



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 85 10 18 (P. 255840)

Pierwszeństwo: 84 10 19 dla zastrz. 1—5  
85 05 23 dla zastrz. 6  
Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 88 01 07

Opis patentowy opublikowano: 89.08.17

Int. Cl.<sup>4</sup> A01N 37/18//  
C07C 57/04

Twórca wynalazku \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries PLC., Londyn  
(Wielka Brytania)

### Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający jako substancję czynną nowe pochodne kwasu akrylowego.

Środek według wynalazku jako substancję czynną zawiera nowe związki o ogólnym wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> oznacza grupę fenyłową lub naftyłową, ewentualnie podstawioną atomem chlorowca grupą C<sub>1-4</sub>alkoksyłową, grupę fenylo-/C<sub>2-4</sub>/-alkenyłową, w której część fenyłowa jest ewentualnie podstawiona atomem chlorowca, grupę tienyloetylenową, furyloetylenową, fenetyłową lub fenoksymetyłową, R<sup>2</sup> oznacza grupę C<sub>1-4</sub>alkilową, fenyłową lub benzyłową, R<sup>3</sup> i R<sup>4</sup> niezależnie oznaczają grupę C<sub>1-4</sub>alkilową lub benzyłową a także stereoizomery tych związków.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku zawierają co najmniej jedno wiązanie podwójne węgiel—węgiel, a zatem można je wytwarzać w postaci izomerów geometrycznych. Mieszaniny takie można jednak rozdzielać na poszczególne izomery, które także są objęte zakresem wynalazku.

Grupy alkilowe mogą mieć łańcuchy proste lub rozgałęzione.

Przykładami takich grup są grupy metylowe, etylowa, propylowa (n- lub izopropylowa) i butylowa (n-, II-rz., izo lub III-rz. butylowa).

W korzystnych związkach o wzorze 1 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> i R<sup>4</sup> oznaczają grupy metylowe.

Szpecólnie korzystne są związki o ogólnym

2

wzorze 8, w którym R<sup>5</sup> oznacza ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, zwłaszcza chlorem pierścień fenyłowy.

Przykłady związków o wzorze 1 i ich temperaturę topnienia przedstawiono w tabeli 1. Każdy ze związków jest pojedynczym izomerem geometrycznym, który prawdopodobnie wykazuje konfigurację przedstawioną wzorem 1a. Argumenty dowodzące, iż taką właśnie konfigurację stereochemiczną wykazuje określony związek o wzorze 1 (związek nr 1 z tabeli 1) przedstawiono w przykładzie I.

W poniższej tabeli 2 przedstawione dane z widm NMR dla wybranych protonów w niektórych związkach z tabeli 1, zwłaszcza związków mających postać oleju lub substancji szklistej. Przesunięcia chemiczne mierzono w częściach na milion (ppm), w deuteriochloroformie jako rozpuszczalniku, względem czterometylosilanu jako wzorca wewnętrznego. W tabeli 2 zastosowano następujące skróty: s — singlet, d — dublet, t — triplet, q — kwartet, m — multiplet.

Związki o ogólnym wzorze 1 wytwarza się z pochodnych aminokwasowych o ogólnym wzorze 5, w którym R<sup>2</sup> i R<sup>3</sup> mają wyżej podane znaczenie, stosując sekwencję reakcji przedstawioną na schemacie 1. Na schemacie tym R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> i R<sup>4</sup> mają wyżej podane znaczenie, zaś Z oznacza grupę odszczepiającą się, taką jak atom chlorowca lub grupa alkoksyłowa.

Tak więc, związki o wzorze 1 można wytwarzać

Tabela 1  
Związki o wzorze 1

Nu- mer zwią- zku	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Temperatura topnienia, (°C)
1	2	3	4	5	6	7
1	O	E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	olej
2	O	E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	olej
3	O	E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	olej
4	O	E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	99—100
5	O	E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	olej
6	O	E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> / <sub>3</sub>	olej
7	O	E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> / <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> / <sub>3</sub>	olej
8	O	E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> / <sub>3</sub>	olej
9	O	E-4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH:CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	106—108
10	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	olej
11	O	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	72—73
12	O	4-CH <sub>3</sub> O·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	olej
13	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	52—53
14	O	E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	43—45
15	O	E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	olej
16	O	E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	51—52
17	O	wzór 9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	olej
18	O	E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	81—82
19	O	E-3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH:CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	102—104
20	O	E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:C/CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	79—80
21	O	E,E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CHCH:CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	113—114
22	O	E,E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CHCH:CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	107—108
23	O	E-2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH:CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	120—121
24	O	E-2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH:CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	103—104
25	O	wzór 10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	substancja szklista
26	O	E-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	82—83
27	O	wzór 11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	64—65
28	O	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	51—53
29	O	E-2,6-dwu-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -CH:CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	olej

