

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

134 345

Patent dodatkowy
do patentu _____

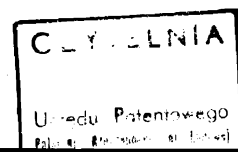
Zgłoszono: 83 03 04 /P. 240 873/

Pierwszeństwo: 82 03 05 Wielka
Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 84 04 24

Opis patentowy opublikowano: 1986 09 30

Int. Cl.³ A01N 37/36
C07C 121/45



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: FBC Limited, Hauxton, Cambridge /Wielka Brytania/

ŚRODEK GRZYBOBÓJCZY ORAZ SPOSÓB WYTWARZANIA NOWYCH POCHODNYCH CYJANOETENU

Znanych jest wiele kwasów 1-cyanoetenokarboksylowych-1 i ich pochodnych łącznie z takimi, które w pozycji 2 zawierają podstawioną grupę aminową, pewna grupa tych związków wykazuje aktywność grzybobójczą. Niektóre z tych związków są opisane np. w J.A.C.S. 1969, 91, str. 6689. Pewne 1-cyano-2-aminoetenokarboksylany-1 zostały opisane jako związki chwastobójcze w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 154 599, ale struktura tych związków jest całkiem różna od struktury związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku.

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy, który jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R^1 i R^3 oznaczają takie same lub różne podstawniki wybrane z grupy obejmującej atom wodoru, grupę alkilową lub alkenylową; R^2 oznacza grupę alkilową ewentualnie podstawioną pięcio- lub sześcioczłonowym pierścieniem, zawierającym tlen lub grupę fenyłową ewentualnie podstawioną jednym lub kilkoma takimi samymi i/lub różnymi podstawnikami wybranymi z grupy obejmującej atomy chlorowców, grupę nitrową, alkilową, chlorowcoalkilową lub alkoksylową, a jeden z symboli R^4 lub R^5 oznacza grupę -CN podczas gdy drugi oznacza zestryfikowaną grupę karboksylową lub grupę amidową, razem z dozwolonym w rolnictwie rozcieńczalnikiem lub nośnikiem.

Wynalazek obejmuje również sposób wytwarzania nowych pochodnych cyjanoetenu stanowiących związki o wzorze 1, w którym podstawniki R^1 , R^2 , R^3 , R^4 i R^5 mają wyżej podane znaczenie, z tym że jeśli R^3 oznacza atom wodoru, to jeden z symboli R^4 lub R^5 oznacza inny podstawnik niż grupa o wzorze $-COOC_2H_5$ lub o wzorze $-COOCH_3$.

Związki i środek według wynalazku wykazują aktywność wobec szeregu chorób grzybiczych, szczególnie u roślin, jak zaraza ziemniaka /Phytophthora infestans/, mączniak rzekomy winorośli /Plasmopara viticola/, zaraza ryżu /Pyricularia oryzae/, mączniak prawdziwy jęczmienia /zbóż i traw/ /Erysiphe graminis/, rdza brunatna pszenicy /Puccinia recondita/ i rizoktonioza ziemniaka /Rhizoctonia solani/.

Miejsce zakażonym lub narażonym na zakażenie mogą być rośliny łącznie z bulwami, np. ziemniaki lub nasiona albo ich siedlisko, takie jak gleba, obszary wodne, wyroby, tekstylia, papier, wełna itp.

Nowe związki o wzorze 1 wytwarza się sposobem według wynalazku przez poddanie reakcji związku o wzorze 2, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, ze związkiem o wzorze 3, w którym R^3 , R^4 i R^5 mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza grupę odchodzącą w reakcji podstawienia, taką jak grupa alkoksylowa lub chlorowiec, np. atom chloru. Związki o wzorze 3 są ogólnie znane i można je wytworzyć każdym odpowiednim sposobem. Jeśli X oznacza grupę alkoksylową, to związek taki można wytworzyć przez poddanie reakcji związku o wzorze 4, w którym R^5 i R^4 mają wyżej podane znaczenie, z ortoestrem trójalkilowym. Reakcję tę można łączyć z reakcją prowadzoną ze związkiem o wzorze 2 w jednym etapie procesu, tak że związek o wzorze 3 nie wyodrębnia się. Jeśli otrzymuje się związek o wzorze 1, w którym R^1 oznacza atom wodoru, to związek taki można alkilować lub alkenylować za pomocą odpowiedniego środka alkilującego lub alkenylującego, np. siarczanem dwualkilowym w środowisku zasadowym lub halogenkiem alkilu lub alkenylu, zazwyczaj w obecności zasady, takiej jak wodorek lub węglan.

