



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.III.1964 (P 104 109)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.I.1967

Kl. 451,9/18

MKP A 01 B 9/18

UKD 632.951.
.2: 547.54

Właściciel patentu: E. Merck Aktiengesellschaft Darmstadt, Darmstadt
(Niemiecka Republika Federalna)

BIBLIOTEKA

Urzedu Patentowego
Niemieckiej Republiki Federalnej

Środek grzybobójczy

1

Stwierdzono, że podstawiona w pozycji 4 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyano-pirydyna o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o 1—8 atomach węgla, podstawioną jeszcze przez CH_3 , C_2H_5 , CH_3O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$, HO , F , Cl , Br , NO_2 , NH_2 , albo grupę dwualkiloaminową o alkilu zawierającym do 6 atomów węgla, jedno- albo parokrotnie podstawione wymienionymi rodnikami grupy: fenylową, naftylową albo pirydylową, posiada wybitne działanie grzybobójcze. Szczególnie dobrym działaniem grzybobójczym odznacza się 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyano-4-fenylo-pirydyna o wzorze 2.

Związki te znalazły szerokie zastosowanie. Obok bardzo dobrego działania zwalczającego takie grzyby, które mogą być zwalczane za pomocą zwykłych wielostronnie działających fungicydów, nowe środki wykazują wybitnie hamujące działanie wobec prawdziwego grzybka mączniaka zbożowego (rosa mączna). Prawdziwe grzybki mączniaka dotychczas można było zwalczać tylko preparatami siarkowymi albo specjalnym środkiem przeciwmączniakowym krotonianem 2,4-dwunitro-6-drugorzędnio-oktylofenylowym, przy czym nie zwalczał on całkowicie zarodników innych grzybów.

Związki według wynalazku odznaczają się małą toksycznością. Przykładowo dla związku o wzorze 2 LD_{50} u szczurów wynosi przy stosowaniu doustnym powyżej 5 g/kg.

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobój-

2

czy, zawierający jako substancję czynną jeden lub więcej związków o wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie obok znanych nośników i/lbo środków wypełniających.

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyano-4-arylo - pirydyny, można wytwarzać z odpowiednich podstawionych w pozycji 4, 3,5-dwucyano-6-hydroksy-2-pirydynów przez reakcję ze środkiem chlorującym z dodatkiem lub bez dodatku rozpuszczalnika. Jako produkty wyjściowe przykładowo brane są pod uwagę: 4-fenylo-, 4-(o-, 4-(m- albo 4-(p-tolilo)-, 4-(o-, 4-(m- albo 4-(p-metoksyfenilo)-, 4-(o-, 4-(m- albo 4-(p-hydroksyfenilo)-, 4-(α-naftilo)-, 4-(β-naftilo)-, 4-(o-, 4-(m- albo 4-(p-chlorowocofenilo)-, 4-(o-, 4-(p-aminofenilo)- i 4-(p-dwualkiloaminofenilo)-3,5-dwucyano-6-hydroksy-2-pirydyny. Środkami chlorującymi stosowanymi do tego celu są na przykład: pięciochlorek fosforu, tlenochlorek fosforu, trójdychlorek fosforu, chlorek tionylu, chlorek siarczyny, albo ich mieszaniny z dodatkiem lub bez dodatku rozpuszczalnika. Jako rozpuszczalniki można przede wszystkim stosować benzen, chlorobenzen, dwumetyloformamid, czwartorzędowe zasady jak pirydynę, chinolinę, trójetyloaminę lub ich mieszaniny z sobą albo z innymi rozpuszczalnikami.

Reakcja przebiega już w temperaturze pokojowej, jednak korzystniej jest mieszaninę reagującą lekko ogrzewać względnie ogrzewać do wrzenia przez pewien czas. Reakcja na ogół kończy się w

ciagu 0,5—10 godzin, zależnie od zastosowanych warunków.

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-metylopirydyna i odpowiednie związki 4-etylowe są opisane w literaturze, jednak ich wybitne działanie grzybobójcze nie było dotychczas znane.

