



Patent dodatkowy  
do patentu

Kl. 45 1, 9/12

Zgłoszono: 31.V.1966 (P 114 840)

Pierwszeństwo: 08.VI.1965 dla zastrz. 3 i 4  
11.V.1966 dla zastrz. 1 i 2  
Stany  
Zjednoczone  
Ameryki

MKP A 01 n, 9/12

Opublikowano: 30.VI.1970

UKD 632.951.  
2:547.54

Współtwórcy wynalazku: Jerold Ward Bushong, Gert Paul Volpp

Właściciel patentu: FMC Corporation, Nowy Jork (Stany Zjednoczone  
Ameryki)

### Środek grzybobójczy i bakteriobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy i bakteriobójczy, zawierający jako substancję czynną związek izotiazolokarboksylowy o ogólnym wzorze podanym na rysunku w którym R' oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, grupę hydroksymetylową, acetoksymetylową, dwumetoksymetylową, karboksyaldehydową lub karboksyaldeksymową, a występujący w ewentualnie podstawionej grupie karboksylowej lub tiokarboksylowej podstawnik R oznacza atom wodoru lub nasycony albo nienasycony, pierwszorzędowy lub drugorzędowy rodnik alifatyczny o/1—14 atomów węgla, atom metalu lub czwartorzędową grupę amoniową, zaś X oznacza atom tlenu lub siarki, przy czym podstawnik R' i ewentualnie podstawiona grupa karboksylowa lub tiokarboksylowa są połączone z pierścieniem izotiazolowym, korzystnie w pozycji 3 i 4 lub 3 i 5.

Stwierdzono, że związki o wzorze podanym na rysunku są skutecznymi środkami do układowego zabezpieczenia roślin przed chorobami podstawowymi przez grzyby i bakterie, a ulegając absorbowaniu przez rośliny, zapewniają długotrwałe zabezpieczenie sadzonek, roślin i nasion przed działaniem chorobotwórczych grzybów i bakterii, takich jak *Corynebakterium*, *Erwinia*, *Xantomonas*, *Pseudomonas*, *Agrobacterium*, *Rhizobium*, *Streptomyces*, *Uromyces*, *Venturia*, *Colletotrichum*, *Fusicladium*, *Verticillium*, *Alternaria*, *Cercospora* i *Diplodia*. Wiele z tych związków umożliwia również sku-

2

teczne zwalczanie chorobotwórczych grzybów i bakterii przy stosowaniu miejscowym.

W związkach o wzorze podanym na rysunku podstawnik R' i ewentualnie podstawiona grupa karboksylowa lub tiokarboksylowa mogą być połączone z pierścieniem izotiazolowym w dowolnej pozycji, przy czym korzystne właściwości wykazują związki w których podstawnik R' znajduje się w pozycji 3 lub 4, zaś ewentualnie podstawiona grupa karboksylowa lub tiokarboksylowa w pozycji 4 lub 5.

Przykładami odpowiednich podstawników R są niższe rodniki alkilowe, takie jak metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, butylowy, II-rzęd. butylowy, izobutylowy, pentylowy, 1-metylobutylowy, 2-metylobutylowy, heksylowy oraz 2-chloroetylowy, alilowy, propynylowy, 2-butynylowy, 1-nitro-2-propylowy, 2-nitroetylowy, 2-etoksyetylowy, 2-etyloheksylowy, oktylowy, jak również atomy metalu, na przykład sodu, potasu, wapnia, magnezu, kobaltu, miedzi lub cynku, a także grupa amoniowa, trójetyloamoniowa, pirydyniowa trójmetyloamoniowa, butyloamoniowa i morfoliniowa.

