *Phytophthora cactorum* na jabloních, plísně šedé (*Phytophthora infestans*) na rajských jablíčkách a bramborech, *Phytophthora parasitica* na jahodnicích, *Pseudoperonospora cubensis* na okurkách, *Pseudoperonospora humuli* na chmelu, *Peronospora destructor* na cibulích, *Peronospora tabacina* na tabáku, *Peronospora sparsa* na růžích, peronosporý révy vinné (*Plasmopara viticola*) na vinné révě, *Plasmopara halstedii* na slunečnicích, *Sclerospora macrospora* na kukuřici, *Bremia lactucae* na salátu, *Mucor mucedo* na plodech, *Rhizopus nigricans* na vinné révě, *Uncinula necator* na vinné révě a *Sphaerotheca pamosa* na růžích.

Používané množství se pohybuje vždy podle druhu požadovaného efektu mezi 0,1 a 5 kg

účinné látky na 1 ha. Část účinných látek má kurativní vlastnosti, tzn. že aplikace prostředku se může provádět ještě po infekci rostlin původcem choroby, aby se dosáhlo jistého výsledku při potírání infekce. Kromě toho jsou četné sloučeniny z uvedených nových sloučenin systemicky účinné, takže prostřednictvím ošetření kořenů je možná také ochrana nadzemních částí rostlin.

Dále se dají pomocí nových sloučenin potírat také houby, které vyvolávají choroby klíčících a vzházejících rostlin, například druhy *Pythium* a *Aphanomyces* na luštěninách a bavlníku. Aplikované množství činí na 100 kg osiva 10 až 200 g účinné látky. Aplikace se provádí formou mořidel osiva.

Sloučeniny se aplikují tím, že se rostliny novými účinnými látkami postříkají nebo popráší nebo se ošetří semena rostlin účinnými látkami. Aplikace se provádí před nebo po infekci rostlin nebo semen houbami.

Látky podle vynálezu se mohou převádět na obvyklé přípravky jako roztoky, emulze, suspenze, popraše, prášky, pasty a granuláty. Aplikací formy se zcela řídí účely použití. V každém případě mají zajistit jemné a rovnoměrné rozptýlení účinných látek, vzhledem k tomu, že větší možnost částic v přípravcích příznivě ovlivňuje fungicidní účinnost. Tyto přípravky se vyrábějí známým způsobem, například smísením účinné látky s rozpouštědly nebo/s nosnými látkami, popřípadě za použití emulgátorů a dispergátorů, přičemž v případě použití vody jako ředidla lze používat jako pomocná rozpouštědla také další organická rozpouštědla. Jako pomocné látky přicházejí pro tyto účely v úvahu v podstatě rozpouštědla, jako aromáty, (například xylén, benzen), chlorované aromáty (například chlorbenzeny), parafinické uhlovodíky (například ropné frakce), alkoholy (například methanol, butanol), aminy (například ethanolanin, dimethylformamid) a voda; nosné látky jako přírodní kamenné moučky (například kaoliny, jíly, mastek, křída) a syntetické kamenné moučky (například vysocedisperzní kyselina křemičitá, křemičitany), emulgátory, jako neionogenní a anionické emulgátory (například polyoxyethylenethery mastných alkoholů, alkylsulfonáty a arylsulfonáty) a dispergátory, jako lignin, sulfátové odpadní louhy a methylcelulóza.

Fungicidní prostředky obsahují 0,1 až 95 % hmotnostních účinné látky, výhodně 0,5 až 90 % hmotnostních účinné látky.

Tyto prostředky popřípadě z nich vyrobené přímo upotřebitelné přípravky, jako jsou roztoky, emulze, suspenze, prášky, popraše, pasty nebo granuláty se používají známým způsobem, například postříkáním, zamlžováním, poprašováním, posypem, mořením nebo zaléváním.

Jako příklady takových přípravků lze uvést:

I. 90 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 9 se smísí s 10 díly hmotnostními N-methyl-alfa-pyrrolidonu a získá se roztok, který je vhodný k aplikaci ve formě mimosné kapek.