Reakcję związku o wzorze 2 ze związkiem o wzorze 3 prowadzi się na ogół w temperaturze 50-150°C, odpowiednio w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną i korzystnie w odpowiednim rozpuszczalniku, np. w niższym alkanolu, gdy X oznacza grupę alkoksylową, albo gdy X oznacza atom chlorowca - w węglowodorze, takim jak toluen lub eter, taki jak tetrahydrofuran. Jeśli X oznacza atom chlorowca, to korzystna jest obecność akceptora kwasu, np. K_2CO_3 lub nadmiar aminy o wzorze 3. Jeśli łączy się reakcje wytwarzania związku o wzorze 3 ze związkiem o wzorze 4 i związku o wzorze 1 ze związkiem o wzorze 3, to jako rozpuszczalnik może być użyty nadmiar ortoestru trójalkilowego. Reakcję tę korzystnie prowadzi się w obecności katalitycznej ilości kwasu, np. kwasu p-toluenosulfonowego.

W związkach o wzorze 1 korzystny jest każdy z podstawników R^1 , R^2 , R^3 , R^4 i R^5 zawierających węgiel, jeśli zawiera on mniej niż 18, a korzystnie mniej niż dziesięć, a zwłaszcza mniej niż osiem atomów węgla.

R^5 korzystnie oznacza grupę alkoksykarbonylową o 1-10 atomach węgla, a zwłaszcza grupę alkoksykarbonylową o 3-5 atomach węgla. R^3 korzystnie oznacza atom wodoru.

Szczególnie korzystną grupę związków stanowią te, w których R^3 oznacza atom wodoru, R^1 oznacza grupę metylową, R^2 oznacza grupę benzylową, R^4 oznacza grupę cyjanową, a R^5 oznacza grupę alkoksykarbonylową o 3-5 atomach węgla.

Niektóre spośród związków o wzorze 1 mogą występować w postaci stereoizomerów i w postaci obu izomerów i te postacie tych związków wchodzi również w zakres wynalazku. Na ogół związki te wytwarzane są w postaci mieszaniny obu form stereoizomerycznych. Środek może oczywiście zawierać więcej niż jeden związek według wynalazku.

Ponadto, środek według wynalazku może zawierać jeden lub kilka dodatkowych składników czynnych, np. związki znane o właściwościach chwastobójczych, owadobójczych lub roztoczobójczych. Alternatywnie, związki według wynalazku można stosować w kolejności z innymi aktywnymi składnikami. Związki grzybobójcze, które można stosować łącznie ze związkami według wynalazku: maneb, zineb, mancozeb, thiram, ditalimfos, tridemorph, fenpropimorph, imazalil, propiconazole, triadimefon, triadimenol, diclobutrazol, fluotrimazole, ethirimol, fenarimol, nuarimol, triforine, pyracarbolid, metylo-tolclofos, oxycarboxin, carbendazim, benomyl, thiophanate, methyl-thiophanate, thiabendazole, propineb, metalaxyl, dicloran, dithianon, fuberidazole, dodine, chlorothalonil, cyprofuram, dichlofluamid, sulphur, związki miedzi, iprodione, ziram, nabam, prochloraz i jego związki kompleksowe z metalami, np. kompleks z chlorkiem manganu, addukt etyleno-zinebu z siarczkiem thiuramu, captan, captafol, benodanil, mepronil, carboxin, quazatine, validamycin, vinclozolin, tricyclazole, quintozone, pyrazophos, furmecyclox, propamocarb, procymidone, kasugamycin, furalaxyl, folpet, fenfuram, ofurace, etridiazole, fosetyl aluminium i benalaxyl.

