

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

71819

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP A01n 9/22

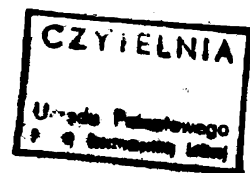
Zgłoszono: 18.03.70 (P. 139477)

Pierwszeństwo: 19.03.69 dla zastrz. 1;
02.04.69 dla zastrz. 2;
11.04.69 dla zastrz. 3;
19.04.69 dla zastrz. 4;
09.05.69 dla zastrz. 5;
27.05.69 dla zastrz. 6;
28.05.69 dla zastrz. 7 Japonia

Int. Cl². A01N 9/22

Zgłoszenie ogłoszono: 15.05.73

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sumitomo Chemical Company, Ltd.,
Osaka (Japonia)

Środek do zwalczania mikroorganizmów

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania mikroorganizmów, który jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imid o ogólnym wzorze 1, w którym X i X' oznaczają atomy chlorowca, a A oznacza podstawiony rodnik etylenowy o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ oznacza rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla, atom chlorowca, grupę alkilotio o 1–10 atomach węgla, grupę benzylotio, chlorowcofenylotio, metylofenylotio, nitrofenylotio, grupę dwualkiloaminową, w której rodnik alkilowy zawiera 1–6 atomów węgla, cykliczną drugorzędową grupę aminową o 4–5 atomach węgla, grupę morfolinową, grupę alkilosulfinylową o 1–10 atomach węgla niższą grupę alkenylosulfinylową lub grupę aralkilosulfinylową, a R₂ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla albo atom chlorowca, przy czym jeżeli R₂ oznacza rodnik alkilowy, to i R₁ oznacza rodnik alkilowy, a gdy R₂ oznacza atom chlorowca, wówczas R₁ również oznacza atom chlorowca, zaś gdy R₂ oznacza atom wodoru, wówczas R₁ nie oznacza rodnika alkilowego, albo A we wzorze 1 oznacza grupę cyklopropylenową o ogólnym wzorze 3, w którym R₃, R₄, R₅ i R₆ oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe o 1–4 atomach węgla, lub też A oznacza rodnik trójmetylenowy, cykloheksylen-1,2-owy, cykloheksenylen-1,2-owy, cykloheksadienylen-1,2-owy lub o-fenylenowy.

Jako podstawniki chlorowcowe w związkach o wzorze 1 występuje chlor, brom, jod i fluor, a przykładami drugorzędowych grup aminowych są grupy takie, jak grupa pirolidynowa i piperidynowa.

Związki o wzorze 1 przejawiają bardzo silne właściwości mikrobobójcze w stosunku do wielu mikroorganizmów, również grzybów powodujących choroby roślin i pasożytów żyjących na wielu produktach przemysłowych, a niektóre związki o wzorze 1 mają silne właściwości mikrobobójcze w stosunku do mikroorganizmów chorobotwórczych.

Związki o wzorze 1, w którym A oznacza grupę nie będącą grupą alkilosulfinyloetylenową lub aralkilosulfinyloetylenową, to jest związki o wzorze 1a, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie, a A' oznacza grupę o wzorze 2a, w którym R₂ ma wyżej podane znaczenie, a R₁ oznacza rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla, atom chlorowca grupę alkilotio o 1–10 atomach węgla, niższą grupę alkenylotio, acylotio lub aralkilotio, grupę fenylotio, chlorowcofenylotio, metylofenylotio, nitrofenylotio, grupę dwualkiloaminową o 1–6 atomach węgla,

drugorzędową grupę aminową o 4–5 atomach węgla lub grupę morfolinową, przy czym jeżeli R_2 oznacza rodnik alkilowy, wówczas R_1 również oznacza rodnik alkilowy, a gdy R_2 oznacza atom chlorowca, wówczas R_1 oznacza atom chlorowca, zaś gdy R_2 oznacza atom wodoru, wówczas R_1 nie oznacza rodnika alkilowego, albo A' oznacza grupę o wzorze 3, w którym R_3 , R_4 , R_5 i R_6 mają wyżej podane znaczenie lub też A' oznacza rodnik trójmetylenowy cykloheksylen-1,2-owy, cykloheksenylen-1,2-owy, cykloheksadienylen-1,2-owy lub o-fenylenowy, wytwarza się przez odwodnienie związku o ogólnym wzorze 4, w którym X , X' i A' mają wyżej podane znaczenie. Przebieg tej reakcji przedstawia schemat 1.

Związki o wzorze 1, w którym A oznacza grupę o wzorze 2, w którym R_2 oznacza atom wodoru, a R_1 oznacza grupę alkilotio, niższą grupę alkenylotio lub acylotio, grupę aralkilotio, chlorowcofenylotio, metylofenylotio, nitrofenylotio, grupę dwualkiloaminową, cykliczną drugorzędową grupę aminową, grupę morfolinową lub atom chlorowca, to jest związki o wzorze 1b, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie, a R_1 oznacza grupę alkilotio o 1–10 atomach węgla, niższą grupę alkenylotio lub acylotio, grupę aralkilotio, fenylotio, chlorowcofenylotio, grupę dwualkiloaminową o 1–6 atomach węgla, cykliczną drugorzędową grupę aminową o 4–5 atomach węgla, grupę morfolinową lub atom chlorowca, wytwarza się przez reakcję związku o ogólnym wzorze 5, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie, ze związkiem o ogólnym wzorze $R_1 H$, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie. Reakcja ta przebiega według schematu 2.

Związki o wzorze 1, w którym A oznacza grupę o wzorze 2, w którym R_2 oznacza atom wodoru, a R_1 oznacza atom chlorowca, to jest związki o wzorze 1c, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się przez działanie pięciochlorkiem fosforu lub tlenochlorkiem siarki na związek o ogólnym wzorze 6, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie. Reakcja ta przebiega według schematu 3.

Związki o wzorze 1, w którym A oznacza grupę o wzorze 2, w którym R_2 oznacza atom wodoru, a R_1 oznacza grupę alkilosulfinylową lub aralkilosulfinylową, to jest związki o wzorze 1d, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie, a R_1 oznacza rodnik alkilowy o 1–10 atomach węgla, rodnik aralkilowy lub niższy rodnik alkenylowy, wytwarza się przez utlenianie związku o ogólnym wzorze 7, w którym X , X' i R''_1 mają wyżej podane znaczenie. Reakcja ta przebiega według schematu 4.

Reakcja, której przebieg przedstawia schemat 1, umożliwia wytwarzanie wszystkich związków o wzorze 1, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie, a A ma wyżej podane znaczenie, lecz nie oznacza grupy alkilosulfinyloetylenowej i aralkilosulfinyloetylenowej. Reakcja ta polega na ogrzewaniu mono- N -(3,5-dwuchlorowcofenylo)-amidu kwasu dwukarboksylowego o wzorze 4 do temperatury 150–250°C, a korzystnie 180–200°C lub na działaniu na związek o wzorze 4 środkiem odwadniającym w temperaturze 20–150°C, a korzystnie w temperaturze 60–100°C. Jako środek odwadniający stosuje się np. bezwodnik kwasowy, taki jak bezwodnik kwasu octowego, pięciochlorek, tlenochlorek lub pięcioletek fosforu, chlorek acetylu lub chlorek tionylu, przy czym najkorzystniej jest stosować bezwodnik kwasu octowego. Środek odwadniający stosuje się w ilości większej niż równomolowej w stosunku do związku o wzorze 4. Reakcja przebiega wprawdzie bez stosowania rozpuszczalnika, ale korzystnie jest stosować czynnik grzejny lub rozpuszczalnik, np. czynnik taki jak ksylen, ciekłe węglowodory parafinowe, nitrobenzen, dwuchlorobenzen itp. lub rozpuszczalnik taki jak benzen, toluen, ksylen, chloroform, czterochlorek węgla itp. Reakcja trwa przeważnie 1/2–10 godzin.

W przypadku gdy we wzorze 4 symbole X i X' są identyczne, a grupa A' nie jest symetryczna, wyjściowe mono- N -(3,5-dwuchlorowcofenylo)-amidy kwasów dwukarboksylowych o wzorze 4 występują w postaci dwóch izomerów strukturalnych. Niezależnie jednak od tego, jaki zastosuje się produkt wyjściowy, otrzymany N -(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imid o wzorze 1a ma jednakową budowę.

Związki o wzorze ogólnym 4 są związkami nowymi. Otrzymuje się je łatwo np. przez reakcję 3,5-dwuchlorowcoaniliny z bezwodnikiem kwasowym, jak to uwidacznia schemat 5. We wzorach występujących w tym schemacie wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Reakcja, której przebieg przedstawia schemat 2, jest reakcją przyłączenia do podwójnego wiązania pomiędzy dwoma atomami węgla imidu kwasu N -(3,5-dwuchlorowcofenylo)-maleinowego. Prowadzi się ją w ten sposób że imid o ogólnym wzorze 5, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie, poddaje się zetknięciu ze związkiem o wzorze ogólnym $R''_1 H$, w którym R''_1 ma wyżej podane znaczenie. Związek o wzorze $R''_1 H$ stosuje się w ilości równomolowej lub w niewielkim nadmiarze w stosunku do związku o wzorze 5. Temperatura reakcji zależy od rodzaju grupy R''_1 a przeważnie wynosi –10°C do 100°C, korzystnie 0–30°C gdy R''_1 oznacza grupę alkilotio, niższą grupę alkenylotio lub acylotio, grupę aralkilotio, fenylotio, chlorofenylotio, metylofenylotio, nitrofenylotio, grupę dwualkiloaminową, cykliczną drugorzędową grupę aminową o 4–5 atomach węgla lub grupę morfolinową. Gdy zaś R''_1 oznacza atom chlorowca wówczas reakcję prowadzi się w temperaturze 0–100°C, a korzystnie 20–50°C. Reakcję tę prowadzi się w rozpuszczalniku, przy czym dobór jego zależy od rodzaju podstawnika R''_1 we wzorze $R''_1 H$.