3,5-dwucyjano-6-hydroksy-2-pirydony są znane. Mogą być wytworzone przez kondensację dwóch cząsteczek cyanoacetamidu z odpowiednimi aldehydami, w obecności zasadowego środka kondensacyjnego, przy czym cyanoacetamid w danym przypadku może być wytworzony z estru cyanoctowego i amoniaku, względnie z estru chloro-octowego, cyjanku potasowego lub sodowego i amoniaku „in situ”. Właściwymi środkami kondensacyjnymi są na przykład amoniak, wodorotlenek sodowy lub potasowy, alkohol sodowy lub potasowy. Spośród aldehydów brane są pod uwagę: aldehyd octowy, propionowy, masłowy, izomasłowy, 3-metylobutanal, aldehyd benzoesowy, o-, m- i p-tolilowy, o-, m- i p-metoksybenzoesowy, o-, m- i p-hydroksybenzoesowy, o-, m- i p-chlorobenzoesowy, o-, m- i p-bromobenzoesowy, o-, m- i p-nitrobenzoesowy, o-, m- i p-aminobenzoesowy względnie dwualkiloaminobenzoesowy, przy czym alkil zawiera mniej niż 6 atomów węgla, aldehyd 1-benzoesowy, aldehyd 2-naftoesowy, aldehyd 2-, 3- i 4-pirydynowy.

Substancją czynną grzybobójczego środka według wynalazku są, na przykład związki 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-pirydyny podstawione w pozycji 4 następującymi rodnikami: metylowym, etylowym, propylowym, izopropylowym, butylowym, izobutylowym, amylowym, izoamylowym, heksylowym, heptylowym, oktylowym, fenylowym, o-tolilowym, m-tolilowym, p-tolilowym, o-etylofenylowym, m-etylofenylowym, p-etylofenylowym, o-metoksyfenylowym, m-metoksyfenylowym, p-metoksyfenylowym, 3,4-dwumetoksyfenylowym, p-etoksyfenylowym, 3,4-metylenodwuoksyfenylowym, o-hydroksyfenylowym, m-hydroksyfenylowym, p-hydroksyfenylowym, 2,4-dwuhydroksyfenylowym, o-fluorofenylowym, m-fluorofenylowym, p-fluorofenylowym, o-chlorofenylowym, m-chlorofenylowym, p-chlorofenylowym, 2,4-dwuchlorofenylowym, o-bromofenylowym, m-bromofenylowym, p-bromofenylowym, 2,4-dwubromofenylowym, o-nitrofenylowym, m-nitrofenylowym, p-nitrofenylowym, o-aminofenylowym, m-aminofenylowym, p-aminofenylowym, o-dwumetyloaminofenylowym, m-dwumetyloaminofenylowym, p-dwumetyloaminofenylowym, p-dwuetyloaminofenylowym, p-dwu-n-heksyloaminofenylowym, 1-naftylowym, 2-naftylowym, 2-pirydylowym, 3-pirydylowym i 4-pirydylowym.

Środek grzybobójczy według wynalazku można wytwarzać w ogólnie stosowanej postaci. Stosując dodatek zwykłych nośników i/albo wypełniaczy otrzymuje się środek do opryskiwania lub opylania, który może jeszcze zawierać dodatek środków dyspergujących lub zwilżających. Wytworzenie z tych środków roztworów lub emulsji, któ-

re mogą być rozpylane metodą aerozoli, osiąga się również przez zastosowanie odpowiednich dodatków. Jako rozpuszczalniki szczególnie nadają się do tego celu węglowodory takie jak: benzyna, nafta, benzen, toluen, ksylen, tetralina, dekalina, albo ich mieszaniny. Można również związki grzybobójcze stanowić substancję czynną środków według wynalazku stosować w połączeniu z innymi fungicydami. Wszystkie stosowane formy tych środków, zawierają na ogół 1—95% substancji czynnej.

Grzybobójcze działanie podstawionej w pozycji 4 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-pirydyny jest lepsze niż znanych organicznych szeroko stosowanych fungicydów, co stwierdzono na podstawie porównania aktywności grzybobójczej związków dotychczas stosowanych i środka według wynalazku. Wyniki tych badań przedstawiono poniżej.

Związki badane:

a) znane związki

A dwumetylodwutiokarbaminian cynkowy

B dwusiarczek czterometylotiokarbamylu

C N-trójklorometylotioczterohydroksyftalamid

D krotonian 2,4-dwunitro-6-drugorz-oktylofenylo-

E etylenodwu-(dwutiokarbaminian)-cynkowy

F N-trójklorometylotioftalamid

b) Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku.

