



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.09.1973 (P. 165040)

Pierwszeństwo: 06.09.1972 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.1974

Opis patentowy opublikowano: 20.09.1976

MKP A01n 9/12

Int. Cl.² A01N 9/12

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen
(Republika Federalna Niemiec)

Środek grzybobójczy i bakteriobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy i bakteriobójczy zawierający N-sulfenylowane oksymy karbamidów jako substancję czynną środka.

Środek ten może być stosowany w dziedzinie ochrony roślin, a także w dziedzinie ochrony materiałowej, na przykład do konserwacji ściery drzewnego, czy też do konserwacji farb powłokowych.

Wiadomo, że N-sulfenylowane oksymy N-metylokarbamidów pochodne estrów kwasów N-hydroksymidotiooctowych mają działanie owadobójcze, roztozczobójcze i grzybobójcze (niemiecki opis DOS nr 2 016 623). Działanie owadobójcze znanych substancji czynnych w praktycznym stosowaniu jest częściowo zadawalające, natomiast aktywność grzybobójcza nie jest wystarczająca.

Stwierdzono, że nowe N-sulfenylowane oksymy karbamidów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy, cykloalkilowy, lub oznacza rodnik aryłowy ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, grupą nitrową, niższym rodnikiem alkilowym, grupą trójfluorometylową i/lub niższą grupą alkoksylową, R' i R'' oznaczają rodniki alkilowe i alkenylowe ewentualnie podstawione grupą alkoksykarbonylową i amidokarbonylową, rodniki cykloalkilowe lub rodniki aryłowe, przy czym rodniki aryłowe są ewentualnie podstawione atomem chlorowca, grupą cyjanową, nitrową, trójfluorometylową, niższym rodnikiem alkilowym i niższą grupą alkoksylową, lub oznaczają grupy cyjanowe, atomy chlorowców, grupy alkoksykarbonyłowe i ami-

2

dokarbonyłowe, ponadto R' i R'' razem oznaczają rodniki cykloalkilidenowe o 5—6 atomach węgla, przy czym rodnik cykloalkilidenowy może być ewentualnie podstawiony niższym rodnikiem alkilowym, niższym rodnikiem alkenilowym lub cykloalkilowym, a n oznacza liczby 0, 1, 2 lub 3, mają silne działanie grzybobójcze i bakteriobójcze.

Nowe N-sulfenylowane oksymy karbamidów o wzorze 1 otrzymuje się przez reakcję N-sulfenylowanych fluorków kwasu karbaminowego o wzorze 2, w którym R i n mają wyżej podane znaczenie, z oksymem o wzorze 3, w którym R' i R'' mają wyżej podane znaczenie, w obecności rozcieńczalnika i środka wiążącego kwas.

Związki o wzorze 1 wykazują niespodziewanie znacznie lepsze działanie grzybobójcze i bakteriobójcze, niż znane sulfenylowane oksymy metylokarbamidów pochodne estrów kwasów N-hydroksymidotiooctowych, ponadto działają bardzo dobrze, znacznie lepiej niż znane środki na bakterie, pleśnie i drożdżaki, co umożliwia ich stosowanie do zabezpieczania produktów organicznych przed mikroorganizmami. Wzbogacają one zatem stan techniki.

W przypadku stosowania fluorku kwasu N-(fluorodwuchlorometylo)-N-fenylkarbaminowego i α -oksiminofenylacetonytrylu jako związków wyjściowych, przebieg reakcji przedstawia podany na rysunku schemat.

Stosowane jako wyjściowe fluorki N-sulfenylowanych kwasów karbaminowych przedstawia

3

wzór 2, w którym R oznacza korzystnie rodnik alkilowy zawierający do 4 atomów węgla lub rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony atomem fluoru, chloru, grupą nitrową, rodnikiem metylowym, grupą trójfluorometylową i metoksyłową, a n oznacza korzystnie liczbę 1, 2 lub 3. Związki o wzorze 2 są znane (niemiecki opis wyłożeniowy nr 1 297 095). Oprócz opisanych tam związków można również stosować na przykład następujące fluorki kwasów karbaminowych i fluorek kwasu N-(trójfluorometylotio) - N - metylokarbaminowego o temperaturze wrzenia 100—103°C/760 tor; fluorek kwasu N-(dwufluorochlorometylotio) - N-metylokarbaminowego o temperaturze wrzenia 68—73°C/70 tor; fluorek kwasu N-(trójchlorometylotio) - N-fenylkarbaminowego o temperaturze topnienia 59—62°C; fluorek kwasu N-(fluorodwuchlorometylotio) - N-(2-chlorofenilo)-karbaminowego o temperaturze wrzenia 152—158°C/25 tor. Związki te otrzymuje się w znany sposób.

Stosowane jako związki wyjściowe oksymy przedstawia wzór 3, w którym R' i R'' oznaczają korzystnie rodniki alkilowe zawierające do 20 atomów węgla, ewentualnie podstawione korzystnie grupą alkoksylkarbonyłową zawierającą ogółem do 5 atomów węgla, lub oznaczają korzystnie rodniki cykloheksylowe lub rodniki fenyłowe ewentualnie podstawione korzystnie atomem fluoru, chloru, grupą cyjanową, nitrową, rodnikiem metylowym, grupą trójfluorometylową i/lub metoksyłową, ponadto oznaczają korzystnie atomy chloru, grupy cyjanowe lub grupy alkoksylkarbonyłowe zawierające ogółem do 7 atomów węgla lub grupy amidokarbonyłowe.

Ponadto R' i R'' razem z łączącym je atomem węgla mogą tworzyć rodnik cyklopentylidenowy, cykloheksylidenowy lub norbornylidenowy, przy czym rodniki te mogą być korzystnie podstawione rodnikiem metylowym lub cykloheksylowym.

