



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

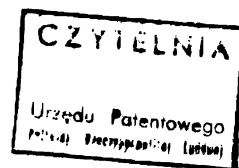
Int. Cl.³ A01N 43/82

Zgłoszono: 12.08.81 (P. 232598)

Pierwszeństwo: 14.08.80 Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 26.04.82

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1984



Twórca wynalazku _____

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

Środek mikrobójczy

Przedmiotem omawianego wynalazku jest środek mikrobójczy, zawierający jako substancję czynną nowe N-dipodstawione pochodne aniliny.

Z opisów patentowych RFN DOS nr 25 13 732 i DOS nr 25 13 788 znane są heterocykliczne anilidy kwasów karboksylowych o działaniu mikrobójczym. Heterocyklicznymi grupami w tych związkach są grupy pirydylowa, pirymidynylowa, dihydropiranylowa, dihydro-1,4-oksatiinyłowa, tienylowa oraz furyłowa. Jednakże działanie tych związków wobec *Phytophthora* jest niewystarczające.

Stwierdzono, że N-dipodstawione pochodne aniliny o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1–4 atomach węgla, grupę alkoksyalilową o 2–4 atomach węgla albo atom chlorowca, R¹ oznacza grupę alkilową o 1–4 atomach węgla lub atom chlorowca, R² oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1–4 atomach węgla albo atom chlorowca, R³ oznacza grupy o wzorach CH(OR)₂, COOR⁵ lub COSR⁵, przy czym R⁵ oznacza grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, a R⁴ oznacza ewentualnie podstawioną przez grupę metylową lub nitrową, albo przez atom chlorowca grupę 1,2,3-tiadiazol-4-ilową lub 1,2,3-tiadiazol-5-ilową, wykazują doskonałe działanie mikrobójcze i skutecznością swą przewyższają znane heterocykliczne anilidy kwasów karboksylowych, zwłaszcza przeciw *Phytophthora*.

Jako środki mikrobójcze wyróżniają się związki o wzorze ogólnym 1, w którym R, R¹, R² niezależnie od siebie oznaczają grupę metylową, etylową, n-propylową, izopropylową, n-butyłową, izobutyłową, sec-butyłową lub tert-butyłową, atom fluoru, chloru, bromu albo jodu, R dalej oznacza grupę metoksymetylową, etoksymetylową, metoksyetylową, etoksyetylową, metoksyloową, etoksyloową lub n-propoksyloową, R² oznacza poza tym atom wodoru, R³ grupę dimetoksymetylową, metoksykarbonylową lub karbonylometylomerkaptanową, a R⁴ ma wyżej podane znaczenie.

Szczególnie korzystne są związki o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę metylową, a R¹ grupę metylową, etylową albo atom chloru, natomiast R² oznacza atom wodoru albo grupę metylową, R³ oznacza grupę dimetoksymetylową, metoksykarbonylową lub karbonylometylomerkaptanową, a R⁴ oznacza grupę 1,2,3-tiadiazol-4-ilową względnie 1,2,3-tiadiazol-5-ilową.

Wytwarzanie związków o wzorze ogólnym 1 prowadzi się w ten sposób, że związek o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 , R^2 i R^3 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z pochodną kwasu karboksylowego o wzorze ogólnym $A-CO-R^4$, w którym R^4 ma wyżej podane znaczenie, zaś A oznacza dającą się nukleofilowo wypierać grupę wyjściową.

We wzorze ogólnym $A-CO-R^4$ A oznacza przykładowo atom chlorowca, jak chloru albo bromu, grupę alkoksycarbonyloksylową, jak metoksycarbonyloksylową i etoksycarbonyloksylową, grupę benzyloksycarbonyloksylową albo grupę azolilową, jak imidazolilową lub triazolilową.

