



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68696

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 451,9/20

Zgłoszono: 22.XI.1969 (P 137 049)

Pierwszeństwo: 23.XI.1968 Republika
Federalna
Niemiec

MKP A01n 9/20

Opublikowano: 1.07.1974

Współtwórcy wynalazku: Karl Heinz Buchel, Ferdinand Grewe, Paul Ernst Frohberger, Helmut Kaspers

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Niemiecka Republika Federalna)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający jako substancję czynną nowe pochodne p-dwualkiloaminofenylohydrazonów.

Wiadomo, że p-dwualkiloaminofenylohydrazony związków 1,2-dwu- lub 1,2,3-trójkarbonylowych działają skutecznie przeciwko fitopatogenным grzybom, np. rodzaju Phytophthora (brytyjski opis patentowy nr 920 739).

Stwierdzono, że nowe N-acylo-p-dwualkiloaminofenylohydrazony o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza grupę metylokarbonylową lub cyjanową, Y oznacza rodnik alkilowy lub grupę alkoksylową, R₁ i R₂ oznaczają niższe rodniki alkilowe lub R₁ i R₂ razem oznaczają mostek alkilenowy o 4—5 grupach metylenowych, A oznacza atom tlenu, B oznacza rodnik alkilowy, aryłowy, alkenyloowy, grupę alkoksylową lub aryloksylową, odznaczają się silnym działaniem grzybobójczym.

Ponadto odznaczają się one szerokim spektrum działania i stosunkowo nieznaczną toksycznością dla ciepłokrwistych i dlatego łatwe są w stosowaniu do zwalczania fitopatogennych grzybic. Są one dobrze znoszone przez rośliny, co umożliwia ich stosowanie do zwalczania grzybic roślin przez traktowanie rosnących roślin uprawnych, ich poszczególnych części, ziarna siewnego lub też gleby uprawnej. Działają one skutecznie na grzyby pasożytujące na nadziemnych częściach rośliny, np. na rodzaje Phytophthora, Peronospora, Podosphaera, grzyby wywołujące tracheomykozy atakujące rośliny z gleby, np. na rodzaje Verticillium, Fusarium i Phialophora. Działają również bardzo skutecznie na grzyby

2

przenoszone przez nasiona, np. na Tilletia tritici i grzyby znajdujące się w glebie, np. rodzaje Rhizoctonia, Fusarium, Pythium, Verticillium i Thielaviopsis.

Substancje czynne odznaczają się działaniem systemicznym i są pobierane zarówno przez korzenie, jak i powierzchnię liści. Można je zatem stosować w postaci środka do zwalczania grzybic liści, środka do przetwarzania ziarna i środka do traktowania gleby.

W celu zastosowania przeprowadza się je w znane zestawy, np. roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Zestawy te otrzymuje się w znany sposób, np. przez zmieszanie z rozcieńczalnikami, które stanowią ciekłe rozpuszczalniki i/lub stałe nośniki, ewentualnie przy jednoczesnym wprowadzeniu substancji powierzchniowo czynnych, np. emulgatorów i/lub dyspergatorów. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze.

Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się głównie związki aromatyczne, np. ksylen, benzen; chlorowane związki organiczne, np. chlorobenzeny; parafiny, np. frakcje ropy naftowej; alkohole, np. metanol i butanol; rozpuszczalniki o dużej polarności, np. dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz wodę; jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, np. kaoliny, tlenki glinu, talk i krede i syntetyczne mączki nieorganiczne np. kwas krzemowy o dużym rozdrobnieniu, krzemiany; jako emulgatory stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, np. estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, eter politlenku etylenu i

alkoholi tłuszczowych, np. eter alkiloarylowopoliglikolowy; alkilosulfoniany i arylosulfoniany; jako dyspergatory stosuje się, np. ligninę, ługi posiarczynowe i metylcelulozę.

Środek według wynalazku może zawierać oprócz substancji czynnych o wzorze 1 również inne znane substancje czynne, np. fungicydy, insektycydy, akarycydy, nematocydy, nawozy i środki poprawiające strukturę gleby.

