



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

**OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO**

123 260

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

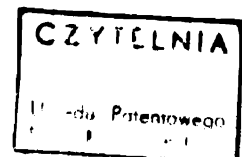
Int. Cl.³ A01N 59/00
A01N 43/52
C07F 7/10

Zgłoszono: 02.12.80 (P. 228214)

Pierwszeństwo: 04.12.79 Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 07.08.81

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1984



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu tymczasowego: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen
(Republika Federalna Niemiec)

**Środek grzybobójczy oraz sposób wytwarzania
estrów kwasu sililobenzimidazolo-2-karbaminowego**

Przedmiotem omawianego wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający jako substancję czynną nowe estry kwasu sililobenzimidazolo-2-karbaminowego oraz sposób wytwarzania tych estrów.

Znane jest stosowanie estrów kwasu benzimidazolokarbaminowego jako środków grzybobójczych w rolnictwie i ogrodnictwie, R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz-und Schädlingsbekämpfungsmittel, tom 4 str. 180 i następne, wydawnictwo Spiringer, Berlin, 1977. Znane związki odznaczają się dobrym działaniem układowym wobec szeregu chorób grzybowych, jednak stroną ujemną ich jest trudna rozpuszczalność w wielu rozpuszczalnikach, przez co ograniczone jest ich stosowanie, np. do ochrony drewna.

Stwierdzono, że środki grzybobójcze, zawierające jako substancję czynną nowe estry kwasu sililobenzimidazolo-2-karbaminowego o wzorze ogólnym 1, w którym Y i Z oznaczają atom wodoru lub grupę sililową o wzorze ogólnym 2, przy czym R¹ i R² i R³ niezależnie od siebie oznaczają grupę alkilową zawierającą 1-4 atomów węgla lub grupę fenylową a R oznacza grupę metylową, z tym zastrzeżeniem, że Y i Z nie oznaczają jednocześnie atomu wodoru, wykazują znacznie lepsze działanie grzybobójcze niż znane estry kwasu benzimidazolokarbaminowego. Środek grzybobójczy według wynalazku jest odpowiedni zwłaszcza do zwalczania grzybów szkodliwych z klasy Phycomyceten i Ascomyceten jak również z grupy zbiorczej Fungi imperfecti.

R¹, R² i R³ w grupach sililowych o wzorze ogólnym 2 stojących w pozycji Y i Z wzoru ogólnego 1 oznaczają nierozgałęzioną lub rozgałęzioną grupę alkilową o 1-4 atomach węgla lub grupę fenylową.

Przykładami grup oznaczających R¹, R² i R³ są grupy takie jak metylowa, etylowa, n-propylowa, izopropylowa, n-butyłowa, izobutyłowa, tert-butyłowa.

Estry kwasu sililobenzimidazolo-2-karbaminowego o wzorze ogólnym 1 wytwarza się w ten sposób, że estry kwasu benzimidazolo-2-karbaminowego o wzorze ogólnym 3, w którym R ma wyżej podane znaczenia, albo sole tych estrów z metalami alkalicznymi lub metalami ziem alkalicznych poddaje się reakcji z chlorowcosilanami o wzorze ogólnym 4, w którym R¹, R² i R³ mają wyżej podane znaczenia, a Hal oznacza atom chlorowca, przy czym reakcję prowadzi się w obojętnym rozcieńczalniku i ewentualnie w obecności środka wiążącego kwas.

Jeżeli jako substancje wyjściowe zastosuje się sól sodową estru metylowego kwasu benzimidazolo-2-karbaminowego, wówczas przebieg reakcji według wynalazku przedstawia schemat 1. Jeżeli natomiast jako substancje wyjściowe użyje się sól dilitową estru metylowego kwasu benzimidazolo-2-karbaminowego i n-butyldimetylochlorosilan, to reakcja według wynalazku przebiega zgodnie ze schematem 2.

Do procesu stosuje się przykładowo rozcieńczalniki takie jak formamidy, np. dimetyloformamid lub dimetyloacetamid, nityle jak acetonityl, benzonityl lub butyronityl; sulfotlenki jak dimetylosulfotlenek; amidy kwasu fosforowego jak heksametylotriamid kwasu fosforowego; ketony jak aceton, etylometyloketon, cykloheksanon lub acetofenon; eter y jak tetrahydrofuran, anizol, dimetoksyetan, n-butyloeter lub dioksan; nitroalkany jak nitrometan; nitrobenzen; moczniki jak tetrametylomocznik; sulfony jak sulfolan; estry jak octan metylu, propionian metylu, mrówczan metylu; chlorowcowęglowodory, zwłaszcza chlorowęglowodory, na przykład chlorek metylenu, chloroform, 1,2-dichloroetan, 1,1,2,2- albo 1,1,1,2-tetrachloroetan, dichloropropan, trichloroetylen, chlorobenzen, o-, m- i p-dichlorobenzen, fluorobenzen, o-, m- i p-chlorotoluen, dichloronaftalen i czterochlorek węgla; alifatyczne albo cykloalifatyczne węglowodory jak heptan, pinan, frakcje benzynowe o temperaturze wrzenia 70–190°C cykloheksan, metylocykloheksan, dekalina, eter naftowy, ligroina, 2,2,4-trimetylopentan lub oktan; aromatyczne węglowodory jak benzen, toluen, o- m- i p-cymen, o-, m- i p-ksylen lub tetralina, oraz odpowiednie mieszaniny. Rozpuszczalnik stosuje się korzystnie w ilości wynoszącej 100–2000% wagowych, zwłaszcza 100–1000% wagowych, w stosunku do substancji wyjściowej o wzorze 3.