Oksymami o wzorze 3 są na przykład oksymy związków zawierających grupę karbonyłową, takich jak aceton, keton dwuetylowy, keton izopropylowo-metylowy, pinakolina, keton dwupropylowy, chloroaceton, keton metylowowinyłowy, tlenek mezytylu, 1,1-dwumetoksyaceton, ester kwasu cyanooctowego, dwunitryl kwasu malonowego, ester kwasu acetylooctowego, amid kwasu acetylooctowego, ester kwasu malonowego, ester kwasu acetonodwukarbonyłowego, cyklopentanon, cykloheksanon, kamfora, acetofenon, 4-chloroacetofenon, 3-nitroacetofenon, benzalacetone, benzofenon, 4-chlorobenzofenon, keton metylowo-4-metoksyfenylowy, oksimino-III-rzęd.-butyloacetonytryl, oksimino-fenylacetonytryl, oksimino-(2-chlorofenilo)-acetonytryl.

Oksymy wytwarza się w znany sposób.

Jako rozcieńczalniki stosuje się wszystkie obojętne rozpuszczalniki organiczne, takie jak etery, np. eter etylowy, czterowodorofuran i dioksan, węglowodory, np. benzen, chlorowęgłowodory, np. chloroform i chlorobenzen.

W celu związania fluorowodoru powstającego w toku reakcji do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się trzeciorzędową zasadę aminową np. trójetyloaminę lub również zasady nieorganiczne, takie jak wodorotlenki metali alkalicznych i węglany metali alkalicznych. Można również bezpośrednio podda-

4

wać reakcji w fazie wodnej związku oksymów z metalami alkalicznymi.

Temperatura reakcji może wahać się w szerokim zakresie. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 0—100°C, korzystnie 20—40°C.

Składniki reakcji stosuje się na ogół w stosunkach molowych. W niektórych przypadkach korzystnie stosuje się nieznaczny nadmiar składnika oksymowego (do 20% wagowych).

Przeróbkę mieszaniny reakcyjnej prowadzi się w znany sposób. Produkty reakcji są albo olejami o barwie żółtej do brązowej albo bezbarwnymi krystalicznymi substancjami.

Substancje czynne o wzorze 1 mają silne działanie grzybobójcze i bakteriobójcze. W stężeniach roboczych stosowanych do zwalczania grzybów i bakterii nie uszkadzają roślin uprawnych i wykazują tylko nieznaczny toksyczność dla stałocielnych. Z tych względów stosuje się je w ochronie roślin do zwalczania grzybów i bakterii.

Środki grzybobójcze w ochronie roślin stosuje się do zwalczania Archimycetes, Phycomyces, Ascomycetes, Basidiomycetes i Fungi imperfecti.

Substancje czynne o wzorze 1 mają szerokie spektrum działania. Stosuje się je przeciwko pasożytniczym grzybom i bakteriom porażającym nadziemne części roślin lub znajdującym się w glebie, a także pochodzenia nasiennego.

Związki te działają również na inne, porażające rośliny uprawne, grzyby, takie jak Cochliobolus myliabeanus, Mycosphaerella musicola, Cercospora personata, Botrytis cinerea, rodzaje Alternaria, Verticillium albo-atrum, Phialophora cinerescens i rodzaje Fusarium oraz bakterii Xanthomonas oryzae.

Substancje czynne można przeprowadzać w znane koncentraty, takie jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Otrzymuje się je w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, to jest ciekłymi rozpuszczalnikami, skroplonymi gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie stosując substancje powierzchniowo czynne, takie jak emulgatory i/lub dyspergatory i/lub substancje pianotwórcze. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować np. rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki można stosować zasadniczo związki aromatyczne, np. ksylen, toluen, benzen lub alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne, np. chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, np. cykloheksan lub parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, np. butanol lub glikol oraz jego etery i estry, ketony, np. aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, rozpuszczalniki o dużej polarności, np. dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz wodę. Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki lub nośniki stosuje się ciecze, które w normalnej temperaturze i normalnym ciśnieniu są gazami, np. gazy aerozilotwórcze, takie jak chlorowcowęgłowodory, np. freon. Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, np. kaoliny, tlenki glinu, talk, kredę, kwarc, atapulgite, montmorylonit lub ziemię okrzemkową, syntetyczne mączki nieorganiczne, np.

kwask krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu, krzemiany. Jako emulgatory i/lub środki pianotwórcze stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, takie jak estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, estery alkoholi tłuszczowych i politlenku etylenu, np. estery alkiloarylopoliglikolowe, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe, arylosulfoniany oraz hydrolizaty białka. Jako dyspergatory stosuje się np. ligninę, ługi posiarzynowe i metylocelulozę.

Zestawy substancji czynnych mogą zawierać domieszki innych znanych substancji czynnych.

Koncentraty zawierają na ogół 0,1–95%, korzystnie 0,5–90% substancji czynnej.

Substancje czynne stosuje się same, w postaci koncentratów lub przygotowanych z nich postaci roboczych, takich jak gotowe do użycia roztwory, koncentraty emulsyjne, zawiesiny, proszki zwilżalne, pasty, proszki rozpuszczalne, proszki do opylania i granulaty.

Środki stosuje się w znany sposób, np. przez opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, opylanie, rozsiewanie, odymianie, gazowanie, podlewanie, zaprawianie lub inkrustowanie. Stężenie substancji czynnej w preparatach roboczych może wahać się w szerokich granicach. Na ogół stężenie wynosi 0,0001–10%, korzystnie 0,01–1%. Substancje czynne można stosować z dobrym wynikiem w sposobie Ultra-Low-Volume (ULV), w którym traktuje się koncentratem zawierającym do 95% substancji czynnej, a nawet samą 100% substancję czynną.

Substancje czynne o wzorze 1 mają również działanie bakteriobójcze. Ze względu na ich doskonałe działanie mikrobójcze rozciągające się na wiele mikroorganizmów można je stosować szeroko do celów dezynfekcji, konserwowania i apretury przeciwmikrobowej.