Zestawy zawierają na ogół 0,1–93%, korzystnie 0,5–90% substancji czynnej. Substancje czynne stosuje się same, w postaci zestawów lub przygotowanych z nich postaci użytkowych, np. gotowych do użycia emulsji, zawiesin, proszków, past i granulatów. Stosowanie odbywa się w znany sposób, np. przez opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, rozpylanie w postaci mgły, rozsiewanie, opylanie, polewanie lub stosuje się je do suchej zaprawy ziarna, zaprawy półsuchej, zaprawy wilgotnej i zaprawy na mokro.

Do zaprawiania stosuje się na ogół 0,01–10 g, korzystnie 0,1–3 g substancji czynnej na 1 kg ziarna siewnego. Przy traktowaniu gleby, które można prowadzić rzędowo lub punktowo, stosuje się w miejscu oczekiwanego działania 3–300 g substancji czynnej na 1 m³ gleby, korzystnie 10–100 g/m³ gleby. Przy traktowaniu nadziemnych części roślin stosuje się stężenie substancji czynnych wynoszące 0,001–3,0% wagowych, korzystnie 0,002–1,0% wagowych.

Ponadto substancje czynne środka wykazują działanie owadobójcze i odstraszają ptaki.

Pochodne acylowe hydrazonów o wzorze 1, stanowiące substancje czynne środka według wynalazku, odznaczają się silniejszym działaniem grzybobójczym o szerszym spektrum działania niż znane nieacylowane hydrazony. Ponadto wykazują one systemiczne działanie grzybobójcze.

W praktycznym stosowaniu hydrazonów jako herbicydów wadę ich stanowi bardzo silna barwność, natomiast ich pochodne acylowe według wynalazku są substancjami bezbarwnymi lub jasnożółtymi. Ponadto odznaczają się one, w porównaniu ze znanymi hydrazonami, znacznie mniejszą toksycznością dla ciepłokrwistych (Tablica 1).

Tablica 1

Toksyczność dla ciepłokrwistych znanych substancji czynnych i substancji czynnych środka według wynalazku

Substancja czynna	LD ₅₀ mg/kg dla myszy per os
Związek o wzorze 5 znany z belgijskiego opisu patentowego nr 59 4503	25–50
Związki nowe (nr kodowy z tablicy 8)	
8	> 1000
10	> 1000
14	> 1000
16	> 2000

Związki o wzorze 1 otrzymuje się a) przez reakcję soli metali alkalicznych p-dwualkilaminohydrazonów o wzorze 2, w którym R₁, R₂, X i Y mają wyżej poda-

ne znaczenie, Alk oznacza kation sodu lub potasu, z pochodnymi chlorków kwasowych o wzorze 3, w którym A i B mają wyżej podane znaczenia, ewentualnie w obojętnych rozpuszczalnikach organicznych lub b) przez reakcję p-dwualkilaminofenylohydrazonów o wzorze ogólnym 4, w którym R₁, R₂, X i Y mają wyżej podane znaczenie, z chlorkami kwasowymi o wzorze 3, w obojętnym rozpuszczalniku organicznym w obecności substancji wiążącej kwas.

Przy stosowaniu jako substancji wyjściowych dwumetyloaminofenylohydrazonu dwuacetylokarbonylu i chloromnórczanu izobutyłu przebieg reakcji według a) przedstawia podany schemat. Przebieg reakcji według b) jest analogiczny.

Stosowane jako substancje wyjściowe fenylhydrazony o wzorze 4 są częściowo znane. Wytworzyć je można w znany sposób (np. belgijski opis patentowy nr 594 503, Angew. Chemie, 72, 988 (1960)).

We wzorach 2 i 4 R₁ i R₂ oznaczają korzystnie rodniki metylowe lub mostki alkenowe o 4–5 rodnikach metylenowych, X oznacza korzystnie grupę metylokarbonylową lub cyjanową, Y oznacza korzystnie rodnik metylowy lub grupę alkoksylową o 1–2 atomach węgla.

