



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1056/83

(51) Int.Cl.5

C 07 C 313/34

(22) Indleveringsdag: 01 mar 1983

A 01 N 47/34

(41) Alm. tilgængelig: 03 sep 1983

(44) Fremlagt: 26 okt 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 02 mar 1982 DE 3207474

(71) Ansøger: *BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-W-5090 Leverkusen, DE

(72) Opfinder: Engelbert *Kuehle; DE, Wilfried *Paulus; DE, Hermann *Genth; DE, Wilhelm *Brandes; DE, Paul *Reinecke; DE

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) N-Sulfenylerede urinstoffer, fremgangsmåde til deres fremstilling, mikrobicide midler indeholdende dem og
disses anvendelse

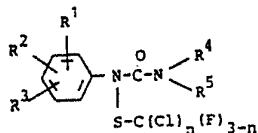
(56) Fremdragne publikationer

FR pat. nr. 1493603

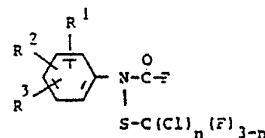
(57) Sammendrag:

1056-83

N-Sulfenylerede urinstoffer med den almene formel



hvor R^1 og R^3 er ens eller forskellige og betyder hydrogen, halogen, nitrocyano, alkyl, alkoxy, alkyl-mercapto, trihalogenmethyl, trihalogenmethoxy eller trihalogenmethylmercapto, R^4 og R^5 er ens eller forskellige og betyder hydrogen, en eventuelt substitueret alkyl-, alkenyl-, alkynyl- eller cycloalkylgruppe eller sammen med nitrogenatomet danner et 5- eller 6-leddet ringsystem, der eventuelt er afbrudt af et yderligere heteroatom, og n betyder et af tallene 0, 1, 2 eller 3, der fremstilles ved, at N-substituerede carbamidssyrefluorider med formelen



omsættes med en amin med formelen

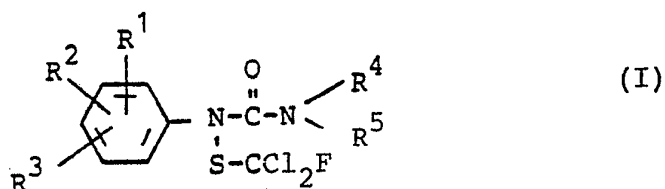


i nærværelse af et fortyndingsmiddel og et syrebindende middel, har en god antimikrobiel virkning og er særligt egnede til beskyttelse af tekniske materialer og til plantebeskyttelse.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte N-sulfenylerede urinstoffer, en fremgangsmåde til deres fremstilling, mikrobicide midler, der indeholder disse forbindelser, og disses anvendelse som mikrobicider
 5 til beskyttelse af tekniske materialer og til plante-
 beskyttelse.

Anvendelse af nogle N-(trihalogenmethylthio)-forbindelser til beskyttelse af tekniske materialer mod mikrobiel nedbrydning er kendt, jfr. US patentskrift nr.
 10 2.553.770, Journ. Agr. Food Chem. 14, 365 (1966), Fette, Seifen, Anstrichmittel 68, 272 (1966). De er imidlertid ikke altid tilfredsstillende, da de ikke bekæmper alle mikroorganismer. Desuden er de dårligt opløselige i et påstryknings- og imprægneringsmiddel. Også de i FR patent-
 15 skrift nr. 1.493.603 til de mest forskelligartede anvendelser foreslåede N-(trihalogenmethylthio)-urinstoffer udviser en utilstrækkelig virkning til anvendelse ved materialebeskyttelse.

Opfindelsen angår hidtil ukendte N-sulfenylerede
 20 urinstoffer med formlen I



25

hvor

R^1 og R^3 er ens eller forskellige og betyder hydrogen, halogen eller trihalogenmethyl, idet mindst én af R^1 til R^3 er forskellig fra hydrogen, og

30 R^4 og R^5 er ens eller forskellige og betyder hydrogen eller alkyl.

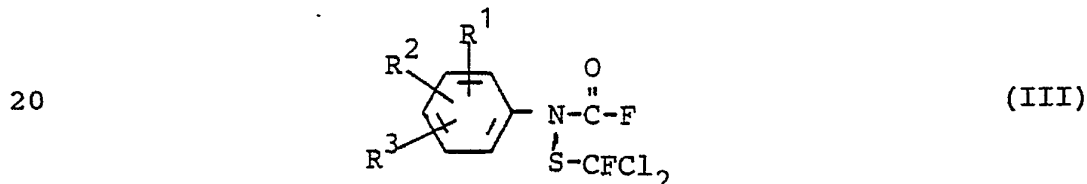
De hidtil ukendte N-sulfenylerede urinstoffer udviser en væsentligt forbedret mikrobicid virkning i forhold til de kendte N-(trihalogenmethylthio)-urinstoffer
 35 og egner sig derefter særligt til beskyttelse af tekniske materialer og ved plantebeskyttelse.