Jako środki wiążące kwas wchodzi w rachubę przykładowo metale alkaliczne, wodoroki metali alkalicznych, alkoholany metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, związki metaloorganiczne oraz trzeciorzędowe aminy organiczne, a szczególnie lit, wodorek litowy wodorek sodowy, wodorek potasowy, wodorek wapniowy, fenylolit, n-butyloit, metylolit, metanolan sodowy, metanolan magnezowy, bromek metylomagnezowy, bromek etylomagnezowy, bromek fenylomagnezowy, chlorek fenylomagnezowy, metanolan potasowy, propanolan sodowy, izopropanolan glinowy, butanolan sodowy, metanolan litowy, cykloheksanolan wapniowy, propanolan sodowy, tertbutanolan potasowy, trimetyloamina, trietyloamina, tripropyloamina, triizopropyloamina, tributyloamina, triizobutyloamina, tri-sec-butyloamina, tri-tert-butyloamina, tribenzyloamina, tricykloheksyloamina, trimyloamina, triheksyloamina, N,N-dimetyloanilina, N,N-dietyloanilina, N,N-diizopropyloanilina, N,N-dimetylotoluidyna, N,N-dietylotoluidyna, N,N-dipropylotoluidyna, 4-N,N-dimetyloaminopirydyna, 4-N,N-dietyloaminopirydyna, N-metylopiperydyna, N-etylopiperydyna, N-metylopirolidyna, N-etylopirolidyna, N-metylopirol, N-metylomorfolina, N-etylomorfolina, N-metyloheksametylenoimina, pirydyna, chinolina, α -, β -, i γ -pikolina, akrydyna, N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina, N-etyldiizopropyloamina, N,N-dimetylocykloheksyloamina. Można używać również inne, stosowane zwykle substancje zasadowe.

Korzystnie postępuje się w ten sposób, że reakcję prowadzi się w obecności katalizatora stosowanego do reakcji siliowania, na przykład takiego jak imidazol lub 4-dimetyloaminopirydyna.

Reakcję prowadzi się na ogół w temperaturze -70 do +100°C, zwłaszcza -20 do +100°C w ciągu 30 minut do 200 godzin, zwłaszcza 1–100 godzin, pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym, w sposób periodyczny lub ciągły.

W celu wytworzenia związku monosililowego o wzorze ogólnym 1, na 1 mol związku o wzorze ogólnym 3 stosuje się 0,5–2 moli, zwłaszcza 0,9–1,5 mola, związku o wzorze ogólnym 4 oraz ewentualnie 0,5–2 moli środka wiążącego kwas. Jeżeli jako środek wiążący kwas stosuje się metal alkaliczny, wodorek metalu alkalicznego albo alkoholany metalu alkalicznego lub metale ziem alkalicznych, wówczas związek o wzorze 3 ewentualnie przeprowadza się najpierw w sól z metalem alkalicznym lub metalem ziem alkalicznych i w tej postaci podaje się go do reakcji.

W celu wytworzenia związku bissililowego o wzorze ogólnym 1, na 1 mol związku o wzorze ogólnym 3 stosuje się 1–4 mole, zwłaszcza 1,8–3 mole, związku o wzorze ogólnym 4.

W celu uniknięcia strat chlorosilanu przez hydrolizę, poleca się prowadzenie reakcji w obecności gazu ochronnego, np. w obecności azotu lub argonu.

Korzystnie postępuje się w ten sposób, że chlorosilan o wzorze ogólnym 4 dodaje się porcjami do zawiesiny związku o wzorze ogólnym 3 w odpowiednim rozpuszczalniku. Można również zawiesinę związku o wzorze 3 dodawać porcjami do chlorosilanu.

Produkty końcowe o wzorze ogólnym 1 wyodrębnia się w ten sposób, że mieszaninę reakcyjną sący się w celu usunięcia nierozpuszczonych części i przesącz zateża. W pozostałości wykrystalizuje związek o wzorze ogólnym 1. Ewentualnie w celu dalszego oczyszczenia produkt przenosi się do rozpuszczalników jak np. do tetrahydrofuranu, chloroformu lub cykloheksanu i po ponownym przesączeniu usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Oczyszczanie można prowadzić też drogą chromatografii.

Estry o wzorze ogólnym 3 oraz sposób ich wytwarzania znane są ze źródła R. Wegler, *Chemie der Pflanzenschutzund Schädlingsbekämpfungsmittel*, tom 4, strona 180–185, wydawnictwo Springer, Berlin, 1977. Chlorowcosilany o wzorze ogólnym 4 wytwarza się zwykłymi metodami, V. Bazant et al, *Organosilicon Compounds*, tom 2/1, Academic Press, Nowy Jork, 1965.