Do mikroorganizmów, których zwalczanie ma duże znaczenie gospodarcze należą: *Aspergillus niger*, *Penicillium cameronense* i *Paecilomyces varioti* będące przedstawicielami grzybów pleśniowych, dalej *Trichophyton mentagrophytes* jako rozprzestrzeniony grzyb zgorzelowy, *Candida albicans* i *Saccharomyces spec.* należące do drożdżaków często występujących w postaciach patogennych, *Escherichia coli*, *Bacterium proteus*, *Pseudomonas pyocyanea* i *Staphylococcus aureus* należące do gramujemnych lub gramododatnich bakterii, które częściowo są patogenne.

Substancje czynne o wzorze 1 nadają się również do konserwacji ściaru drzewnego służącego jako półprodukt do wytwarzania papieru. W długotrwałym transporcie wilgotny ściar ulega bardzo łatwo pleśnieniu. Splesniały ściar drzewny nie nadaje się do wytwarzania lepszych gatunków papieru. Od wielu lat stosowano szeroko do zwalczania pleśni związki rtęci, np. octan fenylortęci. Od czasu zakazu stosowania tych związków ze względu na ich toksyczność wystąpiły znowu trudności związane z pleśnieniem ściaru. Środki według wynalazku natomiast wypełniają tę lukę.

Niżej podane przykłady służą do objaśnienia możliwości stosowania otrzymanych związków.

Przykład I. Testowanie wzrostu grzybni.

Stosowana pożywka: 20 części wagowych agaru-

agaru, 200 części wagowych wyciągu ziemniaczanego, 5 części wagowych słodu, 15 części wagowych dekstrozy, 5 części wagowych peptonu, 2 części wagowe fosforanu dwusodowego, 0,3 części wagowych azotanu wapnia.

Stosunek mieszaniny rozpuszczalników do pożywki wynosi 2 części wagowe mieszaniny rozpuszczalników na 100 części wagowych pożywki agarowej.

Skład mieszaniny rozpuszczalników: 0,19 części wagowych dwumetyloformamidu, 0,01 części wagowych emulgatora (eteru alkiloarylopoliglikolowego), 1,80 części wagowych wody, razem 2 części wagowe mieszaniny rozpuszczalników.

W celu otrzymania żadanego stężenia substancji czynnej w pożywce miesza się potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością mieszaniny rozpuszczalników. Otrzymany koncentrat miesza się dokładnie w podanym stosunku ilościowym z cieklą ochłodzoną do temperatury 42°C pożywką i wylewa do naczynka Petriego o średnicy 9 cm. Przygotowuje się również naczynka kontrolne bez domieszki preparatu.

Po ochłodzeniu i zestaleniu się pożywki w naczynkach zakaża się ją gatunkami grzybów podanymi w tablicy 1 i inkubuje w temperaturze około 21°C.

Wyniki działania ocenia się po upływie 4–40 dni w zależności od szybkości rozrostu grzybów. Porównuje się wzrost promieniowy grzybni w traktowanej pożywce z wzrostem grzybni w pożywce kontrolnej. Rozrost ten oznacza się następującymi liczbami umownymi: 0 — brak wzrostu grzyba, 1 — bardzo silne hamowanie wzrostu, 2 — średnie hamowanie wzrostu, 3 — słabe hamowanie wzrostu, 4 — wzrost taki sam, jak w próbie kontrolnej.

W tablicy 1 podaje się stosowane substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Przykład II. Testowanie *Piricularia* i *Pellicularia*. Rozpuszczalnik: 1,9 części wagowych dwumetyloformamidu, dyspergator: 0,1 części wagowych eteru alkiloarylopoliglikolowego, 98 części wagowych wody.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żadanym stężeniu substancji czynnej miesza się potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i dyspergatora, po czym koncentrat rozcieńcza podaną ilością wody. Otrzymaną cieczą do opryskiwania opryskuje się do zwilżenia 2 × 30 około 2–4 tygodniowych sadzonek ryżu. Rośliny pozostawia się do oschnięcia w szklarni o temperaturze około 22–24°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej około 70%. Następnie część roślin zakaża się wodną zawiesiną 100 000–200 000 zarodników na ml *Piricularia oryzae* i wstawia się do pomieszczenia o temperaturze 24–26°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 100%. Pozostałą część roślin zakaża się kulturą *Pellicularia sasakii* wyhodowaną na agarze słodowym i utrzymuje w temperaturze 28–30°C przy wilgotności względnej powietrza wynoszącej 100%.

Po upływie 5–8 dni od zakażenia oblicza się porażenie wszystkich liści obecnych w momencie zakażenia za pomocą *Piricularia oryzae* w stosunku

Tablica 1

Badanie wzrostu grzybnii
Stężenie substancji czynnej 10 ppm (Grzyby i bakterie)

Substancja czynna	Pricul- laria oryzae	Phialo- phora cinere- scens	Pellicu- laria sasakii	Mycosp- haerella musicola	Vertici- llium albo- atrum	Fusa- rium dianthi	Cochlio- bolus miyabe- nanus	Colleto- trichum ceffe- anum	Xant- homo- nas oryzae
Związek o wzorze 4 (znany)	1	4	4	2	4	4	4	3	4
Związek o wzorze 5 (znany)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Związek o wzorze 6	0	0	1	0	0	2	0	0	—
Związek o wzorze 7	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Związek o wzorze 8	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Związek o wzorze 9	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Związek o wzorze 10	0	0	2	0	2	1	0	0	0
Związek o wzorze 11	0	0	1	0	2	2	0	0	0
Związek o wzorze 12	0	0	2	0	3	2	2	0	0
Związek o wzorze 13	0	0	0	0	1	1	0	0	—
Związek o wzorze 14	0	0	2	0	0	1	0	0	0
Związek o wzorze 15	0	0	0	0	0	—	0	0	1
Związek o wzorze 16	0	0	0	0	0	—	0	0	2
Związek o wzorze 17	0	0	0	0	0	—	0	0	2
Związek o wzorze 18	0	0	0	0	0	—	0	0	0
Związek o wzorze 19	0	0	0	0	2	—	1	0	—
Związek o wzorze 20	0	0	0	0	2	—	—	—	—
Związek o wzorze 21	0	0	0	0	0	—	2	0	0
Związek o wzorze 22	0	1	0	0	2	—	2	0	—
Związek o wzorze 23	0	1	0	0	1	—	2	0	0
Związek o wzorze 24	0	2	0	0	2	—	2	1	—

