

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68695

Patent dodatkowy
do patentu

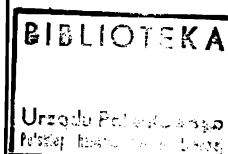
Kl. 45I,9/06

Zgłoszono: 29.XI.1969 (P 137 196)

Pierwszeństwo: 30.XI.1968 Republika
Federalna
Niemiec

MKP A01n 9/06

Opublikowano: 1.07.1974



Współtwórcy wynalazku: Werner Daum, Hans Scheinflug, Paul-Ernst Frohberger, Ferdinand Grewe

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

Środek grzybobójczy, bakteriobójczy, owadobójczy i roztoczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy, bakteriobójczy, owadobójczy i roztoczobójczy. Wiadomo, że związki tróchlorometylotio, a zwłaszcza N-tróchlorometylotio-czterowodoroftalimid można stosować jako środek grzybobójczy (niemiecki opis patentowy nr 921 290).

Stwierdzono, że nowe omega-cyjanoalkilokarbamoilobenzimidazole o wzorze ogólnym 1, występujące również w postaci tautomerycznej, w których R oznacza atom wodoru, grupę alkilokarbonylową o 1—4 atomach węgla lub alkoksycarbonylową o 1—5 atomach węgla, R' oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub atom wodoru, x oznacza liczbę 1—11, odznaczają się silnym działaniem grzybobójczym i bakteriobójczym oraz owadobójczym i roztoczobójczym.

Substancje czynne środka istnieją w równowadze tautomerycznej i odpowiadają zarówno wzorowi 1 jak i 2. Dla uproszczenia przy podawaniu wzorów uwzględniony został tylko wzór 1, który jednak obejmuje również odmianę tautomeryczną o wzorze 2.

Niespodziewanie okazało się, że substancje czynne o wzorze 1 odznaczają się lepszą skutecznością grzybobójczą niż znany N-tróchlorometylotio-czterowodoroftalimid, ponadto wykazują one działanie systemiczne.

Substancje czynne, odznaczając się silnym działaniem grzybobójczym i bakteriobójczym, w stężeniach stosowanych do zwalczania grzybów i bakterii nie uszkadzają roślin uprawnych, ponadto odznaczają się nieznaczną toksycznością dla ciepłokrwistych. Właściwości te umożliwiają stosowanie ich w postaci środków

2

ochrony roślin do zwalczania grzybów i bakterii. W postaci środka grzybobójczego stosuje się je do zwalczania Archimycetae, Phycomycetae, Ascomycetae, Basidiomycetae i Fungi imperfecti. Wykazują one bardzo szeroki zakres działania i można je stosować przeciw pasożytniczym grzybom i bakteriom porażającym rośliny w nadziemnych częściach lub z gleby oraz przeciw patogenom przenoszonym przez nasiona. Działają one niszcząco na liczne fitopatogenne grzyby porażające rośliny uprawne, np. na Cochliobolus miyabeanus, Mycosphaerella musicola, Cercospora personata, Botrytis cinerea i rodzaje Alternaria, Venturia (wywołujące choroby mączniakowe jabłoni i grusz), Phytophthora infestans, Plasmopara viticola. Działają ponadto na grzyby mączniaki jak Podosphaera leucotricha (mączniak jabłoniowy) i Erysiphe polyphaga (mączniak ogórkowy), wykazując nie tylko działanie ochronne lecz również lecznicze i systemiczne.

Działają doskonale na grzyby Piricularia oryzae i Pellicularia sasakii, dlatego mogą służyć do jednoczesnego zwalczania tych obu chorób ryżu. Stanowi to znaczny postęp, gdyż obecnie stosuje się przeciwko obu tym grzybom środki o różnej budowie chemicznej. Również skutecznie działają w postaci środka do zaprawiania ziarna i traktowania gleby, co stanowi szczególną zaletę, przeciwko fitopatogennym grzybom znajdującym się na ziarnie siewnym lub w glebie i wywołującym u roślin choroby kielków, korzeni, tracheomykozy, choroby łodygi, żdźbła, liści, kwiatów, owoców i nasion, np. przeciwko Tilletia caries, Helminthospora

rium gramineum, Fusarium nivale, Fusarium culmorum, Rhizoctonia, solani, Phialophora cinerescens, Verticillium alboatrum, Fusarium dianthi, Fusarium cubense, Fusarium solani, Sclerotinia sclerotiorum, Thielaviopsis basicola, Phytophthora cactorum. Zwalczają np. następujące bakterie: Xanthomonas oryzae, Pseudomonas lachrymans.

Ponadto odznaczają się działaniem owadobójczym i roztoczebójczym i w związku z tym można je stosować do niszczenia szkodliwych owadów o narzędzie gębowym ssącym i gryzącym, muchówek oraz roztoczy (Acarina), np. Myzus persicae, Plutella maculipennis, Drosophila melanogaster, Tetranychus urticae. Szczególnie skuteczne są w stadium jajowym.

W zależności od celu stosowania substancje czynne można przeprowadzić w znane zestawy, np. roztwory, emulsje, koncentraty do emulgowania, zawiesiny, proszki do sporządzania zawiesin, proszki rozpuszczalne, środki do suchej zaprawy ziarna, środki do opylania i granulaty. Otrzymuje się je w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozrzedzalnikami, które stanowią ciekłe rozpuszczalniki i/lub stałe nośniki, ewentualnie przy jednoczesnym stosowaniu substancji powierzchniowo czynnych, to jest emulgatorów i/lub dyspersatorów, przy czym w przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze.

Jako ciekłe rozpuszczalniki można zasadniczo stosować związki aromatyczne, np. ksylen, benzen, chlorowane związki aromatyczne, np. chlorobenzeny, parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, np. metanol, butanol, rozpuszczalniki o dużej polarności, np. dwumetyloformamid, sulfotlenek dwumetylowy oraz wodę; jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, np. kaoliny, tlenki glinu, talk, kredę i syntetyczne mączki nieorganiczne, np. kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia i krzemiany; jako emulgatory stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, np. estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, etery politlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. eter alkiloarylowopoliglikolowy, alkilosulfonian, arylosulfonian; jako dyspersatory stosuje się np. ligninę, ługig posiaraczynowe i metylocelulozę.

Zestawy substancji czynnych mogą zawierać dodatkowo inne znane substancje czynne. Zestawy zawierają na ogół 0,1–95% wagowych, korzystnie 0,5–90% wagowych substancji czynnej. Stosuje się je same lub w postaci zestawów lub przygotowanych z nich postaci użytkowych, np. gotowych do użycia roztworów, emulsji, zawiesin, past, środków do opylania, granulatów. Środek według wynalazku stosuje się w znany sposób, np. przez opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, opylanie w postaci mgły, rozsiewanie, odymianie, gazowanie, polewanie, zaprawianie i inkrustację. Stężenie substancji czynnych w gotowych do użycia preparatach waha się w szerokich granicach i na ogół wynosi 0,0001–10%, korzystnie 0,01–1%.

