

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

92146

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP A01n 9/20

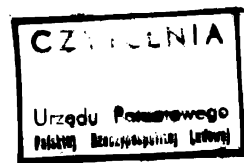
Zgłoszono: 15.03.73 (P. 161291)

Pierwszeństwo: 07.02.73 dla zastrz. 1-8
Stany Zjednoczone Ameryki

Int. Cl.² A01N 9/20

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.74

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: E. I. du Pont de Nemours and Company,
Wilmington (Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek do zwalczania grzybów wywołujących choroby roślin

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania grzybów wywołujących choroby roślin, zawierający związek o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1-13 atomach węgla, rodnik alkilowy o 1-13 atomach węgla podstawiony grupą alkoksykarbonylową o 2-4 atomach węgla, rodnik acylowy o 2-4 atomach węgla, grupę acyloksylową o 2-4 atomach węgla lub grupę cyjanową, rodnik acylowy o 1-4 atomach węgla, grupę alkoksykarbonylową o 2-4 atomach węgla, grupę karbamoilową, alkilokarbamoilową o 2-4 atomach węgla, grupę dwualkilokarbamoilową o 3-6 atomach węgla, grupę fenylokarbamoilową, p-chlorofenylokarbamoilową, rodnik aralkilowy o 7-10 atomach węgla, atom metalu takiego jak sód, potas, wapń, mangan, miedź lub żelazo, R₁ oznacza grupę alkoksylową o 1-4 atomach węgla lub grupę o wzorze -NR₂R₃, R₂ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1-4 atomach węgla, grupę alkoksykarbonylową o 2-4 atomach węgla lub grupę o wzorze 2, R₃ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1-4 atomach węgla z tym, że jeżeli R₂ oznacza grupę alkoksykarbonylową lub grupę o wzorze 2, wówczas R₃ oznacza atom wodoru, R₄ i R₅, mające takie same lub różne znaczenie, oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1-4 atomach węgla, a X oznacza atom tlenu lub siarki. Spośród tych związków, nowymi związkami są związki o wzorze 3, w którym R₄ i R₅ mają wyżej podane znaczenie, a R₆ oznacza rodnik alkilowy o 1-13 atomach węgla, rodnik alkilowy o 1-13 atomach węgla podstawiony grupą alkoksykarbonylową o 2-4 atomach węgla, rodnik acylowy o 2-4 atomach węgla, grupę acyloksylową o 2-4 atomach węgla lub grupę cyjanową, rodnik acylowy o 1-4 atomach węgla, grupę karbamoilową, grupę alkilokarbamoilową o 2-4 atomach węgla, grupę dwualkilokarbamoilową o 3-6 atomach węgla, grupę fenylokarbamoilową, grupę p-chlorofenylokarbamoilową lub rodnik aralkilowy o 7-10 atomach węgla, przy czym spośród tych nowych związków korzystnym jest związek o wzorze 3, w którym R₄ i R₅ oznaczają atomy wodoru, a R₆ oznacza rodnik metylowy.

Grzyby i inne substancje chorobotwórcze powodując co roku znaczne straty w zbiorach roślin. Mimo istnienia w handlu środków zapobiegających wielu chorobom roślin, dalsze ulepszenia w tym zakresie są

niezbędne do realizacji pełnej produkcji żywności i włókien. Środki według wynalazku są szczególnie skuteczne wobec chorób wywoływanych przez grzyby, takich jak zaraza ziemniaczana i mięczniak rzekomy. Poza tym środki te wykazują właściwości lecznicze. Stosunkowo niewielka ilość środka według wynalazku wystarcza do zlikwidowania lub zaleczenia już występującej choroby roślinnej wywołanej przez grzyby, podczas gdy większość znanych środków musi być stosowana przed zakażeniem.

Niektóre związki wchodzące w skład środków według wynalazku są znane, a sposób ich wytwarzania jest opisany.

Amid kwasu 2-cyjano-2-hydroksyliminoctowego o wzorze 4 wytwarza się przez nitrowanie amidu kwasu cyanoctowego azotynem sodowym i kwasem octowym, jak opisali M. Conrad i A. Schulze w Ber. 42, str. 738 (1909). Ci sami autorzy opisali także [Ber. 42, str. 742 (1909)] identyczny sposób wytwarzania amidu kwasu 2-cyjano-2-hydroksyjano-2-hydroksylimino-N-etoksykarbonyloctowego o wzorze 5 z estru kwasu cyanoacetylokarbaminowego oraz sposób wytwarzania amidu kwasu 2-cyjano-2-hydroksylimino-N-karbamoiloctowego o wzorze 6 z cyanoacetylo-mocznika i azotynu sodowego zakończonych zakwaszeniem [Ber. 42, str. 740, 741 (1909)]. Sole tych oksymów wytwarza się przez rozcieńczenie wolnego oksymu wodą, dodanie wodnego roztworu równoważnej ilości odpowiedniej zasady, takiej jak wodorotlenek sodowy lub potasowy, ogrzanie mieszaniny w celu rozpuszczenia stałej substancji i stężenie roztworu pod obniżonym ciśnieniem.