procentowym do porażenia nietraktowanych, lecz również zakażonych roślin kontrolnych. U roślin zakażonych *Pellicularia sasakii* oznacza się również porażenie liści po upływie tego samego czasu i też w stosunku procentowym do nietraktowanych, lecz zakażonych roślin kontrolnych, przy czym przez 0% oznacza się brak porażenia, a przez 100% porażenie równe porażeniu roślin kontrolnych.

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

Przykład III. Testowanie *Fusicladium* (parch jabłoniowy) działanie zapobiegawcze.

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylopoliglikolowego; 95 części wagowych wody.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żądanym stężeniu substancji czynnej miesza się po-

trzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki. Otrzymaną cieczą do opryskiwania opryskuje się do oroszenia młode siewki jabłoni w stadium 4—6 liści. Rośliny pozostawia się w szklarni przez 24 godziny w temperaturze 20°C przy względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Następnie zakaża się je przez rozpylanie zarodników konidialnych patogena parcha jabłoniowego (*Fusicladium dendriticum* Fuck) i inkubuje w ciągu 18 godzin w komorze wilgotnej w temperaturze 18—20°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 100%. Następnie rośliny ponownie wstawia się do szklarni na 14 dni. Po upływie 15 dni od zakażenia ustala się stopień porażenia siewek w % w stosunku do porażenia zakażonych, lecz nieleczonych ro-

Tablica 2

Testowanie *Piricularia* (a) i *Pellicularia* (b)

Substancja czynna	Porażenie w % w stosunku do porażenia nietraktowanych roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej w %					
	a				b	
	0,05	0,025	0,01	0,005	0,05	0,025
1	2	3	4	5	6	7
Związek o wzorze 4 (znany)	100				100	
Związek o wzorze 5 (znany)	100				100	
Związek o wzorze 7	0	0			0	100
Związek o wzorze 14	0	58				
Związek o wzorze 15	0	0	0	50		
Związek o wzorze 17		0			50	
Związek o wzorze 19		25			50	

ślin kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100% oznacza, że porażenie jest takie, jak roślin kontrolnych.

W tablicy 3 podaje się substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 3

Testowanie *Fusicladium* (działanie zapobiegawcze)

Substancja czynna	Porażenie w stosunku procentowym do porażenia roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej 0,025 %
1	2
Związek o wzorze 25 (znany)	45
Związek o wzorze 26 (znany)	42
Związek o wzorze 27 (znany)	42

Tablica 3 c.d.

Substancja czynna	Porażenie w stosunku procentowym do porażenia roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej 0,025 %
1	2
Związek o wzorze 28 (znany)	83
Związek o wzorze 6	0
Związek o wzorze 7	0
Związek o wzorze 29	0
Związek o wzorze 8	0
Związek o wzorze 9	0
Związek o wzorze 30	0
Związek o wzorze 31	16
Związek o wzorze 11	7
Związek o wzorze 14	0
Związek o wzorze 15	3
Związek o wzorze 32	17
Związek o wzorze 16	0

Przykład IV. Działanie mikrobójcze — porównawcze hamowanie rozwoju.

W tablicy 4 podaje się porównawcze stężenia hamujące rozwój kilku wybranych gatunków z dwóch grup bakterii i grzybów. Ustala się, przy jakich stężeniach wymienione związki całkowicie hamują rozwój wybranych mikroorganizmów wprowadzonych do pożywek optymalnych dla tych mikroorganizmów. Stosowane w tych testach mikroorganizmy są bardzo rozpowszechnione i uodpornione na znane środki kondensujące i dezynfekujące.

Podane stężenie hamujące ustala się znaną metodą rozcieńczeń.

Testowane preparaty rozpuszczone w podanych rozcieńczalnikach stosuje się w różnych stężeniach. Do przygotowanych próbek wypełnionych standardowymi pożywkami wprowadza się określone ilości wstępnie rozpuszczonych preparatów. Wszystkie prace prowadzi się w warunkach sterylnych. Inkubację różnych podanych w tablicy 4 mikroorganizmów prowadzi się w temperaturze 30°C.

Podane w tablicy 4 wartości hamujące odnoszą się do stężeń, przy których nie zachodzi jeszcze rozwój bakterii. Jako rozcieńczalnik stosuje się glikol etylenowy.

Tablica 4

Działanie mikrobójcze — porównawcze stężenia hamujące rozwój

Substancja czynna	<i>Aspergillus terreus</i>	<i>Penicillium cameronense</i>	<i>Paecilomyces varioti</i>	<i>Trichophyton mentagrophytes</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Sacharomyces spec.</i>	<i>Bacterium proteus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Escherichia coli</i>
Związek o wzorze 7	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	6000	13200	6000
Związek o wzorze 12	13000	27000	27000	27000	27000	6900	13000	27000	27000	27000
Związek o wzorze 14	15100	27000	27000	27000	6400	27000	27000	15100	<6000	15100
Związek o wzorze 33	13300	26000	26000	26000	26000	26000	15000	15000	<5400	15000

11

Przykład V. Działanie mikrobójcze — konserwacja ściery drzewnego.

Ścier drzewny o wilgotności podanej w tablicy 5 traktuje się substancjami czynnymi o różnych stężeniach. Kawałki ściery o wielkości 2×2 cm układa się na pożywce zakażonej grzybami i następnie mierzy strefy hamowania. Ponadto kawałki o wymiarach 10×10 cm zakopuje się do ziemi i obserwuje stopień przegnicia po upływie 3, 6 i 10 tygodni.