Poniżej objaśnione jest wytwarzanie estrów kwasu sililobenzimidazolo-2-karbaminowego o wzorze ogólnym 1, przy czym części podane są jako części wagowe.

Przykład I. Wytwarzanie estru metylowego kwasu N-trietylosililobenzimidazolo-2-karbaminowego.

Do zawiesiny 10 części estru metylowego kwasu benzimidazolo-2-karbaminowego w 130 częściach absolutnego tetrahydrofuranu dodaje się porcjami w atmosferze azotu, w temperaturze -78°C 3,5 części n-butyloxitu w heksanie. Całość ogrzewa się do temperatury pokojowej, miesza się przez 5 godzin i następnie dodaje porcjami 8,2 części trietylochlosilanu. Po mieszanii w ciągu 12–15 godzin odsąca się nierozpuszczone części i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Z pozostałości wykrystalizuje 4,5 części estru metylowego kwasu N-trietylosililobenzimidazolo-2-karbaminowego — substancja czynna nr 1. Rozkład następuje w temperaturze powyżej 120°C .

Widmo NMR (δ w ppm): 0,4–1,5 (15 H, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$); 3,70 (3 H, OCH_3); 6,7–7,5 (4H, aromat).

Przykład II. Wytwarzanie estru metylowego kwasu N-trietylosililobenzimidazolo-2-karbaminowego.

Roztwór 4 części sodu w 40 częściach metanolu dodaje się porcjami do zawiesiny 30 części estru metylowego kwasu benzimidazolo-2-karbaminowego w 200 częściach dioksanu. Mieszaninę utrzymuje się przez 2 godziny w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, po czym oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość suszy w ostrych warunkach. Do zawiesiny 5 części tak otrzymanej soli sodowej estru metylowego kwasu benzimidazolo-2-karbaminowego w 15 częściach dimetyloformamidu dodaje się porcjami, w temperaturze pokojowej 3,9 części trietylochlosilanu. Całość miesza się w atmosferze azotu przez 12 godzin, po czym oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość zadaje tetrahydrofuranem i roztwór sący. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się 2,7 części estru metylowego kwasu N-trietylosililobenzimidazolo-2-karbaminowego — substancja czynna nr 1. Rozkład następuje powyżej 120°C .

Przykład III. Wytwarzanie estru metylowego kwasu N-trietylosililobenzimidazolo-2-karbaminowego.

5,0 części opisanej w przykładzie II soli sodowej i 4,0 części trietylochlosilanu dodaje się w temperaturze pokojowej, w atmosferze azotu do 120 części tetrahydrofuranu. Całość miesza się przez 12 godzin, po czym sący. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się 3,2 części estru metylowego kwasu N-trietylosililobenzimidazolo-2-karbaminowego — substancja czynna nr 1. Rozkład w temperaturze powyżej 120°C .

Przykład IV. Wytwarzanie estru metylowego kwasu N-trietylosililobenzimidazolo-2-karbaminowego.

Do 5 części estru metylowego kwasu benzimidazolo-2-karbaminowego w 50 częściach tetrahydrofuranu dodaje się porcjami 4,1 części trietylochlosilanu i 3,0 części trietyloaminy. Po upływie 12 godzin mieszaninę reakcyjną sący się pod zmniejszonym ciśnieniem i oddestylowuje rozpuszczalnik również pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak otrzymuje się 1,6 części estru metylowego kwasu N-trietylosililobenzimidazolo-2-karbaminowego — substancja czynna nr 1. Rozkład w temperaturze powyżej 120°C .

Przykład V. Wytwarzanie estru metylowego kwasu N-dimetylo-n-butylosililobenzimidazolo-2-karbaminowego.

Do zawiesiny 10 części estru metylowego kwasu benzimidazolo-2-karbaminowego w 100 częściach absolutnego tetrahydrofuranu dodaje się porcjami w atmosferze azotu, w temperaturze -78°C 3,5 części n-butylolitu w heksanie. Całość ogrzewa się do temperatury pokojowej, miesza przez 6 godzin i następnie dodaje porcjami 9,5 części n-butyldimetylochlosilanu. Po mieszanii w ciągu 12 godzin odsącza się nierozpuszczone części i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Jako pozostałość otrzymuje się 9,0 części estru metylowego kwasu N-dimetylo-n-butylosililobenzimidazolo-2-karbaminowego — substancja czynna nr 2. Rozkład w temperaturze powyżej 110°C .

Widmo NMR (δ w ppm): 0,5–1,8 ($\text{n-C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, 15 H); 3,60 (OCH_3 , 3 H); 6,7–7,6 (aromat, 4H).

Przykład VI. Wytwarzanie estru metylowego kwasu N,N'-bis-(n-butyldimetylosililo)—benzimidazolo-2-karbaminowego.