Amid kwasu 2-cyjano-2-metoksyiminooctowego o wzorze 7 wytwarza się przez metylowanie amidu 2-cyjano-2-hydroksyliminoctowego (patrz wyżej) siarczanem dwumetylu i wodnym roztworem wodorotlenku potasowego, sposobem opisanym przez O. Dielsa i E. Borgwardta w Ber. 54, str. 1342 (1921). Wyższe homologiczne związki alkoksyliminowe wytwarza się dogodnie przez alkilowanie soli sodowej amidu kwasu 2-cyjano-2-hydroksyliminoctowego odpowiednim roztworem halogenku alkilu w dwumetyloformamidzie. Na przykład amid kwasu 2-cyjano-2-n-dodecyloksyliminoctowego o wzorze 8, o temperaturze topnienia $84-86^{\circ}\text{C}$, wytwarza się przez rozpuszczenie soli sodowej amidu kwasu 2-cyjano-2-hydroksyliminoctowego w dwumetyloformamidzie. Do roztworu dodaje się, mieszając, 1-jodododekan i ogrzewa roztwór na łaźni parowej w ciągu 6 godzin. Po oziębieniu do temperatury pokojowej wlewa się roztwór do wody, a osad odfiltruje się, płucze wodą i suszy.

Odpowiednią pochodną n-oktylową, amid kwasu 2-cyjano-2-n-oktyloksyliminoctowego o temperaturze topnienia $84-86^{\circ}\text{C}$ wytwarza się w podobny sposób z powyższej soli sodowej. Podobnie wytwarza się odpowiednią pochodną, decyloksylową, amid kwasu 2-cyjano-2-n-decyloksyliminoctowego temperaturze topnienia $86-87^{\circ}\text{C}$ z powyższej soli sodowej i 1-jododekanu. Pochodna trójdecylowa topnieje również w temperaturze $86-87^{\circ}\text{C}$.

Podstawione pochodne alkilowe lub alkenylowe wytwarza się w podobny sposób. Przykładami takich pochodnych związku o wzorze 9, w którym.

R oznacza	Temperatura topnienia $^{\circ}\text{C}$
wzór 10	$88-89^{\circ}$
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	$77-80^{\circ}$
$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$143,5-44^{\circ}$
$\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$120-121^{\circ}$
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$90-91^{\circ}$
wzór 11	$146-147^{\circ}$
$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$78-79^{\circ}$

Amid kwasu N-karbamoilo-2-cyjano-2-metoksyiminooctowego o temperaturze topnienia $161-163^{\circ}\text{C}$ wytwarza się w podobny sposób z soli sodowej amidu kwasu 2-cyjano-2-hydroksylimino-N-karbamoiloctowego i roztworu jodku metylu w dwumetyloformamidzie.

Innymi nowymi związkami według wynalazku, wytwarzanymi znanymi sposobami przez alkilowanie, acylowanie, alkoksylkarbonylowanie i karbamoilowanie są:

amid kwasu N-karbamoilo-2-cyjano-2-n-oktyloksyliminoctowego o temperaturze topnienia $75-77^{\circ}\text{C}$,

amid kwasu N-karbamoilo-2-cyjano-2n-dodecyloksyliminoctowego o temperaturze topnienia $81-84^{\circ}\text{C}$,

amid kwasu N-karbamoilo-2-cyjano-2-(3-fenylpropylo)ksyliminoctowego o temperaturze topnienia $108-109^{\circ}\text{C}$,

amid kwasu N-karbamoilo-2-cyjano-2-acetoksyiminooctowego o temperaturze topnienia $182-183^{\circ}\text{C}$,

amid kwasu N-karbamoilo-2-cyjano-metoksykarbonyloksyminooctowego o temperaturze topnienia 183–184°C,

amid kwasu N-karbamoilo-2-cyjano-p-chlorofenylokarbamoiloksyminooctowego o temperaturze topnienia 197–200°C (rozkład),

amid kwasu N-karbamoilo-2-cyjano-2-allylokarbamoiloksyminooctowego o temperaturze topnienia 206–210°C (rozkład),

amid kwasu N-karbamoilo-2-cyjano-2-(dwumetylokarbamoilo)oksyminooctowego i

amid kwasu N-dwumetylokarbamoilo-2-cyjano-2-metoksymiminooctowego.

Ester etylowy kwasu 2-cyjano-2-metoksyminooctowego o wzorze 12 wytwarza się z odpowiedniego oksymu przez metylowanie według opisu Mullera (Bull. Soc. Chim. [3], 27, str. 105). Wyższe związki homologowe wytwarza się w ten sam sposób z wyższych estrów kwasu cyjanooctowego. Na przykład estry II-rzęd. butylowe wytwarza się z cyjanooctanu II-rzęd., butylu przez oksymowanie i poddanie soli sodowej oksymu reakcji z odpowiednim halojenkiem, np. jodkiem n-decyłu.

Opisany przez Dielsa i Borgwardta (patrz wyżej) amid kwasu 2-cyjano-2-acetoksyminooctowego o wzorze 13 wytwarza się dogodnie przez wprowadzenie gazowego ketenu do roztworu amidu kwasu 2-cyjano-2-hydroksyminooctowego w odpowiednim rozpuszczalniku, takim jak acetonitryl, a następnie odparowanie rozpuszczalnika. Wyższe analogi kwasowe wytwarza się przez poddanie oksymu reakcji z odpowiednim bezwodnikiem np. bezwodnikiem propionowym lub z odpowiednim chlorkiem acylu, np. chlorkiem n-butyrylu, w obecności odpowiedniej zasady, takiej jak pirydyna lub trójetyleamina.

Amid kwasu 2-cyjano-2-(metoksykarbonyloksymino)-octowego o wzorze 13, o temperaturze topnienia 156–158°C (rozkład) wytwarza się przez wkraplanie chloromrówczanu metylu do wodnej zawiesiny soli sodowej 2-cyjano-2-hydroksyminoacetonytrylu, mieszając i oziębiając mieszaninę. Wyższe homologii alkoksycarbonylowe, np. amid kwasu 2-cyjano-2-(butoksykarbonyloksymino)octowego, wytwarza się z odpowiednich wyższych chloromrówczanów alkilu, np. chloromrówczanu butylu.