Chociaż reakcję prowadzić można także bez rozpuszczalników, korzystnie prowadzi się ją w obecności obojętnego rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika. Jako rozpuszczalniki wchodzi w rachubę przykładowo chlorowcowęgłowodory, zwłaszcza chlorowęgłowodory, np. tetrachloroetylen, 1,1,2,2- lub 1,1,1,2-tetrachloroetan, dichloropropan, chlorek metylenu, dichlorobutan, chloroform, chloronaftalen, dichloronaftalen, tetrachlorek węgla, 1,1,1- albo 1,1,2-trichloroetan, trichloroetylen, pentachloroetan, o-, m- i p-difluorobenzen, 1,2-dichloroetan, 1,1-dichloroetan, 1,2-cis-dichloroetylen, chlorobenzen, fluorobenzen, bromobenzen, jodobenzen, o-, m- i p-dichlorobenzen, m-, o-, i p-dibromobenzen, o-, m- i p-chlorotoluen, 1,2,4-trichlorobenzen; etery, np. eter etylowo-propylowy, eter metylowo-tert-butyłowy, eter n-butyłowo-etyłowy, eter di-n-butyłowy, eter diizobutyłowy, eter diizoamylowy, eter diizopropylowy, anizol, fenetol, eter cykloheksylowo-metyłowy, eter dietyłowy, eter dimetyłowy glikolu etylenowego, tetrahydrofuran, dioksan, tioanizol i eter β , β' -dichlorodietylowy; nitrowęgłowodory, jak nitrometan, nitroetan, nitrobenzen, o-, m- i p-chloronitrobenzen i o-nitrotoluen; nitryle, jak acetonitryl, butyronitryl, izobutyronitryl, benzonitryl i m-chlorobenzonitryl; alifatyczne lub cykloalifatyczne węglowodory, np. heptan, pinan, nonan, o-, m- i p-cymen, frakcje benzyny o zakresie temperatur wrzenia 70–190°C, cykloheksan, metylocykloheksan, dekalina, eter naftowy, heksan ligroina, 2,2,4-trimetylopentan, 2,2,3-trimetylopentan, 2,3,3-trimetylopentan i oktan; estry, np. octan etylu, acetylooctan etylu i octan izobutyłu; amidy, np. formamid, metyloformamid, dimetyloformamid; ketony, np. aceton, keton etylowo-metyłowy, ewentualnie także woda oraz odpowiednie mieszaniny. Rozpuszczalnik stosuje się korzystnie w ilości 100–200% wagowych, zwłaszcza 200–700% wagowych, w stosunku do substancji wyjściowej o wzorze 2.

Zaleca się, chociaż nie jest to konieczne, prowadzenie reakcji w obecności akceptora kwasu. Jako akceptory kwasu można stosować wszystkie zwykłe środki wiążące kwas, zwłaszcza trzeciorzędowe aminy, związki metali ziem alkalicznych, związki amonowe i związki metali alkalicznych, jak również odpowiednie mieszaniny. Można stosować także związki cynku. Jako zasadowe związki wchodzi w rachubę przykładowo wodorotlenek potasowy, wodorotlenek sodowy, węglan potasowy, węglan sodowy, wodorotlenek litowy, węglan litowy, wodorowęglan sodowy, wodorowęglan potasowy, wodorotlenek wapniowy, tlenek wapniowy, tlenek barowy, wodorotlenek magnezowy, tlenek magnezowy, wodorotlenek barowy, węglan wapniowy, węglan magnezowy, octan magnezowy, wodorotlenek cynkowy, tlenek cynkowy, węglan cynkowy, octan cynkowy, mrówczan sodowy, octan sodowy, trimetyloamina, trietyloamina, tripropyloamina, triizopropyloamina, tributyloamina, triizobutyloamina, tri-sec-butyloamina, tri-tert-butyloamina, tribenzyloamina, tricykloheksyloamina, triametyloamina, triheksyloamina, N,N-dimetyloanilina, N,N-dietyloanilina, N,N-dipropyloanilina, N,N-dimetylotoluidyna, N,N-dietylotoluidyna, N,N-dipropylotoluidyna, N,N-dipropylotoluidyna, N,N-dimetylo-p-aminopirydyna, N,N-dietylo-p-aminopirydyna, N,N-dipropylo-p-aminopirydyna, N-metylopirolidon, N-etylopirolidon, N-metylopiperydyna, N-etylopiperydyna, N-metylopirolidyna, N-etylopirolidyna, N-metyloimidazol, N-etyloimidazol, N-metylopirol, N-etylopirol, N-metylomorfolina, N-etylomorfolina, N-metyloheksametylenoimina, N-etyloheksametylenoimina, pirydyna, chinolina, α -pikolina, β -pikolina, γ -pikolina, izochinolina, pirymidyna, akrydyna, N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina, N,N,N',N'-tertaetyloetylenodiamina, chinoksalina, chonazolina, N-propylo-diizopropyloamina, N,N-dimetylocykloheksyloamina, 2,6-lutydyna, 2,4-lutydyna, trifurfuryloamina oraz trietylenodiamina.

Postępuje się ewentualnie także w ten sposób, że powstający podczas reakcji chlorowcowodór usuwa się przez przepuszczanie obojętnego gazu, na przykład azotu.

Reakcję prowadzi się ewentualnie w obecności katalizatora. Jako katalizatory stosuje się przeważnie halogenki metali, jak bromek sodowy lub jodek potasowy, azole, jak imidazol albo

1,2,4-triazol, pirydyny, jak 4-dimetyloaminopirydynę, albo amidy, jak dimetyloformamid albo mieszaniny tych substancji. Korzystnie na 1 mol pochodnej aniliny o wzorze 2 stosuje się 0,9–1,3 mola pochodnej kwasu o wzorze $A-CO-R^4$ oraz ewentualnie 0,5–1,5 mola zasady i ewentualnie 0,01–0,1 mola katalizatora.