Ogólnie biorąc jako rozpuszczalnik stosuje się benzen, toluen, ksylen, węglowodory alifatyczne, rozpuszczalniki o małej polarności, takie jak eter, chloroform itp., dioksan, czterowodorofuran, dwumetyloformamid, sulfotlenek dwumetylu itp. Jeżeli R''_1 oznacza chlorowiec, wówczas stosuje się odpowiedni zasadowy katalizator, np. trzeciorzędową aminę, taką jak trójetiloamina, dwumetyloanilina, dwuetyloanilina, pirydyna, N-metylomorfolina itp. Szczególnie korzystnie jest stosować trójetiloaminę.

Imidy o wzorze 5 otrzymuje się łatwo np. przez reakcję 3,5-dwuchlorowcoaniliny z bezwodnikiem kwasu maleinowego.

Reakcja, której przebieg przedstawia schemat 3, polega na tym, że na kwas N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-maleinowy o wzorze 6, w którym X i X' mają wyżej podane znaczenie, działa się równomolową ilością lub niewielkim nadmiarem środka chlorowcującego, takiego jak pięciochlorek fosforu lub chlorek tionylu, w temperaturze 0–80°C, korzystnie 20–80°C. Reakcję tą prowadzi się ewentualnie w rozpuszczalniku takim, jak chloroform, czterochlorek węgla, chlorobenzen itp. Po zakończeniu reakcji produkt przemycza się wodą, suszy i przekrystalizowuje z odpowiedniego rozpuszczalnika, takiego jak mieszanina benzenu z etanolem, benzyny z benzenem, eteru naftowego z benzenem lub n-heksanu z benzenem.

Związki o wzorze 6 wytwarza się łatwo np. przez reakcję 3,5-dwuchlorowcoaniliny z bezwodnikiem kwasu maleinowego.

Reakcja, której przebieg przedstawia schemat 4, polega na utlenianiu tioeterów o wzorze 7, w którym X, X' i R''_1 mają wyżej podane znaczenie. Na związek o wzorze 7 działa się środkiem utleniającym w ilości co najmniej stechiometrycznej. Jako środek utleniający stosuje się np. nadtlenek wodoru, organiczny kwas nadtlenowy, taki, jak kwas nadmanganowy, nadooctowy lub nadbenzoesowy, a także kwas chromowy lub nadmanganian. Reakcję tę prowadzi się w temperaturze 0–40°C, a korzystnie 20–30°C, przy czym środek utleniający taki jak kwas chromowy lub nadmanganian korzystnie stosuje się w niezbyt dużym nadmiarze. Reakcja przebiega łatwo w środowisku rozpuszczalnika mieszającego się z wodą, takiego jak aceton, alkohol, kwas octowy itp. Tioetery o wzorze 7 wytwarza się w sposób opisany wyżej przy omawianiu reakcji zachodzących według schematu 1 lub 2.

Otrzymane związki o wzorze 1 oczyszczają się w razie potrzeby znanymi sposobami, np. przez przekrystalizowywanie z odpowiedniego rozpuszczalnika.

Jak wyżej wspomniano N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imidy o wzorze ogólnym 1 mają silne zdolności zwalczania różnych mikroorganizmów, a między innymi chorobotwórczych grzybów np. *Pyricularia oryzae*, *Cochliobolus miyabeanus*, *Xanthomonas oryzae*, *Sphaerotheca fulginea*, *Pellicularia sasakii*, *Pellicularia filamentosa*, *Fusarium oxysporum*, *Corticium rolfsii*, *Botrytis cinerea*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Alternaria kikuchiana*, *Alternaria mali*, *Glomerella cingulata* i *Pythium aphanidermatum* oraz pasożytów produktów przemysłowych, np. *Aspergillus niger* i mikroorganizmów chorobotwórczych, np. *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Trichophyton rubrum*.

Stwierdzono, że te właściwości występują tylko wtedy, gdy atom azotu jest podstawiony grupą 3,5-dwuchlorowcofenylową, natomiast nie występują wcale, jeżeli rodniki fenylowe znajdują się w innych pozycjach. Twierdzenie to jest poparte wynikami niżej opisanych prób.

Próba 1. Preparat w postaci proszku, zawierający badaną substancję, rozcieńcza się wodą do określonego stężenia i opryskuje nim rośliny ryżu hodowane w doniczkach i mające po 3 liście. Na 1 doniczkę stosuje się po 7 ml roztworu. Po upływie 1 dnia rośliny zakaża się przez opryskanie zawiesiną zarodników *Pyricularia oryzae* i po upływie dalszych 5 dni oblicza się plamy chorobowe na 10 liściach. Wyniki podane w tablicach I–V świadczą o tym, że N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imidy o wzorze 1 mają właściwości grzybobójcze znacznie silniejsze niż związki analogiczne, np. odpowiadające im izomery.

Próba 2. Badanymi związkami w postaci preparatów do opylania opyla się rośliny ryżu w stadium 4 liści, stosując 100 mg preparatu na 1 doniczkę o średnicy 9 cm. Następnego dnia rośliny opryskuje się zawiesiną zarodników *Cochliobolus miyabeanus* i po upływie 3 dni oblicza plamy chorobowe. Wyniki podano w tablicach 6–12 przy czym wyniki te świadczą o tym, że właściwości grzybobójcze związków o wzorze 1 są silniejsze niż odpowiednie właściwości związków analogicznych, np. izomerów.

Próba 3. Rośliny ryżu wychodowane w doniczkach o średnicy 9 cm, mające wysokość 50–60 cm, traktuje się badanymi związkami w postaci koncentratów dających się emulgować, przy czym na 1 doniczkę stosuje się 10 ml emulsji. Po upływie 3 godzin łodygi roślin zaszczepia się grzybnia *Pellicularia sasakii* i po 5 dniach stała stopień uszkodzenia roślin, postępując się następującym wzorem.

$$\text{Stopień uszkodzenia} = \frac{\Sigma(\text{wskaźnik zakażenia} \times \text{liczba łodyg})}{\text{całkowita liczba łodyg} \times 3} \times 100$$

przy czym wskaźnik zakażenia określa się liczbami 0–3, które mają następujące znaczenie

- 0 oznacza brak plam chorobowych na pochwie rośliny
- 1 oznacza występowanie plam chorobowych nikłych
- 2 oznacza występowanie plam o średnicy mniejszej niż 3 cm
- 3 oznacza występowanie plam o średnicy większej niż 3 cm.

Wyniki prób podane w tablicach XIII–XVIII świadczą o tym, że związki o wzorze 1 mają właściwości grzybobójcze silniejsze niż odpowiednie właściwości związków analogicznych.

Preparat TUZ zawiera w stosunku wagowym 40% dwusiarczku czterometylotiokarbamylu, 20% bis-(dwumetylodwutiokarbaminianu) metyloarsyny i 20% dwumetylodwutiokarbaminianu cynku.

Próba 4. Glebę z pola uprawnego umieszcza się w doniczkach o średnicy 9 cm i zakaża dodając na powierzchnię po 10 ml gleby zakażonej *Pellicularia filamentosa*, po czym do każdej doniczki dodaje się 15 ml emulsji, otrzymanej przez rozcieńczenie wodą koncentratów zawierających badane związki. Po upływie 2 godzin zasiewa się 10 nasion ogórków i po 5 dniach obserwuje się stan zakażenia roślin i oblicza procent wzejścia z następującego równania:

$$\text{procent wzejścia} = \frac{\text{Liczba roślin zdrowych wzeszłych w doniczkach zakażonych}}{\text{Liczba roślin wykiełkowanych bez zakażenia i traktowania badanym związkiem}} \times 100$$

Wyniki podane w tablicach XIX–XXV świadczą o tym, że związki o wzorze 1 mają właściwości dezynfekcyjne silniejsze niż znane związki analogiczne.

Próba 5. Każdy z badanych związków w postaci proszku dającego się zwilżać rozcieńcza się wodą do określonego stężenia badanej substancji i roztworem tym zrasza sadzonki dyni hodowane w doniczkach o średnicy 12 cm i mające 3–4 liście. Na 1 doniczkę stosuje się 7 ml roztworu. Po upływie 1 dnia rośliny zrasza się zawiesiną zarodników *Sphaerotheca foliacea* i po upływie dalszych 10 dni obserwuje objawy chorobowe na 4 górnych liściach roślin, ustalając stopień uszkodzenia na podstawie wzoru:

$$\text{stopień uszkodzenia} = \frac{\sum (\text{wskaźnik zakażenia z liczbą liści})}{\text{całkowita liczba liści} \times 5} \times 100$$

Wskaźnik zakażenia określa się liczbami 0, 1, 3, 5, przy czym 0 oznacza brak objawów chorobowych, 1 – nikłe objawy 3 – średnie objawy i 5 oznacza duże plamy chorobowe. Wyniki podano w tablicach XXVI–XXX, przy czym wyniki te dowodzą, że aktywność grzybobójcza związków o wzorze 1 jest większa niż analogicznych związków.

Próba 6. Metodą roztworu agarowego bada się właściwości hamowania rozwoju różnych grzybów bakteriobójczych przez N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imidy o wzorze 1 na przykładzie N-(3,5'-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu cyklopropanodwukarboksylowego. Wyniki podano w tablicy XXXI.

Próba 7. W sposób podany w próbie 6 bada się zdolność N-(3,5'-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu cyklopropanodwukarboksylowego hamowania wzrostu *Aspergillus niger* ATCC 9642. Wyniki podano w tablicy XXXII.

Określenie 2000< oznacza, że przy stężeniu związku wynoszącym 2000 części/milion nie stwierdza się żadnej aktywności tego związku.

Próba 8. Metodą roztworu agarowego bada się zdolność hamowania rozwoju różnych grzybów chorobotwórczych przez N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imid kwasu glutarowego. Wyniki podano w tablicy 33.

Próba 9. Metodą podaną w próbie 8 bada się zdolność hamowania rozwoju *Aspergillus niger* ATCC 9642 przez N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imid kwasu glutarowego. Wyniki podano w tablicy 34.

Określenie 5000< oznacza, że przy stężeniu związku wynoszącym 5000 części/milion nie stwierdzono żadnej aktywności związku.

Próba 10. Metodą roztworu agarowego bada się zdolność hamowania wzrostu chorobotwórczych grzybów przez N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imid kwasu α -chlorobursztynowego. Wyniki podano w tablicy 35.