Pochodne O-karbamoilowe, takie jak amid kwasu metylokarbamoilo-2-cyjano-2-hydroksyminooctowego o wzorze 14 (temperatura topnienia 172–173°C z rozkładem) wytwarza się przez wytworzenie zawiesiny lub rozpuszczenie wolnego oksymu w odpowiednim rozpuszczalniku, takim jak benzen lub acetonitryl z dodaniem katalitycznej ilości odpowiedniej mocnej zasady, takiej jak trójetyleamina, a następnie wkroplenie odpowiedniego izocyjanianu, izocyjanianu metylu. Ester kwasu p-chlorofenylokarbaminowego topnieje w temperaturze 190–192°C (rozkład). W przypadku dwupodstawionych pochodnych kwasu karbaminowego, np. związku dwumetylokarbamoilowego o wzorze 15 (temperatura topnienia 210–211°C z rozkładem), odpowiednią sól oksymu, np. sól metalu alkalicznego lub sól srebrową, poddaje się reakcji z chlorkiem dwumetylokarbamoilu w rozpuszczalniku obojętnym, takim jak acetonitryl lub chloroform.

Amid kwasu N-(metylokarbamoilo)-2-cyjano-2-metoksyminooctowego o wzorze 16 wytwarza się przez nitrozowanie odpowiedniego amidu kwasu N-(metylokarbamoilo)-2-cyjanooctowego w kwasie octowym, jak opisano w opisie patentowym Niemieckiej Republiki Federalnej nr DRP 227 390 (Frdl 10, str. 177).

Amid kwasu 2-acetoksymino-2-cyjano-N-metylooctowego o wzorze 17 o temperaturze 101–103°C wytwarza się korzystnie przez poddanie odpowiedniego wolnego oksymu reakcji z ketenem w acetonitrylu.

Wolny oksym o temperaturze topnienia 210–211°C wytwarza się przez nitrozowanie amidu kwasu N-metylooctowego.

Amid kwasu 2-cyjano-2-hydroksyminiotiooctowego o wzorze 18 (temperatura topnienia 145°C z rozkładem) wytwarza się z amidu kwasu 2-cyjanotiooctowego, azotynu sodowego i kwasu solnego sposobem opisanym przez G. Shaw'a i D.N. Butlera w J. Chem Soc. 1959, str. 4042. Odpowiedni ester metylowy, amid kwasu 2-cyjano-2-metoksyminiotiooctowego o wzorze 19 (temperatura topnienia 163–165°C) wytwarza się przez metylowanie oksymu siarczanem metylu w wodnym roztworze wodorotlenku potasowego lub przez poddanie amidu kwasu 2-cyjano-2-metoksyminooctowego reakcji z P_2S_5 w znany sposób.

Związki według wynalazku są aktywnymi środkami zwalczającymi choroby roślin, przy czym wykazują działanie ogólnoustrojowe i lecznicze w przypadku stosowania do gleby, nasion, rozrostów lub listowia. Szczególnie skuteczne działanie osiąga się przez połączenie tych związków z innymi środkami, zwłaszcza ze środkami grzybobójczymi. Dzięki ogólnoustrojowym i leczniczym właściwościom środków według wynalazku, połączenie ich ze środkami grzybobójczymi daje zwykle działanie skuteczniejsze niż łączne działanie obu składników oddzielnie. Z tego powodu korzystnie stosuje się kompozycje zawierające środek grzybobójczy i związek według wynalazku.

Wyjątkowe ogólnoustrojowe właściwości związków według wynalazku występują najwyraźniej podczas zwalczania zarazy ziemniaczanej liści przez wprowadzenie środków według wynalazku tylko do systemu

korzeniowego. Dalszym dowodem skutecznego działania tych środków jest ochrona nowych odrostów na roślinach uprzednio spryskanych związkami według wynalazku. Kolejnym dowodem jest lecznicze działanie tych środków wobec sztucznych zakażeń zarazą ziemniaczaną, której rozwój powstrzymuje stosowanie środka nawet po upływie kilku godzin od zaszczepienia choroby.

Pośród grzybów wywołujących choroby roślin uprawnych, najbardziej wirulentnymi są Phycomycetes. Choroby wywoływane przez tę grupę grzybów obejmują zarazę pomidorową i ziemniaczaną, mączniaka rzekomego winogron i dyniowatych oraz hubę korzeniową *Pythium*. Choroby wywoływane przez grzyby grupy Phycomycetes są szczególnie podatne na działanie związków według wynalazku, przy czym związki te mają zastosowanie również wobec innych istotnych dla rolnika chorób.

Przykładami chorób (wraz z wywołującymi je ustrojami) skutecznie zwalczanych przez zastosowanie związków według wynalazku są: *Phytophthora infestans* wywołujący zarazę ziemniaczaną i pomidorową, *Phytophthora cinnamomi* wywołujący hubę korzeniową u wielu roślin wieloletnich i gnicie rdzeniowe ananasa, *Alternaria solani* wywołujący choroby roślin z rodzin *Cruciferae*, *Cucurbitaceae*, *Umbelliferae* i *Solanaceae* oraz *Venturia inaequalis* wywołujący parch jabłoniowy.