Halogen betyder i almindelighed ifølge opfindelsen fluor, chlor, brom og iod, fortrinsvis fluor og chlor.

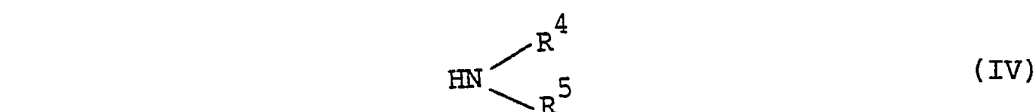
Alkyl betyder i almindelighed ifølge opfindelsen en ligekædet eller forgrenet carbonhydridgruppe med 1-12, fortrinsvis 1-8, især 1 til ca. 6 (lavere alkyl)-carbon-atomer. Der kan f.eks. nævnes følgende alkylgrupper: methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, pentyl, isopentyl, hexyl og isohexyl.

Trihalogenmethyl betyder i almindelighed ifølge opfindelsen en med tre ens eller forskellige halogenatomer substitueret methylgruppe. Halogen betyder her i almindelighed fluor, chlor, brom eller iod, fortrinsvis fluor eller chlor.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af de her omhandlede N-sulfenylerede urinstoffer, som er ejendommelig ved, at N-substituerede carbamid-syrefluorider med formlen III

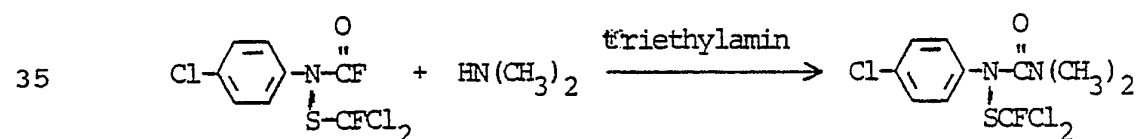


hvor R^1 til R^3 har den ovenfor angivne betydning, omsættes med en amin med formlen IV



hvor R^4 og R^5 har den ovenfor angivne betydning, i nærværelse af et fortyndingsmiddel og et syrebindende middel.

Den her omhandlede fremgangsmåde kan illustreres ved følgende reaktionsskema.



De N-sulfenylerede carbamidsyrefluorider, der anvendes ved den her omhandlede fremgangsmåde, er i og for sig kendte (DE fremlæggeskrift nr. 1.297.095) og kan fremstilles ud fra arylcarbamidsyrefluorider og trihalogenmethansulfenylchlorid i nærværelse af et syrebindende middel.

Aminerne med formlen IV er i og for sig kendte, og de kan bl.a. fremstilles på i og for sig kendt måde ved alkylering af ammoniak.

10 I almindelighed anvendes der ved den her omhandlede fremgangsmåde 1-2,2 mol af aminen pr. mol af det N-substituerede carbamidsyrefluorid.

Som fortyndingsmidler til den her omhandlede fremgangsmåde kan der f.eks. nævnes carbonhydrider, såsom 15 toluen eller xylen, chlorcarbonhydrider, såsom dichlormethan eller chlorbenzen, ethere såsom dioxan, ketoner, såsom acetone, alkoholer, såsom methanol, eller vand.

Som syrebindende middel til den her omhandlede fremgangsmåde kan der f.eks. nævnes tertiære aminer, såsom triethylamin, dimethylbenzylamin, pyridin, uorganiske baser, såsom natriumhydroxid, natrium- eller kaliumcarbonat eller-hydrogencarbonat eller et overskud af den anvendte amin med formlen IV.

25 De syrebindende midler anvendes i almindelighed i en mængde på 1-2 mol, fortrinsvis 1,0-1,2 mol, pr. mol af det N-substituerede carbamidsyrefluorid.

Reaktionstemperaturen ved den her omhandlede fremgangsmåde kan varieres inden for et stort område. 30 I almindelighed arbejdes der i temperaturområdet 0-100°C, fortrinsvis 20-50°C.

Det er imidlertid også muligt at anvende et lille under- eller overtryk.