II. 20 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 1 se rozpustí ve směsi, která sestává z 80 dílů hmotnostních xylenu, 10 dílů hmotnostních adičního produktu 8 až 10 mol ethylenoxidu s 1 mol N-monoethanolaminu olejové kyseliny, 5 dílů hmotnostních vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny a 5 dílů adičního produktu 40 mol ethylenoxidu s 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením tohoto roztoku ve 100 000 dílech hmotnostních vody se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 % hmotnostního účinné látky.

III. 20 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 4 se rozpustí ve směsi, která sestává ze 40 dílů hmotnostních cyklohexanonu, 30 dílů hmotnostních isobutanolu, 20 dílů hmotnostních adičního produktu 40 mol ethylenoxidu s 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením tohoto roztoku ve 100 000 dílech hmotnostních vody se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 % hmotnostního účinné látky.

IV. 20 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 2 se rozpustí ve směsi, která sestává z 25 dílů hmotnostních cyklohexanolu, 65 dílů hmotnostních frakce minerálního oleje o teplotě varu 210 až 280 °C a 10 dílů hmotnostních adičního produktu 40 mol ethylenoxidu s 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením tohoto roztoku ve 100 000 dílech hmotnostních vody se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 % hmotnostního účinné látky.

V. 20 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 4 se dobře smísí se 3 díly hmotnostními sodné soli diisobutyl-naftalen-alfa-sulfonové kyseliny, 17 díly hmotnostními sodné soli ligninsulfonové kyseliny ze sulfitových výluhů a 60 díly hmotnostními práškového silikagelu a získaná směs se rozeře na kladivovém mlýnu. Jemným dispergováním této směsi ve 20 000 dílech hmotnostních vody se získá postřiková suspenze, která obsahuje 0,1 % hmotnostního účinné látky.

VI. 3 díly hmotnostní sloučeniny z příkladu 9 se důkladně smísí s 97 díly hmotnostními jemně dispergovaného kaolinu. Tímto způsobem se získá popraš, která obsahuje 3 % hmotnostní účinné látky.

VII. 30 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 4 se důkladně smísí se směsí 92 dílů hmotnostních práškového silikagelu, a 8 dílů hmotnostních parafinového oleje, který byl nastříkán na povrch tohoto silikagelu. Tímto způsobem se získá přípravek účinné látky s dobrou adhezí.

VIII. 40 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 2 se důkladně smísí s 10 díly hmotnostními sodné soli kondenzačního produktu fenolsulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu, 2 díly hmotnostními silikagelu a 48 díly hmotnostními vody. Získá se stabilní vodná disperze. Zředěním 100 000 díly hmotnostními vody se získá vodná disperze, která obsahuje 0,04 % hmotnostního účinné látky.

IX. 20 dílů hmotnostních sloučeniny z příkladu 4 se důkladně smísí se 2 díly vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny, 8 díly hmotnostními polyglykoletheru mastného alkoholu, 2 díly hmotnostními sodné soli kondenzačního produktu fenolsulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu a 68 díly prafinického minerálního oleje. Získá se stabilní olejová disperze.

Prostředky podle vynálezu mohou být přítomny v těchto aplikačních formách také společně s dalšími účinnými látkami, jako například s herbicidy, insekticidy, regulátory růstu a dalšími fungicidy, nebo se mohou mísit a společně aplikovat také s hnojivý. Při smíšení s dalšími fungicidy se přitom v mnoha případech dosáhne rozšíření spektra fungicidního účinku.

Následující seznam fungicidů se kterými se mohou kombinovat sloučeniny podle vynálezu, má za účel objasnit možnosti takových kombinací, avšak v žádném případě tyto kombinací možnosti neomezuje.