Związki według wynalazku chronią rośliny przed szkodami wyrządzonymi przez pewne gatunki grzybów jeżeli zostaną zastosowane w odpowiednim miejscu w odpowiedni, opisany niżej sposób, a ilość ich będzie wystarczająca do zapewnienia odpowiedniego działania. Związki te mają szczególnie zastosowanie do ochrony żywych roślin, którą zapewnia wprowadzenie związku do gleby, w której rosną lub w której mają zostać wysadzone lub wysiane, a także do nasion, bulw, cebulek i innych części reprodukcyjnych, przed wsadzeniem, jak również zastosowanie tego związku wobec listowia, todyg i/albo owoców. W przypadku stosowania doglebowego, stosuje się proszek, granulki, tabletki, roztwory lub zawiesiny.

Korzystna ilość związku według wynalazku jaką należy wprowadzić do gleby, w której rosną lub mają rosnąć rośliny, wynosi 1–500 części na milion części wagowych gleby korzystniej 5–200 części na milion, a najkorzystniej 10–100 części na milion części gleby. W przypadku stosowania środka wobec nasion, bulw, cebulek lub innych części reprodukcyjnych, stosuje się korzystniej, 0,5–100 g związku czynnego na każdy kilogram masy rośliny, korzystniej 1–75 g, a najkorzystniej 2–50 g na 1 kilogram masy rośliny. W tym przypadku stosuje się proszek, zawiesinę lub roztwór.

Wobec listowia, todyg i/albo owoców żywych roślin stosuje się korzystnie 0,1–20 kg składnika czynnego na 1 ha, korzystniej 0,2–10 kg na 1 ha a najkorzystniej 0,5–5 kg na 1 ha. Ilość optymalna zależy od szeregu czynników, znanych fachowcom zajmujących się ochroną roślin. Czynniki te obejmują m.in. rodzaj choroby przed którą środek ma ochraniać, spodziewane warunki atmosferyczne, rodzaj uprawy, stopień rozwoju uprawy i długość przerwy pomiędzy kolejnymi zastosowaniami, które należy zwykle powtarzać od jednego do wielu razy w odstępach 1–60 dniowych. Jako preparaty stosuje się proszek, zawiesinę lub roztwór.

Poza związkiem czynnym, środki według wynalazku mogą zawierać znane środki owadobójcze, roztoczobójcze, bakteriobójcze, nicieniobójcze, grzybobójcze lub inne stosowane w rolnictwie środki chemiczne, takie jak środki sprzyjające zawiązywaniu się owoców, związki przetrzebiające owoce, składniki nawozowe i inne. Środki dodatkowe stosuje się w ilościach 1/10–20 krotnych w stosunku do ilości związku czynnego według wynalazku, przy czym znawcy metod ochrony roślin przed szkodnikami z łatwością dobiorą odpowiednią ilość takiego środka.

Poniżej podaje się przykłady mających zastosowanie w rolnictwie związków chemicznych, które można mieszać ze związkami według wynalazku lub wprowadzać do preparatów rozpryskowych zawierających jeden lub większą liczbę związków czynnych według wynalazku.

Dwusiarczek dwu(dwumetylotiokarbamoilu) lub dwusiarczek czterometylo(tiuramu) (thiram), sole metaliczne kwasu etylenodwudwutiokarbaminowego lub kwasów propylenodwudwutiokarbaminowych, na przykład sole manganowe, cynkowe, żelazowe i sodowe (maneb lub zineb), octan n-dodecyloguanidyny (dodina), imid kwasu N-(trójchlorometylo(ti))ftalowego (folpet), amid kwasu N-(trójchlorometylo(ti))-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksylowego (kaptan), imid kwasu cis-N-(1,1,2,2-czterochloroetylo(ti))-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksylowego (kaptofol), 2,4-dwuchloro-6-(o-chloroanilino)-a-triazyna („Dyren”), 3,3'-etylenodwu(czterowodoro-4,6-dwumetylo-2H-1,3,5-tiadiazyno-2-tion) (milneb), wodorotlenek trójfenylocyny (wodorotlenek fentyny), octan trójfenylocyny (octan fentyny), amid kwasu N'-dwuchlorofluorometylo(ti)-N,N-dwumetylo-N'-fenylosulfonowego (dwuchlorofluanid), czterochloroizoftalonitryl (chlorotalonil), trójsasadowy siarczan miedziowy, związana miedź, siarka, karbaminian metylo-1-(butylokarbamoilu)-2-benzimidazolu (benomyl), karbaminian metylo-2-benzimidazolu, 1,2-dwu(3-metoksykarbonylo-2-tioureido)-benzen (tiofanolan metylu).

Wyliczone powyżej związki chemiczne stanowią tylko przykłady związków odpowiednich do mieszania ze związkami czynnymi według wynalazku i nie ograniczają zakresu wynalazku.

Zastosowanie pestycydów w połączeniu ze związkiem według wynalazku niekiedy znacznie zwiększa aktywność związku czynnego.

Środek według wynalazku stosuje się w postaci różnych preparatów, takich jak zwiłżalne proszki, proszki rozprowadzalne w wodzie, zawiesiny, emulgowalne koncentraty, roztwory, granulki, tabletki i inne. Droga dalszej obróbki można wytworzyć preparaty o wzmożonym działaniu. Preparaty takie zawierają jeden lub większą ilość związków czynnych według wynalazku, a także ewentualnie środki powierzchniowo-czynne, rozcieńczalniki, stałe lub ciekłe i inne odpowiednie substancje.