Przy traktowaniu ziarna siewnego stosuje się na ogół 0,1–10 g/kg ziarna, korzystnie 0,5–5 g/kg ziarna. Przy traktowaniu gleby stosuje się 1–500 g na 1 m³ gleby, korzystnie 10–200 g/m³. Substancje czynne można stosować z dobrym wynikiem w bardzo małych objętościach (sposób ULV) przy zawartości substancji czynnej w zestawie wynoszącej do 95% samej substancji.

Nowe cyanoalkilokarbamoilobenzimidazole o wzorze 1 otrzymuje się a) przez reakcję benzimidazoli o wzorze 3, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenia, z izocyjanianami cyanoalkilowymi o wzorze $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_x-\text{CN}$, w którym x ma wyżej podane znaczenie, lub b) przez reakcję benzimidazoli o wzorze 3 z chlorkami kwasów cyanoalkilokarbaminowych o wzorze $\text{Cl}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CN}$, w którym x ma wyżej podane znaczenia, lub c) przez reakcję w pierwszym etapie benzimidazoli o wzorze 3 z fosgenem, w drugim etapie przez reakcję otrzymanych chloroformylobenzimidazoli o wzorze 4, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenia, z cyanoalkiloaminami o wzorze $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_x-\text{CN}$, w którym x ma wyżej podane znaczenie.

Przy stosowaniu estru etylowego kwasu N-(benzimidazolilo-2')-karbaminowego i nitrylu kwasu omega-izocyjanotokapronowego jako związków wyjściowych w odmianie sposobu a) przebieg reakcji przedstawia schemat 1. Analogiczny przebieg reakcji według odmiany b) przedstawia schemat 2 a przebieg reakcji według odmiany c) przedstawia schemat 3.

Związki wyjściowe są przedstawione wzorami: 3, w którym R oznacza korzystnie atom wodoru, grupę metoksykarbonylową, lub etoksykarbonylową, R' oznacza korzystnie atom wodoru lub rodnik metylowy oraz $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_x-\text{CN}$, $\text{Cl}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CN}$ i $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_x-\text{CN}$, w których x oznacza korzystnie liczbę 5 lub 11.

Przykładowo poddaje się reakcji następujące benzimidazole: 4-metylo-, 4-etylo-, 4-propylo-, 4-izopropylo-, 4-n-butylo-, 4-II-rzęd-butylo-, 4-izobutylo-, 4-III-rzęd-butylo-2-aminobenzimidazol; 2-aminobenzimidazol; 5-metylo-, 5-etylo-, 5-propylo-, 5-izopropylo-, 5-n-butylo-, 5-II-rzęd-butylo-, 5-izobutylo-, 5-III-rzęd-butylo-2-aminobenzimidazol; ester metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, n-butylo-, II-rzęd-butylo-, izobutylo- i III-rzęd-butylo- kwasu N-(benzimidazolilo-2')-karbaminowego; 2-formyloamino-, 2-acetyloamino-, 2-propionyloamino-, 2-butyroiloamino-, 2-izobutyroiloamino-benzimidazol; ester metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, n-butylo-, II-rzęd-butylo-, izobutylo- i III-rzęd-butylo- kwasu N-(4' lub 5'-metylo-, 4' lub 5'-etylo-, 4' lub 5'-propylo-, 4' lub 5'-izopropylo-, 4' lub 5'-n-butylo-, 4' lub 5'-izobutylo-, 4' lub 5'-II-rzęd-butylo-, 4' lub 5'-III-rzęd-butylo-N-benzimidazolilo-2)-karbaminowego; 4' lub 5'-metylo-, 4' lub 5'-etylo-, 4' lub 5'-propylo-, 4- lub 5'-izopropylo-, 4' lub 5'-n-butylo-, 4' lub 5'-izobutylo-, 4' lub 5'-II-rzęd-butylo-, 4' lub 5'-III-rzęd-butylo- N-benzimidazolilo-2)-karbaminowego; 4' lub 5'-metylo-, 4' lub 5'-etylo-, 4' lub 5'-propylo-, 4- lub 5'-izopropylowy, 4' lub 5-n-butylo-, 4' lub 5'-izobutylo-, 4' lub 5'-II-rzęd-butylo-, 4' lub 5'-III-rzęd-butylo-N-benzimidazolilo 2-karbamoilometan-etan- izopropan-n-butan, izobutan i III-rzęd-butan.

Przykładowo stosuje się następujące aminy, izocyjaniany lub chlorki kwasów karbamidowych: omega-cyjanometylo-, omega-cyjanoeetylo-, omega-cyjanopropylo-, omega-cyjanobutylo-, omega-cyjanopentylo-, omega-cyjanoheksylo-, omega-cyjanohexylo-, omega-cyjanooktylo-, omega-cyjanononylo-, omega-cyjanodecylo-, i omega-cyjanoundecylo-aminę, izocyjan omega-cyjanometylu, omega-cyjanoeetyl, omega-cyjanopropylu, omega-cyjanobutyli, omega-cyjanopentylu, omega-cyjanoheksylu, omega-cyjanooktylu, omega-cyjanodecyli, omega-cyjanoundecyli.

nonpnylu, omega-cyjanodecyłu i omega-cyjanoundecyłu; chlorek kwasu omega-cyjanometylo-, omega-cyjanometylo-, omega-cyjanopropylo-, omega-cyjanobutylo-, omega-cyjanopentylo-, omega-cyjanoheksylo-, omega-cyjanooptylo-, omega-cyjanooptylo-, omega-cyjanononylo-, omega-cyjanodecylo- i omega-cyjanoundecylokarbaminowego.

Związki wyjściowe są przeważnie znane. (J. Am. Chem. Soc. 56, 444-6, 1934; opisy patentowe St. Zjedn. Am. nr nr. 2 933 502, 2 933 504, 3 010 968; belgijski opis patentowy nr 691 611, Ann. 562, 75-136, 1949; Ber. 89, 2 677-81, 1956).