Związki o wzorze 1 wytwarza się różnymi metodami również i metodami analogicznymi do stosowanych przy syntezie pierścieniowego układu izotiazolowego. Metody te obejmują utlenianie benzo(d)-izotiazoli (Adams i Slack, Chemistry and Industry, 1965, str. 1232), dodawanie tiosiarczianu lub kwasu tiocyjanowego do ketonów etynylowych i

następnie usuwanie kwasu siarkowego lub cyjanowodorowego (Wille i in. *Angew. Chem.*, wydanie międzynarodowe 1, str. 335, 1962 r.), jak również przez reakcję w fazie gazowej olefinów, acetylenów lub alkoholi z dwutlenkiem siarki i amoniakiem (Hubenett i in., *Angew. Chem.*, wydanie międzynarodowe 1, str. 508, 1962 r. i wyd. 2 str. 325 i 714—719, 1963 r.).

Kwasy izotiazolokarboksylowe, stosowane do otrzymywania estrów, soli metalicznych i amoniowych o wzorze 1, wytwarza się przez traktowanie litem izotiazolu lub 3- albo 4-alkiloizotiazoli, w celu wytworzenia związku 5-litowego, który następnie poddaje się reakcji z dwutlenkiem węgla, otrzymując odpowiedni kwas 5-izotiazolokarboksylowy (Caton i in., *Journal Chem. Soc.* 1964, str. 446). Inny sposób polega na bromowaniu 3-metyloizotiazolu, hydrolizie otrzymanego 3-dwubromoizotiazolu do 3-formyloizotiazolu, który następnie utlenia się tlenkiem srebra na kwas 3-izotiazolokarboksylowy (Jones i in., *Journal Chem. Soc.*, 1964, str. 3114). Kwas 4-izotiazolokarboksylowy otrzymuje się przez dekarboksylację kwasu izotiazolo-4,5-dwukarboksylowego, otrzymanego przez utlenianie nadmanganianem potasowym 5-aminobenzo-(d)-izotiazolu (Adams i Slack, *J. Chem. Soc.* 1959, str. 3061). W wyniku reakcji 4-bromo-3-metyloizotiazolu, który na drodze hydrolizy przekształca się w kwas 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowy (belgijski opis patentowy nr 632394). Dobierając odpowiednio materiały wyjściowe, otrzymuje się żądany kwas o wzorze 1.

Kwasy izotiazolokarboksylowe łatwo tworzą estry, sole metaliczne i sole amoniowe. Reakcje te prowadzi się znanymi sposobami na przykład przez reakcję kwasu, bezwodnika lub halogenku kwasowego lub soli kwasu z odpowiednim alkoholem albo innym czynnikiem alkilującym, takim jak halogenek alifatyczny albo siarczan, krzysztynie w obecności katalizatora. Sole amoniowe wytwarza się przez reakcję kwasu z aminą, a sole metaliczne — przez reakcję kwasu z zasadą. Pochodne tiolowe wytwarza się znanymi metodami, z odpowiednich halogenków kwasowych i tioalkoholi.

Szczególnie korzystne właściwości mają na przykład następujące związki o wzorze 1: ester propylowy kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego, ester metylowy kwasu 4-metylo-5-izotiazolokarboksylowego, ester 2-propyl-1-ylowy kwasu 4-metylo-5-izotiazolokarboksylowego, ester etylowy kwasu 4-metylo-5-izotiazolokarboksylowego, ester etylowy kwasu 3-izotiazolokarboksylowego, kwas 5-izotiazolokarboksylowy, ester etylowy kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego, kwas 3-acetoksymetylo-4-izotiazolokarboksylowy i sól sodowa kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego.

Związki o wzorze 1, zmieszane ze znanymi, obojętnymi rozcieńczalnikami lub nośnikami, stanowią środki grzybobójcze i owadobójcze, nadające się do stosowania w rolnictwie, przy czym od postaci wytworzonego środka zależy jego skuteczność.

Środki według wynalazku stosuje się w postaci granuliek o dość dużej wielkości cząstek, proszków do opylania, proszków dających się zwilżać wodą, koncentratów dających się emulgować z wodą oraz w postaci emulsji i roztworów. Zawartość

substancji czynnej w środkach według wynalazku wynosi 0,5—95% wagowych.