Rozcieńczalnik lub nośnik w środku według wynalazku może występować w postaci stałej lub ciekłej ewentualnie razem ze środkiem powierzchniowo czynnym, np. środkiem dyspergującym, środkiem emulgującym lub środkiem zwilżającym. Jako odpowiednie środki powierzchniowo czynne wymienia się związki anionowe, takie jak karboksylany, np. sól metalu karboksylowego kwasu tłuszczowego o długim łańcuchu; N-acylosarkozynian; mono- lub dwuistry kwasu fosforowego z produktami kondensacji alkoholu tłuszczowego z tlenkiem etylenu lub sole takich estrów; siarczany alkoholi tłuszczowych, takie jak dodecylosulfonian sodu, okta-decylosulfonian sodu lub cetylosulfonian sodu; produkty kondensacji siarczanów alkoholi tłuszczowych z tlenkiem etylenu; produkty kondensacji alkilofenoli z tlenkiem etylenu; sulfoniany ligniny; produkty sulfonowania z rafinacji ropy naftowej; sulfoniany alkiloarylowe, takie jak sulfoniany alkilobenzenu lub sulfoniany niższych alkilo-naftalenów, np. sulfonian butylo-naftalenu; sole sulfonowanych kondensatów naftaleno-formaldehydowych; sole sulfonowanych kondensatów fenolo-formaldehydowych; lub większe kompleksy sulfonianów, takie jak sulfoniany amidu np. sulfonowany produkt kondensacji kwasu olejowego z N-metylotauryną lub sulfobursztyniany dwualkilowe, np. sulfonian sodowy dwuoktylobursztynianu.

Niejonowe czynniki obejmują produkty kondensacji estrów kwasów tłuszczowych, alkoholi tłuszczowych, amidów kwasów tłuszczowych lub tłuszczowymi alkilami lub alkenylami podstawionych fenoli, z tlenkiem etylenu, estry kwasów tłuszczowych z eterami wielodorotlenowych alkoholi, np. estry sorbitanowe kwasów tłuszczowych, produkty kondensacji takich estrów z tlenkiem etylenu, np. polioksyetylenowane estry sorbitanowe kwasu tłuszczowego, kopolimery blokowe tlenku etylenu i tlenku propylenu, glikole acetylenowe, takie jak 2,4,7,9-tetrametylo-5-decyndiol-4,7, albo oksyetylenowane glikole acetylenowe. Jako przykłady kationowych środków powierzchniowo czynnych wymienia się np. alifatyczną mono-, dwu- lub poliaminę w postaci octanu, naftenianu lub oleinianu; aminy zawierające tlen, takie jak tlenek aminy lub polioksyetylenoalkiloaminę; aminę związaną amido-wo wytworzoną przez kondensację kwasu karboksylowego z dwu- lub poliaminą; lub czwartorzędowe sole amoniowe.

Środek według wynalazku może być wytwarzany w każdej postaci znanej w technice wytwarzania związków grzybobójczych, np. roztworu, zawiesiny, wodnej emulsji, proszku do opylania, środka do gazowania, dymu, proszku zawiesinowego, koncentratu emulsyjnego lub granulatu. Prócz tego może on mieć postać odpowiednią do bezpośredniego stosowania lub koncentratu albo podstawowej kompozycji, wymagającej przed użyciem odpowiedniego rozcieńczenia wodą lub innym rozcieńczalnikiem.

Jako zawiesina, środek według wynalazku zawiera substancję czynną zdyspergowaną w ciekłym środowisku, korzystnie w wodzie. Często wygodne jest dostarczanie użytkownikowi podstawowej kompozycji, którą można rozcieńczyć wodą dla uzyskania zawiesiny o żądanym stężeniu substancji czynnej. Podstawowa kompozycja może mieć każdą z następujących postaci. Może to być dyspergowalny roztwór, który zawiera substancję czynną rozpuszczoną w mieszającym się z wodą rozpuszczalniku z dodatkiem środka dyspergującego. Dalsza alternatywa dotyczy związku według wynalazku w postaci subtelnie zmielonego proszku razem z dyspergatorem, który po dokładnym wymieszaniu z wodą tworzy pastę lub krem, który jeśli jest to pożądane, można dodać do emulsji oleju w wodzie i uzyskać zawiesinę aktywnego składnika w wodnej emulsji oleju.

Emulsja zawiera związek według wynalazku rozpuszczony w rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą i przetworzony w postać emulsji z wodą w obecności emulgatora. Emulsję o żądanym stężeniu można wytworzyć z następujących typów podstawowej kompozycji. Stężony, podstawowy koncentrat emulsji może być dostarczony w postaci środka zawierającego substancję czynną razem z emulgatorem, wodą i nie mieszającym się z wodą rozpuszczalnikiem. Alternatywnie, emulsyjny koncentrat może być dostarczony użytkownikowi w postaci roztworu substancji czynnej środka według wynalazku, w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalnikiem zawierającym emulgator.

Proszek do opylania zawiera substancję czynną środka według wynalazku dokładnie zmieszaną i zmieloną z rozsypującym się w glebie rozcieńczalnikiem, np. kaolinem.