Do zawiesiny 5 części estru metylowego kwasu benzimidazolo-2-karbaminowego w 80 częściach absolutnego tetrahydrofuranu dodaje się porcjami w temperaturze -78°C , w atmosferze azotu 1,8 części n-butylolitu w heksanie. Miesza się przez 2 godziny w temperaturze 0°C i ponownie dodaje porcjami w temperaturze -78°C 1,8 części n-butylolitu w heksanie. Całość miesza się przez 2 godziny w temperaturze 0°C , po czym dodaje porcjami 9 części n-butyldimetylochlosilanu. Po mieszanii przez 12 godzin w temperaturze pokojowej odsącza się nierozpuszczalne części i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak otrzymuje się 8,7 części estru metylowego kwasu N,N'-bis-(n-butyldimetylosililo)-benzimidazolo-2-karbaminowego — substancja czynna nr 3.

Widmo NMR (w ppm): 0,5–1,6 ($\text{n-C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, 30H); 3,32 (OCH_3 , 3H); 6,6–7,5 (aromat, 4H).

Analogicznie wytwarza się związki o wzorze ogólnym Ia, przedstawione szczegółowo w tablicy I oraz związki o wzorze ogólnym Ib, przedstawione w tablicy II.

T a b l i c a I

Substancja czynna nr	R^1	R^2	R^3	Dane NMR (δ w ppm)	
				$\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$	OCH_3 Aromat
4	CH_3	CH_3	$\text{t-C}_3\text{H}_9$	0,70; 1,00	3,80 6,7–7,5
22	CH_3	CH_3	fenyl	0,40; 7,0–7,5	3,70 6,5–7,8

T a b l i c a II

Substancja czynna nr	$\text{Y} = \text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$			$\text{Z} = \text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$			Dane NMR (δ w ppm)	
	R^1	R^2	R^3	R^1	R^2	R^3	$\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$	OCH_3 Aromat
37	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	0,4–1,5	3,32 6,6–7,4
50	CH_3	CH_3	$\text{t-C}_4\text{H}_9$	CH_3	CH_3	$\text{t-C}_4\text{H}_9$	0,55; 0,90	3,35 6,6–7,4
58	CH_3	CH_3	fenyl	CH_3	CH_3	fenyl	0,40; 7,0–7,5	3,2 6,5–7,8

Środek według wynalazku, zawierający jako substancję czynną estry kwasu sililobenzimidazolo-2-karbaminowego o wzorze ogólnym I, wykazuje silne działanie grzybobójcze. Nadaje się on zwłaszcza do zwalczania grzybów szkodliwych z klasy Phycomyceten i Ascomyceten jak również z grupy zbiorczej Fungi imperfecti, na przykład do zwalczania Plasmopara viticola na winoroślach, Phytophthora infestans na pomidorach i ziemniakach, Erysiphe graminis na pszenicy, Erysiphe cichoriacearum na ogórkach, Uncinula necator na winoroślach, Podosphaera leucotricha na jabłkach, Botrytis cinerea na winoroślach, poziomkach, roślinach ozdobnych oraz Solanaceen, Septoria nodorum na pszenicy, Septoria glycines na soi, Cercospora herpotichoides na pszenicy, Cercospora personata na orzechach ziemnych, Diplodia natalensis na cytrynach, Pullularia pullulans, Sclerophoma pityophila, Chaetomium globosum i Humicola grisea.

Nowe środki grzybobójcze, stosowane do ochrony rolin uprawnych zawierają korzystnie 0,1–95% wagowych, zwłaszcza 0,5–90% wagowych substancji czynnej. Stosowana ilość zależy od rodzaju pożądanego efektu i wynosi 0,01–3 kg albo więcej, zwłaszcza 0,01–1 kg substancji czynnej/hektar.

Środki stosuje się przez opryskiwanie lub opylanie roślin, albo przez traktowanie nasion roślin, przed albo po zakażeniu roślin lub nasion grzybami.

Przy użyciu środka według wynalazku w ochronie materiałów, np. jako środki grzybobójcze do farb, stosowana ilość substancji czynnej wynosi 0,25–5%, w stosunku do całkowitego ciężaru farby. Jako dalsze materiały przeznaczone do konserwowania względnie już wykazujące mikrocydy wchodzi w rachubę kleje, substancje klejące, dyspersje tworzyw sztucznych, masy uszczelniające, papier, materiały włóknienne, skóra, skóry surowe, tworzywa sztuczne, zwłaszcza poliuretan oraz miękki polichlorek winylu.

Nowe środki można stosować także jako grzybobójcze składniki olejowych środków służących do ochrony drewna przed grzybami barwiącymi drewno, przy czym stosowane tu preparaty zawierają z reguły 0,5–2% wagowych substancji czynnej. Drewno traktuje się tymi preparatami, na przykład przez nasycanie albo smarowanie.