Próba 11. Metodą roztworu agarowego bada się zdolność hamowania wzrostu *Aspergillus niger* przez N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imid kwasu α -chlorobursztynowego. Wyniki podano w tablicy 36.

Próba 12. Metodą roztworu agarowego bada się zdolność hamowania rozwoju chorobotwórczych bakterii i grzybów przez N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imid kwasu etylosulfinylobursztynowego (związek 1) i przez N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imid kwasu n-butylosulfinylobursztynowego. Wyniki podano w tablicy 37.

Próba 13. Metodą roztworu agarowego bada się zdolność hamowania rozwoju grzyba *Aspergillus niger* ATCC 9642 przez N-(3,5-dwuchlorofenyl)-imid kwasu etylosulfinylobursztynowego i przez N-(3,5-dwuchlorofenyl)-imid kwasu n-butylosulfinylobursztynowego. Wyniki podano w tablicy 38.

Wyniki podanych wyżej prób świadczą o tym że związki o ogólnym wzorze 1 są cennymi środkami zwalczającymi mikroorganizmy szkodliwe dla rolnictwa, wyrobów przemysłowych, a niektóre z tych związków mogą być stosowane jako środki farmakologiczne. Jako środki do zwalczania grzybów i bakterii związki o wzorze 1 stosuje się korzystnie zmieszane ze znanymi nośnikami, w postaci preparatów takich jak proszek do opylania, proszek dający się zwilżać, preparaty olejowe do rozpylania, aerozole, tabletki, koncentraty dające się emulgować, preparaty granulowane, maście itp.

Oprócz związków o wzorze 1 preparaty te mogą zawierać jeden lub kilka znanych związków grzybobójczych, owadobójczych, i chwastobójczych, takich jak blastycydyna S, kasugamycyna, polioksyn, ceilocydyna, chloramfenikol, 0,0-dwuetylo-S-benzylfosforotiolan, S,S-dwufenylofosforodwutiolan O-etylowy, S-benzylfosforotiolan 0,0-dwuiizopropylowy, S-benzylfenylotiofosfonian O-etylowy, pięciochlorobenzaldoksym, alkohol pięciochlorobenzylowy, nityl kwasu pięciochloromigdałowego, octan pięciochlorofenylu, metyloarsonian żelaza metyloarsonian amonowożelazowy, γ -1, 2, 3, 4, 5, 6-sześciochlorocykloheksan, 1,1,1-trójkloro-2,2-bis-(p-chlorofenyl)-etan, fosforotionian 0,0-dwumetylo-O-(p-nitrofenylu), fosforodwutionian S-[1,2-bis-(etoksykarbonylo)-etylo]-0,0-dwumetylu, fenylofosfonotionian O-etylo-O-nitrofenylu, N-metylokarbaminian α -naftyli, fosforotionian 0,0-dwumetylo-O-(p-nitro-m-metylofenylu), chryzantemian 3,4,5,6-czterowodoroftalimidometylu, N-metylokarbaminian 3,4-dwumetylofenylu, tiofosforan 0,0-dwuetylo-O-(2-izopropyl-6-metylo-4-pyrimidynyli), fosforan, 0,0-dwumetylo-2, 2-dwuchlorowinyli, 1,1-bis-(p-chlorofenyl)-2,2,2-trójkloroetan, 1,2-dwubromoetan, 1,2-dwubromo-3-chloropropan, etyleno-bis-(dwutiokarbaminian) cynku, etyleno-bis-(dwutiokarbaminian) manganu, 2,3-dwuchloro-1, 4-naftochinon, imid kwasu N-(trójklorometylotio)-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksylowego, imid kwasu N-(1,1,2,2-czterochloroetylotio)-4-cyklohekseno-1,2-dwukarboksylowego, nityl kwasu czterochloroizoftalowego, sól sodowa kwasu p-dwumetyloaminobenzenodwuazosulfonowego, 2,4-dwuchloro-6-(2-chloroanilino)-S-triazyna, kwas 2,4-dwuchlorofencksyoctowy, kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy, anilid kwasu 3,4-dwuchloropropionowego, eter 2,4-dwuchlorofenyl-4'-nitrofenylowy i 2-chloro-4, 6-bis(etyloamino)-S-triazyna. Preparaty te mogą także zawierać jeden lub kilka znanych związków o właściwościach nicieniobójczych, roztoczobójczych, związków dezynfekujących, nawozów sztucznych, dodatków spulchniających glebę i środków regulujących wzrost roślin.

Środki według wynalazku mają np. następujące postaci użytkowe.

A. Środki w postaci pyłu, otrzymanego przez zdyspergowanie co najmniej jednego imidu o wzorze 1 w obojętnym nośniku, takim jak talk, ziemia okrzemkowa, mąka drzewna lub trociny. Stężenie substancji czynnej wynosi 0,1–50% wagowych.

B. Środki w postaci zwilżalnego proszku, otrzymanego przez zdyspergowanie co najmniej jednego związku o wzorze 1 w obojętnym nośniku, takim jak ziemia okrzemkowa i zawierające substancję zwilżającą i/lub ułatwiającą dyspergowanie, takie jak sól metalu alkalicznego i alifatycznego siarczanu o długim łańcuchu, częściowo zobojętniony kwas sulfonowy węglowodoru z ropy naftowej lub naturalnego glicerydu lub produkt kondensacji tlenu alkilenu z organicznym kwasem. Środki te zawierają 0,1–95%, a korzystnie 0,1–80% wagowych substancji czynnej.

C. Koncentraty dające się emulgować, zawierające 0,1–50% związku o wzorze 1 w stosunku wagowym do organicznego rozpuszczalnika oraz emulgator. Jako rozpuszczalnik stosuje się np. sulfotlenek dwumetylu, a jako emulgator np. sól metalu alkalicznego z siarczanem alifatycznym, częściowo zobojętnioną pochodną sulfonową węglowodoru z ropy naftowej lub naturalnego glicerydu albo produkt kondensacji tlenu alkilenu z organicznym kwasem.

D. Środki w postaci granulatu, pyłu lub aerozoli, zawierające co najmniej jeden związek o wzorze 1.

Wynalazek jest dokładniej wyjaśniony w niżej podanych przykładach, w których podane części jeśli nie zaznaczono inaczej, oznaczają części wagowe.

P r z y k ł a d I. W celu otrzymania środka w postaci pyłu miesza się i proszkuje 3 części 1-(3,5'-dwuchlorofenyl)-3-fenylotio-2,5-pyridynodionu i 97 części gliny. Otrzymuje się gotowy środek o zawartości 3% substancji czynnej.

P r z y k ł a d II. W celu wytworzenia środka w postaci pyłu, miesza się i proszkuje 4 części 1-(3,5'-dwuchlorofenyl)-3-etylotio-2,5-pirolidynodionu i 96 części talku. Otrzymuje się gotowy środek o zawartości 4% substancji czynnej.

P r z y k ł a d III. W celu otrzymania środka w postaci proszku dającego się zwilżać, miesza się i proszkuje 50 części 1-(3,5'-dwuchlorofenyl)-3-(p-chlorofenylotio)-2,5-pirolidynodionu, 5 części alkilobenzenosulfonianu

jako substancji powierzchniowo czynnej i 45 części ziemi krzemkowej. Otrzymany proszek o zawartości 50% substancji czynnej przed użyciem rozcieńcza się wodą i rozpyla w postaci wodnej zawiesiny.

Przykład IV. W celu otrzymania koncentratu dającego się emulgować, miesza się dokładnie 10 części 1-(3,5'-dwuchlorofenilo)-3-dwumetyloamino-2,5-pirolidynodionu, 80 części sulfotlenku dwumetylu i 10 części eteru polioksyetylenowego polifenolu jako emulgatora. Otrzymany preparat przed użyciem rozcieńcza się wodą i rozpyla w postaci emulsji.

Przykład V. 5 części 1-(3,5'-dwuchlorofenilo)-3-n-butylotio-2,5-pirolidynodionu, 93,5 części gliny i 1,5 części alkoholu poliwinylowego jako substancji wiążącej miesza się i sproszkowuje, a następnie ugniata z wodą i granuluje. Otrzymany gotowy preparat zawiera 5% substancji czynnej.

Przykład VI. 2 części 1-(3,5'-dwuchlorofenilo)-3-pirolidyno-2,5-pirolidynodionu, 1,5 części S-benzylfosforodwutiolanu 0-n-butylu-3-etylu, 0,1 części kasugamycyny i 96,4 części gliny miesza się starannie i proszkuje, otrzymując pył zawierający 3,6% składników czynnych. Preparat nadaje się do stosowania w tej postaci.

Przykład VII. 2 części 1-(3,5'-dwuchlorofenilo)-3-p-tolilotio-2,5-pirolidynodionu, 1,5 części S-benzylfosforodwutiolanu 0-n-butylu-3-etylu, 2 części fosforotionianu-0,0-dwumetylo-0-(3-metylo-4-nitrofenylu), 1,5 części N-metylokarbaminianu 3,4-dwumetylofenylu i 93 części gliny proszkuje się i miesza. Otrzymuje się gotowy do stosowania preparat w postaci pyłu, zawierający 7% substancji czynnych.

Przykład VIII. 3 części imidu kwasu N-(3',5'-dwuchlorofenilo)-cyklopropanodwukarboksylowego i 97 części gliny proszkuje się i miesza, otrzymując gotowy do stosowania preparat, zawierający 3% substancji czynnej.

Przykład IX. 4 części imidu kwasu N-(3',5'-dwubromofenilo)-cyklopropanodwukarboksylowego i 96 części talku proszkuje się dokładnie i miesza, otrzymując gotowy do użytku środek w postaci pyłu, zawierający 4% substancji czynnej.

Przykład X. 50 części imidu kwasu 1,2-dwumetylo-N-(3',5'-dwuchlorofenilo)-cyklopropanodwukarboksylowego, 5 części substancji zwilżającej typu alkilobenzenosulfonianu i 45 części ziemi okrzemkowej proszkuje się starannie i miesza, otrzymując proszek dający się zwilżać, zawierający 50% substancji czynnej. Przed użyciem proszek ten rozcieńcza się wodą.