Nowe związki wyjściowe można wytworzyć w znany sposób. Odmianę sposobu a) korzystnie prowadzi się w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, np. sulfo-
tlenku dwumetylowym, dwumetyloformamidzie, dwumetyloacetamidzie, acetonie, ketonie etylowym, chlorku metylenu, chloroformie, 1,2-dwuchlorooctanie, chlorobenzenie, toluenie, acetonitrylu, benzonitrylu lub octanie etylu w temperaturze od -10°C do $+60^{\circ}\text{C}$, korzystnie w temperaturze $20-40^{\circ}\text{C}$, przy czym można
dodać trzeciorzędowe aminy, np. trójetylaminę, dwumetyloanilinę, pirydynę lub pikolinę jako przyspieszacze reakcji. Reakcje można również prowadzić w trzeciorzędowej aminie lub w nadmiarze izocyjanianu cyanoalkilu w przypadku gdy stosuje się pochodne 2-aminobenzimidazolu, w którym R oznacza grupę alkilokarbonylową lub alkoksycarbonylową.

Według odmiany b) wprowadza się chlorek kwasu omega-cyanoalkilokarbaminowego do mieszaniny składającej się z pochodnej 2-aminobenzimidazolu w obojętnym rozpuszczalniku organicznym jak przy odmianie a) i trzeciorzędowej aminy, np. trójetylaminy, dwumetylobenzylaminy, dwumetyloaniliny, pirydyny, pikoliny lub chinoliny lub substancji o odczynie alkalicznym, np. węgla potasu, węgla sodu, boraksu lub fosforanu trójtłowego. Można również wprowadzić chlorek kwasu omega-cyanoalkilokarbaminowego do mieszaniny składającej się z pochodnej 2-aminobenzimidazolu i rozpuszczalnika organicznego nie mieszającego się z wodą i wody oraz substancji wiążącej kwas np. trzeciorzędowej aminy, lub ługu alkalicznego roztworu węgla metalu alkalicznego. Temperatura reakcji wynosi od -10°C do 10°C .

Według odmiany c) traktuje się najpierw fosgenem pochodną 2-aminobenzimidazolu o wzorze 3, korzystnie w postaci jednoclorowodoru w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, np. acetonitrylu, benzonitrylu, acetonie, metyloetyloketonie, benzenie, chlorobenzenie, chlorku metylenu lub chlorku etylenu w temperaturze od -40°C do $+20^{\circ}\text{C}$, korzystnie w temperaturze od -20°C do 0°C , następnie dodaje się równomolową ilość trzeciorzędowej aminy, np. dwumetyloaniliny, dwumetyloaniliny, pirydyny, pikoliny lub chinoliny.

Po oddestylowaniu nadmiaru fosgenu, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem lub po traktowaniu mieszaniny reakcyjnej wodą w drugim etapie odmiany c) prze-reagowuje się z omega-cyanoalkilaminą w obecności stechiometrycznej ilości trzeciorzędowej aminy. Można również do dwufazowej mieszaniny reakcyjnej składającej się z wody i obojętnego rozpuszczalnika nie mieszającego się z wodą, najpierw wprowadzić reagującą omega-cyanoalkilaminę, następnie dodać potrzebną do związania chlorowodoru ilość trzeciorzędowej ami-

ny lub wodnego ługu alkalicznego lub roztworu węgla metalu alkalicznego lub nadmiar omega-cyanoalkilamin. Temperatura reakcji zawiera się w granicach -30°C do około $+40^{\circ}\text{C}$, korzystnie od -3°C do 10°C .

Przykład I. Próby z Piricularia i Pellicularia. Rozpuszczalnik: 4 części wagowe acetonu; dyspergator: 0,05 części wagowych oleinianu sodu; inne dodatki: 0,2 części wagowych żelatyny oraz 95,75 części wagowych wody.

W celu uzyskania odpowiedniego stężenia substancji czynnej w cieczy do opryskiwania mieszano potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalników, po czym koncentrat rozcieńczono podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki. Cieczą do opryskiwania opryskano do oroszenia 2×30 , 2-4 tygodniowych sadzonek ryżu. Rośliny pozostawiono w szklarni do oschnięcia w temperaturze $22-24^{\circ}\text{C}$ i względnej wilgotności powietrza wynoszącej około 70%. Następnie część roślin zakażono wodną zawiesiną zarodników Piricularia oryzae w ilości 100 000-200 000/ml i wstawiono do pomieszczenia o temperaturze $24-25^{\circ}\text{C}$ i względnej wilgotności powietrza 100%. Drugą grupę roślin zakażono kulturą Pellicularia sasakii wyhodowaną na agarze słodowym i wstawiono do pomieszczenia o temperaturze $28-30^{\circ}\text{C}$ i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 100%.

Po 5-8 dniach od momentu zakażenia ustalono stopień porażenia przez Piricularia oryzae wszystkich zakażonych liści w % od stopnia porażenia roślin kontrolnych zakażonych lecz nie traktowanych środkiem. Po tym samym czasie ustalono stopień porażenia liści przez Pellicularia sasakii również w % w stosunku do porażenia roślin kontrolnych. 0% oznacza brak porażenia, 100% oznacza, że porażenie tak wysokie jak roślin kontrolnych.

W celu ustalenia leczniczego działania grzybobójczego powtórzono opisane próby z tym, że substancje czynne podawano nie przed zakażeniem lecz po 16 godzinach od momentu zakażenia. W tablicy 1 podano stosowane substancje czynne, ich stężenie oraz uzyskane wyniki.

Tablica 1

Próba z Piricularia (a) i Pellicularia (b).

Substancja czynna według przykładów	Porażenie w % od stopnia porażenia nie traktowanych roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej w %			
	a		b	
	0,05	0,025	0,05	0,025
Związek o wzorze 5 znany	ochr. 25		100	
XIII	lecz. 100			
	ochr. 0	0	0	17
	lecz. 0	0		
XVI	ochr. 0	0	0	29
	lecz. 0	50		
XIV	ochr. 0	0	0	0
	lecz. 0	0		
XII	ochr. 0	0	0	0
XV	ochr. 0		0	

ochr., — działanie ochronne, lecz. — działanie lecznicze.

Przykład II. Próba rozwoju grzybni. Stosowana pożywka: 20 części wagowych agaru, 30 części wagowych ekstraktu słodowego 950 części wagowych wody. Stosunek rozpuszczalnika do pożywki: 2 części wagowe acetonu na 100 części wagowych pożywki agarowej. W celu uzyskaniażądanego stężenia substancji czynnej w pożywce mieszano potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika. Koncentrat mieszano dokładnie w podanym stosunku z ciekłą pożywką ochłodzoną do 42°C i wlewano do naczynek Petriego o średnicy 9 cm. Następnie przygotowano kontrolne naczynka Petriego bez dodatku preparatu. Po ochłodzeniu się i zestaleniu pożywki naczynka za-

łożono podanym rodzajem grzybów i inkubowano w temperaturze około 21°C.