Środki według wynalazku stosuje się w postaci zwykłych preparatów, na przykład roztworów emulsji, zawiesin, pyłów, proszków, past lub granulatów. Zastosowana postać zależy całkowicie od celu stosowania i w każdym przypadku powinna zapewniać dokładne i równomierne rozprowadzenie substancji czynnych. Preparaty wytwarza się znanymi metodami, na przykład przez rozcieńczenie substancji czynnej rozpuszczalnikami i/albo nośnikami, ewentualnie przy zastosowaniu emulgatorów i dyspergatorów, przy czym w przypadku użycia wody jako rozcieńczalnika stosuje się ewentualnie także inne rozpuszczalniki organiczne jako środki ułatwiające rozpuszczanie. Jako substancje pomocnicze wchodzi tu w rachubę głównie rozpuszczalniki jak węglowodory aromatyczne, np. ksylen, benzen, chlorowane węglowodory aromatyczne, np. chlorobenzeny, parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, np. metanol, butanol, aminy, np. etanoloamina, dimetyloformamid i woda; nośniki jak naturalne mączki skalne, np. kaolin, tlenek glinowy, talk, kreda oraz syntetyczne mączki skalne, np. wysokodispersyjny kwas krzemowy, krzemiany; emulgatory jak nie jonotwórcze i anionowe emulgatory, np. eter alkoholi tłuszczowych i polioksyetyleny, alkanosulfoniany i arylosulfoniany, oraz dyspergatory jak lignina, ługi posiarczynowe i metyloceluloza.

Środki względnie wytworzone z nich gotowe do użycia preparaty, jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pyły, pasty i granulaty stosuje się w znany sposób, na przykład przez opryskiwanie, rozpylanie mgławicowe, opylanie, posypywanie, zaprawianie albo polewanie.

Niżej podane są przykłady preparatów:

1. 90 części wagowych substancji czynnej nr 1 miesza się z 10 częściami wagowymi N-metylo- α -pirolidonu i tak otrzymuje roztwór odpowiedni do stosowania w postaci bardzo drobnych kropeł.

2. 10 części wagowych substancji czynnej nr 1 rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 90 części wagowych ksylenu, 6 części wagowych produktu przyłączenia 8–10 moli tlenu etylenu do 1 mola N-monoetanoloamidu kwasu olejowego, 2 części wagowych soli wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego i 2 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego.

3. 20 części wagowych substancji czynnej nr 2 rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 40 części wagowych cykloheksanonu, 30 części wagowych izobutanolu, 20 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne rozprowadzenie roztworu w 100 000 części wagowych wody otrzymuje się wodną dyspersję, zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

4. 20 części wagowych substancji czynnej nr 2 rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 25 części wagowych cykloheksanolu, 65 części wagowych frakcji oleju mineralnego o temperaturze wrzenia 210–280°C oraz 10 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne rozprowadzenie roztworu w 100 000 części wagowych wody otrzymuje się dyspersję wodną, zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

5. 20 części wagowych substancji czynnej nr 3 miesza się dokładnie i miele w młynku młotkowym z 3 częściami wagowymi soli sodowej kwasu dwuizobutylonaftaleno- α -sulfonowego, 17 częściami wagowymi soli sodowej kwasu ligninosulfonowego z ługu posiarczynowego i 60 częściami wagowymi sproszkowanego żelu krzemionkowego. Przez dokładne rozprowadzenie

mieszaniny w 20 000 części wagowych wody otrzymuje się ciecz do opryskiwania, zawierającą 0,1% wagowy substancji czynnej.

6. 3 części wagowe substancji czynnej nr 4 miesza się dokładnie z 97 częściami wagowymi subtelnie rozdrobnionego kaolinu. Tak otrzymuje się środek do opylania, zawierający 3% wagowe substancji czynnej.

7. 30 części wagowych substancji czynnej nr 37 miesza się dokładnie z mieszaniną sporządzoną z 92 części wagowych sproszkowanego żelu krzemionkowego i 8 części wagowych oleju parafinowego, którym opryskano powierzchnię tego żelu. W ten sposób otrzymuje się preparat substancji czynnej o dobrej przyczepności.

8. 40 części wagowych substancji czynnej nr 50 miesza się dokładnie z 10 częściami soli sodowej kondensatu kwas fenolosulfonowy-mocznik-formaldehyd, 2 częściami żelu krzemionkowego i 48 częściami wody. Tak otrzymuje się trwałą dyspersję wodną. Przez rozcieńczenie jej 100 000 części wagowych wody otrzymuje się wodną dyspersję, zawierającą 0,04% wagowe substancji czynnej.

9. 20 części substancji czynnej nr 2 miesza się dokładnie z 2 częściami soli wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego, 8 częściami eteru alkoholu tłuszczowego i poliglikolu, 2 częściami soli sodowej kondensatu kwas fenolosulfonowy-mocznik-formaldehyd i 68 częściami parafinowanego oleju mineralnego. Tak otrzymuje się trwałą dyspersję olejową.

Substancje czynne środka według wynalazku można również mieszać z innymi znanymi środkami grzybobójczymi. W wielu przypadkach uzyskuje się przy tym rozszerzenie grzybobójczego zakresu działania, a przy pewnej liczbie takich mieszanin grzybobójczych występują także efekty synergetyczne, to znaczy skuteczność grzybobójcza produktu połączonego jest większa od sumy skuteczności poszczególnych składników.