Stały granulat zawiera substancję czynną środka według wynalazku razem z podobnymi rozcieńczalnikami do tych, które stosowane są w proszkach do opylania, ale mieszanina taka jest zgranulowana w znany sposób. Alternatywnie zawiera on substancję czynną zaabsorbowaną lub absorbowaną na zgranulowanym wstępnie rozcieńczalniku, np. ziemi Fullera, attapulgitie lub grysiku kamienia wapiennego.

Stężenie substancji czynnej w środku według wynalazku stosowanym dla roślin wynosi korzystnie 0,01-3,0%, zwłaszcza 0,5-3,0% wagowych. W kompozycji podstawowej zawartość substancji czynnej może się wahać w szerokim zakresie, np. od 5 do 95% wagowych w odniesieniu do całej kompozycji.

W sposobie według wynalazku substancję czynną stosuje się ogólnie dla nasion, roślin lub ich środowiska. Tak więc związek może być wprowadzany bezpośrednio do gleby przed- lub po wysianiu roślin, tak że obecność substancji czynnej w glebie umożliwia opanowanie wzrastania grzyba, który mógłby zaatakować nasiona. Jeżeli gleba traktowana jest bezpośrednio, to substancja czynna może być наносzona za pomocą każdego sposobu, który umożliwia dokładne zmieszanie jej z glebą, jak przez opryskiwanie, rozprzestrzenianie substancji stałej w postaci granulek przez wiatry lub przez zastosowanie substancji czynnej w tym samym czasie co siew przez wprowadzanie jej do tych samych miejsc co nasiona. Odpowiednia wielkość stosowanej dawki wynosi 0,05-20, a zwłaszcza 0,1-10 kg na hektar.

Alternatywnie, substancję czynną można nanosić bezpośrednio na roślinę, np. przez opryskiwanie lub opylanie albo w tym momencie gdy na roślinie zaczyna pojawiać się grzyb, albo przed pojawieniem się grzyba - profilaktycznie. W obu przypadkach korzystnym sposobem jest nanoszenie przez opryskiwanie liści. W ogóle istotne jest zapewnienie dobrego zwalczania grzyba w etapie wczesnego rozwoju rośliny, ponieważ jest to okres, w którym roślina ulega najcięższym uszkodzeniom. Dla upraw zbóż, takich jak pszenica, jęczmień i owies często pożądane jest opryskiwanie roślin w okresie- lub przed- 5 stadium rozwoju, aczkolwiek dodatkowe opryskiwanie przeprowadzone w okresie większej dojrzałości roślin może spowodować zwiększenie odporności na wzrost lub rozprzestrzenianie się grzyba. Spray lub pył, jeśli jest to pożądane, może dogodnie zawierać herbicyd odpowiedni do stosowania przed- lub powschodowo. Czasem практикуje się traktowanie korzeni rośliny przed lub w czasie rozsadzania, np. przez zanurzanie korzeni w odpowiedniej cieklej lub stałej kompozycji.

Jeśli substancję czynną nanosi się bezpośrednio na rośliny, to odpowiednia do zastosowania dawka wynosi 0,01-10, korzystnie 0,05-5 kg na hektar.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady. Strukturę nowych związków potwierdzano analizą elementarną i/lub innymi odpowiednimi analizami.

P r z y k ł a d I . Ester izobutyłowy kwasu 2-/benzylometyloamino/-1-cyjanoetenokarboksylowego-1. Związek ten można wytworzyć niżej wymienionymi dwoma sposobami.

Sposób A. Mieszaninę złożoną z 30 g cyjanooctanu izobutyłu, 58 ml bezwodnika kwasu octowego i 43 ml ortomrówczanu trójetyłowego utrzymywano w ciągu 6 godzin w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Lotne produkty odparowano a pozostałość przedestylowano otrzymując ester izobutyłowy kwasu 1-cyjano-2-etoksyetenokarboksylowego-1 o temperaturze wrzenia 130-133°C pod ciśnieniem 0,4 mm Hg /0,532 Pa/. Roztwór 6 g tego produktu w 30 ml etanolu zmieszano z 4 ml benzylometyloaminy i mieszaninę utrzymywano w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 10 minut, po czym ochłodzono i rozcieńczono 50 ml wody. Stały produkt odsączono i przekrystalizowano z etanolu otrzymując ester izobutyłowy kwasu 2-/benzylometyloamino/-1-cyjanoetenokarboksylowego-1 o temperaturze topnienia 105-106°C.