Sole metali alkalicznych i p-dwualkilaminohydrazonów o wzorze 2 są nowe i wytwarza się je przez mieszanie równoważnika odpowiedniego hydrazonu o wzorze 4 z równoważnikami etylenu sodu lub potasu w etanolu w temperaturze 0–20°C, zateżnienie mieszaniny, przemycie eterem wytrąconej soli i jej szybkie wysuszenie.

Chlorki kwasowe o wzorze 3 stosowane jako substancje wyjściowe są ogólnie znane. We wzorze 3 A oznacza korzystnie atom tlenu, B rodnik alkilowy, grupę alkoksylową, rodnik alkenylowy, zawierające do 5 atomów węgla, rodnik fenylowy lub grupę fenoksylową.

W reakcjach a) i b) można stosować jako rozcieńczalniki obojętne rozpuszczalniki organiczne zwłaszcza nityle, np. acetonitryl, ketony, np. aceton, formamidy, np. dwumetyloformamid i etery, np. eter etylowy, czterowodorofuran i dioksan.

W sposobie b) jako substancje wiążące kwasy stosuje się znane substancje wiążące kwasy, zwłaszcza aminy, np. pirydynę, N,N-dwumetyloanilinę, trójetyloaminę, zasady nieorganiczne, np. wodorotlenek sodu, karbaminian potasu i wodorowęglan sodu. Temperatura reakcji zależy od reaktywności chlorku kwasowego i wynosi od –30°C do +30°C, korzystnie –10 do +20°C.

Przy prowadzeniu reakcji według a) i b) wprowadza się substancje wyjściowe korzystnie w ilościach równomolowych, ewentualnie chlorki kwasowe w nadmiarze. Reakcja jest zakończona po upływie 4–30 godzin. Chlorek tworzący się w czasie reakcji, np. chlorek metalu alkalicznego lub chlorowodorek aminy odsącza się, a związek o wzorze 1 uzyskuje się przez zateżnienie roztworu reakcyjnego i przekrystalizowanie.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Próba z Phytophora. Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; dyspergator; 0,3 części wagowej eteru alkiloarylowopoliglikolowego; woda 95 części wagowych.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żądanym stężeniu substancji czynnej zmieszano potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalni-

ka, po czym otrzymany koncentrat rozcieńczono podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki.

Cieczą do opryskiwania opryskano do orosienia młode pędy pomidorów (Bonny best) o 2—6 liściach asymilacyjnych. Rośliny wstawiono do szklarni na 24 godziny w temperaturze 20°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Następnie pędy pomidorów zakażono wodną zawiesiną zarodników *Phytophthora infestans*. Rośliny wstawiono do komory wilgotnej o temperaturze 18—20°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 100%. Po 5 dniach ustalono stopień porażenia pomidorów i oznaczono go w % stopnia porażenia roślin kontrolnych zakażonych i niepotraktowanych środkiem, przy czym 0% oznacza, że nie stwierdzono w ogóle porażenia roślin, a 100% oznacza, że porażenie było dokładnie takie, jak roślin kontrolnych.

W tablicy 2 podano substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 2

Próba z *Phytophthora*

Substancja czynna	Porażenie roślin w % stopnia porażenia roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej w %
	0,025
Związek o wzorze 5 (znany)	2
Związek o wzorze 6	0
Związek o wzorze 7	0,3
Związek o nr kodowym z tablicy 8:	
8	0,5
9	0
13	0,9

Przykład II. Próba z *Plasmopara*. Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; dyspergator: 0,3 części wagowej eteru alkiloarylowopoliglikolowego; woda: 95 części wagowych.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żądanym stężeniu substancji czynnej zmieszano potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńczono podaną ilością wody zawierającą wymienione dodatki.