Fungicidy, které se mohou kombinovat se sloučeninami podle vynálezu, jsou například:

dithiokarbamáty a jejich deriváty, jako

dimethyldithiokarbamát železitý,
dimethyldithiokarbamát zinečnatý,
ethylen-bis-dithiokarbamát manganatý,
ethylen-diamin-bis-dithiokarbamát manganato-zinečnatý,
ethylen-bis-dithiokarbamát zinečnatý,
tetramethylthiuramdisulfidy,
amoniakální komplex N,N'-ethylen-bis-dithiokarbamátu zinečnatého a N,N'-polyethylen-bis-(thiokarbamoyl)disulfidu,

N,N-propylen-bis-dithiokarbamat zinečnatý,
 amoniakální komplex N,N'-propylen-bis-dithiokarbamátu zinečnatého a N,N'-polypropylen-
 -bis-(thiokarbamoyl)disulfidu;

nitroderiváty, jako

dinitro-(1-methylheptyl)fenylkrotonát,
 2-sek.butyl-4,6-dinitrofenyl-3,3-dimethylakrylát,
 2-sek.butyl-4,6-dinitrofenylisopropylkarbonát,

heterocyklické sloučeniny, jako

N-trichlormethylthiotetrahydroftalamid,
 N-trichlormethylthioftalimid,
 2-heptadecyl-2-imidazolinacetát,
 2,4-dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
 O,O-diethylftalimidofosfonothionát,
 5-amino-1-(bis-/dimethylamino/fosfynyl)-3-fenyl-1,2,4-triazol,
 5-ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol,
 2,3-dikyan-1,4-dithioantrachinon
 2-thio-1,3-dithio-(4,5-b)chinoxalin,
 methylester 1-(butylkarbamoyl)-2-benzimidazolkarbamové kyseliny,
 2-methoxykarbonylaminobenzimidazol,
 2-rhodanmethylthiobenzthiazol,
 4-(2-chlorfenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazonon,
 pyridin-2-thio-1-oxid,
 8-hydroxychinoli popřípadě jeho sůl s mědí,
 2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
 2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
 2-(2-furyl)benzimidazol,
 piperazin-1,4-diyl-1-bis [1-(2,2,2-trichlorethyl)formamid],
 2-(thiazol-4-yl)benzimidazol,
 5-butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin,
 bis-(p-chlorfenyl)-3-pyridinmethanol,
 1,2-bis-(3-ethoxykarbonyl-2-thioureido)benzen,
 1,2-bis-(3-methoxykarbonyl-2-thioureido)benzen,

a různé fungicidy, jako

dodecylguanidinacetát,
 3-(3-/3,5-dimethyl-2-oxycyklohexyl/-2-hydroxyethyl)glutarimid,
 hexachlorbenzen,
 N-dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-fenyldiamid sírové kyseliny,
 2,5-dimethylfuran-3-karboxanilid,
 cyklohexylamid 2,5-dimethylfuran-3-karboxylové kyseliny,
 anilid-2-methylbenzoové kyseliny,
 anilid 2-jodbenzoové kyseliny,
 1-(3,4-dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,
 2,6-dimethyl-N-tridecylmorfolin popřípadě jeho soli,
 2,6-dimethyl-N-cyklohexylmorfolin, popřípadě jeho soli,
 diisopropylester 5-nitroisofthalové kyseliny,
 1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-[1-(4'-chlorfenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-on,
 1-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-[1-(4'-chlorfenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-ol,
 N-(n-propyl)-N-(2,4,6-trichlorfenoxyethyl)-N'-imidazolylmočovina,
 N-cyklohexyl-N-methoxyamid-2,5-dimethylfuran-3-karboxylové kyseliny,
 2,4,5-trimethylfuran-3-karboxanilid,

5-methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorfenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
 5-methoxymethyl-5-methyl-3-(3,5-dichlorfenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
 N-[3-(p-terc.butylfenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorfolin,