Podane w tablicy 5 stężenia odnoszą się do wagi suchej.

Podane w kolumnie „stopień przegnicia” wartości liczbowe oznaczają: 0 — brak widocznego uszkodzenia, 1 — umiarkowane porażenie grzybem, 2 — silne porażenie grzybem, 3 — całkowite zgnicie.

Tablica 5

Działanie mikrobójcze — konserwacja ściery drzewnego

Zawartość wody w ściere: 50%

Substancja czynna	Stężenie	Strefa hamowania w mm		Stopień przegnicia po tygodniach		
		Aspergillus terreus	Penicillium camembense	3	6	10
Próba kontrolna		0	0	3		
Oktan fenylorteci (znany)	1,6 g/kg	5	—	1	1—2	
Związek o wzorze 7	1 g/kg	12	—	2	3	

Przykład VI. Działanie mikrobójcze — konserwacja farb powłokowych.

Substancje czynne dodaje się bezpośrednio do farb. Stosowane stężenia (w g substancji czynnej na litr wsadu) podane są w tablicy 6.

W tablicy tej oznacza się przez (—) brak objawów psucia się wywołanego mikroorganizmami i (+) farba zepsuta przez mikroorganizmy.

Ocenę przeprowadza się przez powleczenie pożywki i inkubacji w ciągu 24, 48 i 72 godzin.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają sposób wytwarzania substancji czynnej środka.

Przykład VII. Rozpuszcza się 27 g (0,1 mola) fluorku kwasu N-(fluorodwuchlorometylo) - N-fenyllokarbaminowego i 7,3 g (0,1 mola) acetonoksymu w 100 ml dioksanu. Mieszając wkrapla się 12 g (0,12 mola) trójetyloaminy i podnosi temperaturę do 30°C. Po zakończeniu reakcji mieszaninę porealicyjną wprowadza się do lodowatej wody, odsącza krystalizat i po osuszeniu krystalizuje się z benzyny pralniczej.

Otrzymuje się 27 g acetonoksymu kwasu N-(fluorodwuchlorometylo) - N-fenyllokarbaminowego o wzorze 7, o temperaturze topnienia 93—95°C, z 83% wydajności teoretycznej.

12

Tablica 6

Działanie mikrobójcze — konserwacja farb

Substancja czynna	Stężenie farby g/l	Psucie się wywołane mikroorganizmami po godzinach		
		24	48	72
1	2	3	4	5
Próba kontrolna		+	+	+
Związek o wzorze 34 (znany)	1	+	+	+
	1,5	—	+	+
	2	—	—	—
Związek o wzorze 35	0,25	—	—	—
	0,5	—	—	—
	0,75	—	—	—
Związek o wzorze 12	0,25	+	+	+
	0,5	—	—	—
	0,75	—	—	—

Przykład VIII. Rozpuszcza się 14,6 g (0,1 mola) α -oksiminofenyloacetonitrylu i 21 g (0,1 mola) fluorku kwasu N-(fluorodwuchlorometylo) - N-metylokarbaminowego w 100 ml dioksanu i w temperaturze pokojowej wkrapla się 12 g (0,12 mola) trójetyloaminy, przy czym temperatura wzrasta do około 30°C. Po reakcji dodaje się zimnej wody i odsącza się wytrącony przy tym krystaliczny produkt. Po wysuszeniu otrzymuje się 31 g estru fenylloacetonitryloksymowego kwasu N-(fluorodwuchlorometylo) - N-metylokarbaminowego o wzorze 6, o temperaturze topnienia 93°C, z 92% wydajności teoretycznej.

W sposób wyżej podany można również wytworzyć związki o wzorze 1 zestawione w tablicy 7.

Tablica 7

Związek	Właściwości fizyczne	
	Współczynnik załamania światła	Temperatura topnienia °C
1	2	3
Związek o wzorze 36	$n_D^{20} = 1,5268$	103—104°C
Związek o wzorze 37		
Związek o wzorze 17		
Związek o wzorze 18	$n_D^{20} = 1,4784$	104°C
Związek o wzorze 19		
Związek o wzorze 38		
Związek o wzorze 39	$n_D^{20} = 1,4968$	60—63°C
Związek o wzorze 8		
Związek o wzorze 9		
	$n_D^{20} = 1,4972$	80—82°C
	$n_D^{20} = 1,5428$	

Tab. 7 c.d.