Ocenę wyników przeprowadzono po 4—10 dniach w zależności od szybkości rozwoju. Porównywano przy tym promieniowy rozrost grzybni na pożywkach traktowanych środkiem i pożywkach kontrolnych. Rozwój grzybni oznaczono liczbami umownymi 0—4 o następującym znaczeniu: 0 — brak rozrostu promieniowego, 1 — silne zahamowanie rozrostu promieniowego, 2 — średnie zahamowanie rozrostu promieniowego, 3 — słabe zahamowanie rozrostu promieniowego, 4 — rozrost taki sam jak na pożywce kontrolnej. W tablicy 2 podano stosowane substancje czynne, ich stężenia oraz uzyskane wyniki.

Tablica 2

Rozwój grzybni

Substancja czynna (przykłady)	Stężenie substancji czynnej (części/milion)	Grzyby									
		Pericularia oryzae	Phialophore cinereus	Pellicularia	Cercoospora musae	Verticillium alboatrum	Fusarium dianthi	Fusarium oxysporum	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Thielaviopsis basicola
Próba kontrolna		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
XIII	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
XVI		0	0	2	0	0	0				
XIV		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
XII								0	0	0	0
XV		0	1	1	0	0	0			0	0

Przykład III. Próba z bakteriami *Xanthomonas oryzae*. Rozpuszczalniki: 4 części wagowe acetonu; dyspersator: 0,5 części wagowych oleinianu sodu; woda 95,75 części wagowych; inne dodatki: 0,2 części wagowych żelatyny.

W celu uzyskania cieczy do opryskiwania o odpowiednim stężeniu substancji czynnej mieszano potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, następnie koncentrat rozcieńczono podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki.

Cieczą do opryskiwania opryskano do orosienia około 30-dniowe pędy ryżu. W celu oschnięcia rośliny wstawiono do szklarni o temperaturze 22—24°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Następnie zanurzano igły w wodnej zawieszynie bakterii *Xanthomonas oryzae* i zakażono rośliny przez nakłucie liści igłą. Po zakażeniu rośliny utrzymywano w pomieszczeniu o temperaturze 26—28°C, względnej wilgotności powietrza 80%. Po 10 dniach od momentu zakażenia ustalono stopień porażenia liści zakażonych przez nakłucie i traktowanych wcześniej preparatem w procentowym stosunku do porażenia liści kontrolnych zakażonych lecz nie traktowanych środkiem. 0% oznacza brak porażenia, 100% oznacza, że porażenie jest tak duże jak roślin kontrolnych.

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

Tablica 3

Próba z bakteriami *Xanthomonas oryzae*

Substancja czynna wg przykładu	Porażenie w % stopnia porażenia nie- traktowanych liści kontrolnych przy stę- żeniu substancji czynnej 0,05%
XIII	25
XVI	8
XIV	50

Przykład IV. Środek do zaprawiania ziarna przy śnieci pszenicznej (mykoza przenoszona przez ziarno).

W celu otrzymania odpowiedniego preparatu do suchego zaprawiania ziarna mieszano substancję czynną z mieszaniną składającą się z równych wagowo części talku i ziemi okrzemkowej uzyskując drobnoziarnistą mieszaninę o żądanym stężeniu substancji czynnej.

Ziarno siewne pszenicy zakażono chlamidosporami *Tilletia caries* w ilości 5 g/kg ziarna. W celu zaprawienia wstrząsano ziarno z substancją zaprawową w zamkniętej butelce. Ziarno umieszczono na wilgotnej glinie pod przykryciem składającym się z warstwy próchnicy właściwej i 2 cm warstwy wilgotnej ziemi kompostowej i utrzymywano w ciągu 10 dni w szafce chłodniczej w temperaturze 10° optymalnej dla kiełkowania zarodników. Następnie po podanym czasie zbadało pod mikroskopem kiełkowanie zarodników na

ziarnach pszenicy obsadzonych po około 100 000 zarodników. Substancja czynna jest tym aktywniejsza im mniej wykiełkowało zarodników.

Tablica 4
Środek do zaprawiania ziarna (śnieć pszeniczna)

Substancja czynna wg przykładu	Stężenie substancji czynnej w środku do zaprawiania ziarna w % wagowych	Dawka środka w g/kg ziarna	Kielkowanie zarodników w %
Nie zaprawione	-	-	> 10
XIII	30	1	0,000
	10	1	0,005
XVI	30	1	0,000
	10	1	0,005
XIV	30	1	0,000
	10	1	0,005
XII	30	1	0,000

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

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

Cieczą do opryskiwania opryskano do zwilżenia młode sadzonki pomidorów (Benny best) o 2—6 liściach asymilacyjnych. Rośliny wstawiono do szklarni o temperaturze 20°C i względnej wilgotności powietrza 70% na 24 godziny. Następnie rośliny zakażono wodną zawiesiną zarodników Phytophthora infestans, po czym rośliny umieszczono w komorze wilgotnej o temperaturze 18—20°C i 100% wilgotności powietrza. Po 5 dniach ustalono porażenie roślin w % stopnia porażenia roślin kontrolnych zakażonych lecz nie traktowanych środkiem. 0% oznacza brak porażenia, 100% oznacza, że porażenie jest tak duże jak roślin kontrolnych. W tablicy 5 podano stosowane substancje czynne, ich stężenie oraz uzyskane wyniki.

Tablica 5
Próba z Phytophthora

Substancja czynna (wg przykładu)	Porażenie w % stopnia porażenia nietraktowanych roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej w %	
	0,025	0,0062
Związek o wzorze 5 (znany)	52	75
XIII	12	49
XIV	1	12
XV	36	65
XVI	2	17
XVII	15	
XVIII	7	25

Przykład VI. Próba z Erysiphe. Rozpuszczalnik: 4,7 wagowych acetonu; emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylowopoliglikolowego; woda 95,0 części wagowych.

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

Otrzymaną cieczą do opryskiwania opryskano do oroszenia młode sadzonki ogórków (gatunek Delikatess) o około 3 liściach asymilacyjnych. Rośliny wstawiono do szklarni na 24 godziny w celu oschnięcia, następnie zakażono przez opylanie zarodnikami konidialnymi grzyba Erysiphe polyphaga. Rośliny wstawiono do szklarni o temperaturze 23—24°C i względnej wilgotności powietrza około 75%. Po 12 dniach ustalono stopień porażenia roślin w % stopnia porażenia roślin kontrolnych zakażonych, lecz nie traktowanych środkiem. 0% oznacza brak porażenia, 100% oznacza, że porażenie jest tak duże jak roślin kontrolnych.