Przykład XI. 10 części imidu kwasu 1,3-dwumetylo-N-(3',5'-dwuchlorofenilo)-cyklopropanodwukarboksylowego, 80 części sulfotlenku dwumetylu i 10 części emulgatora typu eteru polioksyetylenofenylofenolowego miesza się, otrzymując koncentrat zawierający 10% substancji czynnej. Przed użyciem środek ten rozcieńcza się wodą.

Przykład XII. 5 części imidu kwasu 1,3-dwumetylo-N-(3',5'-dwubromofenilo)-cyklopropanodwukarboksylowego, 93,5 części gliny i 1,5 części substancji wiążącej typu alkoholu poliwinylowego rozdrabnia się miesza, ugniata z wodą, granuluje i suszy. Otrzymuje się granulowany środek zawierający 5% substancji czynnej i nadający się bezpośrednio do użytku.

Przykład XIII. 3,6 części imidu kwasu 1,3-dwumetylo-N-(3',5'-dwujodofenilo)-cyklopropanodwukarboksylowego, 1,5 części fosforodwutiolanu 0-n-butylu-3-etylo-S-benzylu, 0,1 części kasugamycyny i 96,4 części gliny rozdrabnia się i miesza, otrzymując gotowy do użytku środek w postaci proszku, zawierający 3,6% substancji czynnej.

Przykład XIV. 7 części imidu kwasu N-(3',5'-dwuchlorofenilo)-cyklopropanodwukarboksylowego, 1,5 części fosforodwutiolanu 0-n-butylu-3-etylo-S-benzylu, 2 części fosforotionianu 0,0-dwumetylo-0-(3-metylo-4-nitrofenylu), 1,5 części karbaminianu 3,4-dwumetylofenylu-N-metylu i 93 części gliny miesza i proszkuje. Otrzymuje się gotowy do użytku środek zawierający 7% substancji czynnej.

Przykład XV. 3 części imidu kwasu N-(3,5-dwuchlorofenilo)-glutarowego i 97 części gliny rozdrabnia się miesza, otrzymując gotowy do użytku środek zawierający 3% substancji czynnej.

Przykład XVI. 4 części imidu kwasu N-(3,5-dwubromofenilo)-glutarowego i 96 części talku proszkuje się i miesza, otrzymując gotowy do użytku środek zawierający 4% substancji czynnej.

Przykład XVII. 50 części imidu kwasu N-(3,5-dwujodofenilo)-glutarowego, 5 części substancji zwilżającej typu alkilobenzenosulfonianu i 45 części ziemi okrzemkowej miesza się i proszkuje. Otrzymuje się proszek dający się zwilżać, który przed użyciem rozcieńcza się wodą.

Przykład XVIII. 10 części imidu kwasu N-(3,5-dwuchlorofenilo)-glutarowego, 80 części sulfotlenku dwumetylu i 10 części emulgatora typu polioksyetylenofenylofenolu miesza się, otrzymując preparat dający się emulgować, zawierający 10% substancji czynnej. Przed użyciem preparat ten rozcieńcza się wodą.

Przykład XIX. 5 części imidu kwasu N-(3,5-dwubromofenilo)-glutarowego, 93,5 części gliny i 1,5 części substancji wiążącej typu alkoholu poliwinylowego rozdrabnia się dokładnie, miesza, ugniata z wodą, granuluje i suszy. Otrzymuje się środek zawierający 5% substancji czynnej, gotowy do użytku.

Przykład XX. 2 części imidu kwasu N-(3,5-dwuchlorofenyl) glutarowego, 1,5 części fosforodwutiolanu 0-n-butylo-S-etylo-S-benzylu, 0,1 części kasugamycyny i 96,4 części gliny proszkuje się i miesza, otrzymując środek do opylania, zawierający 3,6% substancji czynnej.

Przykład XXI. 2 części imidu kwasu N-(3,5-dwuchlorofenyl) glutarowego, 1,5 części fosforodwutiolanu 0-n-butylo-S-etylo-S-benzylu, 2 części fosforotionianu 0,0-dwumetylo-O-(3-metylo-4-nitrofenylu), 1,5 części karbaminianu 3,4-dwumetylo-fenylu-N-metylu i 93 części gliny proszkuje się i miesza, otrzymując gotowy do użytku środek, zawierający 7% substancji czynnej.

Przykład XXII. 3 części N-(3,5-dwuchlorofenyl)-imidu kwasu Δ' -cykloheksenodwukarboksylowego i 97 części gliny proszkuje się dokładnie i miesza, otrzymując gotowy do użytku środek do opylania, zawierający 3% substancji czynnej.

Przykład XXIII. 4 części N-(3,5-dwuchlorofenyl)-imidu kwasu Δ' -cykloheksenodwukarboksylowego i 96 części talku miele się dokładnie i miesza otrzymując gotowy do użytku środek do opylania, zawierający 4% substancji czynnej.

Przykład XXIV. 50 części N-(3,5-dwuchlorofenyl)-imidu kwasu $\Delta^{1,4}$ -cykloheksadienodwukarboksylowego, 5 części substancji zwilżającej typu alkilobenzenosulfonianu i 45 części ziemi okrzemkowej miele się i miesza, otrzymując proszek dający się zwilżać i zawierający 50% substancji czynnej. Środek ten przed użyciem rozcieńcza się wodą.

Przykład XXV. 10 części imidu kwasu N-(3,5-dwuchlorofenyl)-ftalowego, 80 części sulfotlenku dwumetylu i 10 części emulgatora typu eteru polioksyetylenofenolowego miesza się, otrzymując środek o zawartości 10% substancji czynnej. Przed użyciem środek ten rozcieńcza się wodą.

Przykład XXVI. 5 części N-(3,5-dwuchlorofenyl)-imidu kwasu cykloheksano-1,2-dwukarboksylowego, 93,5 części gliny i 1,5 części substancji wiążącej typu alkoholu poliwinylowego proszkuje się, miesza, ugniata z wodą, granuluje i suszy, otrzymując środek zawierający 5% substancji czynnej, gotowy do użytku.

Przykład XXVII. 2 części N-(3,5-dwuchlorofenyl)-imidu kwasu Δ' -cykloheksanodwukarboksylowego, 1,5 części fosforodwutiolanu 0-n-butylo-S-etylo-S-benzylu, 0,1 części kasugamycyny i 96,4 części gliny proszkuje się i miesza, otrzymując gotowy do użytku środek, zawierający 3,6% substancji czynnej.

Przykład XXVIII. 2 części N-(3,5-dwubromofenyl)-imidu kwasu Δ' -cykloheksenodwukarboksylowego, 1,5 części fosforodwutiolanu 0-n-butylo-S-etylo-S-benzylu, 2 części fosforotionianu 0,0-dwumetylo-O-(3-metylo-4-nitrofenylu)-1,5 części karbaminianu, 3,4-dwumetylofenylu-N-metylu i 93 części gliny proszkuje się i miesza, otrzymując gotowy do użytku środek zawierający 7% substancji czynnej.

Przykład XXIX. 3 części N-(3,5-dwuchlorofenyl)-imidu kwasu α,β -dwumetylobursztynowego i 97 części gliny proszkuje i miesza, otrzymując środek do opylania zawierający 3% substancji czynnej.

Przykład XXX. 4 części N-(3,5-dwubromofenyl)-imidu kwasu α,β -dwumetylobursztynowego i 96 części talku proszkuje się i miesza, otrzymując gotowy środek do opylania, zawierający 4% substancji czynnej.

Przykład XXXI. 50 części N-(3,5-dwujodofenyl)-imidu kwasu α,β -dwumetylobursztynowego, 5 części substancji zwilżającej typu alkilobenzenosulfonianu i 45 części ziemi okrzemkowej proszkuje się i miesza, otrzymując proszek dający się zwilżać, zawierający 50% substancji czynnej. Przed użyciem do opryskiwania proszek ten rozcieńcza się wodą.

Przykład XXXII. 10 części N-(3,5-dwuchlorofenyl)-imidu kwasu α,β -dwumetylobursztynowego, 80 części sulfotlenku dwumetylu części emulgatora typu eteru polioksyetylenowego miesza się, otrzymując skoncentrowany środek, zawierający 10% substancji czynnej. Przed użyciem koncentrat ten rozcieńcza się wodą.

Przykład XXXIII. 5 części N-(3,5-dwuchlorofenyl)-imidu kwasu α,β -dwumetylobursztynowego, 95,5 części gliny i 1,5 części substancji wiążącej typu alkoholu poliwinylowego proszkuje się, miesza, ugniata mieszaninę z wodą, granuluje i suszy. Otrzymuje się gotowy środek o zawartości 5% substancji czynnej.

Przykład XXXIV. 2 części N-(3,5-dwuchlorofenyl)-imidu kwasu α,β -dwumetylobursztynowego, 1,5 części fosforodwutiolanu 0-n-butylo-S-etylo-S-benzylu, 0,1 części kasugamycyny i 96,4 części gliny proszkuje się i miesza, otrzymując środek gotowy do opylania, zawierający 3,6% czynnej substancji.

Przykład XXXV. 2 części N-(3,5-dwubromofenyl)-imidu kwasu α,β -dwumetylobursztynowego, 1,5 części fosforodwutiolanu 0-n-butylo-S-etylo-S-benzylu, 2 części fosforotionianu 0,0-dwumetylo-O-(3-metylo-4-nitrofenylu-), 1,5 części karbaminianu 3,4-dwumetylo-N-metylu i 93 części gliny proszkuje się i miesza otrzymując gotowy do stosowania środek w postaci pyłu, zawierający 7% czynnej substancji.

Przykład XXXVI. 3 części N-(3,5-dwuchlorofenyl)-imidu kwasu chlorobursztynowego i 97 części gliny rozdrabnia się i miesza, otrzymując gotowy do stosowania środek o zawartości 3% substancji czynnej.

Przykład XXXVII. 4 części N-(3,5-dwubromofenyl)-imidu kwasu bromobursztynowego i 96 części talku proszkuje się i miesza, otrzymując środek do opylania, zawierający 4% czynnej substancji.