Sposób B. Mieszaninę złożoną z 5,8 g cyjanooctanu izobutyłu, 7 ml benzylometyloaminy i 14 ml ortomrówczanu trójetylowego oraz 5 mg kwasu p-toluenosulfonowego utrzymywano w ciągu 1 godziny w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Oziębioną mieszaninę reakcyjną roz tarto z eterem naftowym /frakcja o temperaturze wrzenia 40-60°C/ i stały produkt odsączono. Po krystalizacji z etanolu otrzymano ester izobutyłowy kwasu 2-/benzylometyloamino/-1-cyanoetenokarboksylowego-1 o temperaturze topnienia 105-106°C.

Przykłady II - XXXI. Podobnymi metodami wytworzono następujące związki o wzorze 5 wymienione w tabeli, w której Ph oznacza pierścień fenyłowy, Me oznacza grupę metylową, a litery: n, i, t oraz s oznaczają odpowiednio: normalny, izo, III-rzędowy i II-rzędowy, a skrót tt. oznacza temperaturę topnienia.

T a b e l a

Przykład nr	R ²	R ¹	R ⁶	Sposób	t. topnienia °C
II	PhCH ₂	Me	OPr ⁱ	A	54-55
III	PhCH ₂	H	OBu ⁿ	A	93-95
IV	PhCH ₂	Me	OBu ⁿ	A	59-61
V	PhCH ₂	Me	NHPr ⁿ	B	135-137
VI	Bu ⁿ	Me	OBu ⁿ	A	olej
VII	PhCH ₂	H	NHEt	B	132-135
VIII	PhCH ₂	H	NHMe	B	135-137
IX	PhCH ₂	Me	OMe	A	72-74
X	Bu ⁿ	Me	OBu ⁱ	A	41-43
XI	PhCH ₂	Me	OCH ₂ Bu ^t	B	42-43
XII	PhCH ₂	Me	cyklopentyloksy	B	104-107
XIII	PhCH ₂	Me	OBu ^s	B	44-46
XIV	PhCH ₂	Me	NHEt	B	144-146
XV	PhCH ₂	Me	OBu ^t	B	71-74
XVI	PhCH ₂	Me	OPr ⁿ	B	51-53
XVII	PhCH ₂	Me	OC ₅ H ₁₁	B	51-53
XVIII	3,4 Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	Me	OBt	B	86-88
XIX	3NO ₂ -C ₆ H ₄ CH ₂	Me	OBu ⁱ	B	137-140
XX	2Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	Me	OPr ⁱ	B	74-76
XXI	2Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	Me	OCH ₂ Bu ^t	B	85-87
XXII	2Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	Me	OCH ₂ -CH=CH ₂	B	72-74
XXIII	2Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	Et	OEt	B	82-84
XXIV	4Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	Me	OEt	B	83-84
XXV	3,4 Cl ₂ -C ₆ H ₃ CH ₂	Me	OBu ⁱ	B	121-123
XXVI	2Me-C ₆ H ₄ CH ₂	Me	OBu ⁱ	B	103
XXVII	PhCH ₂	Pr ⁱ	OBu ⁱ	B	olej
XXVIII	PhCH/Me/- /izomer D/	H	OBu ⁱ	B	olej
XXIX	PhCH/Me/- /izomer L/	H	OBu ⁱ	B	olej
XXX	4Me ₂ -N-C ₆ H ₄ CH ₂	Me	OBu ⁱ	B	94
XXXI	PhCH ₂	Et	OBu ⁱ	B	olej

P r z y k ł a d X X X I I . Postępując według metody opisanej w przykładzie I w punkcie A otrzymano ester izobutylový kwasu 2-/furfuryloamino/-1-cyanoetenokarboksylowego-1, o temperaturze topnienia 85-87°C. 5 g tego produktu zadano 25 ml acetonu, 6,1 g węglanu potasu i 2,1 ml siarczanu dwumetylowego. Mieszaninę reakcyjną mieszając utrzymywano w ciągu 20 godzin w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po oziębieniu, zawiesinę wiano do wody i pozostawiono na okres 30 minut w lodzie. Stały produkt odsączono i przekrystalizowano z cykloheksanu otrzymując ester izobutylový kwasu 2-/furfurylometyloamino/-1-cyanoetenokarboksylowego-1 o temperaturze topnienia 42-44°C.

P r z y k ł a d X X X I I I . Postępując według sposobu opisanego w punkcie B przykładu I otrzymano ester izobutylový kwasu 2-/benzylometyloamino-1-cyanoetenokarboksylowego-1 w postaci oleju.