Den her omhandlede fremgangsmåde kan f.eks. 35 gennemføres på følgende måde.

0 Det N-substituerede carbamidsyrefluorid opløses
i et fortyndingsmiddel. Til denne opløsning sættes
aminen, og der omrøres ved den valgte reaktionstemperatur.
Herved udfælder reaktionsproduktet, og det isoleres på
5 gængs måde, f.eks. ved krystallisation.

De her omhandlede N-sulfenylerede urinstoffer kan
anvendes som virksomme stoffer til bekæmpelse af mikro-
organismer. Som mikroorganismer kan der nævnes
bakterier, svampe, gær, alger og slimdannende mikrober.
10 Fortrinsvis virker de her omhandlede virksomme stoffer mod
svampe, især mod træ-misfarvende svampe og træ-ødelæggende
svampe (Basidiomyceter) samt mod slimdannende organismer.

De her omhandlede N-sulfenylerede urinstoffer
kan anvendes som virksomme stoffer til bekæmpelse af disse
15 mikroorganismer, især i tekniske materialer og ved
plantebeskyttelse.

Opfindelsen angår derfor ligeledes et mikrobicidt
middel, som er ejendommeligt ved, at det indeholder N-
-sulfenylerede urinstoffer med den almene formel I.

Opfindelsen angår endelig også anvendelsen af så-
20 danne mikrobicide midler til beskyttelse af tekniske
materialer og anvendelsen af sådanne mikrobicide midler
til plantebeskyttelse.

Tekniske materialer er ikke-levende materialer,
der er tilberedt til anvendelse i teknikken. For eksempel
25 kan tekniske materialer, der skal beskyttes mod mikrobiel
forandring og ødelæggelse ved hjælp af de her omhandlede
virksomme stoffer, være klæbestoffer, lim, papir og
karton, tekstiler, læder, træ, påstrykningsmidler, bygge-
materialer, kautsjuk og formstofgenstande, kølesmøremidler
30 og andre materialer, der kan sønderdeles af mikroorganismer.
Blandt materialer, der skal beskyttes, kan der også nævnes
dele af produktionsanlæg, f.eks. kølevandskredsløb, der
kan forringes af mikroorganismer. Indenfor rammerne af
den foreliggende opfindelse skal der nævnes tekniske
35 materialer, fortrinsvis påstryknings- og imprægnerings-
midler til træ.

0 Som mikroorganismer, der kan bevirke en nedbrydning
eller forandring af tekniske materialer, kan der f.eks.
nævnes mikroorganismer af følgende slægter:
Alternaria, såsom Alternaria tenuis,
Aspergillus, såsom Aspergillus niger,
5 Chaetomium, såsom Chaetomium globosum,
Coniophora, såsom Coniophora cerebella,
Lentinus, såsom Lentinus tigrinus,
Penicillium, såsom Penicillium glaucum,
10 Polyporus, såsom Polyporus versicolor,
Aureobasidium, såsom Aureobasidium pullulans,
Sclerophoma, såsom Sclerophoma pityophila og
Staphylococcus, såsom Staphylococcus aureus.

Alt efter deres anvendelsesområde kan de her
15 omhandlede stoffer omdannes til de gængse præparater,
såsom opløsninger, emulsioner, suspensioner, pulvere,
pastaer og granulater.

Disse kan fremstilles på i og for sig kendt måde,
f.eks. ved blanding af de virksomme stoffer med et
20 strækkemiddel, der består af flydende opløsningsmiddel
og/eller faste bærestoffer, eventuelt under anvendelse af
overfladeaktive midler, såsom emulgatorer og/eller
dispergeringsmidler, idet der f.eks. ved anvendelse af
strækkemidler eventuelt kan anvendes organiske opløs-
ningsmidler som hjælpeopløsningsmidler.

25 Organiske opløsningsmidler til de virksomme stoffer
kan f.eks. være alkoholer, såsom lavere aliphatiske al-
koholer, fortrinsvis ethanol eller isopropanol, eller
benzylalkohol, ketoner, såsom acetone eller methylethyl-
keton, flydende carbonhydrider, såsom benzinfraktioner,
30 chlorerede carbonhydrider, såsom 1,2-dichlorethan.

Anvendelseskonzentrationerne af de her omhandlede
stoffer retter sig efter arten og forekomsten af mikro-
organismerne, der skal bekæmpes, samt efter sammensætningen
af materialet, der skal beskyttes. Den optimale anvendelses-
35 mængde kan bestemmes ved forsøgsrækker. I almindelighed
ligger anvendelseskonzentrationerne i området 0,001-5 vægt-

0 procent, fortrinsvis 0,05-1,0 vægtprocent, beregnet på materialet, der skal beskyttes.