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

Tablica 6

Próba z Erysiphe

Substancja czynna (wg przykładów)	Porażenie w % stopnia porażenia nie traktowanych roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej w %	
	0,0031	0,00156
Związek o wzorze 5 (znany)	100	100
XII	20	30
XIII	10	27
XIV	13	23
XVI	40	53

Przykład VII. Próba z Fusicladium (parch jabłoniowy) działanie ochronne. Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylowopoliglikolowego; woda 95 części wagowych.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żądanym stężeniu substancji czynnej mieszano potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńczono podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki. Cieczą do opryskiwania opryskiwano młode siewki jabłoni o 4—6 liściowym stadium rozwojowym. Rośliny utrzymywano w szklarni o temperaturze 20°C i względnej wilgotności powietrza 70%, następnie zakażono wodną zawiesiną zarodników konidialnych parcha jabłoniowego (Fusicladium dendriticum Fuck) i inkubowano w komorze wilgotnej w temperaturze 18—20°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 100%. Rośliny ponownie wstawiono do szklarni na 14 dni. Po 15 dniach od momentu zakażenia ustalono stopień porażenia siewek w % od stopnia porażenia siewek zakażonych lecz nie traktowanych środkiem. 0% oznacza brak porażenia,

100% oznacza, że porażenie jest tak duże jak roślin kontrolnych.

W tablicy 7 podano stosowane substancje czynne, ich stężenie oraz uzyskane wyniki.

Tablica 7

Próba z Fusicladium (działanie ochronne)

(Substancja czynna wg przykładów)	Porażenie w % stopnia porażenia nietraktowanych roślin kontrol- nych przy stężeniu substancji czynnej	
	0,00156	0,00039
Związek o wzorze 5 (znany)	32	77
XIII	2	20
XIV	0	28
XV	15	59
XVI	7	45

Przykład VIII. Próba z Podosphaera (mączniak jabłoniowy) działanie ochronne. Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylowo-poliglikolowego; woda: 95,0 części wagowych.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żądanym stężeniu substancji czynnej mieszano potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, następnie koncentrat rozcieńczono podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki. Cieczą do opryskiwania opryskano do oroszenia młode siewki jabłoni w 4—6 liściowym stadium rozwoju. Rośliny umieszczono na 24 godziny w szklarni o temperaturze 20°C, względnej wilgotności powietrza 70%, następnie zakażono przez opylenie zarodnikami konidialnymi parcha jabłoniowego (*Podosphaera leucotricha* Salm.) i umieszczono w szklarni o temperaturze 21—23°C, względnej wilgotności powietrza około 70%. Po 10 dniach od zakażenia ustalono stopień porażenia siewek w % od stopnia porażenia roślin kontrolnych zakażonych, lecz nie traktowanych środkiem. 0% oznacza brak porażenia, 100% oznacza, że porażenie jest tak duże jak roślin kontrolnych.

W tablicy 8 podano stosowane substancje czynne, ich stężenie oraz uzyskane wyniki.

Tablica 8

Próba z Podospheera (działanie ochronne)

Substancja czynna (wg przykładu)	Porażenie w % porażenia nie traktowanych roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej w %	
	0,00039	0,00019
N-S-CCl ₃ (znana)	100	100
XIII	0	1
XIV	1	0

Przykład IX. Próba z Fusicladium (parch jabłoniowy) działanie lecznicze. Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylowo-poliglikolowego; woda: 95,0 części wagowych.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żądanym stężeniu substancji czynnej mieszano potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, następnie koncentrat rozcieńczono podaną ilością wody zawierającej podane dodatki.

Młode siewki jabłoni w 4—6 liściowym stadium rozwoju zakażono wodną zawiesiną zarodników konidialnych parcha jabłoniowego (*Fusicladium dendriticum* Fuc) i inkubowano w ciągu 18 godzin w komorze wilgotnej w temperaturze 18—20°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 100%. W celu oschnięcia rośliny wstawiono ponownie do szklarni. Po oschnięciu rośliny opryskiwano do oroszenia otrzymaną cieczą do opryskiwania i ponownie wstawiono do szklarni. Po 15 dniach od momentu zakażenia ustalono stopień porażenia roślin w % od stopnia porażenia roślin zakażonych, lecz nie traktowanych środkiem. 0% oznacza brak porażenia, 100% oznacza, że porażenie było tak duże jak roślin kontrolnych.

W tablicy 9 podano stosowane substancje czynne, ich stężenie oraz uzyskane wyniki.

Tablica 9

Próba z Fusicladium (działanie lecznicze)

Substancja czynna (wg przykładu)	Porażenie w % stopnia porażenia nie leczonych roślin ochronnych przy stężeniu substancji czynnej w %	
	0,0125	0,0062
Związek o wzorze 6 (znany)	100	100
XII	1	9
XIII	9	16
XVI	24	22

Przykład X. Próba z Erysiphe (działanie systemiczne). Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; dyspergator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylowo-poliglikolowego; woda 95,0 części wagowych.

W celu otrzymania cieczy do polewania o żądanym stężeniu substancji czynnej mieszano potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, następnie koncentrat rozcieńczono podaną ilością wody zawierającą wymienione dodatki.

Pędy ogórków w jedno lub dwuliściowym stadium rozwoju wyhodowane w glebie standartowej polewano w ciągu 1 tygodnia 20 cm³ cieczy do polewania o podanych stężeniach w odniesieniu do 100 cm³ gleby. Tak potraktowane rośliny zakażono zarodnikami konidialnymi grzyba *Erysiphe cichoracearum*, następnie rośliny wstawiono do szklarni o temperaturze 23—24°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Po 12 dniach od momentu zakażenia ustalono stopień porażenia roślin w % stopnia porażenia roślin kontrolnych zakażonych lecz nie traktowanych środkiem. 0%

oznacza brak porażenia, 100% oznacza, że porażenie jest tak duże jak roślin kontrolnych.

W tablicy 10 podano stosowane substancje czynne, ich stężenia oraz uzyskane wyniki.

Tablica 10

Próba z Erysiphe (działanie systemiczne)

Substancja czynna (wg przykładu)	Porażenie w % stopnia porażenia nie traktowanych roślin kontrol- nych przy stężeniu substancji czynnej	
	30 części/milion	15 części/milion
XIII	0	48
XIV	0	52
XVI	68	100

Przykład XI. Próba z Fusicladium (działanie systemiczne). Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; dyspergator: 0,3 części wagowych eteru alkilowopoliglikolowego; woda 95,0 części wagowych.

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

Siewki jabłoni w 3—4 liściowym stadium rozwoju wyhodowano w standartowej glebie, polewano raz w tygodniu cieczą do polewania o podanych stężeniach substancji czynnej w ilości 20 cm³ na 100 cm³ gleby. Tak potraktowane rośliny zakażono wodną zawiesiną zarodników Fusicladium dentriticum Fuck i inkubowano w ciągu 18 godzin w komorze wilgotnej w temperaturze 18—20°C i względnej wilgotności powietrza 100%. Następnie rośliny ponownie umieszczono w szklarni. Po 15 dniach od momentu zakażenia ustalono stopień porażenia siewek w % od stopnia porażenia roślin kontrolnych zakażonych lecz nie traktowanych środkiem. 0% oznacza brak porażenia, 100% oznacza porażenie tak duże jak roślin kontrolnych.