Wytwarzanie nowych substancji czynnych prowadzi się korzystnie w ten sposób, że do substancji wyjściowej o wzorze 2, ewentualnie w jednym z wymienionych uprzednio rozcieńczalników dodaje się jednocześnie albo kolejno substancję wyjściową o wzorze $A-CO-R^4$ i akceptor kwasu. Postępuje się ewentualnie też tak, że do substancji wyjściowej o wzorze $A-CO-R^4$ w jednym z wymienionych wyżej rozcieńczalników dodaje się równocześnie lub w dowolnej kolejności, przez dwa oddzielne podajniki substancję wyjściową o wzorze 2 i akceptor kwasu.

W wielu przypadkach po dodaniu składników reakcja jest już zakończona, w przeciwnym razie miesza się do zakończenia jej jeszcze przez 10 minut do 10 godzin w temperaturze $-10-120^{\circ}C$, korzystnie $0-100^{\circ}C$, a zwłaszcza $20-80^{\circ}C$.

Z mieszaniny reakcyjnej wyodrębnia się związek o wzorze 1 w zwykły sposób, np. przez oddestylowanie rozpuszczalnika albo nadmiaru substancji wyjściowej o wzorze 2 lub wzorze $A-CO-R^4$, albo bezpośrednio przez odsączenie pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymaną pozostałość, w celu usunięcia kwasowych albo zasadowych zanieczyszczeń, przemycza się wodą względnie rozcieńczonymi alkaliami albo kwasem i suszy. W przypadku nie mieszających się z wodą rozcieńczalników ewentualnie bezpośrednio mieszaninę reakcyjną ekstrahuje się wodą względnie rozcieńczonymi alkaliami lub kwasem i potem suszy oraz zatęża. Ewentualnie postępuje się w ten sposób, że pozostałość rozpuszcza się w rozpuszczalniku nie mieszczącym się z wodą i przemywa w opisany sposób. Pożądane substancje końcowe otrzymuje się przy tym w czystej postaci, ewentualnie można je dalej oczyszczać przez przekrystalizowanie, chromatografię lub destylację.

Związki o wzorze ogólnym 2 można otrzymywać z odpowiednich pochodnych aniliny przez reakcję ze związkiem o wzorze ogólnym $Hal-CH(CH_3)-R^3$, w którym Hal oznacza atom chlorowca, np. chloru albo bromu. Szczegóły wytwarzania substancji wyjściowej o wzorze 2 można zaczerpnąć z metod podanych ogólnie dla wytwarzania estrów kwasów anilinoalkanokarboksylowych w publikacjach takich jak J. Org. Chem. **30**, 4101 (1965), Tetrahedron 1967, 487, Tetrahedron **1967**, 493.

Stosowane jako substancja wyjściowa pochodne kwasów karboksylowych o wzorze $A-CO-R^4$ są znane albo można je wytwarzać znanymi metodami, np. J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5359 (1955), J. Chem. Soc. **1965**, 5166.

Związki o wzorze ogólnym 1 posiadają w bocznym łańcuchu propionianowym asymetryczny atom węgla. Można je w zwykły sposób rozdzielać na antypody optyczne, przy czym enancjomer D wykazuje silniejsze działanie mikrobójcze.

W związku z tym korzystniejszy jest środek według wynalazku posiadający związek o wzorze ogólnym 1 o konfiguracji D.

W celu wytworzenia czystej antypody optycznej D postępuje się tak, że otrzymany z reakcji aniliny z kwasem α -chlorowcopropionowym racemiczny związek o wzorze ogólnym 3, w którym R , R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, w znany sposób poddaje się reakcji z zawierającą azot optycznie czynną zasadą do odpowiedniej soli. Przez frakcjonowaną krystalizację soli i następne uwolnienie kwasu o wzorze 3 wzbogaconego w optyczną antypodę D oraz ewentualne powtórzenie jedno- lub kilkakrotne tworzenia soli, krystalizacji i uwolnienia kwasu α -anilinopropionowego o wzorze 3 uzyskuje się stopniowo czystą odmianę D. Dalej w zwykły sposób, na przykład z metylomerkaptanu lub metanolu albo przeważnie z ich soli, zwłaszcza ich soli sodowych lub potasowych, i halogenku kwasowego optycznej antypody o wzorze 3 wytwarza się optycznie czynny ester o wzorze 2, który następnie poddaje się reakcji według wynalazku ze związkiem o wzorze $A-CO-R^4$.