De her omhandlede virksomme stoffer kan også foreligge i blanding med andre kendte virksomme stoffer. Der kan f.eks. nævnes følgende virksomme stoffer: benzimidazolyl-methylcarbamater, tetramethylthiuramdisulfid, Zn-salte af dialkyldithiocarbamater, 2,3,5,6-tetrachlor-isophthalonitril, thiazolylbenzimidazol, N-cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-3-furamid, mercaptobenzthiazol og phenolderivater, såsom 2-phenyl-phenol og (2,2'-dihydroxy-5,5'-dichlor)-diphenylmethan.

De her omhandlede N-sulfenylerede urinstoffer kan også anvendes som plantebeskyttelsesmidler, især til bekæmpelse af svampe.

15 Fungicide midler anvendes ved plantebeskyttelse til bekæmpelse af Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Den gode planteforenelighed af de virksomme stoffer i de til bekæmpelse af plantesygdomme nødvendige koncentrationer tillader en behandling af plantedele over jorden, plantemateriale og såsæd og af jorden.

De udfolder en særlig god virkning mod parasitære svampe på plantedele over jorden, f.eks. mod organismen, der fremkalder æbleskurv (*Fusicladium dendriticum*), og mod organismen, der fremkalder brunpelsethed hos hvede (*Leptosphaeria nodorum*). De udviser endvidere en virkning mod rissygdomme (fremkaldt af f.eks. *Pyricularia oryzae*, *Pellicularia sasakii*). Desuden er de virksomme mod frøoverførte sygdomme, f.eks. hvedestenbrand (*Tilletia caries*).

De aktive stoffer kan omdannes til gængse præparater, såsom opløsninger, emulsioner, suspensioner, pulvere, skum, pastaer, granulater, aerosoler, naturlige og syntetiske stoffer imprægneret med aktivt stof, finindkapslinger i polymere stoffer og i overtræksmasser til

0 såsød, endvidere til præparater med tændsatser, såsom
røgpatroner, -dåser, -spiraler o.lign., samt ULV-kold-
og varmtåge-præparater.

Disse præparater fremstilles på kendt måde, f.eks.
ved blanding af de aktive stoffer med strækkemidler,
5 altså flydende opløsningsmidler, under tryk stående
flydende gasarter og/eller faste bærestoffer, eventuelt
under anvendelse af overfladeaktive midler, altså emul-
geringsmidler og/eller dispergeringsmidler og/eller skum-
fremkaldende midler. Anvendes der vand som strækkemiddel,
10 kan der f.eks, også anvendes organiske opløsningsmidler
som hjælpeopløsningsmiddel. Som flydende opløsningsmidler
kan der hovedsagelig anvendes: aromater, såsom xylen og
toluen, eller alkylnaphthalener, chlorerede aromater eller
chlorerede aliphatiske carbonhydrider, såsom chlor-
15 benzener, chlorethylener eller methylenchlorid, alipha-
tiske carbonhydrider, såsom cyclohexan eller paraffiner,
f.eks. jordoliefraktioner, alkoholer, såsom butanol
eller glycol samt disses ethere og estere, ketoner, såsom
acetone, methylethylketon, methylisobutylketon eller
20 cyclohexanon, stærkt polære opløsningsmidler, såsom di-
methylformamid og dimethylsulfoxid, samt vand. Ved fly-
dende gasformige strækkemidler eller bærestoffer skal
der forstås sådanne væsker, der er gasformige ved normal
temperatur og under normalt tryk, f.eks. aerosol-drivgas,
25 såsom carbonhydridhalogenider samt butan, propan, nitrogen
og carbondioxid. Som faste bærestoffer skal der nævnes:
f.eks. naturlige stenmelsarter, såsom kaoliner, lerjord,
talkum, kridt, kvarts, attapulgit, montmorillonit eller
diatoméjord, og syntetiske stenmelsarter, såsom højdis-
30 pers kiselsyre, aluminiumoxid og silicater. Som faste
bærestoffer for granulater kan der anvendes: f.eks.
brudte og fraktionerede naturlige stenarter, såsom calcit,
marmor, pimpsten, sepiolith, dolomit samt syntetiske
granulater af uorganiske og organiske melarter, samt
35 granulater af organisk materiale, såsom savsmuld, kokos-

0 nøddeskaller, majscolber og tobaksstængler. Som emul-
gerings- og/eller skumfremkaldende midler kan der anven-
des: f.eks. ikke-ionogene og anioniske emulgatorer,
såsom polyoxyethylen-fedtsyre-estere, polyoxyethylen-
5 -fedtalkohol-ethere, f.eks. alkylarylpolyglycol-ethere,
alkylsulfonater, alkylsulfater, arylsulfonater samt ægge-
hvidehydrolysater. Som dispergeringsmidler kan der
anvendes f.eks. lignin-sulfitlud og methylcellulose.