Środki powierzchniowo-czynne działają jako środki zwiłżające, dyspergujące i emulgujące, sprzyjające dyspergowaniu substancji czynnej w preparacie typu spray i poprawiające zwiłżanie tym preparatem woskowatego liścia. Środki te czynią zatem stosowanie preparatu wygodniejszym, dokładniejszym i skuteczniejszym. Jako środki powierzchniowo-czynne stosuje się znane z podobnych kompozycji szkodnikobójczych substancje anionowe, niejonowe i kationowe, szczególnie w spisie takich środków znajduje się w „Detergents and Emulsifiers Annual” (John W. McCutcheon, Inc.). Dodanie środka powierzchniowo-czynnego zapobiega również wytrącaniu się ciekłych kryształów związków czynnych na powierzchni rośliny i poprawia przenikanie tych związków, dzięki czemu ich działanie staje się skuteczniejsze.

Korzystnymi środkami powierzchniowo-czynnymi są środki anionowe i niejonowe, takie jak sole alkaliczne i sole z metalami ziem alkalicznych kwasów alkiloarylosulfonowych, na przykład dodecylbenzenosulfoniany i alkilomaleinosulfoniany, sulfobursztyniany sodowe dwualkili, laurylosiarczan sodowy, N-metylo-N-oleino-sulfoniany sodowy, dwusulfonian sodowy etaru dodecyldwufenylowego i laurionian sodowy kwasu oleinowego.

Innymi korzystnymi środkami powierzchniowo-czynnymi są alkilo- i alkilofenylotery glikolu polietylenowego i ich pochodne fosforanowe, pochodne polioctetylenowe tłuszczowych estrów kwasu sorbinowego i dwugłogolizuchowocikloheksilmarkapany oraz estry polioctetylenowe kwasów tłuszczowych.

W celu poprawienia skuteczności działania związków według wynalazku można zamiast środków powierzchniowo-czynnych stosować biotworzące polimery rozprowadzalne w wodzie. Ponadto do zwiększenia skuteczności działania tych związków przywrócić się stosowanie środków pochłaniających wilgoć oraz olejów, dobranych spośród substancji o niskim napięciu powierzchniowym, przy czym korzystnie stosuje się oleje białe o lepkości około 100 c.S.U. lub wyższej.

Dalsze informacje dotyczące wytwarzania preparatów zawierających opisane wyżej związki czynne i działających jako środki grzybobójcze można znaleźć w opisach patentowych St. Zjednoczonych Ameryki nr 3678834 (J.B. Buchanan, z 27 kwietnia 1971) i nr 3860816 (R.R. Schaffner, z 2 lutego 1971) oraz u E. Samers „Formulation”, rozdz. 8 pracy Torgerson „Fungicides” tom I, wyd. Academic Press, New York, 1967.

Poniżej przykłady ilustrują przedmiot wynalazku. Części i procenty podane wagowo.

Przykład I. Wytworzony preparat w postaci zwiłżanego proszku zawiera:

Amid kwasu 2-cyjano-2-hydroksyiminooctowego	80%
Alkionafteinosulfonian sodowy	2%
Metylocetolozę o niskiej lepkości	2%
Żwiru okraskowe	14%

Składniki miesza się, rozdrabnia sgrubnie za pomocą młynka młotowego, a następnie miesza w młynie panumasycznym na cząstki o średnicy poniżej 20 mikronów. Przed zapakowaniem ponownie miesza się otrzymany proszek.

W podobny sposób postępuje się ze wszystkimi związkami według wynalazku.

Preparat dysperguje się w wodzie w ilości odpowiedniej do wytworzenia zawiesiny o stężeniu 400 części/milion składnika czynnego. Część zawiesiny rozlewa się do stężenia 80 części/milion. Wytworzonymi zawiesinami spryskuje się obficie wysadzone rośliny pomidorów, a po wyschnięciu, zarówno zroszone jak i kontrolne rośliny zaszczepla się zawiesiną zarodników *Phytophthora infestans* i inkubuje w słoju 1 dnia w specjalnej komorze o dużej wilgotności. Po 8 dniach dalszej inkubacji w cieplarni, wszystkie pomidory kontrolne obumierają z powodu ataku zarazy pomidorowej. Rośliny zroszone zawiesiną o stężeniu 80 części/milion mają tylko nieznaczne umiarkowane ogniska podczas gdy rośliny zroszone zawiesiną o stężeniu 400 części/milion nie noszą żadnego śladu choroby. Podobne rezultaty uzyskuje się zastępując amid kwasu 2-cyjano-2-hydroksyiminooctowego innymi związkami, przy czym szczególnie skutecznie działają amid kwasu N-karbamido-2-cyjano-2-metoksylimino-2-cyjano-N-metylooctowego.

Przykład II. Preparat wytworzony w przykładzie I miesza się w zbiorniku rozpryskowym ze środkiem grzybobójczym benomylem. Mieszaninę rozlewa się do stężenia 500 części/milion składnika czynnego, przy czym stężenie benomylu w mieszaninie wynosi 100 części/milion. Zawiesinę spryskuje się obficie w każdym tygodniu okazu warstwu pole ogórkowe zakażone grzybami *Pseudoperonospora cubensis*, *Erysiphe chichoracearum* i *Mycosphaerella citrullina*. Spryskane rośliny są zdrowe i wydają normalny plon.