Jako optycznie czynna zasada organiczna wchodzi w rachubę np. α -fenyloetyloamina.

Niezależnie od izomerii optycznej obserwuje się z reguły atropoizomerię wokół osi fenyl-N $\rightarrow$ w przypadkach, gdy pierścień fenylowy podstawiony jest niesymetrycznie do tej osi, ewentualnie także przez obecność dodatkowych podstawników.

O ile nie prowadzi się celowej syntezy dla wyodrębnienia czystych izomerów, otrzymuje się normalnie produkt jako mieszaninę dwuoptycznych izomerów albo dwu atropoizomerów, albo

jako mieszaninę tych czterech możliwych izomerów. Zasadniczo korzystniejsze działanie grzybobójcze enancjomerycznej odmiany D, w porównaniu do odmiany D, L albo do odmiany L, zostaje utrzymane i atropoizomeria nie ma na to znacznego wpływu.

Poniższe przykłady objaśniają bliżej wynalazek. O ile nie ma innych uwag, przy określaniu substancji czynnej o wzorze ogólnym I, która może występować w optycznie czynnych odmianach, stale chodzi o mieszaninę racemiczną.

Przykład I. 53,6 części 2,6-dimetylopirydyny i 74,3 części chlorku kwasu 1,2,3-tiadiazolo-4-karboksylowego wprowadza się równolegle przez dwa podajniki, przy mieszaniu w temperaturze 20–25°C do roztworu 103,7 części N-/1'-metoksykarbonyloetylo/-2,6-dimetyloaniliny w 350 częściach chlorku metylenu. Całość miesza się przez godzinę w temperaturze 25°C; po czym odsącza pod zmniejszonym ciśnieniem wytrącony chlorowodorek. Przesącz przemywa się małą ilością nasyconego roztworu sody, a potem 3 razy 1 N kwasem solnym, suszy siarczanem magnezowym i sączy. Rozpuszczalnik odciąga się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość rozciera z mieszaniną eter metyloowo-tert-butylowy/eter naftowy 1:3 i sączy pod zmniejszonym ciśnieniem. Po wysuszeniu otrzymuje się bezbarwne kryształy N-/1'-metoksykarbonyloetylo/-N-/1", 2", 3"-tiadiazolo-4"-karbonylo/-2,6-dimetyloaniliny o temperaturze topnienia 86–90°C.

Przykład II. 21 części N-/1'-metoksykarbonyloetylo/-2-metylo-6-etyloaniliny i 9,6 części trietyloaminy wprowadza się przy mieszaniu w temperaturze –10–0°C, równolegle przez dwa podajniki do roztworu 12,6 części chlorku kwasu 1,2,3-tiadiazolo-4-karboksylowego w 100 częściach octanu etylu. Całość miesza się przez godzinę w temperaturze 20°C, a następnie przemywa 3 razy 1 N kwasem solnym i wodą. Po wysuszeniu, chromatografii na obojętnym tlenku glinowym i zateżeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się N-/1'-metoksykarbonyloetylo/-N-/1", 2", 3"-tiadiazolo-4"-karbonylo/-2-metylo-6-etyloanilinę w postaci lekko żółtawego oleju o $n_D^{25} = 1,5653$.

Przykład III. 12,6 części chlorku kwasu 1,2,3-tiadiazolo-4-karboksylowego dodaje się przy mieszaniu w temperaturze 30°C w ciągu 10 minut do mieszaniny 19 części N-/1'-dimetoksy-2'-propylo/-2,6-dimetyloaniliny i 10,3 części N,N-dimetyloaniliny w 130 częściach toluenu. Całość miesza się przez 30 minut w temperaturze 30°C, po czym przemywa małą ilością nasyconego roztworu sody i potem 3 razy 1 N kwasem solnym. Po wysuszeniu i zateżeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się N-/1'-dimetoksy-2'-propylo/-N-/1", 2", 3"-tiadiazolo-4"-karbonylo/-2,6-dimetyloanilinę w postaci lekko żółtawego oleju o $n_D^{25} = 1,5710$.

Przykład IV. 14,1 części chlorku kwasu 1,2,3-tiadiazolo-4-karboksylowego i 8,5 części pirydyny dodaje się równolegle przez dwa podajniki, przy mieszaniu, w temperaturze 20–35°C, w ciągu 10 minut do mieszaniny 19,6 części N-/1'-metoksykarbonyloetylo/-2-metylo-6-chloroaniliny i 100 części 1,2-dichloroetanu. Miesza się przez 30 minut w temperaturze 60°C, po czym przemywa mieszaninę reakcyjną nasyconym roztworem sody i potem 3 razy 1 N kwasem solnym. Po wysuszeniu, chromatografii na tlenku glinowym i zateżeniu pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymuje się N-/1'-metoksykarbonyloetylo/-N-/1", 2", 3"-tiadiazolo-4"-karbonylo/-2-metylo-6-chloroanilinę w postaci bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 59–62°C.