Przykład XXXVIII. 50 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu α,β -dwuchlorobursztynowego, 5 części substancji zwilżającej typu alkilobenzenosulfonianu i 45 części ziemi okrzemkowej proszkuje się i miesza, otrzymując proszek dający się zwilżać i zawierający 50% czynnej substancji. Przed użyciem do opryskiwania preparat ten rozcieńcza się wodą.

Przykład XXXIX. 10 części N-(3,5-dwubromofenylo)-imidu kwasu chlorobursztynowego, 80 części sulfotlenku dwumetylu i 10 części emulgatora miesza się, otrzymując koncentrat zawierający 10% substancji czynnej. Przed użyciem do opryskiwania koncentrat ten emulguje się z wodą.

Przykład XL. 5 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu α,β -dwubromobursztynowego, 93,5 części gliny i 1,5 części substancji wiążącej typu alkoholu poliwinylowego proszkuje się i miesza, ugniata z wodą, granuluje i suszy. Otrzymuje się gotowy do użytku preparat o zawartości 5% substancji czynnej.

Przykład XLI. 2 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu chlorobursztynowego, 1,5 części fosforodwutiolanu 0-n-butylo-S-etylo-S-benzylowego, 0,1 części kasugamycyny i 96,4 części gliny proszkuje się i miesza, otrzymując środek zawierający 3,6% substancji czynnej, gotowy do stosowania.

Przykład XLII. 2 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu α,β -dwuchlorobursztynowego, 1,5 części fosforodwutiolanu 0-n-butylo-S-etylo-S-benzylu, 2 części fosforotionianu 0,0-dwumetylo-0-(3-metylo-4-nitrofenylu)-1,5 części karbaminianu 3,4-dwumetylo-N-metylu i 93 części gliny proszkuje się i miesza. Otrzymuje się gotowy do użytku środek zawierający 7% substancji czynnej.

Przykład XLIII. 3 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu etylosulfinylobursztynowego i 97 części gliny proszkuje się i miesza, otrzymując gotowy do opylania środek, zawierający 3% substancji czynnej.

Przykład XLIV. 4 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu n-oktylosulfinylobursztynowego i 96 części talku proszkuje się i miesza, otrzymując gotowy do użytku środek o zawartości 4% substancji czynnej.

Przykład XLV. 50 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu benzylosulfinylobursztynowego, 5 części substancji zwilżającej typu alkilobenzenosulfonianu i 45 części ziemi okrzemkowej proszkuje się i miesza, otrzymując koncentrat zawierający 50% substancji czynnej. Preparat ten przed użyciem miesza się z wodą.

Przykład XLVI. 10 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu n-oktylosulfinylobursztynowego 80 części suftotlenku dwumetylu i 10 części emulgatora typu eteru polioksyetylenofenylofenolowego miesza się, otrzymując koncentrat o zawartości 10% substancji czynnej. Przed użyciem koncentrat ten emulguje się z wodą.

Przykład XLVII. 5 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu n-oktylosulfinylobursztynowego, 93,5 części gliny i 1,5 części substancji wiążącej typu alkoholu poliwinylowego proszkuje się, miesza, ugniata z wodą, granuluje i suszy. Otrzymuje się gotowy do użytku środek, zawierający 5% substancji czynnej.

Przykład XLVIII. 2 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu benzylosulfinylobursztynowego 1,5 części fosforodwutiolanu 0-n-butylo-S-etylo-S-benzylu, 0,1 części kasugamycyny i 96,4 części gliny proszkuje się i miesza, otrzymując gotowy do użytku środek o zawartości 3,6% substancji czynnych.

Przykład XLIX. 2 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)-imidu kwasu etylosulfinylobursztynowego, 1,5 części fosforodwutiolanu 0-n-butylo-S-etylo-S-benzylu, 2 części fosforotionianu 0,0-dwumetylo-0-(3-metylo-4-nitrofenylu), 1,5-części karbaminianu, 3,4-dwumetylofenylo-N-metylu i 93 części gliny rozdrabnia się i miesza, otrzymując gotowy do użytku środek o zawartości 7% czynnej substancji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania mikroorganizmów, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imid o ogólnym wzorze 1, w którym X i X' oznaczają atomy chlorowca, a A oznacza grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ oznacza grupę alkilotio o 1–10 atomach węgla, grupę benzylotio, chlorowcofenylo, metylofenylo, nitrofenylo, grupę dwualkiloaminową, w której rodnik alkilowy ma 1–6 atomów węgla, cykliczną drugorzędową grupę aminową o 4 lub 5 atomach węgla lub grupę morfolinową, a R₂ oznacza atom wodoru.

2. Środek do zwalczania mikroorganizmów, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imid o ogólnym wzorze 1, w którym X i X' oznaczają atomy chlorowca, a A oznacza grupę o ogólnym wzorze 3, w którym R₃, R₄, R₅ i R₆ oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe o 1–4 atomach węgla.

3. Środek do zwalczania mikroorganizmów, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imid o ogólnym wzorze 1, w którym X i X' oznaczają atomy chlorowca, a A oznacza rodnik trójmetylenowy.

4. Środek do zwalczania mikroorganizmów, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imid o ogólnym wzorze 1, w którym X i X' oznaczają atomy chlorowca, a A oznacza rodnik cykloheksylen-1,2-owy, cykloheksynylen-1,2-owy, cykloheksadienylen-1,2-owy lub o-fenylenowy.

5. Środek do zwalczania mikroorganizmów, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imid o ogólnym wzorze 1, w którym X i X' oznaczają atomy chlorowca, a A oznacza grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ i R₂ oznaczają niższe rodniki alkilowe.

6. Środek do zwalczania mikroorganizmów, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imid o ogólnym wzorze 1, w którym X i X' oznaczają atomy chlorowca, a A oznacza grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ i R₂ oznaczają atomy chlorowca lub jeden z tych symboli oznacza atom wodoru, a drugi oznacza atom chlorowca.

7. Środek do zwalczania mikroorganizmów, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden N-(3,5-dwuchlorowcofenylo)-imid o ogólnym wzorze 1, w którym X i X' oznaczają atomy chlorowca, a A oznacza grupę o ogólnym wzorze 2, w którym R₂ oznacza atom wodoru, a R p l - s l l s - (/ \ / \ grupę alkilosulfinylową, aralkilosulfinylową lub alkenylosulfinylową.

Tablica I

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Liczba plam na 10 liściach
1	wzór 10	1000	2,8
2	wzór 11	1000	0
3	wzór 12	1000	8
4	wzór 13	1000	36
5	wzór 14	1000	12
6	związek porównawczy wzór 15		256
	bez związku badanego	1000	286

Tablica II

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Liczba plam na 10 liściach
1	wzór 16	1000	38
2	wzór 17	1000	56
3	związek porównawczy - wzór 18	1000	312
4	związek porównawczy wzór 19	1000	264
5	związek porównawczy wzór 20	1000	281
	bez związku badanego	—	285

Tablica III

Numer kolejny	Związek badany	Stężenie związku części/milion	Liczba plam na 10 liściach
1	wzór 21	500	2,8
2	wzór 22	500	3,7
3	wzór 23	500	36,7
	bez związku badanego	—	38,9

Tablica IV

Numer kolejny	Związek badany	Stężenie związku części/milion	Liczba plam na 10 liściach
1	wzór 24	500	0,6
2	wzór 25	500	1,4
3	wzór 26	500	1,2
4	związek porównawczy - wzór 27	500	33,8
5	związek porównawczy - wzór 28	500	30,3
6	związek porównawczy - wzór 29	500	35,1
	bez badanego związku	—	34,5

T a b l i c a V

Numer kolejny	Związek badany	Stężenie związku części/milion	Liczba plam na 10 liściach
1	wzór 30	500	1,4
	bez badanego związku	—	38,8

T a b l i c a VI

Numer kolejny	Związek badany	Stężenie związku części/milion	Liczba plam na 10 liściach
1	wzór 31	500	3
2	wzór 10	500	0
3	wzór 11	500	0
4	wzór 12	500	6
5	wzór 32	500	8
6	wzór 33	500	19
7	wzór 34	500	26
8	wzór 13	500	25
9	wzór 14		
	— związek porównawczy	500	0
	bez badanego związku	—	—
10	wzór 15		
	— związek porównawczy	500	48
	bez badanego związku	—	76

T a b l i c a VII

Numer kolejny	Związek badany	Stężenie związku części/milion	Liczba plam na 10 liściach
1	wzór 35	100	0,8
2	wzór 36	100	1,2
3	wzór 37	100	1,0
4	wzór 38	100	0
5	wzór 39	100	1,9
6	wzór 40	100	3,4
7	wzór 41	100	3,8
8	wzór 42		
	— związek porównawczy	100	50,1
	bez badanego związku	—	52,3

Tablica VIII

Numer kolejny	Związek badany	Stężenie związku %	Liczba plam na 1 liściu
1	wzór 43	2	0
2	wzór 44	2	4,2
3	wzór 45		
	– związek porównawczy	2	55,3
	bez związku badanego	–	52,9

Tablica IX

Numer kolejny	Związek badany	Stężenie związku %	Liczba plam na 1 liściu
1	wzór 16	2	7,1
2	wzór 46	2	5,6
3	wzór 47	2	9,2
4	wzór 48	2	8,5
5	wzór 17	2	4,3
6	wzór 19		
	– związek porównawczy	2	78,1
7	wzór 19		
	– związek porównawczy	2	59,8
8	wzór 20		
	– związek porównawczy	2	73,2
9	wzór 49		
	– związek porównawczy	2	70,4
	bez związku badanego	–	76,9

Tablica X

Numer kolejny	Związek badany	Stężenie związku %	Liczba plam na 1 liściu
1	wzór 21	2,0	0
2	wzór 22	2,0	0,9
3	wzór 50	2,0	1,8
4	wzór 51	2,0	0,3
5	wzór 23		
	– związek porównawczy	2,0	68,4
6	wzór 52		
	– związek porównawczy	2,0	56,2
7	wzór 53		
	– związek porównawczy	2,0	60,1
	bez badanego związku	–	67,3