Otrzymaną cieczą do opryskiwania opryskano do orosienia młode pędy winorośli doniczkowych (gatunku Müller-Thurgau) o 2—6 liściach asymilacyjnych. Rośliny utrzymywano w szklarni w temperaturze 20°C i względnej wilgotności powietrza 70% w ciągu 24 godzin. Następnie rośliny zakażono wodną zawiesiną zarodników *Plasmopara viticola*. Rośliny umieszczono w komorze wilgotnej o temperaturze 20—22°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 100%. Po 5 dniach ustalono porażenie winorośli w % stopnia porażenia zakażonych, lecz nie traktowanych środkiem roślin kontrolnych. 0% oznacza brak porażenia, a 100% oznacza, że porażenie jest dokładnie takie same jak roślin kontrolnych.

W tablicy 3 podano stosowane substancje czynne, ich stężenia oraz uzyskane wyniki.

Tablica 3

Próba z *Plasmopara*

Substancja czynna	Porażenie roślin ustalone w % porażenia nie traktowanych roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej 0,0031
Związek o wzorze 5 (znany)	50
Związek o wzorze 6	35
Związek o wzorze 7	20
Związek o nr kodowym z tablicy 8:	
8	37
9	33
10	35
13	28

Przykład III. Próba z *Phytophthora*, działanie systemiczne na liście. Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; dyspergator: 0,3 części wagowej eteru alkiloarylowopoliglikolowego; woda: 95 części wagowych.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żądanym stężeniu substancji czynnej zmieszano potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńczono podaną ilością wody zawierającą wymienione dodatki.

Z pędów pomidorów wycięto po 3 liście pierzaste, umieszczono w komorze wilgotnej i zakażono zawiesiną zarodników *Phytophthora infestans*. Następnie na czynka utrzymywano w temperaturze 20°C w ciągu 6 godzin, po czym poszczególne liście pierzaste zanurzano na 15 sekund do wodnej zawiesiny o żądanym stężeniu substancji czynnej. Tak potraktowane liście ponownie umieszczono w komorze wilgotnej. Po inkubacji w temperaturze 20°C trwającej 48 godzin oznacza się stopień porażenia liści w % stopnia porażenia liści kontrolnych zakażonych, lecz nie traktowanych środkiem. 0% oznacza brak porażenia, 100% oznacza, że porażenie było dokładnie takie, jak liści kontrolnych.

W tablicy 4 podano substancje czynne, ich stężenie oraz uzyskane wyniki.

Tablica 4

Próba z *Phytophthora* (systemiczna na liściu)

Substancja czynna	Porażenie liści ustalone w % porażenia nie traktowanych liści kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej 0,1%
Związek o wzorze 5 (znany)	67
Związek o wzorze 6	3
Związek o wzorze 7	15
Związek o nr kodowym z tablicy 8:	
6	37
8	3
9	0
13	26

Przykład IV. Próba z *Phytophthora* (działanie systemiczne). Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylopoliglikolowego; woda: 95 części wagowe.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żądanym stężeniu substancji czynnej zmieszano potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńczono podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki.

Otrzymaną cieczą do opryskiwania polewano trzykrotnie w odstępach 24 godzinnych młode pędy pomidorów (Bonny best) o 3—5 liściach asymilacyjnych, w ten sposób, że każdorazowo nasycano całkowicie tylko glebę. Po 24 godzinach od ostatecznego polewania rośliny zakażono wodną zawiesiną zarodni pływakowych grzyba *Phytophthora infestans*. Rośliny umieszczono w komorze wilgotnej o temperaturze 18—20°C i względnej wilgotności wynoszącej 100%. Po 15 dniach ustalono stopień porażenia pędów pomidorów w % stopnia porażenia roślin kontrolnych zakażonych, lecz nie traktowanych środkiem. 0% oznacza brak porażenia, 100% oznacza, że porażenie jest takie same jak roślin kontrolnych.

W tablicy 5 podano stosowane substancje czynne, ich stężenia oraz uzyskane wyniki.