I 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-5 - fenylpirydyna

II 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-metylopirydy - na

III 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-izopropylpirydyna

IV 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(p-nitrofenylo)-pirydyna

V 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(m-nitrofenylo)-pirydyna

VI 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-etylopirydyna

VII 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-propylpirydyna.

Test kiełkowania zarodników. Działanie „in vitro” na zarodniki konidialne *Venturia inaequalis* (parch jabłoniowy) *Alternaria spec.* (grzybowa plamistość liści), *Cladosporium fulvum* (brunatne i aksamitne plamy pomidorów) i *Botrytis i cinerea* (szara pleśń) bada się według znanego sposobu -testu kiełkowania zarodników. Wyniki tych badań są uwidocznione w tablicach 1—4. Podane są ilości środka czynnego, niezbędne do zahamowania w 50 względnie 95 procentach kiełkowania zarodników (DL_{50} względnie DL_{95}). Podane wyniki są średnią wartością z trzech prób.

Tablica 1

Grzybek testowy: *Venturia inaequalis*

Metoda: nośnik grzybka — test kiełkowania zarodników

Środek czynny	DL ₅₀	DL ₉₅
	w mg/100 cm ²	
I	0,010	0,022
II	0,010	0,017
III	0,010	0,020
IV	0,0019	0,0038
V	0,0028	0,0065
A	0,012	0,041
B	0,010	0,025
(D)	(0,49)	(0,92)

Tablica 2

Grzybek testowy: *Alternaria spee*

Metoda: nośnik grzybka — test kiełkowania zarodników

Środek czynny	DL ₅₀	DL ₉₅
	w mg/100 cm ²	
I	0,019	0,075
II	0,013	0,027
III	0,024	0,046
IV	0,008	0,018
V	0,012	0,028
VI	0,036	0,070
A	0,036	0,088
B	0,025	0,073
C	0,033	0,081
(D)	(<1,4)	(>1,4)

Tablica 3

Grzybek testowy: *Cladosporium fulvum*

Metoda: nośnik grzybka — test kiełkowania zarodników

Środek czynny	DL ₅₀	DL ₉₅
	w mg/100 cm ²	
I	0,002	0,003
A	0,009	0,021
B	0,005	0,010
C	0,009	0,018
(D)	(1,2)	(3,0)

Tablica 4

Grzybek testowy: *Botrytis cinerea*

Metoda: nośnik grzybka — test kiełkowania zarodników

Środek czynny	DL ₅₀	DL ₉₅
	w mg/100 cm ²	
I	0,006	0,011
A	0,024	0,046
B	0,014	0,020
C	0,020	0,035
(D)	(>7,0)	(>7,0)

Wyróżniające się grzybobójcze działanie „In vitro” związku o wzorze 2, potwierdzone zostało w kilku próbach zakażenia nosicieli innymi grzybkami chorobotwórczymi i porównane z działaniem znanych fungicydów.

1. Zabezpieczenie przed zakażeniem liści winorośli grzybkami *Plasmopara viticola*.

Metoda:

Środek czynny zawieszają w wodzie za pomocą 1 części wagowej polioksyetylowanego monooleinianu sorbitu. Odizolowane liście winorośli gatunku „Silvaner” opryskuje zawiesiną środka czynnego za pomocą mikro — urządzenia do opryskiwania. Po wysuszeniu miejsca opryskanego, na jeden liść nakłada się 10 kropli zawiesiny zarodników grzybka testowego na międzywęzłowe powierzchnie liścia.

Liście przechowuje się aż do czasu oceny w oświetlonej, wilgotnej kamerze w temperaturze otoczenia.

Poniżej podane są średnie wartości z trzech oddzielnych prób, określające w procentach miejsca zakażone, które ochronione zostały przed zakażeniem przez opryskanie środkiem grzybobójczym.

Tablica 5

Grzybek testowy: *Plasmopara viticola*

Podane wartości są średnią z trzech prób

Środek czynny	Zabezpieczenie przed zakażeniem			
	stężenie zawiesiny środka czynnego w %			
	0,02	0,05	0,1	0,2
I	27	74	100	100
C	20	40	77	95
(D)	(0)	(0)	(x)	(x)

*) oznacza porażenie nie dające się bezbłędnie ocenić w sensie toksyczności dla rośliny.