Analogicznie do przykładu I wytwarza się związki o wzorze ogólnym I, przedstawione szczegółowo w tablicy.

Środek według wynalazku wykazuje silnie działanie grzybobójcze i w stężeniach potrzebnych do zwalczania grzybów oraz bakterii nie powoduje uszkodzenia roślin uprawnych. Z tych względów środek ten nadaje się do zwalczania grzybów jako środek ochrony roślin.

Substancje czynne środka według wynalazku wykazują silne działanie grzybobójcze wobec grzybów powodując choroby roślin. Odpowiednie są one przykładowo do zwalczania *Erysiphe graminis* (mączniak właściwy) na zbożu, *Erysiphe cichoriacearum* (mączniak właściwy) na roślinach dyniowatych, *Erysiphe polygoni* na fasoli, *Podosphaera leucotridia* i *Phytophthora cactorum* na jabłkach, *Phytophthora infestans* na pomidorach i ziemniakach, *Phytophthora parasitica* na poziomkach, *Pseudoperonospora cubensis* na ogórkach, *pseudoperonospora humuli* na chmielu, *Peronospora destructor* na cebulach, *Peronospora tabacina* na tytoniu, *Peronospora sparsa* na różach, *Plasmopara viticola* na winoroślach, *Plasmopara halstedii* na słonecznikach, *Sclerospora macrospora* na kukurydzy, *Bremia lactucae* na sałacie, *Mucor mucedo* na owocach, *Rhizopus nigricans* na burakach, *Uncinula necator* na winoroślach i *Sphaerotheca pannosa* na różach.

Stosowane ilości zależą od rodzaju pożądanego efektu i wynoszą 0,01–5 kg substancji czynnej

na hektar. Część substancji czynnych środka wykazuje właściwości lecznicze, to znaczy środek można stosować także jeszcze po nastąpieniu zakażenia roślin zarazkami, aby uzyskiwać pewny wynik zwalczania. Poza tym wiele nowych substancji czynnych działa układowo tak, że przez traktowanie korzeni możliwa jest także ochrona nadziemnych części roślin.

T a b l i c a

Przykład numer	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Temperatura topnienia °C/n ²⁵ _D
V	CH ₃	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	wzór 5	108–110
VI	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	CO ₂ CH ₃	wzór 4	1,5610
VII	CH ₃	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	wzór 6	124
VIII	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	CO ₂ CH ₃	wzór 4	105–108
IX	CH ₃	CH ₃	4-Br	CO ₂ CH ₃	wzór 4	olej o dużej lepkości NMR [CDCl ₃] tiadiazolil-CH 8,95; Ar 7,2 Ar(OH ₃) ₂ 2,2; 2,39, OCH ₃ 3,83
X	CH ₃	CH ₃	H	CO ₂ ; C ₃ H ₇	wzór 4	83–87

Środkiem według wynalazku można zwalczać też grzyby wywołujące choroby kielkowe i wschodowe, przykładowo garunki *Pythium* i *Aphanomyces* na roślinach strączkowych i bawełnie. Substancję czynną stosuje się w ilości 10–200 g na 100 kg ziarna siewnego, w postaci środka do zaprawiania ziarna.

Środek według wynalazku stosuje się w ten sposób, że opryskuje się lub opyla nim rośliny albo traktuje nasiona roślin, przed lub po zakażeniu roślin lub nasion grzybami.

Substancje czynne przeprowadza się w zwykłe preparaty jak roztwory, emulsje, zawiesiny, pyły, proszki, pasty i granulaty. Postacie użytkowe zależą w zupełności od celów stosowania i w każdym przypadku powinny one zapewniać subtelne i równomierne rozprowadzenie substancji czynnych, gdyż większe rozdrobnienie ich w preparatach wpływa korzystnie, na działanie grzybobójcze. Preparaty wytwarza się w znany sposób, na przykład przez rozcieńczenie substancji czynnej rozpuszczalnikami i/albo nośnikami, ewentualnie z zastosowaniem środków emulgujących i dyspergujących, 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 w zasadzie rozpuszczalniki, jak węglowodory aromatyczne, np. ksylen lub benzen, chlorowane węglowodory aromatyczne, np. chlorobenzeny, parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, np. metanol lub nutanol, aminy, np. etanoloamina lub dimetyloformamid oraz woda; nośniki, jak naturalne mączki skalne, np. kaolin, tlenki glinowe, talk lub kreda, oraz syntetyczne mączki skalne, np. wysokodispersyjny kwas krzemowy lub krzemiany; środki emulgujące, jak niejonotwórcze i anionowe środki emulgujące, np. etery polioksyetyleny i alkoholi tłuszczowych, alkanosulfoniany i arylosulfoniany oraz środki dyspergujące, jak lignina, ługi posiarzynowe i metyloceluloza.