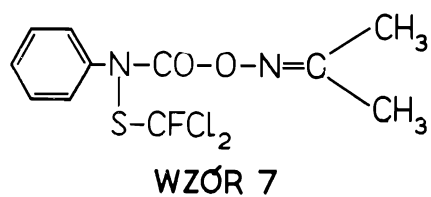
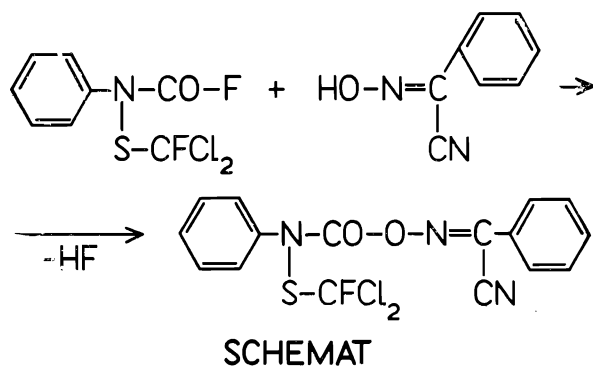
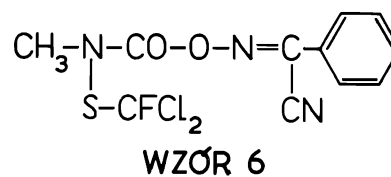
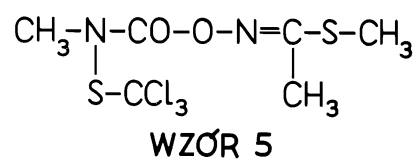
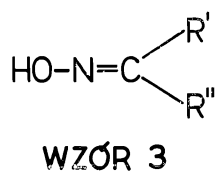
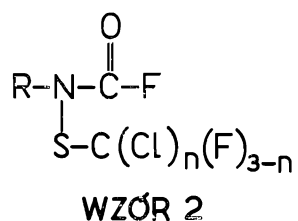
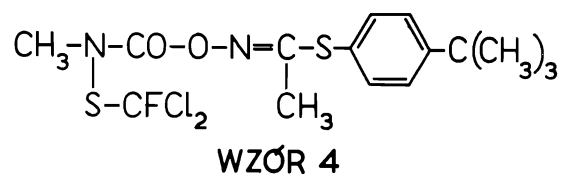
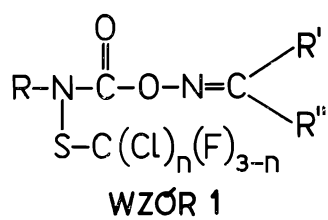
1	2	3
Związek o wzorze 35	$n_D^{20} = 1,4970$	
Związek o wzorze 40	$n_D^{20} = 1,4890$	
Związek o wzorze 11	$n_D^{20} = 1,4855$	
Związek o wzorze 12	$n_D^{20} = 1,5310$	
Związek o wzorze 15		77—79°C
Związek o wzorze 30		47—49°C
Związek o wzorze 31		94—97°C
Związek o wzorze 13	$n_D^{20} = 1,4895$	
Związek o wzorze 14		81°C
Związek o wzorze 41		95—98°C
Związek o wzorze 42		47—50°C
Związek o wzorze 15		65—67°C
Związek o wzorze 43		71—75°C
Związek o wzorze 20		83—86°C
Związek o wzorze 21		89—91°C
Związek o wzorze 44		80—83°C
Związek o wzorze 29	$n_D^{20} = 1,5771$	
Związek o wzorze 45		90—92°C
Związek o wzorze 32		90—91°C
Związek o wzorze 46		99—101°C
Związek o wzorze 16	$n_D^{20} = 1,5442$	
Związek o wzorze 47	$n_D^{20} = 1,5561$	
Związek o wzorze 48		125°C
Związek o wzorze 49	$n_D^{20} = 1,5647$	

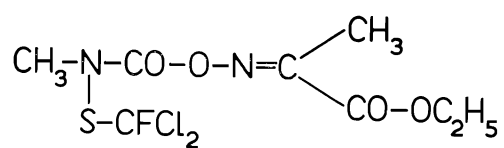
Tab. 7 c.d.

1	2	3
Związek o wzorze 50		70—72°C
Związek o wzorze 51		87°C
Związek o wzorze 52	$n_D^{20} = 1,5780$	
Związek o wzorze 53		108°C
Związek o wzorze 54		91—92°C
Związek o wzorze 55		71—72°C
Związek o wzorze 56		79—81°C
Związek o wzorze 57		101—111°C

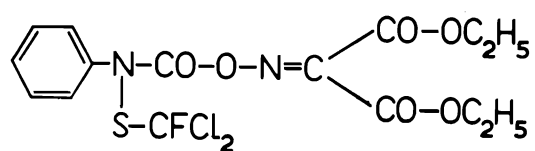
Zastrzeżenie patentowe

Srodek grzybobójczy i bakteriobójczy, **znamienny** tym, że jako substancję czynną zawiera N-sulfenylowane oksymy karbamidów o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy, cykloalkilowy lub rodnik arylowy ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, grupą nitrową, niższym rodnikiem alkilowym, grupą trójfluorometylową i/lub niższą grupą alkoksylową, R' i R'' oznaczają rodniki alkilowe i alkenylowe, ewentualnie podstawione grupami alkoksykarbonyłowymi i amidokarbonyłowymi, rodniki cykloalkilowe lub rodniki arylowe ewentualnie podstawione atomem chlorowca, grupą cyjanową, nitrową, trójfluorometylową, niższym rodnikiem alkilowym lub niższą grupą alkoksylową, ponadto oznaczają grupy cyjanowe, atomy chlorowców, grupy alkoksykarbonylowe i amidokarbonylowe, ponadto R' i R'' razem oznaczają rodnik cykloalkilidenowy zawierający 5—6 atomów węgla, przy czym rodnik cykloalkilidenowy jest ewentualnie podstawiony niższym rodnikiem alkilowym, niższym rodnikiem alkilenowym i rodnikiem cykloalkilowym, a n oznacza liczby 0, 1, 2 i 3, oraz ewentualnie znane nośniki.