Przykład III. Wyrastające w szklarni rośliny pomidorów zaszczepla się zarodnikami *P. infestans* przez spryskanie ich zawiesiną tych zarodników. Po 8 godzinnej inkubacji w komorze o wysokiej wilgotności wyjmują

się rośliny z komory spryskując je różnymi środkami przeciwc chorobowymi i mieszaninami tych środków. Z preparatu z przykładu I wytwarza się zawiesinę o stężeniu składnika czynnego wynoszącym 400 części/milion. Podobne zawiesiny wytwarza się z innych środków grzybobójczych, manebu, kaptafolu, metiramu i chlorotalonilu. Poza tym, wytwarza się mieszaniny zawiesin tych środków grzybobójczych z równoważną ilością preparatu opisanego w niniejszym przykładzie, otrzymując stężenie każdego ze składników czynnych wynoszące 200 części/milion. Sześć zakażonych chorobą roślin spryskuje się obficie zawiesiną, po czym umieszcza się rośliny ponownie w komorze o dużej wilgotności na okres 24 godzin. Po dalszej 5 dniowej inkubacji w szklarni, rośliny kontrolne obumierają wskutek działania zarazy pomidorowej. Rośliny spryskane znanymi środkami grzybobójczymi zostają całkowicie pozbawione liści. Natomiast rośliny spryskane środkiem według wynalazku wykazują tylko kilka umiejscowionych ognisk, a większa część listowia jest zdrowa. Rezultat ten uzyskuje się dzięki szczegółowemu leczniczemu działaniu związków według wynalazku. Najlepsze rezultaty daje stosowanie mieszanin technicznych środków grzybobójczych z amidem kwasu 2-cyjano-2-hydroksyiminooctowego.

Przykład IV. Zdrowe, nieskażone rośliny pomidorów spryskuje się zawiesinami i mieszaninami wytworzonymi do prób opisanych w przykładzie III. Spryskane rośliny umieszcza się w szklarni na okres 5 dni, po czym zaszczepla się je zawiesiną zarodników *P. infestans*. Od momentu spryskania rośliny wzrosły na tyle, że rozwinęły ulistnienie. Po inkubacji, rośliny kontrolne obumierają wskutek zarazy. Dostępne w handlu środki grzybobójcze skutecznie ochraniają listowia, lecz nowe liście są niechronione i zostają skażone zarazą, podczas gdy rośliny spryskane środkiem według wynalazku mają tylko nieznaczne ślady skażenia, przy czym najbardziej zaskakujące jest zmniejszenie ilości śladów skażenia na nowo rozwiniętych liściach. Rezultat ten osiąga się dzięki ogólnoustrojowemu działaniu środka według wynalazku na rozwijające się niezabezpieczone części roślin. Najzdrowszymi ze wszystkich roślin są rośliny spryskane mieszaninami zawierającymi 50% handlowego środka grzybobójczego i 50% amidu kwasu 2-cyjano-2-hydroksyiminooctowego.

Przykład V. Wytwarza się preparat w postaci zwilżalnego proszku zawierający:

Amid kwasu N-karbamollo-2-cyjano-2-metoksyliminooctowego	80%
Alkilonaftalenosulfonian sodowy	2
Lignosulfonian sodowy	2
Bezpostaciową krzemionkę syntetyczną	3
Kaolinit	13

Składniki miesza się dokładnie, przepuszcza przez młyn młotowy otrzymując cząstki o przeciętnej średnicy poniżej 40 mikronów, a następnie miesza ponownie i przesiewa przez sito U.S.S. nr 50 (otwory o średnicy 0,3 mm) przed zapakowaniem. Wybiera się pole ziemniaczane równomiernie lecz niezbyt silnie skażone zarazą ziemniaczaną, gdzie starsze liście każdej rośliny mają 1–2 ogniska zarodnikujących zarodnikami *Phytophthora infestans*. W tym momencie uszkodzenie roślin jest niewielkie, lecz istnieje duże prawdopodobieństwo rozszerzenia się choroby. Pole dzieli się na pięciorzędowe poletka długości 20 metrów. Środki stosuje się na dowolnie wybranych poletkach, pozostawiając pomiędzy nimi duże kawałki pola, których się nie spryskuje żadnymi środkami. Tuż po wystąpieniu warunków atmosferycznych sprzyjających rozszerzaniu się choroby przeprowadza się serię operacji zraszających, a wśród nich zraszanie zawiesiną preparatu z niniejszego przykładu o stężeniu składnika czynnego wynoszącym 1000 części/milion. Poza tym, stosuje się typowe preparaty grzybobójcze, takie jak maneb, kaptofol i chlorotalonil, o zalecanej ilości.

Ponadto, stosuje się także mieszaniny preparatu z niniejszego przykładu z innymi środkami grzybobójczymi, zawierające po 50% każdego z dwóch składników. Spryskiwanie przeprowadza się tuż po całonocnym deszczu, sprzyjającym rozszerzaniu się choroby. Po upływie 1 tygodnia, liście roślin kontrolnych obumierają wskutek działania zarazy ziemniaczanej. Rośliny spryskane typowymi środkami grzybobójczymi są silnie skażone i w 80% pozbawione liści podczas gdy rośliny spryskane środkiem według wynalazku zostały zabezpieczone przed zarazą, a większość ich ulistnienia została zachowana.

Rośliny spryskane mieszaniną środka grzybobójczego ze środkiem według wynalazku są zdrowe, zielone i nie noszą śladów choroby. Podobne rezultaty osiąga się stosując inne środki grzybobójcze, takie jak metiram, „Daconil 2767” i zineb. Podobne wyniki osiąga się również zastępując amid kwasu 2-cyjano-2-hydroksyiminooctowego innymi związkami według wynalazku.