Tablica 5

Substancja czynna	Porażenie ustalone w % od stopnia porażenia nie- traktowanych roślin kon- trolnych przy stężeniu sub- stancji czynnej (w%) 120
Związek o wzorze 5 (znany)	100
Związek o wzorze 6	39
Związek o nr kodowym 8	38
Związek o nr kodowym 9	53

Przykład V. Próba stosowania środka do traktowania gleby przy zakażeniu *Pythium ultimum*.

W celu otrzymania skutecznego preparatu substancji czynnej rozrzedzono substancję czynną talkiem do 5% i następnie piaskiem kwarcowym do zawartości 0,5%. Otrzymany preparat substancji czynnej mieszano równomiernie z naturalnie zakażoną ziemią kompostową, w której, jak stwierdzono, następowały po wsianiu grochu o pomarszczonym ziarnie znaczne straty roślin przy kiełkowaniu powodowane przez *Pythium ultimum*. Doniczki wypełniono glebą i wysiano 5×10 nasion grochu o pomarszczonym ziarnie. Doniczki wstawiono do szklarni o temperaturze 15—18°C i utrzymywano w normalnej wilgotności. Po 3 tygodniach określono liczbę zdrowych roślin w procentowym stosunku do wysianych nasion. 0% oznacza, że nie było w ogóle zdrowych roślin, 100% oznacza, że ze wszystkich nasion wyrosły zdrowe rośliny.

W tablicy 6 podano stosowane substancje czynne, ich stężenia oraz uzyskane wyniki.

Tablica 6

Próby stosowania środka do traktowania gleby przy zakażeniu *Pythium ultimum*

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w mg/l gleby	Liczba zdrowych roślin w %
Nie traktowane	—	0
Związek o wzorze 6	100	82
	25	66
	5	62
Związek o wzorze 7	100	54
Związki o nr kodowych 2 tablicy 8	100	76
3	25	54
	5	46
5	100	88
	25	86
	5	44
6	100	76
	25	54
8	100	84
	25	62
9	100	84
	25	62
12	100	76
	25	62
	5	58
13	100	86
	25	48
	5	34
14	100	74
	25	40
16	100	66
	25	54
17	100	78
	25	74
	5	32
18	100	86
	25	54
	5	38
19	100	82
	25	62
	5	46
23	100	64
	25	52
24	100	46
	25	36
25	100	44
26	100	62
	25	60
	5	30

Przykład VI. Próba stosowania środka do zaprawiania ziarna przy śnieci pszenicznej (mykoza pochodząca z ziarna).

W celu otrzymania odpowiedniego środka do suchego zaprawiania ziarna zmieszano substancję czynną z mieszaniną równych wagowo ilości talku i ziemi okrzemkowej uzyskując drobnoziarnistą mieszaninę o żądanym stężeniu substancji czynnej.

Ziarno siewne pszenicy zakażono chlamidosporami *Tilletia caries* w ilości 5 g/kg ziarna. W celu zaprawienia ziarno wstrząsano ze środkiem w zamkniętej butelce. Ziarno siewne umieszczono w glinie pod przykryciem składającym się z warstwy próchnicy właściwej oraz 2 cm warstwy wilgotnej ziemi kompostowej i utrzymo w szafie chłodniczej w temperaturze 10°C, w warunkach optymalnych dla kiełkowania zarodników. Następnie oznaczono za pomocą mikroskopu kiełkowanie zarodników na ziarnach pszenicy obsadzonych zarodnikami w ilości po około 100 000. Substancja czynna jest tym aktywniejsza im mniej wykiełkowało zarodników.

W tablicy 7 podano stosowane substancje czynne, ich stężenia do zaprawiania ziarna, dawki środka oraz kiełkowanie zarodników oznaczone w procentach.

Tablica 7

Próba stosowania środka do zaprawiania ziarna przy siewie pszenicznej

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w środku w %	Dawka środka g/kg ziarna siewnego	Kiełkowanie zarodników w %
Nie traktowane	—	—	10
Związek o wzorze 6	30	1	0,000
Związek o wzorze 7	30	1	0,05
Związki o nr kodowych z tablicy 8			
5	30	1	0,000
	10	1	0,005
	3	1	0,05
6	30	1	0,005
8	30	1	0,05
12	30	1	0,005
	10	1	0,005
	3	1	0,05
13	30	1	0,005
	10	1	0,05
17	30	1	0,05
18	30	1	0,05
27	30	1	0,05

Następujące przykłady wyjaśniają sposób wytwarzania substancji czynnej.