P r z y k ł a d X X X I V i X X X V . Postępując według sposobu opisanego w przykładzie XXXII zmetylowano produkty opisane w przykładach XXVIII i XXIX otrzymując ester izobutylový kwasu D-2//1-fenylotetylo/-metyloamino/-1-cyanoetenokarboksylowego-1 oraz jego odpowiedni izomer L, oba w postaci oleju.

P r z y k ł a d X X X V I . Przykład ten ilustruje modyfikację sposobu wytwarzania produktu według przykładu I. Do utrzymywanego w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną roztworu 10 moli cyanooctanu izobutyłu w 3 l izobutanolu, zawierającego 0,5 g kwasu p-toluenosulfonowego, mieszając, wkroplono z dwóch oddzielnych wkraplaczy 11 moli ortomrówczanu trójetylowego i 10 moli N-benzylometyloaminy. Reaktor utrzymywano w temperaturze 110-150°C. Etanol i izobutanol powoli oddestylowały podczas gdy na szczycie kolumny destylacyjnej utrzymywana była temperatura 100°C za pomocą regulowania szybkości dodawania ortomrówczanu trójetylowego. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę ochłodzono do temperatury 80°C i dodano do niej 2,5 l przemysłowego alkoholu etylowego skażonego metanolem. Mieszaninę oziębiono lodem, produkt odsączono i zeszlamowano ze skażonym metanolem przemysłowym alkoholem etylowym otrzymując żądany produkt w postaci białego, stałego produktu.

P r z y k ł a d X X X V I I . Dwutygodniową hodowlę, prowadzoną na macie kukurydzianej/piasku, organizmu powodującego chorobę rizoktoniozę/Rhizoctonia solani/ zmieszano dokładnie, ręcznie, z czystym, sterylnym kompostem John Innes nr 1, w proporcji 1,5 g hodowli na 14 litrów gleby. Tak przygotowaną glebę, przed jej użyciem, pozostawiono na okres około 18 godzin. Każdy z testowanych związków mielono z polioksyetylenowanym monolaurynianem sorbitanu, jako środkiem zwilżającym, stosowanym w ilości 125 mg na liter objętości końcowej, przy prowadzeniu procesu mielenia aż do uzyskania subtelnej zawiesiny lub roztworu, który następnie rozcieńczano destylowaną wodą dla uzyskania zawiesiny o różnym stężeniu substancji czynnej. 15 ml porcji takiej zawiesiny dodawano do 75 g porcji zakażonej gleby umieszczonych w plastikowych pudełkach o średnicy 60 mm i 55 mm wysokości. Następnie, w traktowanej, zakażonej glebie, w kolistym zagłębieniu umieszczono 15 nasion ogórków odmiany Flower of Spring, nasiona przykryto warstwą gleby i pudełka po nakryciu plastikowymi przykrywkami umieszczono w pomieszczeniu o stałej temperaturze 22°C. Każde badanie prowadzono co najmniej w dwóch próbach, przy prowadzeniu dodatkowego badania, w którym nasiona były wysiewane do gleby traktowanej jedynie związkiem chemicznym, tj. do gleby niezakażonej. Tę ostatnią próbę prowadzono w celu określenia bezpośredniego wpływu związku chemicznego na proces kiełkowania nasion. Po sześciu dniach pudełka usunięto z pomieszczenia o regulowanej temperaturze i przeprowadzono ocenę opanowania choroby w procentach w odniesieniu do wschodu siewek.

Związki z przykładów I, II, IV, VI, X-XVII, XIX, XXI, XXII, XXV i XXXII zapewniły większe niż 50% opanowanie choroby, przy stosowaniu w stężeniu 300 części wagowych związku lub mniej na milion części objętościowych gleby.

P r z y k ł a d X X X V I I I . Wodno-acetonową zawiesinę o różnych stężeniach testowanego związku, zawierającą w 1 litrze 125 mg polioksyetylenowanego monolaurynianu sorbitanu jako środka zwilżającego, наносzono na liście przy spryskiwaniu aż do ociekania winorośli właściwej /Vitis vinifera/ o w pełni rozwiniętych 5 liściach, jak i na

otaczającą jej korzenie glebę stosując 1 ml cieczy na 25 ml gleby. Po 24 godzinach, traktowane rośliny, razem z kontrolnymi traktowanymi jedynie wodnym roztworem środka zwilżającego, zakażono, przez spryskiwanie liści "aż do ociekania" wodną zawiesiną zarodników mączniaka rzekomego winorośli /*Plasmopara viticola*/. Następnie rośliny umieszczono w atmosferze o 100%-owej wilgotności względnej i temperaturze 14-18°C na okres 12 dni, po upływie którego przeprowadzono ocenę zwalczania choroby.