Środkami grzybobójczymi, które można mieszać z substancjami czynnymi środka według wynalazku, są przykładowo: ditiokarbaminiany oraz ich pochodne jak dimetyloditiokarbaminian żelazowy, dimetyloditiokarbaminian cynkowy, etyleno-bis-ditiokarbaminian manganawy, etylenodimamino-bis-ditiokarbaminian manganowo-cynkowy, etyleno-bis-ditiokarbaminian cynkowy, dwusiarczek tetrametylotiuramu, N,N-etyleno-bis-ditiokarbaminian cynkowo-amonowy i dwusiarczek N,N'-polietyleno-bis-tiokarbamyli, N,N'-propyleno-bis-ditiokarbaminian cynkowy, N,N'-propyleno-bis-ditiokarbaminian cynkowo-amonowy i dwusiarczek N,N'-polipropyleno-bis-tiokarbamyli; pochodne nitrowe jak dinitro-(1-metyloheptylo)-fenylokrotonian, 2-sec-butylo-4,6-dinitrofenylo-3,3-dimetyloakrylan, 2-sec-butylo-4,6-dinitrofenyloizopropylokarboksylan; związki o budowie heterocyklicznej jak N-trichlorometyloitetrahydroftalimid, N-trichlorometylioftalimid, 2-heptadecylo-2-imidazolinoctan, 2,4-dichloro-6-(o-chloroanilino)-s-triazyna, 0,0,dietyloftalimidotiofosfonian, 5-amino-1-(bis-dimetyloamino -fosfinylo) -3-fenylo-1,2,4-triazol, 5-etoksy-3-trichlorometylo-1,2,4-triadiazol, 2,3-dicyjano-1,4-ditioantrachinon, 2-tio-1,3-ditio-(4,5-b)-chinoksalina, 1-butylokarbamyl-2-benzimidazolokarbaminian metylu, 2-metoksykarbonyloaminobenzimidazol, 2-rodanometylotiobenzotiazol, 4-(2-chlorofenylohydrazono) -3-metylo-5-izoksazon, 1-tlenek pirydino-2-tiolu, 8-hydroksychinolina, względnie jej sole z miedzią, 4,4-dwutlenek 2,3-dihydro-5-karboksyanilido-6-metylo-1,4-oksatiiny, 2,3-dihydro-5-karboksyanilido -6-metylo-1,4-oksatiina, 2-(2-furylo)-benzimidazol, piperazyn-1,4-dylo-bis-(1-(2,2,2-trichloroetylo)-formamid), 2-(4-tiazolilo)-benzimidazol, 5-butylo-2-dimetylo-amino -4-hydroksy-6-metylopirymidyna, bis-(p-chlorofenylo)-3-pirydynometanol, 1,2-bis-(3-etoksykarabonylo-2-tioureido)-benzen, 1,2-bis-(3-metoksykarbonylo-2-tioureido)-benzen, oraz różne środki grzybobójcze jak octan dodecyloguanidyny, 3-(3-(3,5-dimetylo-2-oksycykloheksylo)-2-hydroksyetylo)-glutarimid, heksachlorobenzen, N-dichlorofluorometylo-N',-N'-dimetylo-N-fenyloimid kwasu siarkowego, anilid kwasu 2,5-dimetylofurano-3-karboksylowego, cykloheksyloamid kwasu 2,5-dimetylofurano-3-karboksylowego, anilid kwasu 2-metylobenzoesowego, anilid kwasu 2-jodobenzoesowego, 1-(3,4-dichloroanilino)-2-formyloamino-2,2,2-trichloroetan, 2,6-dimetylo-N-trietylomorfilina względnie jej sole, 2,6-dimetylo-N-cyklo-dodecylomorfilina względnie jej sole, ester diizopropylowy kwasu 5-nitroizoftalowego, 1-(1', 2', 4'-triazol-1'-ilo) -(1-(4'-chlorofenoksy)-3,3-dimetylobutan -2-on, 1-(1', 2', 4'-triazol-1'-ilo) -/1-(4'-chlorofenoksy) /-3,3-dimetylobutan -2-ol, N-(n-propylo)-N- (2,4,6-trichlorofenoksyetylo) -N'-imidazolilomocznik, N-cykloheksylo-N-metoksyamid kwasu 2,5-dimetylofurano-3-karboksylowego, anilid kwasu 2,4,5-trimetylofurano-3-karboksylowego, 5-metylo-5-winylo-3- (3,5-dichlorofenylo) -2,4-diokso-1,3-oskazolidyna,

5-metoksymetylo-5-metylo -3-(3,5-dichlorofenylo)-2,4,5-diokso-1,3 -oksazolidyna, N-(3-p-tert-butylofenylo) -2-metylopropylo)-cis-2,6-dimetylomorfolina.

Poniższe przykłady dowodzą biologicznego działania środków według wynalazku, przy czym jako środek porównawczy zastosowano znaną substancję grzybobójczą 2-(metoksykarbonyloamino)-benzimidazol, R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz-und Schädlingsbekämpfungsmittel, tom 4, strona 175, wydawnictwo Springer, Berlin 1977.