Przykład VII. 107,6 g (0,4 mola) suchej soli sodowej 4-dwumetyloaminofenylohydrazonu dwuacetylokarbonylu zdyspergowano w 1 litrze acetonitrylu i wkropiono w temperaturze 10°C mieszając 31,4 g (0,4 mola) świeżo przedestylowanego chlorku acetylu rozpuszczonego w 50 ml acetonitrylu. Mieszano jeszcze w temperaturze 0—10°C w ciągu 1 godziny, następnie w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej, następnie odsączono chlorek sodu i brązowo-czerwony przesącz zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem. Oleistą pozostałość ponownie przekrystalizowano na ciepło z 300 ml izopropanolu w celu oddzielenia ewentualnie zawartego jeszcze produktu wyjściowego. Otrzymano 70 g (60% wydajności teoretycznej) N-acetylo-4-dwumetyloaminofenylohydrazonu dwuacetylokarbonylu o wzorze 6 w postaci żółtych igieł o temperaturze topnienia 151°C.

Wytwarzanie soli sodowej stosowanej jako związek wyjściowy. Do świeżo otrzymanego roztworu etylanu sodu (23 g sodu w 1,5 litra etanolu) wprowadzono 247 g (1 mol) drobno sproszkowanego 4-dwumetyloaminofenylohydrazonu dwuacetylokarbonylu i mieszano w temperaturze pokojowej w ciągu 12 godzin. Wytrąconą sól sodową odsączono i zdyspergowano z 1,5 litrem benzenu. Następnie oddestylowano 0,8 litra benzenu, wprowadzono nowe porcje benzenu i ponownie oddestylowano, aby usunąć azeotropowo etanol i wodę. Sól sodową odsączono od resztek benzenu, przemyto eterem i wysuszono w temperaturze 60°C pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przykład VIII. 269 g (1 mol) suchej soli sodowej 4-dwumetyloaminofenylohydrazonu dwuacetylokarbonylu zdyspergowano w 2 litrach acetonitrylu i mieszając wkropiono w temperaturze -20°C 150 g (1,1 mola) chloromrówczanu izobutyłu rozpuszczonego w 100 ml acetonitrylu. Mieszano jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze od -10°C do -20°C, następnie w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej. Odsączono wytworzony chlorek sodu i przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Oleistą czerwono-brązową pozostałość rozpuszczono w 300 ml wrzącej ligroiny, po ochłodzeniu odsączono wytworzoną krystaliczną breję i ponownie przekrystalizowano z ligroiny. Otrzymano 112 g (32% wydajności teoretycznej) N-karboizobutoksy-4-dwumetyloaminofenylohydrazonu dwuacetylokarbonylu o wzorze 7, w postaci żółtych płytek o temperaturze topnienia 103°C.

W sposób podany w przykładach VI i VII otrzymano związki o wzorze 1 zestawione w tablicy 8.

Tablica 8

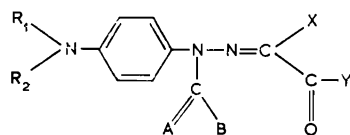
Nr kodowy związku	R ₁	R ₂	X	Y	A	B	temperatura topnienia °C
3	CH ₃	CH ₃	CN	OC ₂ H ₅	O	OCH ₃	190
4	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	O	OC ₆ H ₅	153—154
5	CH ₃	CH ₃	CN	OC ₂ H ₅	O	OC ₆ H ₅	114