Tablica XI

Numer kolejny	Związek badany	Stężenie związku %	Liczba plam na 1 liście
1	wzór 24	2,0	0
2	wzór 25	2,0	0,8
3	wzór 54	2,0	2,4
4	wzór 26	2,0	1,1
5	wzór 55	2,0	1,9
6	wzór 56		
	– związek porównawczy	2,0	60,9
7	wzór 57		
	– związek porównawczy	2,0	54,6
8	wzór 58		
	– związek porównawczy	2,0	53,2
9	wzór 27		
	– związek porównawczy	2,0	70,7
10	wzór 28		
	– związek porównawczy	2,0	58,1
11	wzór 29		
	– związek porównawczy	2,0	63,2
	bez badanego związku	–	69,4

Tablica XII

Numer kolejny	Związek badany	Stężenie związku %	Liczba plam na 1 liście
1	wzór 30	2,0	0
2	wzór 59	2,0	3,5
3	wzór 60	2,0	1,8
4	wzór 61	2,0	0,3
	bez badanego związku	–	66,7

Tablica XIII

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Stopień uszkodzenia
1	wzór 31	200	2,7
2	wzór 10	200	2,0
3	wzór 11	200	0
4	wzór 12	200	1,8
5	wzór 32	200	3,9
6	wzór 13	200	18,9
7	wzór 14	200	0
8	wzór 15		
	– związek porównawczy	200	86,9
9	preparat TUZ	200	3,6
	bez związku badanego	–	100

T a b l i c a X I V

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Stopień uszkodzenia
1	wzór 35	200	8,9
2	wzór 36	200	5,2
3	wzór 38	200	0
4	wzór 40	200	13,4
5	wzór 42	200	100
6	TUZ	200	4,7
	bez związku badanego	—	100

T a b l i c a X V

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Stopień uszkodzenia
1	wzór 43	1000	14,5
2	wzór 45	1000	100
	bez związku badanego	—	100

T a b l i c a X V I

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Stopień uszkodzenia
1	wzór 21	200	0,8
2	wzór 22	200	0
3	wzór 51	200	2,8
4	wzór 23		
	— związek porównawczy	200	100
5	wzór 53		
	— związek porównawczy	200	100
6	TUZ	200	4,3
	bez związku badanego	—	100

T a b l i c a X V I I

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Stopień uszkodzenia
1	wzór 24	500	0
2	wzór 25	500	3,6
3	wzór 54	500	4,5
4	wzór 56		
	— związek porównawczy	500	100
5	wzór 57		
	— związek porównawczy	500	100

ciąg dalszy tab. XVII

6	wzór 27		
	— związek porównawczy	500	100
7	wzór 29		
	— związek porównawczy	500	100
8	TUZ	500	3,7
	bez badanego związku	—	100

T a b l i c a XVIII

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Stopień uszkodzenia
1	wzór 30	500	0
2	wzór 60	500	3,6
3	wzór 61	500	0,4
4	TUZ	500	3,8
	bez badanego związku	—	100

T a b l i c a XIX

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Procent wzejścia
1	wzór 31	500	98,0
2	wzór 11	500	100
3	wzór 12	500	97,6
4	wzór 32	500	83,4
5	wzór 33	500	78,8
6	wzór 14	500	91,0
	gleba zakażona, bez badanego związku	—	0
	gleba niezakażona, bez badanego związku	—	100

T a b l i c a XX

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Procent wzejścia
1	wzór 36	1000	93,8
2	wzór 38	1000	100,0
3	wzór 41	1000	90,1
4	wzór 42		
	związek porównawczy	1000	0
5	wzór 62		
	— znany związek grzybobójczy	1000	93,7
	gleba zakażona, bez badanego związku	—	0
	gleba niezakażona, bez badanego związku	—	100,0

Tablica XXI

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Procent wzejścia
1	wzór 43	500	92,5
2	wzór 44	500	88,7
3	wzór 45		
	— związek porównawczy	500	0
4	wzór 62		
	— znany związek grzybobójczy	500	90,4
	gleba zakażona,		
	bez badanego związku	—	0
	gleba niezakażona,		
	bez badanego związku	—	100

Tablica XXII

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Procent wzejścia
1	wzór 46	500	87,8
2	wzór 48	500	87,3
3	wzór 17	500	90,2
4	wzór 49		
	— związek porównawczy	500	0
5	wzór 62-		
	związek grzybobójczy	500	86,4
	gleba zakażona,		
	badanego związku	—	0
	gleba niezakażona		
	bez badanego związku		100,

Tablica XXIII

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Procent wzejścia
1	wzór 21	500	100
2	wzór 22	500	97,3
3	wzór 51	500	98,4
4	wzór 23		
	— związek porównawczy	500	0
5	wzór 62-		
	znany związek grzybobójczy	500	88,6
	gleba zakażona,		
	bez badanego związku	—	0
	gleba niezakażona,		
	gleba niezakażona,		
	bez badanego związku	—	100

Tablica XXIV

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Procent wzejścia
1	wzór 24	500	98,5
2	wzór 26	500	74,3
3	wzór 55	500	91,2
4	wzór 57		
	– związek porównawczy	500	5,6
5	wzór 27		
	– związek porównawczy	500	0,8
6	wzór 29		
	– związek porównawczy	500	0
7	wzór 62		
	– znany związek grzybobójczy	500	96,6
	gleba zakażona,		
	bez badanego związku	–	0
	gleba niezakażona,		
	bez badanego związku	–	100

Tablica XXV

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Procent wzejścia
1	wzór 30	500	92,4
2	wzór 60	500	87,3
3	wzór 61	500	98,6
4	wzór 62		
	– znany związek grzybobójczy	500	94,3
	gleba zakażona,		
	bez badanego związku	–	0
	gleba niezakażona		
	bez badanego związku	–	100

Tablica XXVI

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Stopień uszkodzenia
1	wzór 21	1000	9,1
2	wzór 42	1000	41,7
	bez badanego związku	–	52,9

Tablica XXVII

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Stopień uszkodzenia
1	wzór 46	500	2,3
2	wzór 47	500	6,7
3	wzór 17	500	14,6

4	wzór 49		
	– związek porównawczy	500	45,8
	bez badanego związku	–	42,3

T a b l i c a XXVIII

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Stopień uszkodzenia
1	wzór 21	1000	2,3
2	wzór 23		
	– związek porównawczy	1000	48,2
	bez badanego związku	–	56,3

T a b l i c a XXIX

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Stopień uszkodzenia
1	wzór 24	1000	0,8
2	wzór 54	1000	2,3
3	wzór 27		
	– związek porównawczy	1000	40,2
	bez badanego związku	–	43,3

T a b l i c a XXX

Numer kolejny	Badany związek	Stężenie związku części/milion	Stopień uszkodzenia
1	wzór 61	1000	6,3
	bez badanego związku	–	58,4

Tablica XXXI

Badany grzyb	Minimalne stężenie związku hamujące rozwój w częściach na milion
<i>Pyricularia oryzae</i>	200
<i>Pellicularia filamentosa</i>	40
<i>Botrytis cinerea</i>	8
<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	40
<i>Alternaria kikuchiana</i>	40
<i>Alternaria mali</i>	40
<i>Glomerella cingulata</i>	200

Tablica XXXII

Numer kolejny	Badany związek	Minimalne stężenie związku w częściach/milion hamujące rozwój grzyba
1	wzór 35	2000
2	wzór 42	
	— związek porównawczy	2000 <

Tablica XXXIII

Badany grzyb	Minimalne stężenie związku w częściach/milion hamujące rozwój grzyba
<i>Cochliobolus miyabeanus</i>	200
<i>Pellicularia filamentosa</i>	200
<i>Botrytis cinerea</i>	40
<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	40
<i>Alternaria kikuchiana</i>	200
<i>Alternaria mali</i>	200

Tablica XXXIV

Numer kolejny	Badany związek	Minimalne stężenie związku w częściach/milion hamujące rozwój grzyba
1	wzór 43	5000
2	wzór 44	5000
3	wzór 45	5000 <

Tablica XXXV

Badany grzyb	Minimalne stężenie związku w częściach/milion hamujące rozwój grzyba
<i>Pyricularia oryzae</i>	200
<i>Pellicularia filamentosa</i>	200
<i>Corticium rolfsii</i>	200
<i>Botrytis cinerea</i>	200
<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	200
<i>Glomerella cingulata</i>	200

Tablica XXXVI

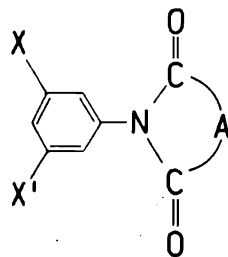
Badany związek	Minimalne stężenie związku w częściach/milion hamujące rozwój grzyba
wzór 24	1000

Tablica XXXVII

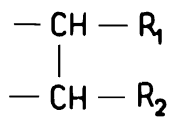
Badany mikroorganizm	Minimalne stężenie związku w częściach milion hamujące rozwój grzyba	
	związek 1	związek 2
<i>Pyricularia oryzae</i>	200	200
<i>Xantomonas oryzae</i>	200	200 <
<i>Pellicularia filamentosa</i>	200	200
<i>Pythium aphanidermatum</i>	200	200 <
<i>Botrytis cinerea</i>	200	40
<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	200	200
<i>Alternaria kikuchiana</i>	200	40
<i>Glomerella cingulata</i>	200	40
<i>Cochliobolus miyabeanus</i>	200	200
<i>Helmintosporium sigmoideum</i>	200	
<i>Fusarium piri</i>	200	
<i>Xantomonas pruni</i>	200	200 <
<i>Xantomonas citri</i>	200	200
<i>Erwinia aroidae</i>	200	200 <

Tablica XXXVIII

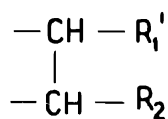
Badany związek	Minimalne stężenie związku w częściach/milion hamujące rozwój grzyba
wzór 30	200
wzór 60	200