Środek grzybobójczy zawiera 0,1–95% wagowych, zwłaszcza 0,5–90% wagowych substancji czynnej.

Środek względnie wytworzone zeń gotowe do użycia preparaty, jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pyły, pasty lub granulaty, stosuje się w znany sposób, przykładowo przez opryskiwanie, zamgławianie, opylanie, posypywanie, zaprawianie albo polewanie.

Niżej podane są przykłady do wytwarzania takich preparatów.

Przykład XI. 90 części wagowych substancji czynnej z przykładu IX miesza się z 10 częściami N-meylo- α -pirolidonu i tak otrzymuje roztwór odpowiedni do stosowania w postaci jak najdrobniejszych kropel.

Przykład XII. 20 części wagowych substancji czynnej z przykładu I rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 80 części wagowych ksylenu, 10 części wagowych produktu przyłączenia 8–10 moli tlenu etylenu do 1 mola N-monoetanoloamidu kwasu olejowego, 5 części wagowych soli wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego i 5 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne wymieszanie roztworu 100 000 części wagowych wody otrzymuje się dyspersję wodną, zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

Przykład XIII. 20 części wagowych substancji czynnej z przykładu IV 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 wymieszanie roztworu w 100 000 części wagowych wody otrzymuje się dyspersję wodną, zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

Przykład XIV. 20 części wagowych substancji czynnej z przykładu II rozpuszcza się w mieszaninie składającej się z 25 części wagowych cykloheksanonu, 65 części wagowych frakcji oleju mineralnego o temperaturze wrzenia 210–280°C i 10 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne wymieszanie roztworu w 100 000 części wagowych wody otrzymuje się dyspersję wodną, zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

Przykład XV. 20 części wagowych substancji czynnej z przykładu IV miesza się dokładnie i miele w młynku młotkowym z 3 częściami wagowymi soli sodowej kwasu diizobutylonaftaleno- α -sulfonowego, 17 częściami wagowymi soli sodowej kwasu ligninosulfonowego z ługu posiarzynowego i 60 częściami wagowymi sproszkowanego żelu krzemionkowego. Przez dokładne rozproszanie mieszaniny w 20 000 częściach wagowych wody otrzymuje się ciecz do opryskiwania, zawierającą 0,1% wagowych substancji czynnej.

Przykład XVI. 3 części wagowe substancji czynnej z przykładu IX miesza się dokładnie z 97 częściami wagowymi subtelnie rozdrobnionego kaolinu i tak otrzymuje się środek do opylania, zawierający 3% wagowe substancji czynnej.

Przykład XVII. 30 części wagowych substancji czynnej z przykładu IV 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.

Przykład XVIII. 40 części wagowych substancji czynnej z przykładu II miesza się dokładnie z 10 częściami soli sodowej kondensatu kwasu fenolosulfonowy-mocznik-formaldehid, 2 częściami żelu krzemionkowego i 48 częściami wody. Tak otrzymuje się trwałą dyspersję wodną. Przez rozcieńczenie jej 100 000 części wagowych wody otrzymuje się dyspersję wodną, zawierającą 0,04% wagowe substancji czynnej.

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

Środek według wynalazku w tych postaciach użytkowych może występować także razem z innymi substancjami czynnymi, jak na przykład, ze środkami chwastobójczymi, owadobójczymi, regulującymi wzrost roślin oraz innymi środkami grzybobójczymi, albo też miesza się go i nanosi razem z nawozami. Przy mieszaniu ze środkami grzybobójczymi uzyskuje się w wielu przypadkach rozszerzenie grzybobójczego spektrum działania.

Poniższe zestawienie środków grzybobójczych, z którymi można mieszać substancje czynne środka według wynalazku, powinno objaśnić, ale nie ograniczyć możliwości kombinacji.