Nr kodowy związku	R ₁	R ₂	X	Y	A	B	temperatura topnienia °C
6	CH ₃	CH ₃	CN	OC ₂ H ₅	O	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	146
7	CH ₃	CH ₃	CN	OC ₂ H ₅	O	—	184
8	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	O	OCH ₃	143
9	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	O	OC ₂ H ₅	127
10	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	O	—	197
11	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	O	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	olej
12	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	O	C ₂ H ₅	130
13	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	O	C ₃ H ₇ —n	132
14	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	O	CH ₂ -CH ₂ CH ₂ Cl	129—131
15	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	O	CH(CH ₃)=CH ₂	167—169
16	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	O	CH=C(CH ₃) ₂	137—139
17	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	O	CH=(CH ₃) ₂	147
18	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	OC ₂ H ₅	O	C ₂ H ₅	128—130
19	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	OC ₂ H ₅	O	CH ₃	155—158
20	CH ₃	CH ₃	CN	OC ₂ H ₅	O	CH ₃	156
21	CH ₃	CH ₃	CN	OC ₂ H ₅	O	C ₂ H ₅	129
22	wzór 8		COCH ₃	CH ₃	O	CH ₃	116—118
23	CH ₃	CH ₃	CN	OC ₂ H ₅	O	fenyl	184
24	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	O	fenyl	197
25	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	O	wzór 9	olej
26	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	O	wzór 10	167—169
27	—(CH ₂) ₅		COCH ₃	CH ₃	O	CH ₃	116—118

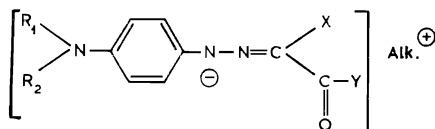
Zastrzeżenie patentowe

Środek grzybobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-acylo-p-dwualkiloaminofenylhydrazon o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza grupę metylokarbonylową lub cyjanową, Y oznacza

rodnik alkilowy lub grupę alkoksylową, R₁ i R₂ oznaczają niższe rodniki alkilowe lub R₁ i R₂ razem oznaczają mostek alkilenowy o 4—5 grupach metylenowych, A oznacza atom tlenu, B oznacza rodnik alkilowy, arylowy, alkenylowy, grupę alkoksylową lub aryloksylową.



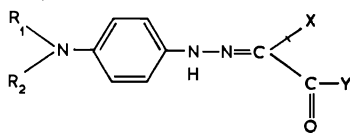
WZÓR 1



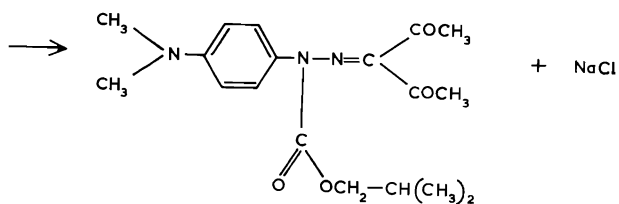
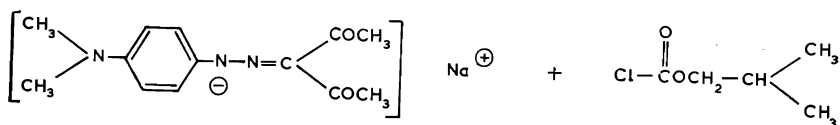
WZÓR 2



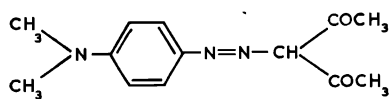
WZÓR 3



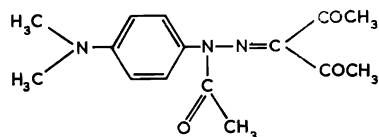
WZÓR 4



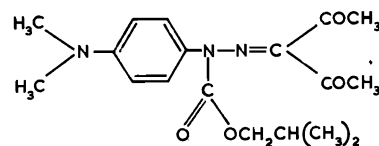
SCHEMAT



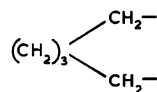
WZÓR 5



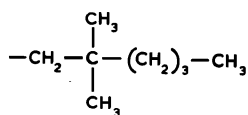
WZÓR 6



WZÓR 7



WZÓR 8



WZÓR 9



WZÓR 10