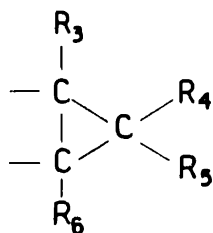
Wzór 1



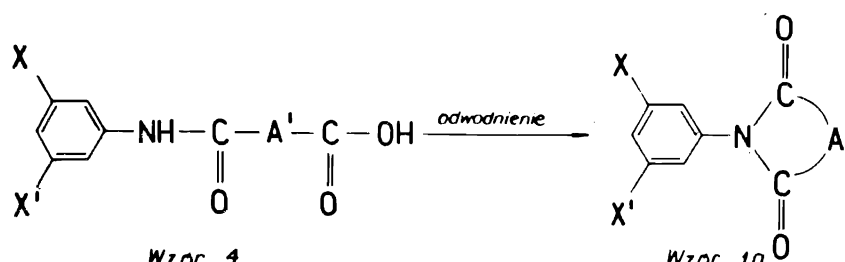
Wzór 2



Wzór 2a



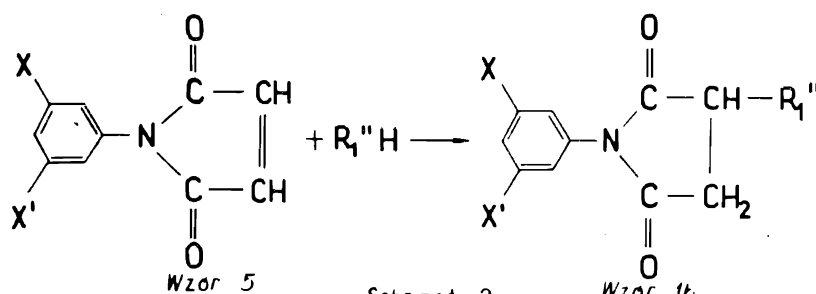
Wzór 3



Wzór 4

Schemat 1

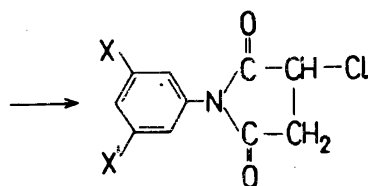
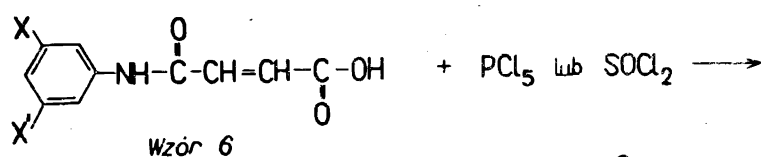
Wzór 1a



Wzór 5

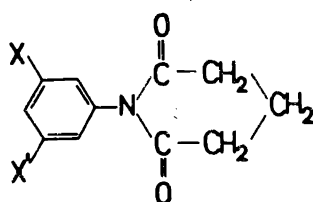
Schemat 2

Wzór 1b

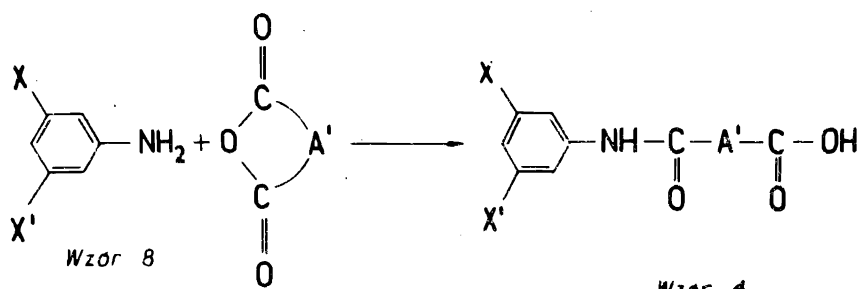
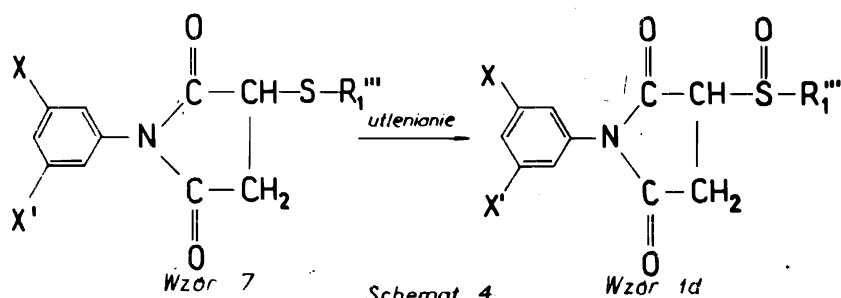