Badania działania zapobiegającego porażeniu pomidorów przez *Phytophthora infestans*:

Sadzonki pomidorów „Lukullus” w 3 stadium normalnych liści opryskuje się środkiem czynnym w postaci zawiesiny w wodzie, przy użyciu do utworzenia tej zawiesiny polioksyetylowanego monooleinianu sorbitu i środka czynnego w stosunku 1:1. Po wysuszeniu miejsc opryskanych środkiem czynnym, opryskuje się nastawioną zawiesiną pływkowych zarodników *Phytophthora infestans* i przechowuje w ciągu 24 godzin przy wilgotności 100% i temperaturze 12—15°C.

W tablicy podany jest procent porażenia po traktowaniu środkiem grzybobójczym.

Tablica 6

Grzybek testowy: *Phytophthora infestans*

Środek czynny	Porażenie w %			
	stężenie zawiesiny środka czynnego w %			
	0,05	0,02	0,01	0,005
I	25	23	47	56
B	85	100	100	100
C	57	100	100	100

Opryskiwanie roślin pszenicy przeciw *Erysiphe graminis* forma *spacialis tritici* przeprowadza się w sposób następujący: Skiełkowaną pszenicę za-

każa się zarodnikami konidialnymi *Erysiphe* i przechowuje w 20–25°C w cieplarni. Po 2, 4 i 6 dniach od daty zakażenia, jedną część roślin doświadczalnych opryskuje się wodną zawiesiną środka czynnego (polioksyetylowanego monooleinianu sorbitu). Ocenę przeprowadza się po 10–14 dniach od czasu zakażenia. Ocenę porażenia liści i pochwę kielkowych przeprowadza się osobno.

Tablica 7

Grzybek testowy: *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*

Środek czynny	Ilość dni upływających od zakażenia	Zabezpieczenie przed porażeniem w % przy użyciu stężeń środka grzybobójczego 0,2–0,02%		
		liść po dniach		pochwka kielkowania po 14 dniach
		10	14	
I	2	67	17	100
	4	83	25	42
	6	63	33	—
D	2	92	62	100
	4	100	92	100
	6	92	75	—
B	2	42	0	17
	4	25	8	0
	6	—	—	—
C	2	8	0	33
	4	25	0	0
	6	—	—	—

Próby przeciwdziałania porażeniu winorośli przez *Peronospora* przeprowadzane przez opryskiwanie winorośli w terenie.

Poletka o powierzchni 5 m² obsadzone winoroślą z gatunku „Riesling” „Silvaner” i „Müller — thurgau” w ciągu 9 tygodni dziewięciokrotnie

Tablica 8

Gatunek winorośli	Środek czynny	Stężenie środka czynnego w %	% porażenia
Riesling	I	0,05	44,5
		0,1	26,9
		0,2	8,2
	E	0,2	45,5
		0,15	43,3
		—	100,0
Silvaner	I	0,05	63,8
		0,1	55,0
		0,2	41,7
	E	0,2	62,5
		0,15	60,2
		—	100,0
Müller-Thurgau	I	0,05	47,3
		0,1	45,8
		0,2	24,7
	E	0,2	53,4
		0,15	52,7
		—	100,0

opryskuje się zawiesiną środka czynnego. Po upływie tygodnia od ostatniego opryskiwania liczy się liście, przy czym za „porażone” uważa się liście z więcej niż trzema miejscami porażenia w stosunku do ogólnej liczby liści.

Okazuje się, że środek czynny według wynalazku oznaczony jako I posiada silniejsze działanie zapobiegające porażeniu niż preparaty porównawcze E i F.

Badanie odporności młodocianych liści fasoli, sposobem zwanym „kropla — nakłucie”.

Wierzchnią stronę prawie zupełnie rozwiniętych młodocianych liści karłowej fasoli „Saxa” rosnącej w doniczkach zadaje się zawiesiną środka czynnego w ilości 2 kropli na liść. Zawiesina została wytworzona przy użyciu polioksyetylowanego monooleinianu sorbitu i środka czynnego w stosunku 1:1. Następnie liść nakłuwano od spodu za pomocą igły sposobem zwanym „kropla — nakłucie”.