W tablicy 11 podano stosowane substancje czynne, ich stężenia oraz uzyskane wyniki.

Tablica 11

Próba z Fusicladium (działanie systemiczne)

Substancja czynna (wg przykładu)	Porażenie w % stopnia porażenia nie traktowanych roślin kontrol- nych przy stężeniu substancji czynnej	
	30 części/milion	
XIII	4	
XIV	74	
XVI	60	

Przykład XII. 7,7 g (0,0376 mola) N-benzimidazolilo-2)-karbaminianu etylu, 30 ml suchego acetonu, 0,1 ml pikoliny potraktowano 10 g (0,045 mola) nitry-

lu kwasu omega-izocyjanotododekanokarboksylowego i 10 ml acetonu i mieszano w temperaturze 40°C w ciągu 2 godzin. Pozostawiono w spokoju w ciągu 18 godzin w temperaturze 23°C, następnie mieszaninę rozcieńczono 40 ml acetonu, krysztaly osączono i przemyto ligroiną. Krysztaly te w przeciwieństwie do N-(benzimidazolilo-2)-karbaminianu etylu są całkowicie rozpuszczalne w chlorku metylenu. Krysztaly wysuszono w temperaturze 40°C/0,1 tor. Otrzymano 13,5 g 2-etoksykarbonyloamino-3-omega-cyano- undecylokarbamilo-benzimidazolu o w zorze 7. Obliczono: 16,37% N i 11,23% O; otrzymano 16,2% N i 11,5% O. Widmo podczerwieniowe związku w KBr wykazuje grupę N—H, której proton znajduje się w mostku wodorowym, przez szerokie pasma absorpcji przy 3200 cm⁻¹, grupę (CH₂)_x przy 2920 cm⁻¹ i 715 cm⁻¹, grupę C=O zawartą w podstawniku cyjanoundecylokarbamoilowym przez pasmo absorpcji przy 1710 cm⁻¹ i grupę cyjanową przy 2240 cm⁻¹. Widmo nie wykazuje pasma dla grupy —N=C=O.

Wytwarzanie N-(benzimidazolilo-2)-karbaminianu etylu stosowanego jako związek wyjściowy.

2 mole chlorowodoru S-benzylizotiomocznika w 800 ml wody i 200 ml acetonitrylu potraktowano 302 g (2,78 mola) chloromrówczanu etylu. Wkroplono do tego ług sodowy z taką szybkością, aby przy stosowaniu chłodzenia zewnętrznego temperatura nie przekraczała 25°C i w takiej ilości, aby wartość pH nie przekroczyła 8. Mieszano jeszcze w ciągu 80 minut przy stałej kontroli wartości pH, ewentualnie dodając nieco ługu. Do dwuwartwowej mieszaniny dodano 1,5 l wody i oddzielono warstwę wodną. Do ciężkiej warstwy organicznej zawierającej N¹-etoksykarbonylo-2-benzylizotiomocznik i N¹,N²-bis(etoksykarbonylo)-2-benzylizotiomocznik dodano 0,5 l wody, 21,6 g (2 mola) o-fenylenodwuaminy oraz 180 g kwasu octowego, po czym mieszaninę ogrzewano w ciągu 15 minut przy mieszaniu do temperatury 80—90°C i utrzymano w tej temperaturze w ciągu 2 godzin.

Po ochłodzeniu warstwę wodną oddzielono, zmieszano pastowaty produkt reakcji z wodą i następnie z alkoholem izopropylowym, po czym otrzymane krysztaly odsączono. Krysztaly przemyto alkoholem izopropylowym i wodą i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 335 g (82% wydajności teoretycznej), N-(benzimidazolilo-2)-karbaminianu etylu. W wyniku destylacji przepłuczyn zawierającej alkohol izopropylowy otrzymano 156 g merkaptanu benzylowego o temperaturze wrzenia 86°C/16 tor.

Wytwarzanie nitrylu kwasu omega-izocyjanotododekanokarboksylowego. Roztwór 40 g nitrylu kwasu omega-aminodekanokarboksylowego w 100 ml chlorobenzenu nasycono chlorowodorem, następnie traktowano 45 g fosgenu w temperaturze 120°C w ciągu 2 godzin. Mieszaninę reakcyjną przedmuchano krótko azotem, następnie oddestylowano. Otrzymano 42,5 g nitrylu kwasu omega-izocyjanotododekanokarboksylowego o temperaturze wrzenia 124—126°C/0,1 tor.

Przykład XIII. 38 g (0,199 mola) N-(benzimidazolilo-2)-karbaminianu metylu, 80 ml chlorku metylenu, 1 ml pikoliny, 30 g (0,218 mola) nitrylu kwasu omega-izocyjanatokapronowego utrzymano w temperaturze 40°C w ciągu 3,5 godzin. Produkt reakcji rozpuszczono przez wprowadzenie 300 ml chlorku metyle-

nu, nierozpuszczony N-(benzimidazolilo-2)-karbaminian metylu odsączono. Przesącz potraktowano 200 ml benzyny i odparowano chlorek metylenu pod zmniejszonym ciśnieniem wytworzonym pompką wodną, przy czym wytrąciły się kryształy, które odsączono, przemyto małą ilością wody i wysuszono w temperaturze 40°C/0,1 tor. Wydajność wynosiła 56,2 g 2-metoksykarbonyloamino-3-omega-cyjanopentylokarbamoilo-benzimidazolu, wzór 8.

Obliczono: 21,26% N, 15,57% O, otrzymano 21,2% N, 14,5% O. Widmo podczerwieniowe związku w KBr wykazuje grupę N—H przy 3290 cm^{-1} , grupę $-(\text{CH}_2)_x$ przy 2940 cm^{-1} i 710 cm^{-1} , grupę cyjanową przy 2240 cm^{-1} , grupę C=O w podstawniku omega-cyjanopentylokarbamoilowym przy 1715 cm^{-1} . Widmo nie wskazuje na obecność grupy O=C=N.