Der kan i præparaterne anvendes adhæsionsmidler,
såsom carboxymethylcellulose og naturlige og syntetiske
10 pulverformige, kornformige eller latexformige polymere,
såsom gummiarabicum, polyvinylalkohol og polyvinylacetat.

Der kan anvendes farvestoffer, såsom uorganiske
pigmenter, f.eks. jernoxid, titanoxid og ferrocyanblåt,
og organiske farvestoffer, såsom alizarin-, azo- og metal-
15 phthalocyaninfarvestoffer, og spornæringsstoffer såsom
salte af jern, mangan, bor, kobber, cobalt, molybden og
zink.

Præparaterne indeholder sædvanligvis mellem 0,1
og 95 vægtprocent aktivt stof, fortrinsvis mellem 0,5 og
20 90%.

De her omhandlede aktive stoffer kan i præpa-
raterne eller i de forskellige anvendelsesformer fore-
ligge i blanding med andre kendte aktive stoffer, såsom
fungicider, bactericider, insecticider, acaricider,
25 nematodicider, herbicider, beskyttelsesstoffer mod fugle-
angreb, vækststoffer, plantenæringsstoffer og jordstruk-
turforbedrende midler.

De aktive stoffer kan anvendes som sådanne, i
form af deres præparater eller de deraf ved yderligere
30 fortynding fremstillede anvendelsesformer, såsom
brugsfærdige opløsninger, emulsioner, suspensioner, pul-
vere, pastaer og granulater. Anvendelsen sker på gængs måde,
f.eks. ved vanding, neddykning, sprøjtning, tågedan-
nelse, fordampning, injicering, opslæmning, udstrykning,
35 forstøvning, udstrøning, tørbejdsning, fugtig bejdsning,
vådbejdsning, opslæmningsbejdsning og inkrustation.

0

Ved behandling af plantedele kan koncentrationerne af aktivt stof i anvendelsesformerne varieres inden for et større område. De ligger sædvanligvis mellem 1 og 0,0001 vægtprocent, fortrinsvis mellem 0,5 og

5

0,001%.
Ved såsædsbehandling er det sædvanligvis nødvendigt med mængder af aktivt stof på 0,001-50 g pr. kg såsæd, fortrinsvis 0,01-10 g.

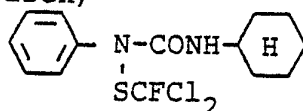
Ved behandling af jord er det nødvendigt med koncentrationer af aktivt stof på 0,00001-0,1 vægtprocent, fortrinsvis på 0,0001-0,02%, på virkestedet.

10

Fremstillingseksempler.

Eksempel 1 (fremstillet forbindelse ikke omfattet af opfindelsen)

15



20 g (0,073 mol) N-phenyl-N-(fluordichlormethansulfenyl)-carbamidsyrefluorid opløses i 200 ml dioxan. Til denne opløsning sættes dråbevis ved stuetemperatur 14,6 g (1,475 mol) cyclohexylamin, og temperaturen får lov at stige til 38°C. Der omrøres i ca. 30 minutter, og reaktionsproduktet udfældes med vand. Der fraskilles ved

25

sugning, vaskes med vand og tørres.

Udbytte: 24 g (93% af teor.), smp.: 98-100°C.