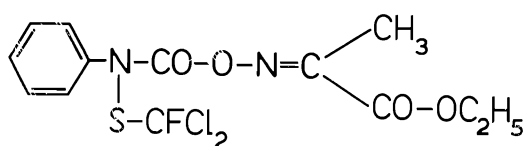




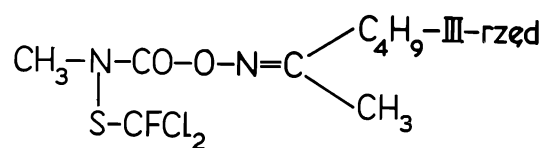
WZÓR 8



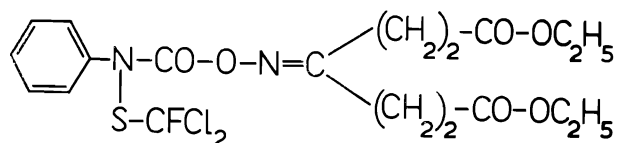
WZÓR 12



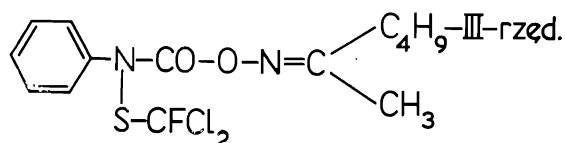
WZÓR 9



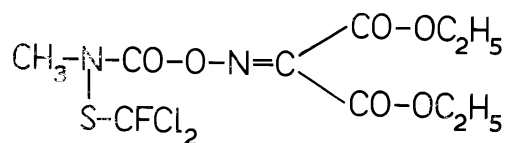
WZÓR 13



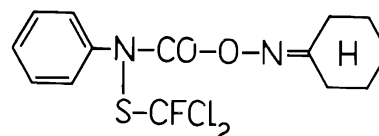
WZÓR 10



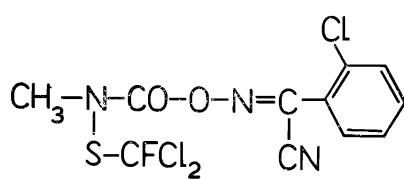
WZÓR 14



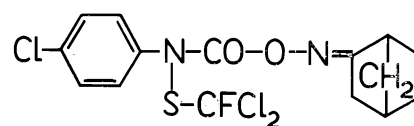
WZÓR 11



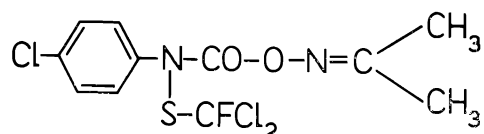
WZÓR 15



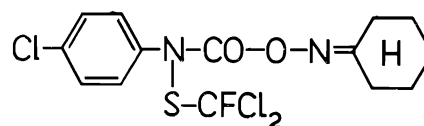
WZÓR 16



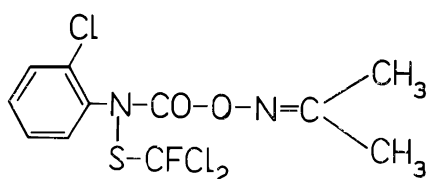
WZÓR 20



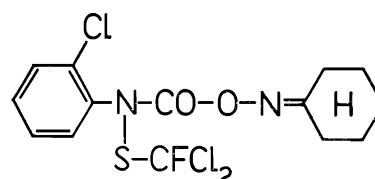
WZÓR 17



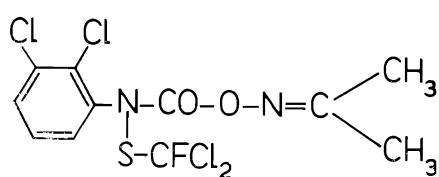
WZÓR 21



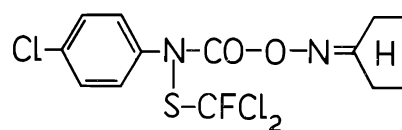
WZÓR 18



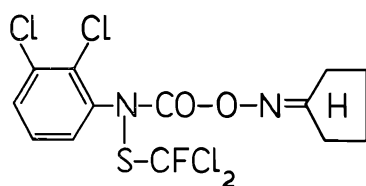
WZÓR 22



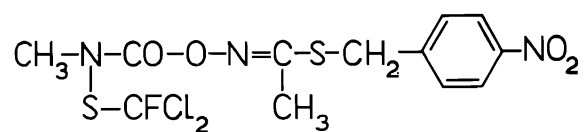
WZÓR 19



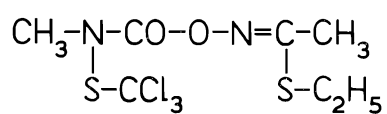
WZÓR 23



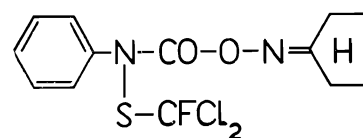
WZÓR 24



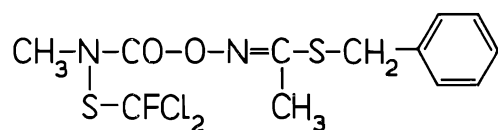
WZÓR 28



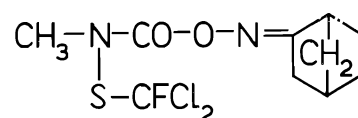
WZÓR 25



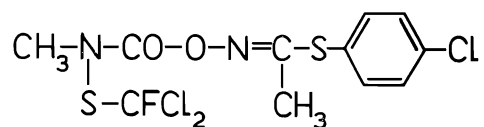
WZÓR 29



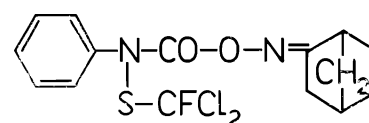
WZÓR 26



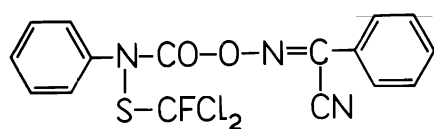
WZÓR 30



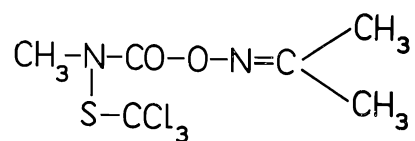