Wytwarzanie N-(benzimidazolilo-2')-karbaminianu metylu (związek wyjściowy). Wprowadzono 1050 g (3,66 mola) chlorowodoru 2',4'-dwiuzopropylbenzylizotiomocznika (np. francuski opis patentowy nr 1 524 675), 2,2 l acetonitrylu, 1,1 l wody i 734 g (7,47 mola) chlormrówczanu metylu. Przy zewnętrznym chłodzeniu doprowadzono 25% ług sodowy, tak, aby temperatura nie przekroczyła 25°C i wartość pH nie wzrosła powyżej 8. Mieszano jeszcze w ciągu 30 minut przy sprawdzaniu wartości pH. W czasie reakcji krystalizował N₁N₂-bis-(metoksykarbonylo)-S-2',4'-dwiuzopropylbenzylizotiomocznik. Za pomocą filtru zanurzeniowego odsączono ciekłą fazę możliwie dobrze do naczynia reakcyjnego, przemyto około 5 l wody, następnie dodano 395 g (3,66 mola) fenylennodwuaminy oraz 330 g kwasu octowego i 2,8 l wody i ogrzewano w temperaturze 80 — 90°C w ciągu 100 minut.

Po ochłodzeniu ciekłą fazę odciągnięto, produkt reakcji w postaci pasty przemyto raz wodą następnie alkoholem izopropylowym, przy czym wydzieliły się kryształy. Kryształy oddzielono, przemyto alkoholem izopropylowym i wodą i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 582 g N-(benzimidazolilo-2)-karbaminianu metylu. Z przepłuczyn zawierających alkohol izopropylowy można uzyskać przez destylację 480 g merkaptanu 2,4-dwiuzopropylbenzylizotiomocznika o temperaturze wrzenia 70—73°C/0,08 tor. Zamiast chlorowodoru 2',4'-dwiuzopropylbenzylizotiomocznika można stosować 2',5'-dwiuzopropylbenzylizotiomocznik, przy czym jako produkt uboczny otrzymuje się markaptan 2,5-dwiuzopropylbenzylowy o temperaturze wrzenia 88°C/0,11 tor.

Przykład XIV. 31,8 g N-(benzimidazolilo-2)-karbaminianu etylu, 17 g pikoliny i 250 ml dwumetyloformamidu potraktowano 25 g nitrylu kwasu omega-izocyjanatokapronowego i utrzymano w temperaturze 60°C w ciągu 3 godzin. Roztwór przesączono, po 16 godzinnym staniu w temperaturze pokojowej rozcieńczono 2 l wody. Wytrącone kryształy oddzielono, przemyto wodą i 50% wodnym roztworem acetonitrylu, wysuszono w temperaturze 60°C/0,1 tor. Otrzymano 46,5 2-etoksykarbonyloamino-3-omega-cyjanopentylokarbamoilobenzimidazolu o wzorze 9.

Otrzymano: 20,5% N i 14,2% O, obliczono: 20,4% N i 13,98% O. Widmo związku w podczerwieni w KBr wykazuje silnie zasocjonowaną grupę N—H przy 3200 cm^{-1} , grupę $-(\text{CH}_2)_x$ przy 2930 cm^{-1} i 720 cm^{-1} ,

grupę cyjanową przy 2240 cm^{-1} i grupę C=O w podstawniku cyjanopentylokarbamoilowym przy 1715 cm^{-1} .

Przykład XV. Wychodząc z N-(5'-metylobenzimidazolilo)-2'-karbaminianu metylu otrzymano według przykładów XIII—XIV mieszaninę składającą się ze związku o wzorze 10 i związku o wzorze 11, o temperaturze topnienia 122°C (rozkład). Widmo w podczerwieni mieszaniny związków wykazuje grupę $-(\text{CH}_2)_x$ przy 2930 cm^{-1} , grupę cyjanową przy 2240 cm^{-1} , dwa pasma dla C=O w podstawnikach omega-cyjanopentylokarbamoilowych przy 1710 cm^{-1} i 1735 cm^{-1} . Widmo nie wykazuje obecności grupy O=C=N.

Przykład XVI. Według sposobów podanych w przykładach XII—XIV można wytworzyć również 2-propionyloamino-3-omega-cyjanopentylokarbamoilobenzimidazol o wzorze 12.

Otrzymano: 21,4% N i 9,82%, obliczono: 21,38% N i 9,77% O.

Widmo w podczerwieni związku w KBr wykazuje silnie zasocjonowane pasmo przy 3200 cm^{-1} , grupę $-(\text{CH}_2)_x$ przy 2935 cm^{-1} i 725 cm^{-1} , grupę cyjanową przy 2240 cm^{-1} i grupę C=O w podstawnikach omega-cyjanopentylokarbamoilowych przy 1710 cm^{-1} .

Przykład XVII. 13,3 g (0,1 mola) 2-aminobenzimidazolu wprowadzono do 140 ml acetonitrylu i 0,1 ml pikoliny i dodano 14 g nitrylu kwasu omega-izocyjanatokapronowego. Początkowo mieszano w ciągu 1 godziny w temperaturze -10°C następnie powoli temperaturę podnoszono. Utrzymano w spokoju w ciągu 18 godzin w temperaturze pokojowej, następnie oddzielono kryształy, przemyto je małą ilością acetonitrylu i wodą i wysuszono w temperaturze 50°C/0,1 tor. Otrzymano 25,5 g 1-omega-cyjanopentylokarbamoilo-2-aminobenzimidazolu o wzorze 13 wykazującego temperaturę topnienia 110°C (rozkład).

Otrzymano: 25,9% N i 6,17% O, obliczono: 25,85% N i 5,90% O.

Widmo związku w podczerwieni w KBr wykazuje grupę N—H₂ jako podwójne pasma przy 3418 cm^{-1} i 3430 cm^{-1} oraz przy 1600 cm^{-1} , grupę $-(\text{CH}_2)_x$ przy 2930 cm^{-1} , grupę cyjanową przy 2245 cm^{-1} , grupę C=O w podstawniku omega-cyjanopentylokarbamoilowym jako ramię absorpcji przy 1705 cm^{-1} . Widmo nie wykazuje obecności grupy O=C=N—.