Środki według wynalazku w postaci proszków stanowią sypkie mieszaniny substancji czynnej o wzorze 1 i dobrze sproszkowanych ciał stałych, takich jak talk, ily (glinki) naturalne, krzemionka, mączki, takie jak mączka z łupin orzechów włoskich lub z nasion bawełny oraz innych organicznych i nieorganicznych ciał stałych, które działają jako dyspergatory i nośniki dla substancji czynnej. Te drobne sproszkowane ciała stałe mają przeciętną wielkość cząstek poniżej około 50 mikronów. Typowa receptura dla takiego proszku użytecznego w działaniu przewiduje w stosunku wagowym 1 część izotiazolu i 99 części talku.

Użytecznymi preparatami są także zwilżane proszki, które zawierają dobrze rozdrobnione cząsteczki, dające łatwo zawiesinę w wodzie lub innych cieczach. Zwilżany proszek stosuje się jako suchy proszek lub w zawiesinie z wodą lub inną cieczą. Typowymi nośnikami dla proszków zwilżalnych jest ziemia Fullera, glinki kaolinowe, krzemionki i inne łatwo zwilżalne, organiczne i nieorganiczne, suche rozcieńczalniki. Zwilżalne proszki zwykle zawierają 5—95% wagowych składnika aktywnego, zależnie od absorbcyjności nośnika i zwykle zawierają również małą ilość środka zwilżającego, dyspergującego lub emulgującego w celu ułatwienia zwilżania lub dyspergowania. Środek w postaci zwilżalnego proszku zawiera na przykład 25 części izotiazolu, 72 części glinki oraz 1,5 części lignosulfonianu sodowego i 1,5 części alkilonaftalenosulfonianu sodowego jako składników zwilżających.

Innymi użytecznymi preparatami są dające się emulgować koncentraty. Stanowią one jednorodne mieszaniny ciekłe lub w postaci past, zdolnych do dyspergowania w wodzie lub innej cieczy. Mogą one także zawierać ciekły rozpuszczalnik, taki jak ksylen, ciężkie benzyny, dwumetylosulfotlenek, izoforon i inne nietłotne rozpuszczalniki organiczne. Przed użyciem koncentraty te dysperguje się w wodzie lub innym ciekłym nośniku i zwykle stosuje się je do opryskiwania. Zawartość zasadniczego składnika aktywnego może zmieniać się w zależności od sposobu stosowania preparatu, lecz na ogół zawiera on 0,5—95% wagowych składnika aktywnego.

Preparaty granulowane, w których nośniki substancji aktywnej są względnie grubymi cząstkami, stosuje się do traktowania gleby, w której mają być zasadzone rośliny, które ma się zabezpieczać przed chorobą. Typowymi nośnikami dla preparatów granulowanych są glinki, ziemia Fullera, piasek, perlit, wermikulit i inne organiczne lub nieorganiczne materiały, które absorbują lub które można pokrywać substancją aktywną. Preparaty granulowane, zwykle zawierają około 2—25% wagowych substancji aktywnej, przy czym mogą one także zawierać małe ilości innych składników, takich jak środki powierzchniowe czynne (środki zwilżające, dyspergujące lub emulgatory), rozcieńczalniki (ciężkie benzyny, oleje jadalne) i składniki zwiększające przyczepność (dekstryny, kleje lub żywice syntetyczne). Przeciętna wielkość granuliek wynosi zwykle 150—2400 mikronów. Na przykład użyteczny preparat

granulowany zawiera 10,1 części wagowych izotiazolokarboksylanu, 15,2 części solwentnafty o temperaturze wrzenia 176,7—232°C i 74,7 części glinki o rozdrobnieniu 24—48 mesh.

Typowe środki zwilżające, dyspergujące i emulgatory stosowane w preparatach rolniczych obejmują np. siarczany i sulfoniany alkilowe i alkilarylowe, jak i ich sole sodowe, a także alkohole wielowodorotlenowe i inne. Jeśli stosuje się środek powierzchniowo-czynny stanowi on zwykle 1—15% wagowych mieszaniny.