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

Liście pomidorów rosnących w doniczkach odmiany „Grosse Fleischtomate“ opryskano wodnymi zawiesinami, zawierającymi 0,05 i 0,25% (procenty wagowe) substancji czynnej. Po przyschnięciu powłoki powstałej z opryskiwania zakażono liście zawiesiną zarodnika pływakowego grzyba *Phytophthora infestans*. Następnie ustawiono rośliny w komorze o nasyczonej parze wodnej i temperaturze 16–18°C. Po upływie 5 dni na nie traktowanych, jednak zakażonych roślinach kontrolnych choroba rozwinęła się tak silnie, że można było ocenić grzybobójcze działanie badanych substancji czynnych.

Wyniki przedstawione są w tabelicy III.

T a b l i c a III

Substancja czynna nr	Porażenie liści po opryskaniu cieczą zawierającą substancję czynną w stężeniu (%)	
	0,05	0,025
2	2	2–3
4	1	2
50	1	1
2-(metoksykarbonyloamino)-benzimidazol (środek porównawczy)	4	5
kontrola (nie traktowana)	5	

0 = brak porażenia grzybem, stopniowo do 5 — całkowite porażenie

Przykład B. Działanie przeciw *Botrytis cinerea* na papryce.

Siewki papryki odmiany „Neusiedler Ideal Elite“, posiadające 4–5 dobrze rozwiniętych liści, opryskano do orosienia wodnymi zawiesinami, zawierającymi 0,1 względnie 0,05% wagowych mieszaniny złożonej z 80% substancji czynnej i 20% ligninosiarczanu sodowego. Po przyschnięciu powłoki powstałej z opryskiwania rośliny opryskano zawiesiną zarodników grzyba *Botrytis cinerea* i ustawiono w komorze o wysokiej wilgotności powietrza i temperaturze 22–24°C, aby utrzymać optymalne warunki dla rozwoju grzyba. Po 5 dniach na nie traktowanych roślinach kontrolnych choroba rozwinęła się tak silnie, że martwica pokrywała przeważającą część liści.

Uzyskane wyniki przedstawione są w tabelicy IV.

T a b l i c a IV

Substancja czynna nr	Porażenie liści po opryskaniu cieczą zawierającą substancję czynną w stężeniu (%)	
	0,1	0,05
2	0	1
3	0	1
4	0	1
50	0	1
kontrola (nie traktowana)	5	

0 = brak porażenia grzybem, stopniowo do 5 = 2/3 powierzchni liści pokryte martwicą

Przykład C. Działanie przeciw *Chaetomium globosum* oraz *Pullularia pullulans*

Krażki bibuły filtracyjnej o średnicy 13 mm i grubości 1 mm nasycono 0,2 ml roztworów, zawierających każdorazowo 800, 400 i 200 ppm substancji czynnej. Następnie krażki ułożono w szalkach Petriego na 50% agarze z ekstraktem słodowym, który uprzednio zaszczerpiono zarodnikami grzyba *Chaetomium globosum* i *Pullularia pullulans*. Następnie szalki te termostatowano przez 3 dni w temperaturze 22–24°C. Po upływie tego czasu w szalkach kontrolnych grzyby rozwinęły się bardzo dobrze. Grzybobójczą skuteczność substancji czynnych oceniano za pomocą powstałych wokół krażków bibuły filtracyjnej stref hamowania, przy czym:

- oznacza brak pola hamowania, czyli brak działania grzybobójczego,
- + oznacza pole hamowania mniejsze od 1 mm, czyli małe działanie grzybobójcze,
- ++ oznacza średnie pole hamowania 1–5 mm, czyli dobre działanie grzybobójcze,
- +++ oznacza duże pole hamowania, większe od 5 mm, czyli bardzo dobre działanie grzybobójcze.

Uzyskane wyniki przedstawione są w tablicy V.

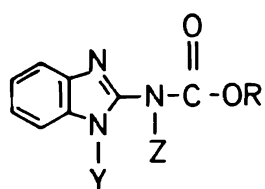
T a b l i c a V

Substancja czynna nr	Zawartość substancji czynnej w roztworze nasycającym (ppm)		
	800	400	200
<i>Chaetomium globosum</i>			
2	+++	+++	+++
3	+++	+++	+++
4	+++	+++	+++
37	+++	+++	+++
50	+++	+++	+++
Kontrola (bez substancji grzybobójczej)		—	
<i>Pullularia pullulans</i>			
2	+++	+++	+++
3	+++	+++	+++
37	+++	+++	+++
50	+++	+++	+++
Kontrola (bez substancji grzybobójczej)		—	

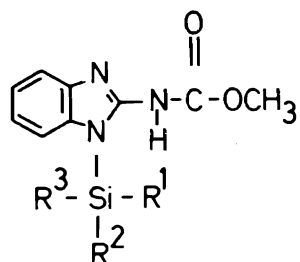
Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Środek grzybobójczy zawierający stałe i/albo ciekłe obojętne substancje dodatkowe oraz 0,1–95% wagowych substancji czynnej, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera eter kwasu sililobenzimidazolo-2-karbaminowego o wzorze ogólnym 1, w którym Y i Z oznaczają atom wodoru albo grupę siliłową o wzorze ogólnym 2, przy czym R¹, R² i R³ niezależnie od siebie oznaczają grupę alkilową zawierającą 1–4 atomów węgla lub grupę fenylową, a R oznacza grupę metylową z tym zastrzeżeniem, że Y i Z nie oznaczają jednocześnie atomu wodoru.