Przykład XVIII. 29,4 g (0,2 mola) 2-amino-5-metylobenzimidazolu i 250 ml chlorku metylenu potraktowano w temperaturze -15°C 28 g (0,203 mola) nitrylu kwasu omega-izocyjanatokapronowego, mieszano w temperaturze 0°C w ciągu 90 minut, następnie temperaturę podniesiono i utrzymano temperaturę pokojową w ciągu 24 godzin. Kryształy odsączono w temperaturze 0°C przemyto 150 ml chlorku metylenu i wodą. Otrzymano 52 g 2-amino-3-omega-cyjanopentylokarbamoilo-5-metylobenzimidazolu, wzór 14, o temperaturze topnienia z rozkładem 110°C. Otrzymano: 24,2% N i 5,66% O, obliczono: 24,5% N i 5,61% O. Widmo podczerwieniowe związku w KBr wykazuje grupę N—H₂ przy 3430 cm^{-1} i przy 1608 cm^{-1} , grupę $-(\text{CH}_2)_x$ przy 2940 cm^{-1} i przy 705 cm^{-1} , grupę cyjanową przy 2240 cm^{-1} (grupę C=O podstawnika omega-cyano-

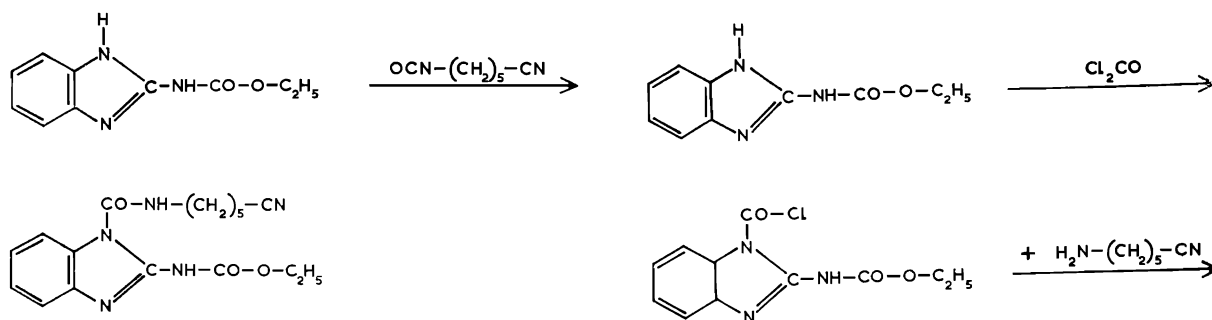
pentylokarbanoilowego jako ramie absorpcji przy 1705 cm^{-1} . Widmo nie wykazuje grupy $\text{O}=\text{C}=\text{N}$.

Zastrzeżenia patentowe

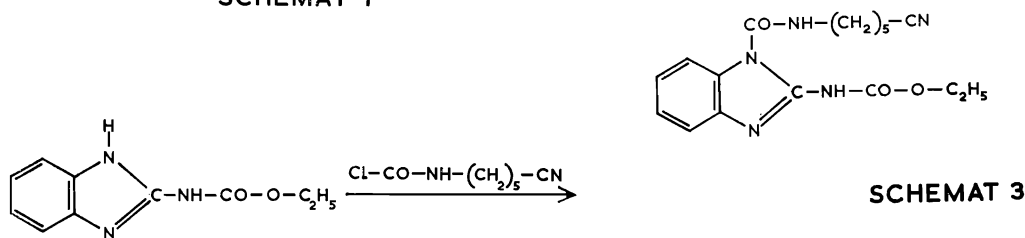
1. Środek grzybobójczy, bakteriobójczy, owadobójczy i roztaczobójczy, **znamienny tym**, że zawiera jako substancje czynną omega-cyanoalkilokarbamoilobenzimidazol o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru, grupę alkilokarbonylową o 1—4 atomach węgla lub alkoksycarbonylową o 1—5 atomach węgla, R' oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, x — oznacza liczbę 1—11.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera omega-cyanoalkilokarbamoilobenzimidazol o

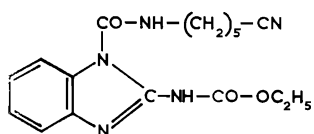
wzorze 1, wytworzony przez reakcję benzimidazolu o wzorze 3, w którym R, R' mają wyżej podane znaczenia z izocyjanianami o wzorze $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_x-\text{CN}$, w którym x ma wyżej podane znaczenie, lub przez reakcję benzimidazoli o wzorze 3, w którym R, R' mają wyżej podane znaczenie z chlorkiem kwasu omega-cyanoalkilokarbaminowego o wzorze $\text{Cl}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CN}$, w którym x ma wyżej podane znaczenie, lub przez reakcję benzimidazoli o wzorze 3 z fosgenem i następnie reakcję otrzymanego chlorku (benzimidazolilo-N)-karbonylu o wzorze 4, w którym R, R' mają wyżej podane znaczenie z omega-cyanoalkilaminą o wzorze $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_x-\text{CN}$, w którym x ma wyżej podane znaczenie.



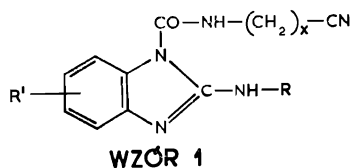
SCHEMAT 1



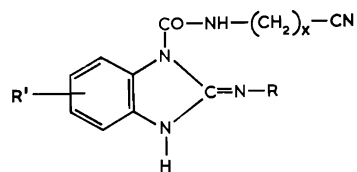
SCHEMAT 3



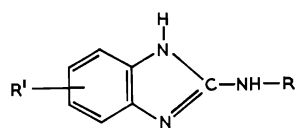
SCHEMAT 2



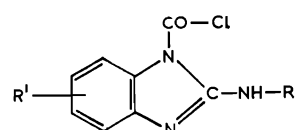
WZÓR 1



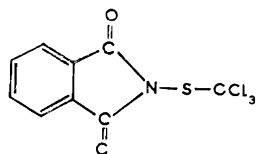
WZÓR 2



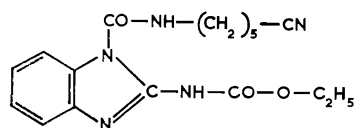
WZÓR 3



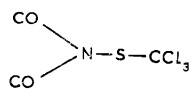
WZÓR 4



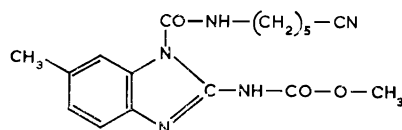
WZÓR 5



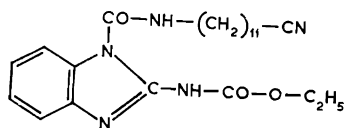
WZÓR 9



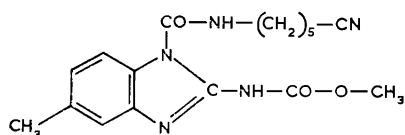
WZÓR 6



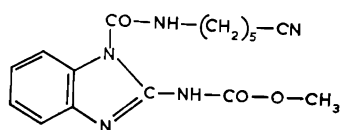
WZÓR 10



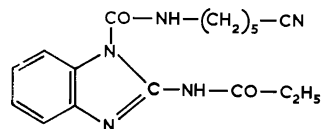
WZÓR 7



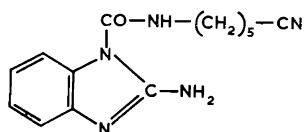
WZÓR 11



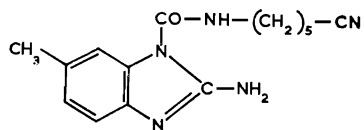
WZÓR 8



WZÓR 12



WZÓR 13



WZÓR 14