Środki według wynalazku stosuje się również w postaci roztworów substancji aktywnej w cieczy, takiej jak aceton, alkiłowane naftaleny, ksylen lub inne rozpuszczalniki organiczne. Można też stosować środki rozpylane pod zwiększonym ciśnieniem, znane aerozole, w których substancja aktywna jest w zawiesinie w bardzo rozdrobnionej postaci.

Środki według wynalazku stosuje się do nasion lub do gleby, przed zasianiem lub zasadzeniem roślin albo w czasie ich wzrastania, przy czym można również stosować je bezpośrednio na części rośliny, a nawet wstrzykiwać w jej pień lub łodygę. Środki te nie tylko działają układowo na rośliny, ale utrzymują się w ciągu długiego czasu w glebie, stanowiąc dobre zabezpieczenie przed chorobotwórczymi grzybami i bakteriami.

Środki według wynalazku mogą również zawierać dodatek innych środków, takich jak substancje owadobójcze, nicieniobójcze, regulujące wzrost roślin, nawozy sztuczne lub inne środki grzybobójcze i owadobójcze. Mogą być również stosowane wraz z środkami piorącymi jako kąpiele antyseptyczne, do konserwowania skóry, drewna itp.

Wynalazek wyjaśniono bliżej w niżej podanych przykładach, w których o ile nie zaznaczono inaczej, części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

**Przykład I.** Układowe działanie bakteriobójcze estru metylowego kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego. 25 części estru metylowego kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego miesza się z 72 częściami ichtu atapulgitowego, 1,5 części soli sodowej kwasu lignosulfonowego i 1,5 części alkiłonaftalenosulfonianu. Otrzymany proszek miesza się z wodą w takiej ilości, aby wytworzyć środek według wynalazku zawierający 600, 300 i 150 części substancji czynnej na 1 milion części gotowego preparatu. Po 35 ml każdego z otrzymanych środków wylewa się na glebę w doniczkach, w których znajdują się sadzonki pomidorów gatunku Bennie Best. Dawki substancji czynnej na jedną roślinę wynoszą 21,0, 10,5 i 5,25 mg.

Po upływie 2 dni liście roślin zaszczepia się bakteriami *Xanthomonas Vesicatoria*, wywołującymi plamistość. Rośliny hoduje się w cieplarni w ciągu 10 dni i określa stopień zwalczania choroby porównując traktowanie rośliny z roślinami zakażonymi takimi samymi bakteriami, lecz nie poddanymi działaniu środka według wynalazku. Wyniki podano w tablicy 1 w postaci liczby plam na liściu, przy czym dane dla roślin traktowanych środkiem według wynalazku obliczono jako średnią dla 2 liści, a dla roślin nie traktowanych tym środkiem — jak średnią dla 4 liści.

Tablica 1

| Stężenie substancji czynnej w mg/roślinę | Średnia liczba plam na 1 liść |        |        | Średnie zwalczanie choroby w % |
|------------------------------------------|-------------------------------|--------|--------|--------------------------------|
|                                          | liść 1                        | liść 2 | liść 3 |                                |
| 21,0                                     | 9                             | 23     | 9      | 83                             |
| 10,5                                     | 12                            | 9      | 16     | 84                             |
| 5,25                                     | 33                            | 36     | 35     | 57                             |
| bez substancji czynnej                   | 63                            | 87     | 91     | 0                              |

**Przykład II.** Układowe działanie grzybobójcze estru metylowego kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego. Wodne zawiesiny estru metylowego kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego sporządza się jak w przykładzie I i wylewa je na glebę zasadzonych w oddzielnych doniczkach roślin fasoli, w ilościach równoważnych 15,0 i 7,5 mg izotiazolu na roślinę. Po upływie 2 dni liście roślin zaszczepia się patogenami rdzy fasolowej *Uromyces phaseoli* var. *typica*. Zaszczepione rośliny hoduje się w ciągu 48 godzin w wilgotnej szafie klimatyzacyjnej w temperaturze 18°C i następnie przestawia do cieplarni. Stopień zwalczania tej choroby, określa się po około 10 dniach od zaszczepienia ulistnienia roślin, przez porównanie roślin traktowanych z roślinami nie traktowanymi preparatem. Wyniki pokazuje tablica 2 jako średnią dla roślin poddanych traktowaniu oraz 4 roślin nie traktowanych preparatem. Wyniki te dowodzą, że środek według wynalazku jest skuteczny nawet przy stosunkowo bardzo małym stężeniu substancji czynnej.