Tablica 9

Toksyczność środków grzybobójczych w stosunku do tkanki liści roślin fasoli.

Po tygodniu od momentu wykonania zabiegu wokół miejsca nakłucia powstaje strefa nekrotyczna o średnicy podanej w mm (podane wartości są średnią z 4 miejsc nakłucia dla każdego stężenia).

Środek czynny	Średnica strefy nekrotycznej w mm				
	Stężenie środka czynnego w %				
	5,0	2,0	1,0	0,5	0,2
I	0	0	0	0	0
B	1,0	0,75	0,5	—	—
C	1,5	1,0	0,5	—	—
D	7,5	4,5	3,25	2,75	2,0
Próba na kontrol (kropla wody)	0	0	0	0	0

Młode rośliny owsa, pszenicy, dyni, ogórka i pomidora jak również sadzonki winorośli i jabłoni, opryskuje się kropelkowo wodną zawiesiną środka czynnego z polioksyetylowanym monooleinianem sorbitu i środka czynnego w stosunku 1:1. Odporność na składnik I, nawet przy najwyższych stężeniach, wynoszących 0,4–0,5%, była na ogół bardzo dobra.

Doskonałe działanie zwalczające mącznika w nowych środkach grzybobójczych połączone jest ze szczególnie dobrą odpornością roślin na te środki.

Przykład I. 23,7 g suchego 3,5-dwucyjano-6-hydroksy-4-fenilo-2-pirydonu wytworzonego według Journal of the Chemical Society (London), Tom 117, strona 1473, albo 25,5 g odpowiedniej soli amonowej tego związku w 150 ml chlorobenzenu zadaje się 41,7 g pięciochloru fosforu i ogrzewa do wrzenia przez 2 godziny. Ciemnoczerwoną mieszaninę reakcyjną wylewa się na lód, oddzieloną fazę organiczną przemywa do zobojętnienia roztworem kwaśnego węglanu sodowego, suszy siarczanem sodowym i zateża. Uzyskuje się 12,0 g (44% wydajności teoretycznej) 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-fenylpirydyny o

wzorze 2 o temperaturze topnienia 192—196°C. Po przekrystalizowaniu z benzenu lub etanolu otrzymuje się bezbarwne kryształy o temperaturze topnienia 203—204°C.

Przykład II. 20 g 3,5-dwucyjano-6-hydroksy-4-fenilo-2-pirydonu albo 21,5 g odpowiedniej soli amonowej tego związku i 6 ml pirydyny w 150 ml suchego benzenu z dodatkiem 20 ml tlenochloru fosforu, ogrzewa się w ciągu 12 godzin pod chłodnicą zwrotną, następnie wylewa do 200 ml benzenu i 300 ml lodowatej wody. Warstwę benzenową przemywa się wodą i roztworem kwasnego węglanu sodowego, suszy siarczanem sodowym i zateża do sucha. Uzyskuje się 14,5 g, 63% wydajności teoretycznej związku o wzorze 2 o temperaturze topnienia 202—204°C.

Przykład III. 20 g 3,5-dwucyjano-6-hydroksy-4-p-tolilo-2-pirydonu albo 21,5 g odpowiedniej soli amonowej tego związku miesza się z 80 g pięciochloru fosforu i ogrzewa w 130—140°C w ciągu godziny.

Po ostudzeniu wlewa się do lodowatej wody, a wytrącony osad kilkakrotnie przekrystalizowuje się z etanolu lub benzenu. Otrzymana w ten sposób 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-p-tolilo-pirydyna topi się w 240—242°C. Wydajność 90%.