Przykład VI. Wytwarza się zawiesinę wodną zawierającą:

Amid kwasu 2-cyjano-2-dodecyloksyiminooctowego	25%
Uwodnlony atapulgit	3%
Surowy lignionosulfonian wapniowy	10%
Wodorofosforan dwusodowy	0,5%
Wodę	61,5%

Składniki miele się w młynie kulowym lub wałkowym dotąd, że otrzyma się cząstki o średnicy mniejszej niż 10 mikronów.

Zawiesinę tę rozcieńcza się wodą tak, aby wytworzyć stężenie związku czynnego wynoszące 400 części/milion, przy czym część zawiesiny rozcieńcza się taką ilością wody, aby uzyskać stężenie 80 części/milion. Wytworzoną zawiesinę spryskuje się obficie wysadzone roślinki jabłoni i po ich wyschnięciu zaszczepia się zarówno spryskane jak i kontrolne rośliny zawiesiną zarodników *Venturia inaequalis*, a następnie inkubuje się rośliny w ciągu 1 dnia w komorze o dużej wilgotności. Po dalszej 10-dniowej inkubacji w szklarni, wszystkie kontrolne sadzonki jabłoni mają liście pokryte zarodnikującymi ogniskami parcha jabłoniowego, podczas gdy rośliny spryskane zawiesiną o niskim stężeniu związku czynnego mają tylko nieliczne umiejscowione ogniska a rośliny, wobec których zastosowano zawiesinę o stężeniu środka czynnego wynoszącym 400 części/milion są zupełnie zdrowe i nie wykazują śladów choroby.

Przykład VII. Wytwarza się zawiesinę olejową zawierającą:

Amid kwasu 2-cyjano-2-hydroksyliminooctowego	25%
Sześciooleinian polioksyetylenosorbitu	5%
Wysokoalifatyczny olej węglowodorowy	70%

Składniki miesza się w młynie piaskowym do uzyskania cząstek mniejszych od 5 mikronów. Wytworzoną gęstą zawiesinę stosuje się bezpośrednio lub w postaci mieszanek olejowej albo emulsji wodnej.

Wytworzony preparat stosuje się podobnie jak proszek zwilżalny z przykładu V, uzyskując podobne rezultaty.

Przykład VIII. Wytwarza się emulgowalny koncentrat zawierający:

Amid kwasu 2-cyjano-2-dodecyloksyliminooctowego	30%
Izoforon	65%
Mieszanie rozpuszczalnych w wodzie sulfonianów i eterów polioksyetylowych	5%

Składniki miesza się i ogrzewa, mieszając w celu przyspieszenia rozpuszczenia. Na linii pakowniczej umieszcza się filtr drobnosiekowy, aby usunąć ewentualną nierozpuszczoną substancję.

Powyższy preparat rozcieńcza się wodą tak, aby uzyskać stężenie składnika czynnego wynoszące 800 części/milion. Ośmiem winorośli podobnego gatunku spryskuje się obficie w odstępach tygodniowych podczas okresu wzrastania. Rosnące w pobliżu rośliny kontrolne są silnie skażone mączniakiem rzekomym, *Plasmopora viticola*, podczas gdy rośliny spryskane środkiem ochronnym są zdrowe i dają normalny zdrowy plon owoców.

Przykład IX. Wytwarza się proszek o wzmocnionym działaniu zawierający:

Amid kwasu 2-cyjano-2-hydroksyliminooctowego	90,0%
Sproszkowaną krzemionkę	9,5%
661 dwusodową kwasu dwuoktylosulfobursztynowego	0,5%

Składniki miesza się i miele w młynie młotowym. Wytworzony preparat, stosowany w postaci zawiesiny w wodzie, zawiera składnik czynny w postaci rozpuszczonej. Preparat ten stosuje się w sposób podobny do opisanego w przykładzie V.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy zawierający obojętny stały lub ciekły nośnik i substancję czynną oraz ewentualnie znane dodatki, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1–13 atomach węgla, ewentualnie podstawiony grupą alkoksykarbonylową o 2–4 atomach węgla, rodnik acylowy o 2–4 atomach węgla, grupę acyloksylową o 2–4 atomach węgla lub grupę cyjanową, rodnik acylowy o 1–4 atomach węgla, grupę alkoksykarbonylową o 2–4 atomach węgla, rodnik aralkilowy o 7–10 atomach węgla, metale, takie jak sód, potas, wapń, mangan, miedź lub żelazo, R₁ oznacza grupę alkoksylową o 1–4 atomach węgla lub grupę o wzorze –NR₂R₃, R₂ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla, grupę alkoksykarbonylową o 2–4 atomach węgla lub grupę o wzorze 2, R₃ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla z tym, że jeżeli R₂ oznacza grupę alkoksykarbonylową lub grupę o wzorze 2, wówczas R₃ oznacza atom wodoru, R₄ i R₅, mające takie same lub różne znaczenie, oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla, a X oznacza atom tlenu lub siarki.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera związek o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu, R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1–13 atomach węgla, rodnik acylowy o 1–4 atomach węgla, grupę alkoksykarbonylową o 2–4 atomach węgla lub metal, taki jak sód, potas, wapń, mangan, cynk, miedź i żelazo, a R₁ oznacza grupę o wzorze NHCH₃ lub grupę o wzorze –NH–CO–NH₂.

3. Środek według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę acetylową, a pozostałe podstawniki mają znaczenie podane w zastrz. 1.