30

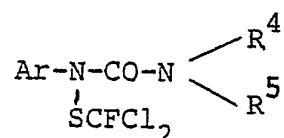
35

0

Eksempel 2-14

På analog måde fremstilles følgende N-sulfenylerede urinstoffer ifølge opfindelsen:

5



10

Nr.	Ar	R ⁴	R ⁵	Smp. (n _D ²⁰)
2	3,4-Cl-C ₆ H ₃ -	CH ₃	CH ₃	100°C
3	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	86- 88°C
4	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	98-100°C
5	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	142-144°C
15 6	3,5-Cl-C ₆ H ₃	H	H	126-127°C
7	3,5-Cl-C ₆ H ₃	CH ₃	H	137-138°C
8	3,5-Cl-C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	122-123°C
9	3-Cl-C ₆ H ₄	H	H	95- 99°C
10 10	3-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	H	126-128°C
20 11	3-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	(1,5681)
12	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	H	128-129°C
13	3,4-Cl-C ₆ H ₃	H	H	139-140°C
14	3,4-Cl-C ₆ H ₃	CH ₃	H	125-128°C

25

AnvendelseseksemplerEksempel 15

30

Til påvisning af virkningen mod svampe bestemmes de minimale hæmmende koncentrationer (MHK) af virksomme stoffer ifølge opfindelsen.

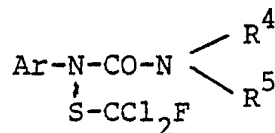
35

Til en agar, der fremstilles ud fra ølurt og pepton, sættes virksomme stoffer ifølge opfindelsen i koncentrationer på 0,1 til 5.000 mg/liter. Efter størkning af agaren podes der med renkulturer af de i tabellen anførte forsøgsorganismer.

0 Efter 2 ugers opbevaring ved 28°C og en relativ
luftfugtighed på 60-70% bestemmes MHK. MHK er den laveste
koncentration af virksomt stof, ved hvilken der ikke sker
nogen bevoksning med den anvendte mikroorganismeart, og
5 den er angivet i den efterfølgende tabel I.

Tabel I.

Angivelse af MHK-værdierne i mg/liter ved indvirkning
af N-sulfenylerede urinstoffer med følgende formel på svampe:



Tabel I

Forbindelse			MHK i mg/l								
Ar	R ⁴	R ⁵	Alter- naria tenuis	Asper- gillus niger	Aureo- basidium pullulans	Chaet. glob.	Conio- phora puteana	Lentinus tigrinus	Penicil. glaucum	Poly- porus versi- color	Sclerophona pityophila
4-Cl-C ₆ H ₅	H	H	3,5	10	5	35	0,5	1	50	15	10
3-Cl-C ₆ H ₅	H	H	7,5	35	10	75	1	1	50	10	10
3,4-Cl-C ₆ H ₅	H	H	1,5	10	10	15	0,5	1	20	2	10
3,5-Cl-C ₆ H ₅	H	H	3,5	50	2	10	1,5	1	10	10	5
3-Cl-C ₆ H ₅	H	CH ₃	7,5	10	10	20	0,5	1	200	20	10
4-Cl-C ₆ H ₅	H	CH ₃	15	50	20	20	1	2	20	35	15
3,4-Cl-C ₆ H ₅	H	CH ₃	1,5	10	5	10	0,3	< 1	50	10	5
3,5-Cl-C ₆ H ₅	H	CH ₃	5	35	2	35	< 0,1	5	75	10	5
3-Cl-C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	5	20	5	10	0,3	1	200	20	10
3,4-Cl-C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	2	20	2	10	1,5	< 1	50	10	15
3,5-Cl-C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	1	20	2	10	< 0,1	1	150	750	1
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	100	200	35	200	7,5	100	200	750	100

(kendt fra FR patentskrift nr. 1.493.603)

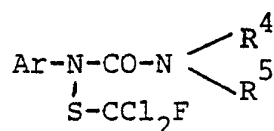
0

Eksempel 16

(Virkning mod slim-organismer)

Forbindelser ifølge tabel II bringes opløst i lidt acetone i anvendelse i koncentrationer på 0,1-100 mg/liter i Allen's næringsopløsning (Arch. Mikrobiol. 17, 34-53 (1952)), der i 4 liter sterilt vand indeholder 0,2 g ammoniumchlorid, 4,0 g natriumnitrat, 1,0 g dikaliumhydrogenphosphat, 0,2 g calciumchlorid, 2,05 g magnesiumsulfat, 0,02 g jernchlorid og 1% caprolactam. Kort forinden er næringsopløsningen podet med slimorganismer (ca. 10^6 kim/ml), der er isoleret fra spindevandskredsløb anvendt ved polyamidfremstilling. Næringsopløsninger, der indeholder den minimale hæmmende koncentration (MHK) eller større koncentrationer af virksomt stof, er stadig klare efter 3 ugers dyrkning ved stuetemperatur, dvs. den stærke formering af mikroorganismer og slimdannelse, der observeres i næringsopløsninger uden virksomt stof efter 3-4 dage, udebliver.