Środkami grzybobójczymi, które można mieszać z substancjami czynnymi środka, są na przykład: ditiokarbaminiany oraz ich pochodne, jak dimetyloditiokarbaminian żelazowy, dimetyloditiokarbaminian cynkowy, etyleno-bis-ditiokarbaminian manganawy, etylenodiamino-bis-ditiokarbaminian manganawo-cynkowy, etyleno-bis-ditiokarbaminian cynkowy, disiarczek tetrametylotiuramu, N,N-etyleno-bis-ditiokarbaminian cynkowo-amonowy i disiarczek N,N'-polietyleno-bis-tiokarbamoilu, N,N'-propyleno-ditiokarbaminian cynkowy, N,N'-propyleno-bis-

ditiokarbaminian cynkowo-amonowy, i disiarczek N,N'-polipropylene-bis-tiokarbanoilu; pochodne nitrowe, jak dinitro-/1-metyloheptylo/-fenylokrotonian, 2-sec-butylo-4,6-dinitrofenylo-3,3-dimetyloakrylan; 2-sec-butylo-4,6-d nitrofenyloizopropylkarboksylan; związki o budowie heterocyklicznej, jak N-trichlorometylotiotetrahydroftalimid, N-trichlorometylotioftalimid, 2-heptadecylo-2-imidazolinooctan, 2,4-dichloro-6-/o-chloroanilino/-s-triazyna, 0,0-dietyloftalimidofosforan, 5-amino-1-/bis-/dimetyloamino/-fosfinylo/-3-fenylo-1,2,4-triazol, 4-etoksy-3-trichlorometylo-1,2,4-tiadiazol, 2,3-dicyjano-1,4-ditioanatrachinon, 2/tio-1,3-ditio-/4,5-b/-chinksalina, 1-/butylokarbamilo/-2-benzimidazolokarbaminian metylu, 2-metoksykarbonyloaminobenzimidazol, 2-rodanometylotiobenzotiazol, 4/2-chlorofenylohydrazono/-3-metylo-5-izoksazonon, 1-tlenek pirydyno-2-tiolu, 8-hydroksychinolina względnie jej sole z miedzią, 4,4-ditlenek, 2,3-dihydro-5-karboksyanilido-6-metylo-1,4-oksatiiny, 2,3-dihydro-5-karboksyanilido-6-metylo-1,4-oksatiina, 2-/2-furylo/-benzimidazol, 1,4-piperazyndiilo-bis-/1-/2,2,2-trichloroetylo/-formamid/, 2-/4-triazolilo/-benzimidazol, 5-butylo-2-dimetyloamino-4-hydroksy-6-metylopirymidyna, bis-/p-chlorofenylo/-3-pirydynometanol, 1,2-bis-/3-metoksykarbonylo-2-tioureido/-benzen, 1,2-bis-/3-etoksykarbonylo-2-tioureido/-benzen oraz różne środki grzybobójcze, jak octan dodecyloguanidyny, 3-/3-/3,5-dimetylo-2-oksycykloheksylo/-2-hydroksyetylo/-glutarimid, heksachlorobenzen, N-dichlorofluorometylotio-N', N'-dimetylo-N-fenylodiamid kwasu siarkowego, anilid kwasu 2,5-dimetylo-3-furanokarboksylowego, cykloheksyloamid kwasu 2,5-dimetylo-3-furanokarboksylowego, anilid kwasu 2-metylobenzoesowego, anilid kwasu 2-jodobenzoesowego, 1-/3,4-dichloroanilino/-1-formyloamino-2,2,2-trichloroetan, 2,6-dimetylo-N-tridecylo-morfolina względnie jej sole, 2,6-dimetylo-N-cykłododecylo-morfolina względnie jej sole, 5-nitroizoftalan diizopropylowy, 1-/1',2',4'-triazol-1'-ilo/-4'-chlorofenoksy/-3,3-dimetylo-2-butanon, 1-/1',2',4'-triazol-1'-ilo/-1-/4'-chlorofenoksy/-3,3-dimetylo-2-butanol, N-/n-propylo/-N-/2,4,6-trichlorofenoksyetylo/-N'-imidazolilomocznik, N-cykloheksylo-N-metoksyamid kwasu 2,5-dimetylo-3-furanokarboksylowego, anilid kwasu 2,4,5-trimetylo-3-furanokarboksylowego, 5-metylo-5-winylo-3-/3,5-dichlorofenylo/-2,4-diokso-1,3-oksazolidyna, 5-metoksymetylo-5-metylo-3-/3,5-dichlorofenylo/-2,4-diokso-1,3-oksazolidyna, N-/3-/p-tert-butylofenylo/-2-metylopropylo/-cis-2,6-dimetylo-morfolina.

Przykład A. Skuteczność przeciw *Phytophthora* na pomidorach. Liście pomidorów odmiany „professor Rudloff” opryskano wodnymi zawiesinami, zawierającymi w suchej masie 80% (procenty wagowe) badanej substancji czynnej i 20% ligninosulfonianu sodowego. Stosowano ciecze opryskowe o stężeniu 0,05 i 0,025%, w przeliczeniu na suchą substancję. Po przyschnięciu powłoki powstałej z opryskiwania liście zakażono zawiesiną zarodnika pływakowego grzyba *Phytophthora infestans*. Następnie ustawiono rośliny w komorze o nasyconej parze wodnej i temperaturze 16–18°C. Po upływie 5 dni na nie traktowanych, ale zakażonych roślinach kontrolnych choroba rozwinęła się tak silnie, że można było ocenić grzybobójczą skuteczność badanych substancji.