Tablica 2

| Stężenie składnika aktywnego mg/roślinę | Średnia liczba zmian patologicznych na liść |        | Średnie zwalczanie choroby w % |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------|--------|--------------------------------|
|                                         | liść 1                                      | liść 2 |                                |
| 15,0                                    | 62                                          | 69     | 59                             |
| 7,5                                     | 74                                          | 75     | 52                             |
| Rośliny nie traktowane                  | 170                                         | 144    | 0                              |

**Przykład III.** Układowe zwalczanie brunatnej bakteriozy liści tytoniu. Wodne zawiesiny 3-metylo-4-izotiazolokarboksylanu metylu, zawierające 1200 części substancji aktywnej na 1 milion części gotowego środka wytwarzania się według przykładu II i wylewa na glebę zasadzonych w oddzielnych doniczkach sadzonek tytoniowych w stadium 12 liści, w ilości równoważnej 42,0 mg izotiazolu na roślinę. Po 3 dniach zaszczepia się liście bakteriami *Pseudomonas tabaci*, wywołującymi brunatną bakteriozę liści tytoniowych. Zaszczepione rośliny trzyma się w wilgotnej szafie klimatyzacyjnej w temperaturze 18°C w ciągu 48 godzin i następnie przenosi do cieplarni. Oszacowanie stopnia zwal-

czenia choroby przeprowadza się po 7 do 10 dniach od zaszczepienia. Traktowane preparatem rośliny wykazują średnio 60% zwalczania choroby.

Przykład IV. Układowe działanie przy nawożeniu wierzchniej warstwy gleby.

5% granulowaty preparat estru metylowego kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego sporządza się przez zmieszanie 5,05% wagowych izotiazolu w 7,58% ciężkiej benzyny z 87,37% granulowanego ilu. Granulki stosuje się na glebę, w której zasadzono sadzonki pomidorów, dawkując 70,0; 52,5; 35,0; 17,5 i 8,75 mg składnika aktywnego na roślinę. Dla każdego stężenia wykonuje się 4 próby. Po upływie 4 dni od potraktowania preparatem, ulścienie roślin zaszczepia się bakteriami wywołującymi plamistość pomidorów. Traktowane rośliny i rośliny kontrolne trzyma się w cieplarni w ciągu 7 dni, po czym oblicza się skuteczność traktowania. W przypadku wszystkich podanych wyżej stężeń uzyskuje się 82–89% zwalczanie bakteryjnej plamistości, w porównaniu z brakiem zwalczania choroby u roślin nie traktowanych. Podobne wyniki uzyskuje się także przez włączenie składnika aktywnego do gleby.

Przykład V. Układowe działanie przez traktowanie nasion.

50 części estru metylowego kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego w 5 częściach ciekłego, alifatycznego destylatu naftowego miesza się z 45 częściami talku. Nasiona pomidorów gatunku Bennie Best pokrywa się preparatem przez wytrząsanie z nim, przy czym stosuje się 1 kg składnika aktywnego na 50 kg nasion. Po upływie 1 dnia od traktowania, nasiona sadi się, a po upływie dalszych 26 dni ulścienie wyrosłych z nasion roślin zaszczepia się patogenami bakteryjnej plamistości. Rośliny trzyma się w cieplarni, po czym w ósmym dniu porównuje się rośliny, które wyrosły z nasion traktowanych, z roślinami kontrolnymi, zakażonymi tym samym patogenem. Średnia liczba zmian patologicznych na liść, jak średnia z 8 prób wynosi 60 dla traktowanych roślin i 190 dla roślin kontrolnych, co oznacza zwalczanie bakteryjnej plamistości w 45%.