For forbindelser ifølge opfindelsen med den følgende formel bestemmes på denne måde MHK-værdierne i tabel II.



25

Tabel II

Forbindelse			MHK i mg/l
Ar	R ⁴	R ⁵	
3,5-Cl-C ₆ H ₅	H	H	2
3,5-Cl-C ₆ H ₅	H	CH ₃	50
3,5-Cl-C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	2

35

0

Eksempel 17

Tilletia caries-forsøg (hvede)/såsædbehandling

De virksomme stoffer anvendes som tørbejdsemidler.

De tilberedes ved strækning af det virksomme stof med
5 stenmel til en fintpulveriseret blanding, der sikrer en
ensartet fordeling på overfladen af såsæden.

Til bejdsning rystes såsæden, der i forvejen er
blevet podet med 5 g chlamydosporer af Tilletia caries
pr. kg såsæd, i 3 minutter med bejdsemidlet i en lukket
10 glasflaske.

Såsæden udsættes på fugtigt ler under et dæklag
af et lag muld og 2 cm fugtigt vermiculit for optimale
spiringsbetingelser for sporerne i et køleskab i
10 dage ved 10°C.

15 10 Dage efter udsåningen bedømmes sporespiringen
på hvedekornene.

Resultaterne af forsøget sammenlignet med det
handels-gængse "Zineb" er anført i tabel III.

20

25

30

35

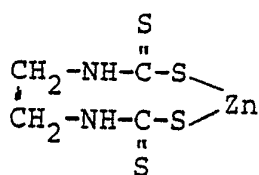
0

Tabel III

Tilletia caries-forsøg (hvede) / Sæsædsbehandling

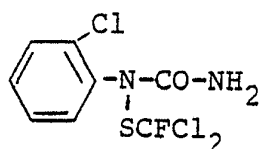
5 Virksomt stof Anvendt mæng- Sporespiring
 de virksomt i % af ubehand-
 stof i let kontrol
 mg/kg sæsæd

10 "Zineb" (sammenligning) 100 5,0



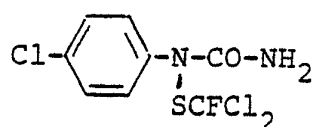
ifølge opfindelsen:

15



100 0,0

20



100 0,05

25

30

35

0

Eksempel 18

Leptosphaeria nodorum-forsøg (hvede)/protektiv

Opløsningsmiddel: 100 vægtdele dimethylformamid

Emulgator: 0,25 vægtdele alkylarylpolglycolether

5

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med de angivne mængder opløsningsmiddel og emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

10

Til undersøgelse af den protektive virkning sprøjtes unge planter indtil dugfugtighed med præparatet af virksomt stof. Efter tørring af sprøjtebelægningen sprøjtes planterne med en konidiesuspension af Leptosphaeria nodorum. Planterne forbliver i et inkuberingskammer i 48 timer ved 20°C og 100% relativ luftfugtighed.

15

Planterne anbringes derefter i et drivhus ved en temperatur på ca. 15°C og en relativ luftfugtighed på ca. 80%.

Bedømmelsen foretages 10 dage efter podningen.

20

Den tydelige overlegenhed af virksomme stoffer ifølge opfindelsen i sammenligning med det handelsgængse "Zineb" fremgår af den følgende tabel IV.

25

30

35

0

Eksempel 19

Venturia-forsøg (æble)/protektiv

Opløsningsmiddel: 4,7 vægtdele acetone

Emulgator: 0,3 vægtdele alkylarylpoliglycolether

5

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med de angivne mængder opløsningsmiddel og emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

10

Til undersøgelse af den protektive virkning sprøjtes unge planter indtil dråbevådhed med præparatet af virksomt stof. Efter tørring af sprøjtebelægningen podes planterne med en vandig konidiesuspension af organismen, der fremkalder æbleskurv, (*Venturia inaequalis*) og forbliver derefter i et inkuberingskammer i 1 dag ved 20°C og 100% relativ luftfugtighed.

15

Planterne anbringes derefter i et drivhus ved 20°C og en relativ luftfugtighed på ca. 70%.

Bedømmelsen foretages 12 dage efter podningen.

20

Den tydelige overlegenhed af virksomme stoffer ifølge opfindelsen i sammenligning med teknikkens stadi fremgår af den følgende tabel V.