WZÓR 27



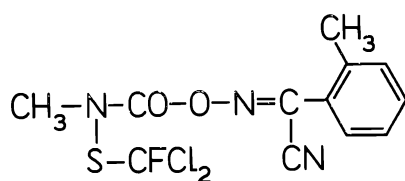
WZÓR 31



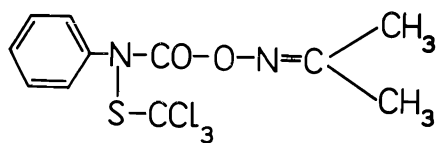
WZÓR 32



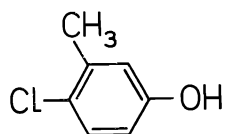
WZÓR 36



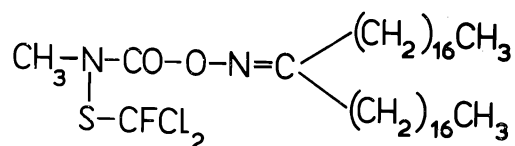
WZÓR 33



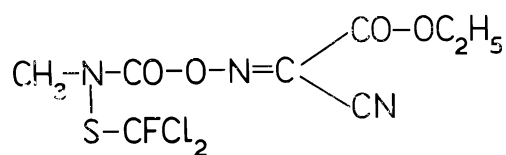
WZÓR 37



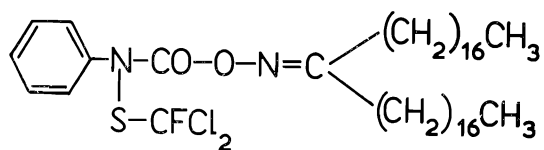
WZÓR 34



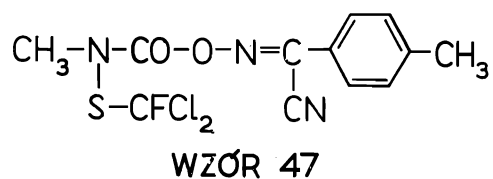
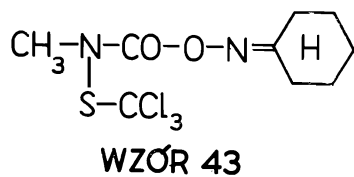
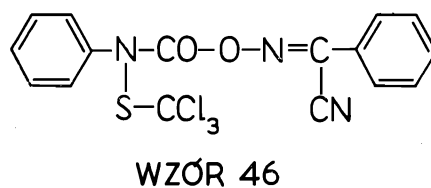
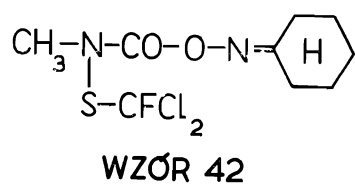
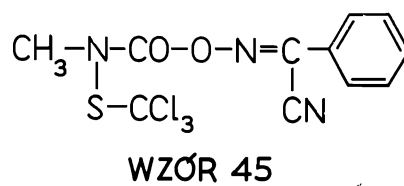
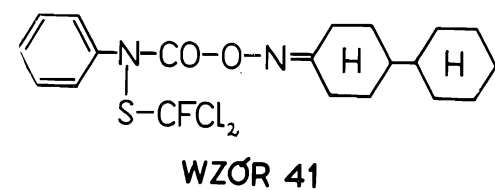
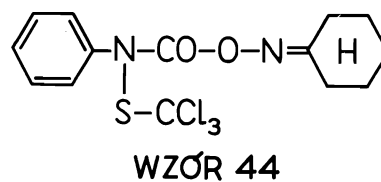
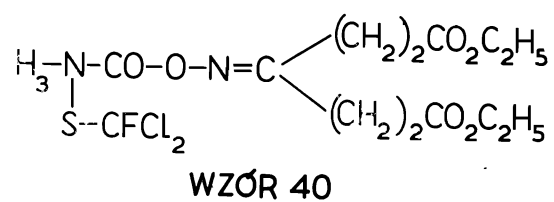
WZÓR 38

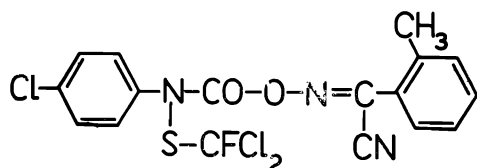


WZÓR 35

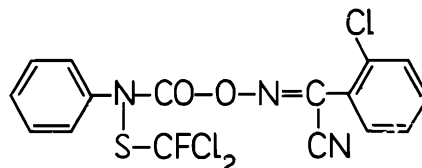


WZÓR 39

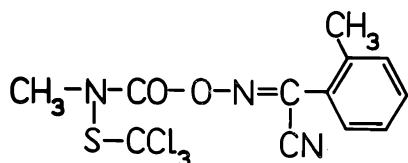




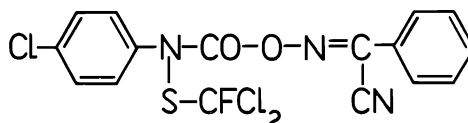
WZÓR 48



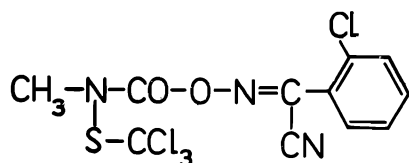
WZÓR 52



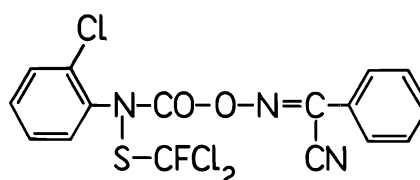
WZÓR 49



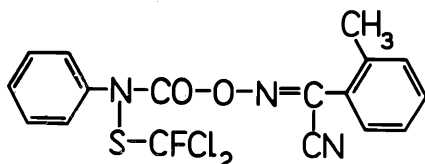
WZÓR 53



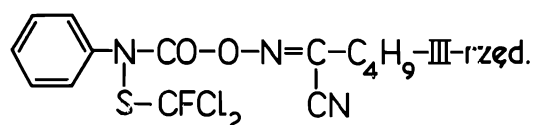
WZÓR 50



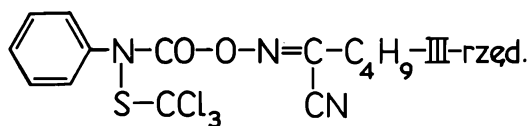
WZÓR 54



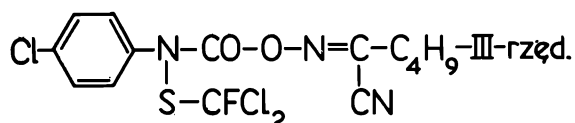
WZÓR 51



WZÓR 55



WZÓR 56



WZÓR 57