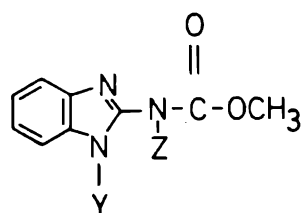
2. Sposób wytwarzania estrów kwasu sililobenzimidazolo-2-karbaminowego o wzorze ogólnym 1 według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ester kwasu benzimidazolokarbaminowego o wzorze ogólnym 3, w którym R ma znaczenie podane w zastrz. 1, albo sól tego estru z metalem alkalicznym lub metalem ziem alkalicznych poddaje się reakcji w obecności obojętnego rozcieńczalnika z chlorowcosilanami o wzorze ogólnym 4, w którym R¹, R² i R³ mają znaczenia podane w zastrz. 1, a Hal oznacza atom chlorowca, ewentualnie w obecności środka wiążącego kwas, w temperaturze -70 do +100°C.



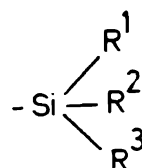
WZÖR 1



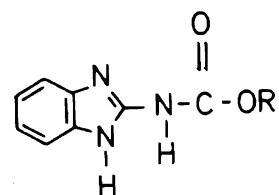
WZÖR 1a



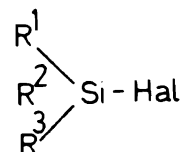
WZÖR 1b



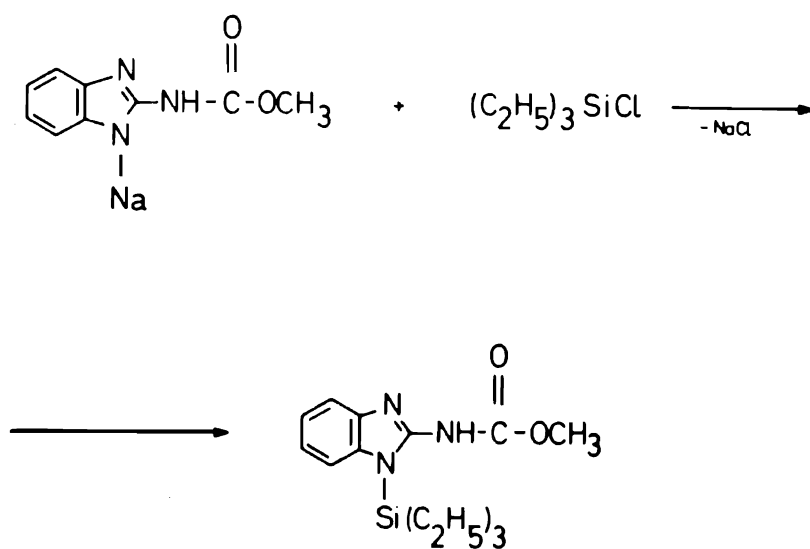
WZÖR 2



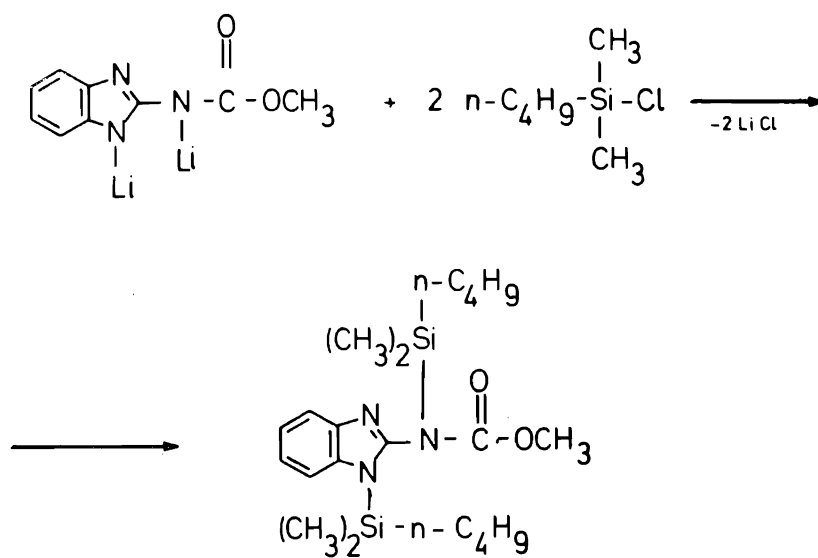
WZÖR 3



WZÖR 4



SCHEMAT 1



SCHEMAT 2