Analogicznie mogą być wytworzone następujące związki: 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(p-chlorofenilo)-pirydyna, temperatura topnienia 282—284°C;

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(m - nitrofenilo)-pirydyna, temperatura topnienia 214—216°C;

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(p-nitrofenilo) -pirydyna, temperatura topnienia 206—207°C;

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(3-pirydylo) -pirydyna, temperatura topnienia 183—185°C;

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(4-pirydylo) -pirydyna, temperatura topnienia 196—198°C;

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4 - propylopirydyna, temperatura topnienia 104—106°C;

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4 - izopropylopirydyna, temperatura topnienia 120—122°C;

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4 - izobutylopirydyna, temperatura topnienia 136—137°C;

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-amylopirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-amylopirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-izoamylopirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-heksylopirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-heptylopirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-oktylopirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-cyjano-4-(o-tolilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(m-tolilo) - pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(o-etylofenilo) - pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(p - etylofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(o- metoksyfenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(m - metoksyfenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(p-metoksyfenilo) -pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(3,4 - dwumetoksyfenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(p - etoksyfenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(3,4-metylenodwu - oksymetylo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(o - hydroksyfenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(m - hydroksyfenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(p - hydroksyfenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(2,4 - dwuhydroksyfenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(4 - hydroksy-3-metoksyfenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(o - fluorofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(m - fluorofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(p - fluorofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(o - chlorofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(m - chlorofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(2,4 - dwuchlorofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(o - bromofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(m - bromofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(p - bromofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(2,4 - dwubromobutylo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(o-nitrofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(o - aminofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(m - aminofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(p - aminofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(o - dwumetyloaminofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(m - dwumetyloaminofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(p - dwumetyloaminofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(p-dwuetyloamino - fenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(p-dwu-n-heksylo - aminofenilo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(1 - naftylo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(2 - naftylo)-pirydyna,

2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(2 - pirydylo)-pirydyna.

Dalsze przykłady dotyczą sposobu otrzymywania preparatów grzybobójczych.

Przykład IV. Proszek do opryskiwania 50% 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4 - fenylopirydyny,

10% proszku z ługu posiarączynowego,

65 1% izobutylonaftalenosulfonianu sodowego,

29% ziemi odbarwiającej lub kredy, miele się razem. Otrzymany w ten sposób proszek może być rozpryskany lub rozpylony w postaci rozcieńczonej zawiesiny wodnej.

Przykład V. Proszek do opryskiwania 80% 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4 - metylopirydyny,

5% metylotaurydu kwasu olejowego, 15% ziemi Fullera

miele się do uzyskania niezbędnej miękkości. Przez rozcieńczenie wodą otrzymuje się doskonale rozdrobnioną zawiesinę, która nadaje się do skrapiania lub rozpylania.

Przykład VI. Środek do rozpylania 2% 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(p-nitrofenylo)-pirydyny i 98% talku dokładnie miele się i stosuje przez rozpylanie za pomocą odpowiedniego urządzenia rozpyłowego.

Przykład VII. Roztwór do opryskiwania 3%-owy roztwór 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-(3-pirydylo)-pirydyny w chloroformie rozpyla się w zwykły sposób przez dyszę.

Przykład VIII. Koncentrat do emulsji 10% 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-oktylopirydyny,

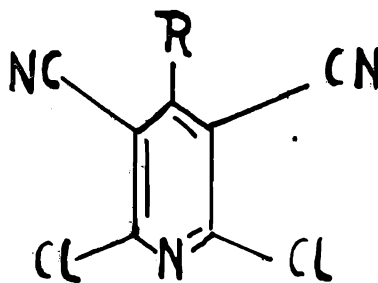
45% dwumetyloformamidu

15% ksylenu

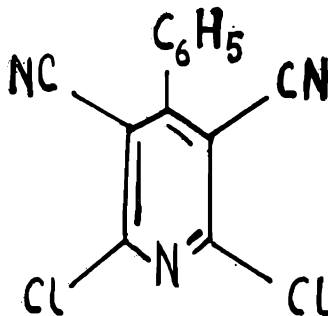
30% poliglikolowego estru kwasów tłuszczowych miesza się z sobą. Powstały roztwór emulguje się z wodą i stosuje do opryskiwania lub rozpylania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera jeden lub więcej związków o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o 1—8 atomach węgla, podstawioną jeszcze przez CH_3 , C_2H_5 , CH_3O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$, HO , F , Cl , Br , NO_2 , NH_2 albo grupę dwualkiloaminową o alkilu zawierającym do 6 atomów węgla, jedno albo parokrotnie podstawione wymienionymi rodnikami grupy: fenyłową, naftyłową albo pirydylową oraz do datek znanych nośników i/albo środków wypełniających.
2. Środek grzybobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 2,6-dwuchloro-3,5-dwucyjano-4-fenylpirydynę.



Wzór 1



Wzór 2