Przykład VI. Kontaktowe działanie grzybobójcze estru metylowego kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego. Próbę prowadzi się w ten sposób, że na oddzielnych partiach stopionego agaru słodowego zasiewa się zarodniki *Aspergillus niger*, *Pullularia pullulane*, *Penicillium expansum* i *Alternaria solani*. Agar z wysianymi zarodnikami wylewa się na płytę do badań i pozostawia do stwardnienia. W środku warstwy na płycie umieszcza się pierścień z tworzywa sztucznego lub szkła o średnicy 10–12 mm i do środka pierścienia dozuje 0,25 g 3-metylo-4-izotiazolokarboksylanu metylu. Płyty utrzymuje się w inkubatorze w ciągu 72 godzin w temperaturze 28°C. Odległość w mm między najbliższym porostem grzybowym i pierścieniem określa się jako strefę zwalczania grzybów. Wyniki podano w tablicy 3.

Przykład VII. Układowe działanie estru etylowego kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego.

Tablica 3

| Patogen                     | Strefa zwalczania w mm |
|-----------------------------|------------------------|
| <i>Aspergillus niger</i>    | 4                      |
| <i>Pullularia pullulane</i> | 8                      |
| <i>Penicillium expansum</i> | 4                      |
| <i>Alternaria solani</i>    | całkowite zwalczanie   |

Stosując sposób postępowania podany w przykładzie I określa się układowe działanie 3-metylo-4-izotiazolokarboksylanu etylu przeciwko bakteryjnej plamistości na pomidorach, przy stosowaniu dawek równoważnych 21,0; 10,5 i 5,25 mg izotiazolu na roślinę pomidorów gatunku Bennie Best. Uzyskuje się zwalczanie choroby wynoszące 83,84 i 77%.

Przykład VIII. Układowe działanie estru etylowego kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylanu.

Stosując sposób opisany w przykładzie I określa się układowe działanie przy zastosowaniu dawek substancji czynnych wynoszących 21,0; 10,5 i 5,25 na sadzonkę pomidorów. Uzyskuje się odpowiednio 74, 65 i 26% zwalczania choroby.

Przykład IX. Biologiczne działanie kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksylowego.

Postępując w sposób podany w przykładzie I określa się działanie kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksylowego przy zwalczaniu bakteryjnej plamistości na pomidorach. Dla dawek 21,0; 10,5 i 5,3 mg/roślinę wynosi ono 97,97 i 91%. Badanie działania przeciwko *Uromyces phaseoli* według sposobu podanego w przykładzie II wykazuje, że kwas ten istotnie hamuje rozwój plamistości i daje 80% zredukowania infekcji chorobowej.

Przykład X. Biologiczne działanie estru metylowego kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksylowego.

Ester metylowy kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksylowego, badany na działanie przeciwbakteryjnej plamistości na pomidorach zgodnie ze sposobem podanym w przykładzie I, wykazuje 98–99% zwalczanie choroby przy stężeniach 21,0; 10,5 i 5,3 mg substancji aktywnej na roślinę.

Przykład XI. Układowe działanie estru etylowego kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksylanu.

Badany zgodnie z przykładem I na działanie przeciwko bakteryjnej plamistości na pomidorach, 3-metylo-5-izotiazolokarboksylan S-etylów wykazuje 96–98% zwalczanie choroby w stężeniach 5,3 do 21,0 mg na roślinę.

Przykład XII. 3-metylo-5-izotiazolokarboksylan etylu. Ester etylowy kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksylowego badany na działanie przeciwko plamistości bakteryjnej na pomidorach zgodnie ze sposobem podanym w przykładzie I wykazuje doskonałe zwalczanie choroby.