P ř í k l a d A

Účinek proti plísni šedé (*Phytophthora infestans*) na rajčatech

Listy rostlin rajských jablíček druhu "Professor Rudloff" se postřikají vodnými suspenzemi obsahujícími 80 % hmotnostních testované účinné látky a 20 % hmotnostních sodné soli ligninsulfonové kyseliny. Používá se 0,05% a 0,025% postřikových suspenzí (přepočteno na hmotnost absolutně suché látky). Po oschnutí postřikové vrstvy se listy infikují suspenzí zoospór houby plísňe šedé (*Phytophthora infestans*). Rostliny se potom umístí do komory nasycené vodní parou při teplotách mezi 16 a 18 °C. Po 5 dnech se choroba na neošetřených avšak rovněž infikovaných kontrolních rostlinách, vyvine tak silně, že je možno posoudit fungicidní účinek testovaných látek.

Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce A:

T a b u l k a A

Účinná látka z příkladu č.	Napadení listů po postřiku suspenzí účinné látky o kon- centraci	
	0,05 %	0,025 %
1	0	1
3	0	0
Furalaxyl	2	3
Kontrola	5	

0 = žádné napadení houbou, odstupňováno do 5 = celkové napadení.

P ř í k l a d B

Účinek proti peronospoře révy vinné (*Plasmopara viticola*)

Listy révy vinné druhu "Müller-Thurgau" se postřikají vodnými emulzemi obsahujícími 80 % hmotnostních testované účinné látky a 20 % hmotnostních emulgátoru. Používá se 0,025 % (vztaženo na hmotnost absolutně suché látky) postřikových suspenzí. Aby bylo možno posoudit dobu trvání účinku účinných látek, umístí se rostliny po oschnutí postřikové vrstvy na 10 dnů do skleníku. Teprve potom se listy infikují suspenzí zoospór peronospory révy vinné (*Plasmopara viticola*). Potom se rostliny révy vinné přenesou nejdříve do komory nasycené vodní parou na dobu 16 hodin při teplotě 24 °C a potom na 8 dnů do skleníku při teplotách mezi 20 a 30 °C. Po tomto čase se rostliny k urychlení růstu sporangií znovu umístí po dobu 16 hodin do vlhké komory. Potom se provede vyhodnocení stupně napadení houbou na spodních stranách listů. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce B:

T a b u l k a B

Látka z pří- kladu č.	Napadení listů po postřiku 0,025% suspenzí účinné látky
6	0
Furalaxyl	1 až 2
Kontrola	5

Příklad C

Účinek proti padlí (*Erysiphe graminis* var. *tritici*) na pšenici

Listy rostlinek pšenice rostoucí v květináčích druhu "Jubilar" se postříkají vodnými emulzemi z 80 % hmotnostních účinné látky a 20 % hmotnostních emulgátoru a po oschnutí postříkové vrstvy se popráší oidiemi (spóry) padlí (*Erysiphe graminis* var. *tritici*). Pokusné rostliny se potom umístí do skleníku při teplotách mezi 20 a 22 °C a při 75 až 80 % relativní vlhkosti vzduchu. Po 10 dnech se zjistí stupeň vývoje padlí.

Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce C:

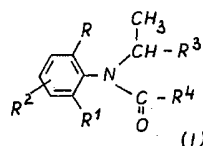
Tabulka C

Látka z pří- kladu č.	Napadení listů po postřiku 0,025% suspenzí účinné látky
2	2
6	2
Furalaxyl	5
Kontrola	5

Furalaxyl = D,L-methyl-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-fur-2-oxylalaninát, (znám z DOS 2 513 732).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Mikrobicidní prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje pevný nebo kapalný nosič a jako účinnou složku alespoň jeden N-disubstituovaný derivát anilinu obecného vzorce I



v němž

- R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- R¹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogen,
- R² znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogen,
- R³ znamená skupinu -CH[OR⁵]₂ nebo -COOR⁵,
příčemž
- R⁵ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, a
- R⁴ znamená popřípadě methylovou skupinou nebo nitroskupinou nebo atomem halogenu substituovaný 1,2,3-thiadiazol-4-ylový zbytek nebo 1,2,3-thiadiazol-5-ylový zbytek.