Wzór 1c

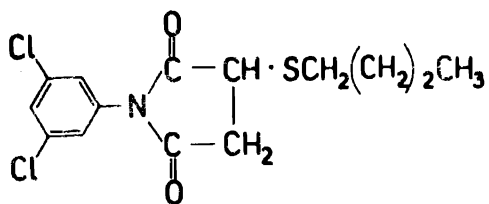
Schemat 3



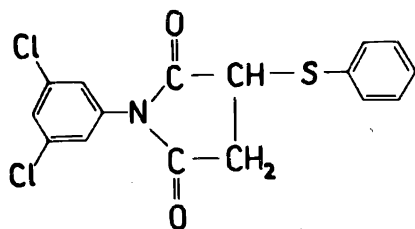
Wzór 1e



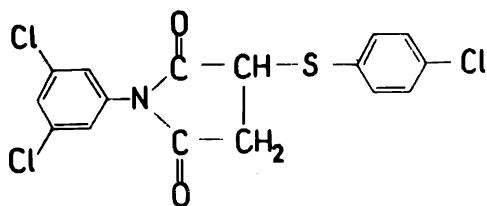
Schemat 5



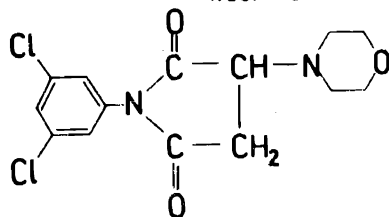
Wzór 10



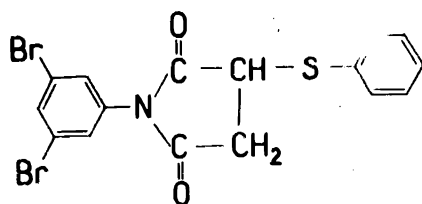
Wzór 11



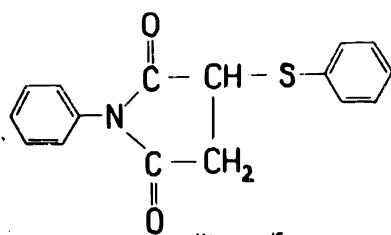
Wzór 12



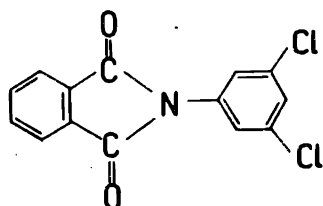
Wzór 13



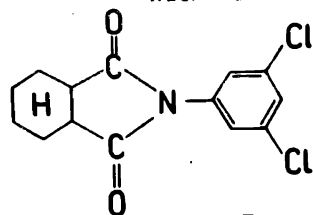
Wzór 14



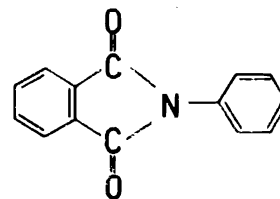
Wzór 15



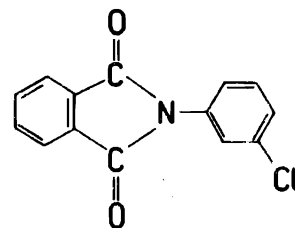
Wzór 16



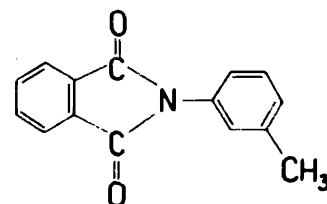
Wzór 17



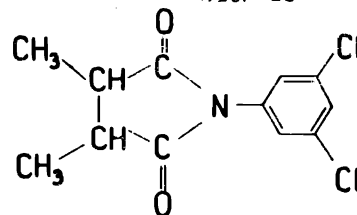
Wzór 18



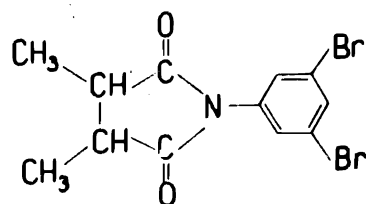
Wzór 19



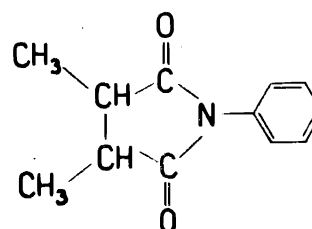
Wzór 20



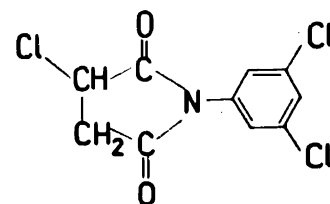
Wzór 21



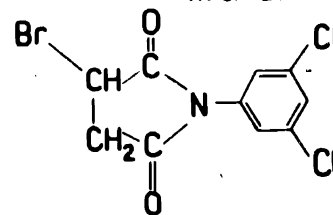
Wzór 22



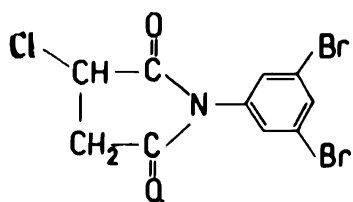
Wzór 23



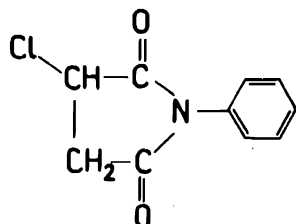
Wzór 24



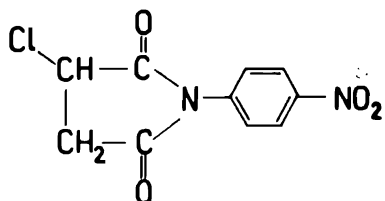
Wzór 25



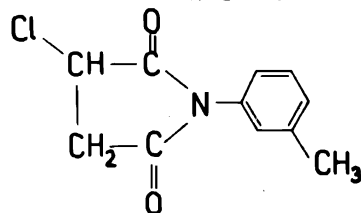
Wzór 26



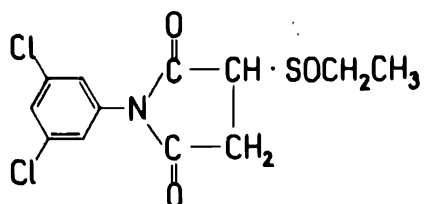
Wzór 27



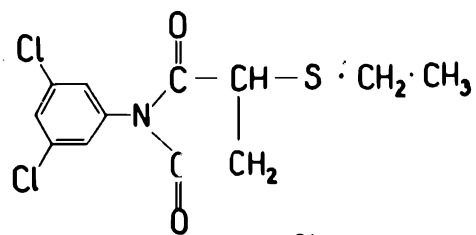
Wzór 28



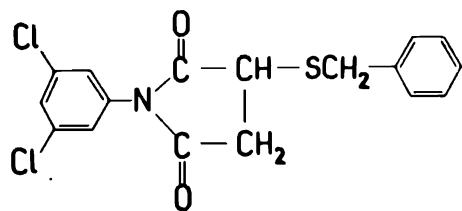
Wzór 29



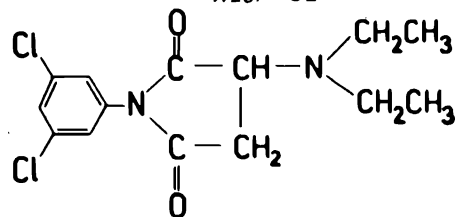
Wzór 30



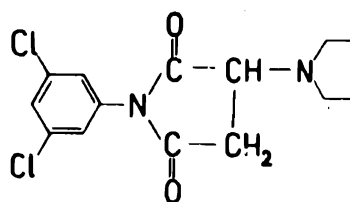
Wzór 31



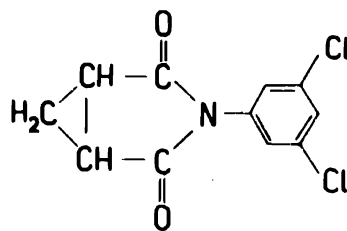
Wzór 32



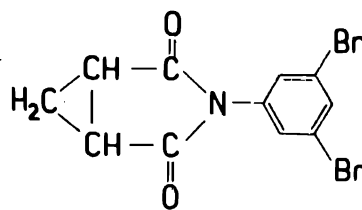
Wzór 33



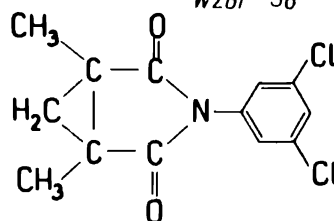
Wzór 34



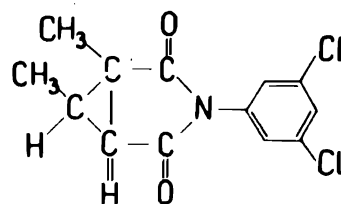
Wzór 35



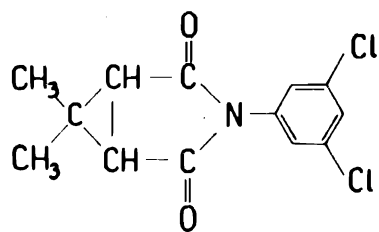
Wzór 36



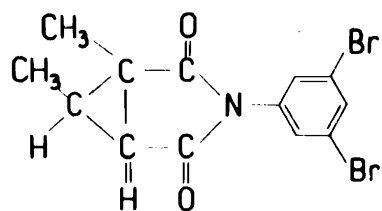
Wzór 37



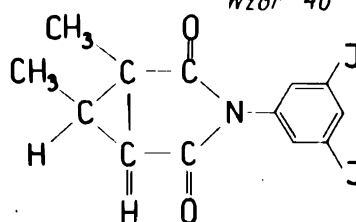
Wzór 38



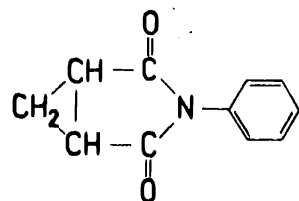
Wzór 39



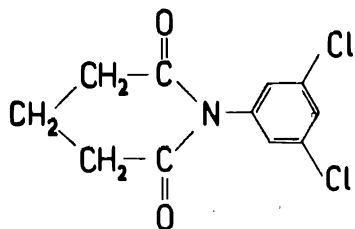
Wzór 40



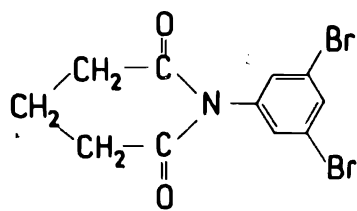
Wzór 41



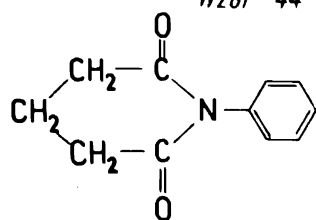
Wzór 42



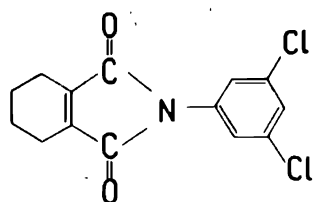
Wzór 43



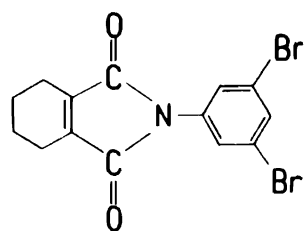
Wzór 44



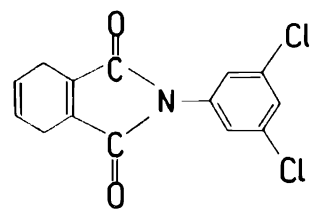
Wzór 45



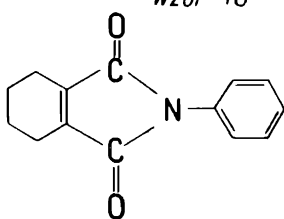
Wzór 46



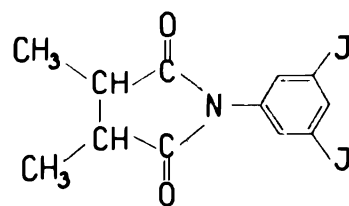
Wzór 47



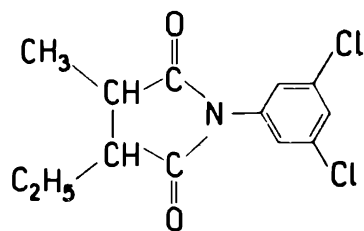
Wzór 48



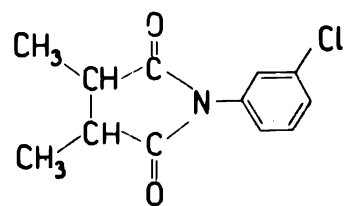
Wzór 49



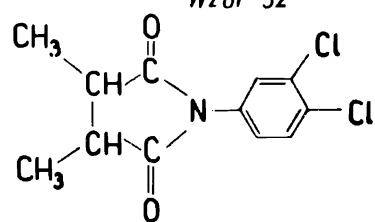
Wzór 50



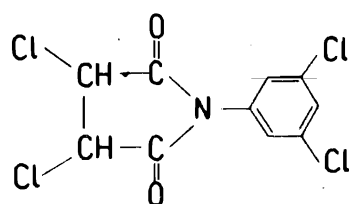
Wzór 51



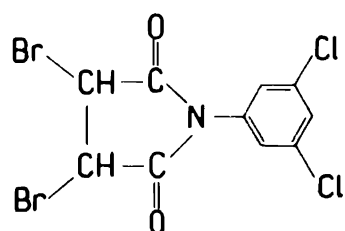
Wzór 52



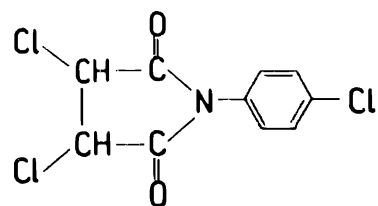
Wzór 53



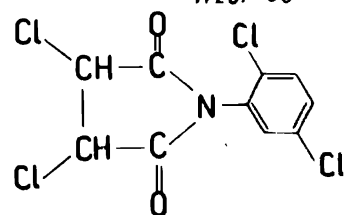
Wzór 54



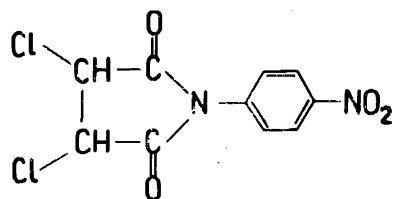
Wzór 55



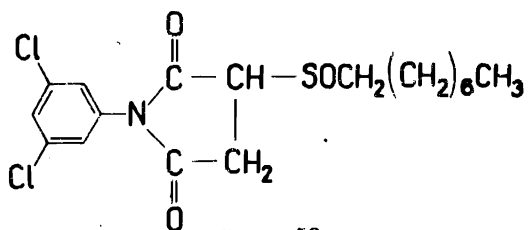
Wzór 56



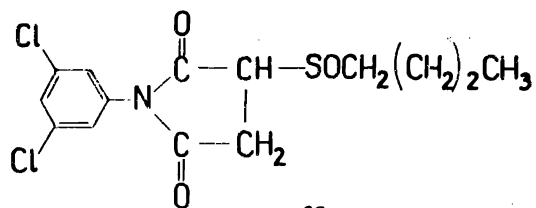
Wzór 57



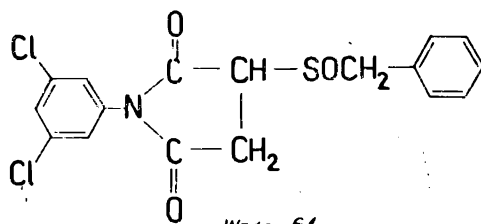
Wzór 58



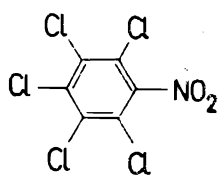
Wzór 59



Wzór 60



Wzór 61



Wzór 62