Przykład XIII. Układowe działanie estru propylowego kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksylanu.

Ester propylowy kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksylowego badany sposobem podanym w przykładzie I wykazuje wysoką zdolność zwalczania bakteryjnej plamistości na pomidorach.

Przykład XIV. Układowe działanie estru 2-propyn-1-yłowego kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksylowego.

Ester ten, badany w sposób opisany w przykładzie I, wykazuje wysoką zdolność zwalczania plamistości na pomidorach.

Przykład XV. Układowe działanie estru metylowego kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksytiołowego.

3-metylo-5-izotiazolokarboksytiołan S-metylu, badany według sposobu z przykładu I, wykazuje odpowiednio dla dawek 21,0; 10,5 i 5,3 mg na roślinę zwalczanie choroby w 99,99 i 100%.

Przykład XVI. Układowe działanie estru propylowego kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksytiołowego.

W badaniach, prowadzonych zgodnie z metodą opisaną w przykładzie I, ester propylowy kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksytiołowego wykazuje całkowite zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach przy dawkach 21,0 i 10,5 mg na roślinę oraz 99% zwalczanie choroby przy dawce 5,3 mg na roślinę.

Przykład XVII. Układowe działanie 3-metylo-5-izotiazolokarboksylanu trójetyloaminowego.

Mieszaninę 5,0 g kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksylowego i 3,5 g trójetyloaminy rozpuszcza się w 2,5 g wody. Uzyskany brązowy roztwór używa się do badań według sposobu z przykładu I bez dalszego oczyszczania lub preparowania. Zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach przy dawkach kolejno 21,0; 10,5 i 5,3 mg wynosi odpowiednio 99,98 i 99%.

Przykład XVIII. Układowe działanie kwasu 4-metylo-5-izotiazolokarboksylowego.

Kwas 4-metylo-5-izotiazolokarboksylowy, badany metodą opisaną w przykładzie I wykazuje odpowiednio 95,95 i 92% zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach przy dawkach 21,0; 10,5 i 5,3 mg na roślinę.

Przykład XIX. Układowe działanie estru etylowego kwasu 4-metylo-5-izotiazolokarboksylowego.

Ester ten, badany w sposób opisany w przykładzie I wykazuje w dawkach 21,0; 10,5 i 5,3 mg na roślinę zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach odpowiednio w 98, 97 i 95%.

Przykład XX. Układowe działanie estru propylowego kwasu 4-metylo-5-izotiazolokarboksylowego.

W badaniach wykonanych zgodnie ze sposobem podanym w przykładzie I, ester propylowy kwasu 4-metylo-5-izotiazolokarboksylowego wykazuje dla dawek 21,0; 10,5 i 5,3 mg na roślinę zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach w 95, 93 i 85%.

Przykład XXI. Układowe działanie estru metylowego kwasu 4-metylo-5-izotiazolokarboksytiołowego.

Stosując metodę podaną w przykładzie I bada się działanie tego estru w dawkach 21,0; 10,5 i 5,3 mg

na roślinę. Zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach wynosi 99, 98 i 99%.

Przykład XXII. Układowe działanie estru propylowego kwasu 4-metylo-5-izotiazolokarboksytiołowego.

Badany metodą z przykładu I ester ten wykazuje dla dawek 21,0; 10,5 i 5,3 mg/roślinę odpowiednio 99,98 i 97% zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach.

Przykład XXIII. Układowe działanie estru metylowego kwasu 5-izotiazolokarboksylowego.

Badanie prowadzone metodą podaną w przykładzie I wykazuje, że przy dawkach 21,0; 10,5 i 5,3 mg/roślinę uzyskuje się odpowiednio 95,86 i 97% zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach.

Przykład XXIV. Układowe działanie 3-metylo-4-izotiazolokarboksylanu 2-propynylu-1.

Badanie 3-metylo-4-izotiazolokarboksylanu 2-propynylu-1 zgodnie z metodą z przykładu I daje w rezultacie dla dawek 21,0; 10,5 i 5,3 mg/roślinę odpowiednio 94,87 i 86% zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach.