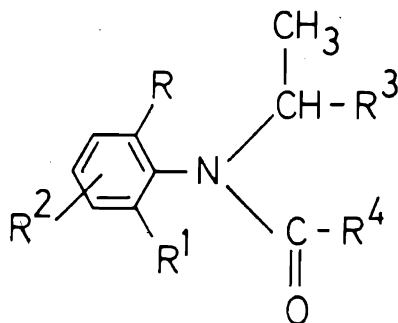
Przykład B. Skuteczność przeciw mączniakowi rzekomemu winorośli. Liście winorośli doniczkowych odmiany „Müller-Thurgau” opryskano wodnymi emulsjami, zawierającymi 80% (procenty wagowe) badanej substancji czynnej i 20% środka emulgującego. Zastosowano 0,025% ciecze opryskowe, w przeliczeniu na suchą substancję. Aby móc ocenić czas działania substancji czynnych, po przyschnięciu powłoki powstałej z opryskiwania wstawiono rośliny na 10 dni do cieplarni. Dopiero potem zakażono liście zawiesiną zarodnika pływakowego *Plasmopara viticola* (mączniak rzekomy winorośli). Następnie winorośla ustawiono najpierw na 16 godzin w komorze o nasyconej parze wodnej i temperaturze 24°C, a potem na 8 dni w cieplarni w temperaturze 20–30°C. Po tym czasie, w celu przyspieszenia wybicia się trzonek zarodnikowych, ponownie wstawiono rośliny na 16 godzin do wilgotnej komory. Następnie oceniano rozmiar rozwoju grzyba na dolnych stronach liści.

Przykład C. Skuteczność przeciw mączniakowi pszenicy. Liście rosnących w doniczkach siewek pszenicy odmiany „Jubilar” opryskano wodnymi emulsjami złożonymi z 80% (procenty wagowe) substancji czynnej i 20% środka emulgującego. Po przyschnięciu powłoki powstałej z opryskiwania opylono je zarodnikami mączniaka pszenicy (*Erysiphe graminis* var. *tritici*). Następnie ustawiono rośliny doświadczalne w cieplarni w temperaturze 20–22°C i o wilgotności względnej powietrza 80%. Po upływie 10 dni oceniono rozmiar rozwoju mączniaka.

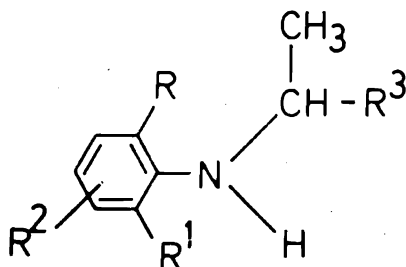
W przykładach A, B oraz C szczególnie substancje czynne z przykładów I-III i VI wykazują znaczenie korzystniejsze właściwości niż znana z opisu patentowego RFN nr DOS 25 13 732 substancja czynna Furalaxyl /D,L-N-/2,6-dimetylofenylo/-N-/2-furoilo/-alaninian metylu.

Zastrzeżenie patentowe

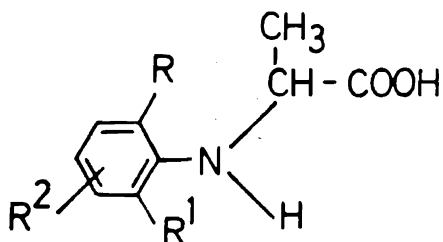
Środek mikrobójczy, zawierający stały albo ciekły nośnik oraz substancję czynną, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-dipodstawioną pochodną aniliny o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1-4 atomach węgla, grupę alkoksylalkilową o 2-4 atomach węgla albo atom chlorowca, R¹ oznacza grupę alkilową o 1-4 atomach węgla lub atom chlorowca, R² oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1-4 atomach węgla albo atom chlorowca, R³ oznacza grupy o wzorach CH(OR⁵)₂, COOR⁵, COSR⁵, przy czym R⁵ oznacza grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, a R⁴ oznacza ewentualnie podstawioną przez grupę metylową lub nitrową, albo przez atom chlorowca grupę 1,2,3-tiadiazol-4-ilową lub 1,2,3-tiadiazol-5-ilową.



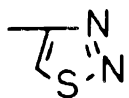
WZOR 1



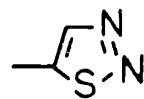
WZOR 2



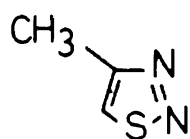
WZOR 3



WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6

127 385

)