Środek według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że zawiera amid kwasu 2-cyjano-2-hydroksyimino-

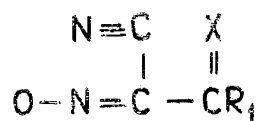
Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera amid kwasu 2-cyjano-2-metoksyimino-

Środek według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że zawiera amid kwasu N-karbamoilo-2-cyjano-2-metooctowego.

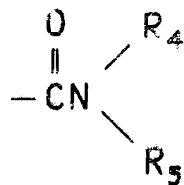
Środek według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że zawiera amid kwasu 2-acetoksyimino-2-cyjano-N-

Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako znane dodatki zawiera ~~do~~ mieszkę środka niowoczynnego, błonotwórczego polimeru rozpuszczalnego w wodzie, środka pochłaniającego wilgoć niefitotoksyicznego.

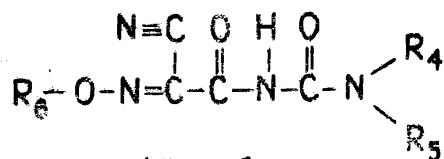
Środek do zwalczania grzybów wywołujących choroby roślin, z n a m i e n n y t y m, że zawiera Inik obojętny oraz związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę karbamoilową, alkilokarbamoilową omach węgla, grupę dwualkilokarbamoilową o 3-6 atomach węgla, grupę fenylokarbamoilową lub lorofenylokarbamollową, R₁ oznacza grupę alkoksylową o 1-4 atomach węgla lub grupę o wzorze , R₂ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1-4 atomach węgla, grupę alkoksykarbonylową o 2-4 węgla lub grupę o wzorze 2, R₃ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1-4 atomach węgla przy y R₂ oznacza grupę alkoksykarbonylową lub grupę o wzorze 2, wówczas R₃ oznacza atom wodoru, R₄ lub różne I oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe o 1-4 atomach węgla, a X oznacza lub siarki.



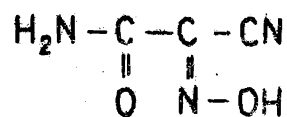
Wzór 1



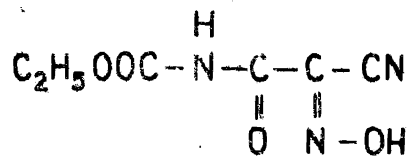
Wzór 2



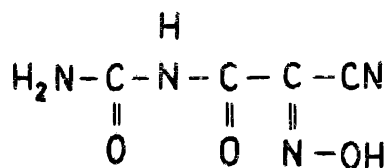
Wzór 3



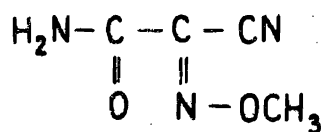
Wzór 4



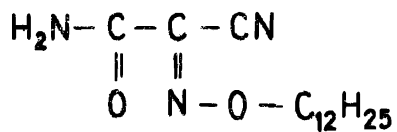
Wzór 5



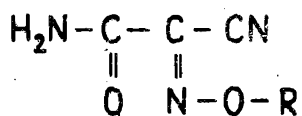
Wzór 6



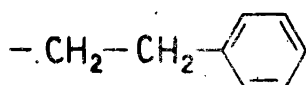
Wzór 7



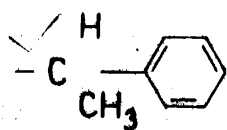
Wzór 8



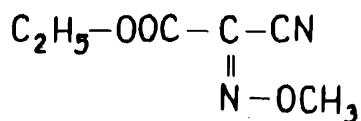
Wzór 9



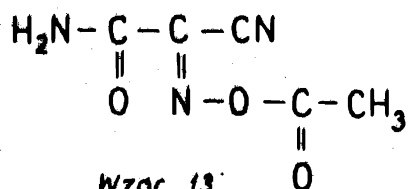
Wzór 10



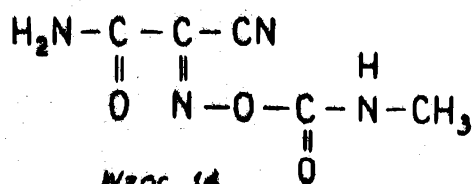
Wzór 11



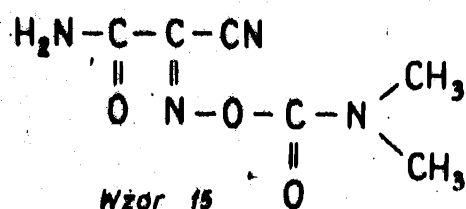
Wzór 12



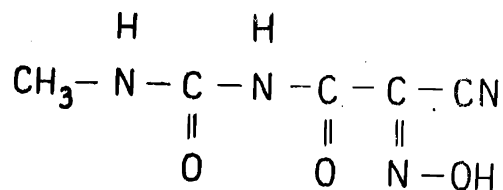
Wzór 13



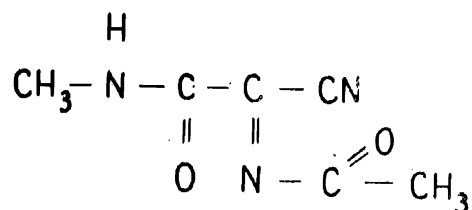
Wzór 14



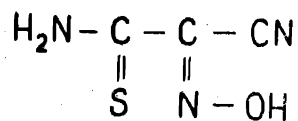
Wzór 15



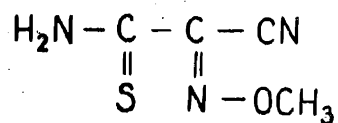
Wzór 16



Wzór 17



Wzór 18



Wzór 19