Przykład XXV. Układowe działanie bis-(3-metylo-4-izotiazolokarboksylanu) 2-butynylenu.

Ester ten, badany metodą z przykładu I wykazuje w dawkach 21,0; 10,5 i 5,3 mg na roślinę odpowiednio 92,92 i 94% zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach.

Przykład XXVI. Układowe działanie estru 1-nitro-2-propylowego kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego.

Ester ten badany sposobem podanym w przykładzie I wykazuje 97,98 i 96% zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach przy dawkach odpowiednio 21,0; 10,5 i 5,3 mg/roślinę.

Przykład XXVII. Układowe działanie estru metylowego kwasu 5-metylo-4-izotiazolokarboksylowego.

W badaniach wykonanych metodą z przykładu I ester ten daje 88,87 i 77% zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach, przy dawkach odpowiednio 21,0; 10,5 i 5,3 mg/roślinę.

Przykład XXVIII. Układowe działanie estru metylowego kwasu 3-hydroksymetylo-4-izotiazolokarboksylowego.

Ester ten, badany w sposób podany w przykładzie I, wykazuje 97% zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach przy dawce 21,0 mg/roślinę.

Przykład XXIX. Układowe działanie estru metylowego kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksytiołowego.

Ester ten, badany w sposób opisany w przykładzie I wykazuje 96,83 i 67% zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach przy dawkach odpowiednio 21,0; 10,5 i 5,3 mg/roślinę.

Przykład XXX. Układowe działanie estru metylowego kwasu 3-formylo-4-izotiazolokarboksylowego.

Ester ten, badany metodą podaną w przykładzie I, wykazuje 77% zwalczanie bakteryjnej plamistości na pomidorach, przy dawce 21,0 mg/roślinę.

Przykład XXXI. Układowe działanie estru metylowego 3-(hydroksyimino)-metylo-4-izotiazolokarboksylowego.

Ester ten, badany metodą opisaną w przykładzie I, daje 98,91 i 96% zwalczania bakteryjnej plamistości na pomidorach przy stosowaniu go w dawkach 21,0; 10,5 i 5,3 mg/roślinę.

Przykład XXXII. Układowe działanie estru metylowego kwasu 3-(dwumetoksymetylo)-4-izotiazolokarboksylowego. Ester ten, badany metodą podaną w przykładzie I, wykazuje 69% zwalczania bakteryjnej plamistości na pomidorach przy dawce 21,0 mg/roślinę.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy i bakteriobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek izotiazolokarboksylowy o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym R' oznacza atom wodoru, rodnik metylowy, grupę hydroksymetylową, acetoksymetylową, dwumetoksymetylową, karboksyaldehydową, lub karboksyaldotsymową, a występujący w ewentualnie podstawionej grupie karboksylowej lub tiokarboksylowej podstawnik R oznacza atom wodoru lub nasycony albo nienasyco-

ny pierwszorzędowy lub drugorzędowy rodnik alifatyczny o 1—14 atomach węgla, atom metalu lub czwartorzędową grupę amoniową, zaś X oznacza atom tlenu lub siarki, przy czym podstawnik R' i ewentualnie podstawiona grupa karboksylowa lub tiokarboksylowa są połączone z pierścieniem izotiazolowym, korzystnie w pozycji 3 i 4 lub 3 i 5 albo 4 i 5, a substancja czynna jest zmieszana ze znanym, obojętnym nośnikiem.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera kwas 3-metylo-5-izotiazolokarboksylowy, ester trójetyloamoniowy kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksylowego, ester metylowy kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksylowego, ester etylowy kwasu 3-metylo-5-izotiazolokarboksylowego, kwas 4-metylo-5-izotiazolokarboksylowego lub ester metylowy kwasu 4-metylo-5-izotiazolokarboksylowego.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera ester metylowy kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera ester etylowy kwasu 3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego.