Produkty z przykładów: II, III, VI, VIII, IX, XI, XIII, XIV, XVII, XVIII, XXI, XXIII i XXIV, w porównaniu z roślinami kontrolnymi, zapewniły większe niż 50% zwalczenie choroby, przy stosowaniu w stężeniu 2000 ppm /wagowo/objętościowo/ lub mniejszym.

P r z y k ł a d X X X I X . Na glebę otaczającą korzenie sadzonek ryżu /*Oryza sativa*/ o w pełni rozwiniętych 2 liściach naniesiono wodno-acetonową zawiesinę o różnych stężeniach testowanego związku, zawierającą po 125 mg na litr polioksyetylenowanego monolaurynianu sorbitanu i blokowego kopolimeru tlenu etylenu/tlenu propylenu, jako środka zwilżającego, stosując 1 ml powyższej zawiesiny na 25 ml gleby. Po 24 godzinach rośliny traktowane, razem z kontrolnymi, które były potraktowane jedynie wodnymi roztworami środka zwilżającego, zakażono przez opryskanie "aż do ociekania" wodną zawiesiną zarodników zarazy ryżu /*Pyricularia oryzae*/. Rośliny umieszczono w pomieszczeniu o 100%-owej wilgotności względnej i temperaturze 28°C i po 7 dniach przeprowadzono ocenę zwalczania choroby.

Produkty z przykładów III-V, VII, XI, XIII, XIV, XVI, XVII, XIX i XXII, w porównaniu z kontrolną, zapewniły większe niż 50%-owe zwalczenie choroby przy stosowaniu w stężeniu 2000 ppm /wagowo/objętościowo/.

P r z y k ł a d X L . W podobny sposób do opisanego w przykładzie XXXIX przeprowadzono testowanie aktywności związków w zwalczaniu zarazy ziemniaka /*Phytophthora infestans*/ na roślinach ziemniaków /*Solanum tuberosum*/ o w pełni rozwiniętych 7 liściach.

Produkty z przykładów II, VI, IX, X, XX i XXIV, w porównaniu z kontrolą, zapewniały większe niż 50% zwalczenie choroby, przy stosowaniu w stężeniu 2000 ppm /wagowo/objętościowo/.

P r z y k ł a d X L I . Przedstawia dwie kompozycje:

a/ proszek zwilżalny o składzie: związek z przykładu I - 50% wag./obj., sulfonian sodowy dwuoktylobursztynianu - 3% wag./obj., lignosulfonian sodu - 5% wag./obj., glina porcelanowa - 42% wag./obj., oraz

b/ wodny rozpuszczający się koncentrat o składzie: związek z przykładu I - 40% wag./obj., lignosulfonian sodu - 2% wag./obj., Pluronic P 75 /blokowy kopolimer tlenu etylenu i tlenu propylenu/ - 3% wag./obj., silikonowy środek zapobiegający spiekaniu się, znany pod nazwą Dow Corning 1520 - 0,1% wag./obj., polisacharyd znany pod nazwą Kelyan - 0,2% wag./obj., formaldehyd /40% roztwór wodny/ - 0,2% wag./obj., glikol propylenowy - 10,5% wag./obj., woda do 100% wag./obj.

c/ preparat do opylania o składzie: związek z przykładu I - 10% wag./wag., krzemionka - 5% wag./wag., talka - 85% wag./wag.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

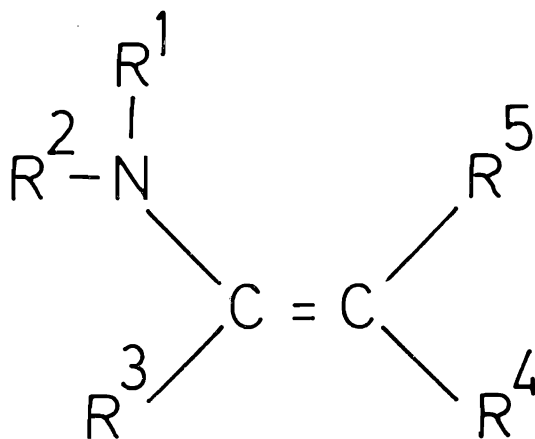
1. Środek grzybobójczy, zawierający dozwolony w rolnictwie rozcieńczalnik lub nośnik, z n a m i e n n y t y m , że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R^1 i R^3 oznaczają takie same lub różne podstawniki wybrane z grupy obejmującej atom wodoru, grupę alkilową i grupę alkenylową; R^2 oznacza grupę alkilową ewentualnie podstawioną pięcio- lub sześciocząłkowym pierścieniem, który zawiera tlen lub grupę fenylową ewentualnie podstawioną, a jeden z symboli R^4 lub R^5 oznacza grupę -CN podczas gdy drugi oznacza zestryfikowaną grupę karboksylową lub grupę amidową.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R^1 , R^2 , R^3 , R^4 i R^5 mają znaczenie takie jak w zastrz. 1, z tym że jeśli R^3 oznacza atom wodoru, to jeden z symboli R^4 lub R^5 oznacza inny podstawnik niż grupa o wzorze $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ lub $-\text{COOCH}_3$.