25

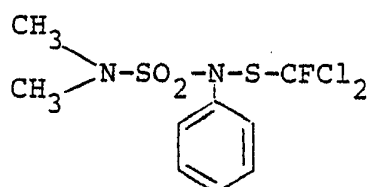
30

35

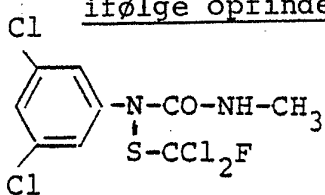
Tabel V

Venturia-forsøg (æble)/protektiv

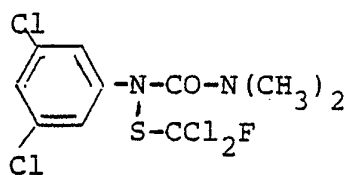
Virksomt stof

Angreb i % ved en koncentration
af virksomt stof på 0,0005%

22

(Kendt fra DE offentliggørelsesskrift
nr. 1.193.498)ifølge opfindelsen:

6

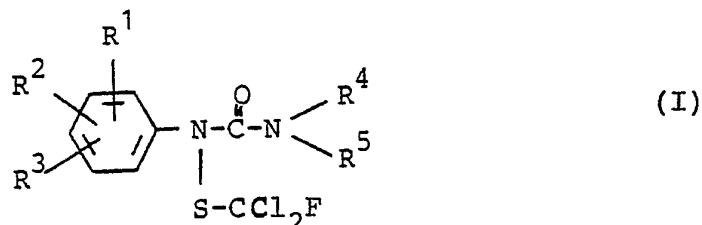


7

P a t e n t k r a v .

1. N-Sulfenylerede urinstoffer, k e n d e t e g -
n e t ved, at de har den almene formel I

5



10 hvori

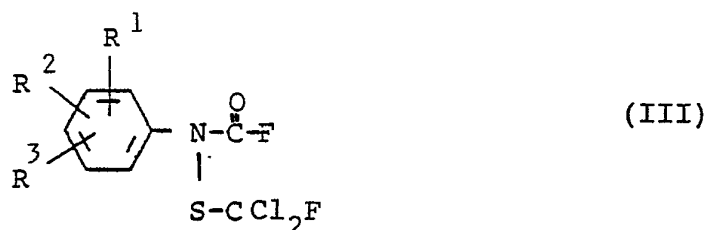
R^1 til R^3 er ens eller forskellige og betyder hydrogen,
halogen eller trihalogenmethyl, idet mindst én af R^1 til
 R^3 er forskellig fra hydrogen, og

R^4 og R^5 er ens eller forskellige og betyder hydrogen

15 eller alkyl.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af N-sulfenylerede
urinstoffer, k e n d e t e g n e t ved, at N-substitue-
rede carbamidsyrefluorider med formlen III

20



25 hvori

R^1 til R^3 er ens eller forskellige og betyder hydrogen,
halogen eller trihalogenmethyl, idet mindst én af R^1 til
 R^3 er forskellig fra hydrogen, omsættes med en amin med
formlen IV

30



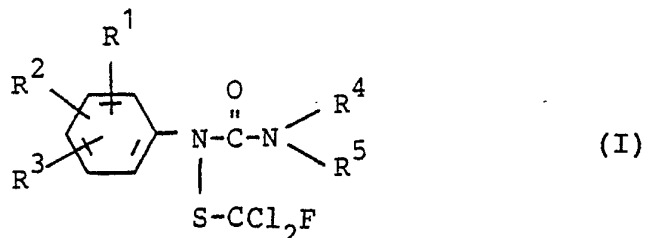
hvari

35 R^4 og R^5 er ens eller forskellige og betyder hydrogen
eller alkyl, i nærværelse af et fortyndingsmiddel og et

syrebindende middel.

3. Mikrobicidt middel, k e n d e t e g n e t ved,
at det indeholder N-sulfenylerede urinstoffer med formelen

5 I



10

hvor

R^1 til R^3 er ens eller forskellige og betyder hydrogen,
halogen eller trihalogenmethyl, idet mindst én af R^1 til
 R^3 er forskellig fra hydrogen, og

15 R^4 og R^5 er ens eller forskellige og betyder hydrogen
eller alkyl.

4. Anvendelse af mikrobicide midler ifølge krav 3
til beskyttelse af tekniske materialer.

20

5. Anvendelse af mikrobicide midler ifølge krav 3
til plantebeskyttelse.

6. Anvendelse ifølge krav 4 og 5, k e n d e t e g -
25 n e t ved, at N-sulfenylerede urinstoffer ifølge krav 1
blandes med strækkemidler og/eller overfladeaktive midler.