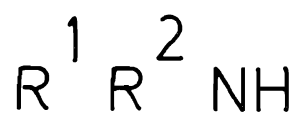
3. Środek według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m , że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R^1 oznacza grupę metylową, R^2 oznacza grupę benzylową, R^3 oznacza atom wodoru, R^4 oznacza grupę cyjanową, a R^5 oznacza grupę alkoksycarbonyłową o 3-5 atomach węgla.

4. Środek według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m , że jako substancję czynną zawiera ester izobutyłowy kwasu 2-benzylometyloamino-1-cyjanooetenokarboksylowego-1.

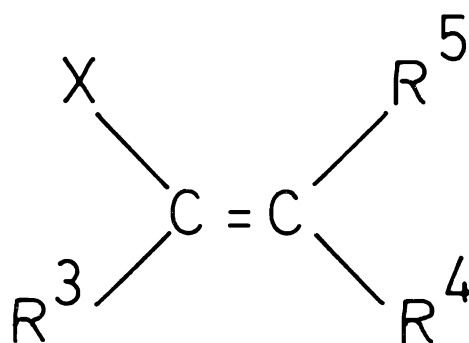
5. Sposób wytwarzania nowych pochodnych cyjanooetenu o wzorze 1, w którym R^1 i R^3 oznaczają takie same lub różne podstawniki wybrane z grupy obejmującej atom wodoru, grupę alkilową i grupę alkenylową; R^2 oznacza grupę alkilową ewentualnie podstawioną pięcio- lub sześcioczłonowym pierścieniem, który zawiera tlen lub grupę fenyłową ewentualnie podstawioną, a jeden z symboli R^4 lub R^5 oznacza grupę $-\text{CN}$ podczas gdy drugi oznacza zestryfikowaną grupę karboksylową lub grupę amidową, z tym że jeśli R^3 oznacza atom wodoru, to jeden z symboli R^4 lub R^5 oznacza inny podstawnik niż grupa o wzorze $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ lub o wzorze $-\text{COOCH}_3$, z n a m i e n n y t y m , że związek o wzorze 2, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze 3, w którym X oznacza grupę odszczepialną w reakcji podwójnej wymiany, a R^3 , R^4 i R^5 mają wyżej podane znaczenie, przy czym jeśli R^1 w otrzymanym związku oznacza atom wodoru, to produkt ewentualnie poddaje się alkielowaniu lub alkenylowaniu.



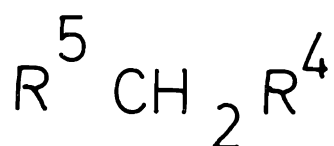
WZÓR 1



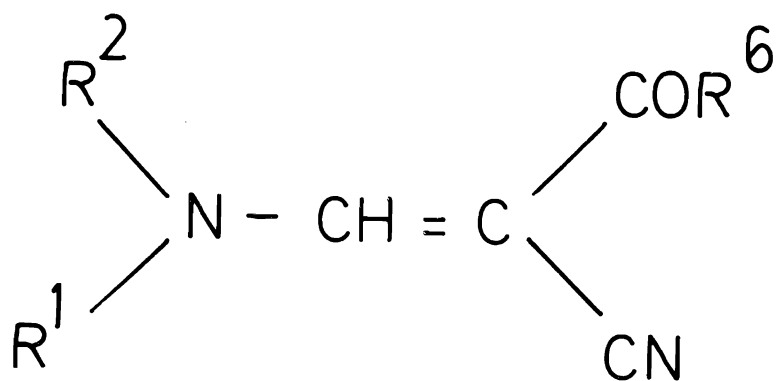
WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5