Tabela 2

Nr zwią- zku	Dane z widm NMR	45	1	2
1	2	50		
2	1,26 i 1,31 (2 zachodzące na siebie triplety, J = 7 Hz, ogółem 6 H), 3,12 (3H, s), 4,17 (środek 2 zachodzących na siebie kwartetów, ogółem 4 H), 6,60 (1H, d, J = 16 Hz), 7,50 (1 H, s), 7,66 (1 H, d, J = 16 Hz).	55	6	0,81 (3H, t, J = 7 Hz), 1,1—1,7 (4H, m), 3,12 (3H, s), 3,76 (3H, s), 4,07 (2H, t, J = 6 Hz), 6,60 (1H, d, J = 16 Hz), 7,53 (1H, s), 7,66 (1H, d, J = 16 Hz)
3	1,31 (3 H, t, J = 7 Hz), 3,13 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 4,14 (2 H, q, J = 7 Hz), 6,60 (1H, d, J = 16 Hz), 7,53 (1H, s), 7,68 (1H, s, J = 16 Hz)	60	7	0,7—0,95 (6H, m), 1,1—1,8 (8h, m), 3,12 (3H, s), 4,08 i 4,17 (2 zachodzące na siebie triplety, ogółem 4H), 6,61 (1H, d, J = 16 Hz), 7,50 (1H, s), 7,67 (1H, d, J = 16 Hz)
5	3,12 (3H, s), 5,02 (2H, szeroki s), 5,18 (2H, s), 6,49 (1H, d, J = 16 Hz), 7,2—7,35 (15H, m), 7,57 (1H, s), 7,62 (1H, d, J = 16 Hz)	65	8	0,83 (3H, t), 3,13 (3H, s), 5,22 (2H, s), 6,56 (1H, d, J = 15 Hz), 7,53 (1H, s), 7,63 (1H, d, J = 15 Hz)
			10	2,4 (2H, m), 2,9 (2H, m), 3,01 (3H, s), 3,72 (3H, s), 3,87 (3H, s), 7,34 (1H, s).
			12	3,12 (3H, s), 3,68 (3H, s), 3,78 (3H, s), 3,80 (3H, s), 6,77 (2H, szeroki dublet, J = 8 Hz), 7,01 (1H, s), 7,37 (2H, szeroki dublet, J = 8 Hz).

1	3
15	1,14 (3H, t, J = 9 Hz), 3,2—3,7 (2H, m), 3,78 (3H, s), 3,91 (3H, s), 6,58 (1H, d, J = 15 Hz), 7,55 (1H, s), 7,68 (1H, d, J = 15 Hz)
17	3,19 (3H, s), 3,68 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,99 (1H, s)
25	3,07 (3H, s), 3,73 (3H, s), 3,89 (3H, s), 6,38—6,56 (3H, m), 7,32—7,50 (2H, m), 7,44 (1H, s)
29	3,11 (3H, s), 3,74 (3H, s), 3,91 (3H, s), 6,73 (1H, d, J = 16 Hz), 7,43 (1H, s), 7,66 (1H, d, J = 16 Hz)

podając związek o ogólnym wzorze 2, działaniu zasady, takiej jak wodorek sodowy lub węglan potasowy, oraz związku o ogólnym wzorze  $H^4-Z$ , w którym  $R^4$  i Z mają wyżej podane znaczenie, w odpowiednim rozpuszczalniku, takim jak dwumetyloformamid.

Związki o ogólnym wzorze 2 można wytwarzać podając pochodne aminokwasowe o ogólnym wzorze 3 działaniu zasady, takiej jak wodorek sodowy, oraz środka formylującego, takiego jak  $HCO_2R^3$ , w odpowiednim rozpuszczalniku, takim jak dwumetyloformamid.

Związki o ogólnym wzorze 3 można wytwarzać acylując aminokwasy lub ich pochodne o ogólnym wzorze 5 przy użyciu związków o ogólnym wzorze 4, w razie potrzeby w obecności zasady (użycie zasady jest pomocne np. gdy Z oznacza atom chlorowca, taki jak atom chloru lub bromu), w odpowiednim rozpuszczalniku.

Alternatywnie, związki o wzorze 3 można wytwarzać sprzęgając kwas o ogólnym wzorze  $R^1COOH$ , w którym  $R^1$  ma wyżej podane znaczenie, z aminokwasem lub jego pochodną o wzorze 5, w obecności odpowiedniego środka odwadniającego lub układu takich środków.

Związki o ogólnych wzorach 4 i 5 można wytwarzać znanymi sposobami opisanymi w literaturze chemicznej.

Alternatywny sposób wytwarzania związków o wzorze 1 ilustruje schemat 2, na którym  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  i Z mają wyżej podane znaczenie.

Tak więc, związki o wzorze 1 można wytwarzać z acetalu o ogólnym wzorze 6 drogą eliminacji alkoholu o ogólnym wzorze  $R^4OH$  w warunkach kwasowych lub zasadowych. Przykład odpowiedniej zasady to dwuizopropylamidek litu, zaś przykład odpowiedniego kwasu to wodorosiarczan potasowy (patrz T. Yamada, H. Hagiwara i H. Uda, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 838 i podane tam odnośniki literaturowe).

Acetale o ogólnym wzorze 6 można wytwarzać w reakcji amin o ogólnym wzorze 7 ze związkami o ogólnym wzorze 4, w razie potrzeby w obecności zasady (użycie zasady jest pomocne np. gdy Z oznacza atom chlorowca, tak i jak atom chloru lub bromu), w odpowiednim rozpuszczalniku.

Aminy o ogólnym wzorze 7 można wytwarzać sposobami podanymi w literaturze chemicznej (patrz np. „The Chemistry of Penicillin”, wydawcy H. T. Clarke, J. R. Johnston i R. Robinson, Princeton University Press, 1949, rozdział XVII).

Środek grzybobójczy według wynalazku zawiera obojętny nośnik i substancję czynną, a cechą tego środka jest to, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden związek o ogólnym wzorze 1, w którym  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  i  $R^4$  mają wyżej podane znaczenie.

Związki o wzorze 1 wykazują działania grzybobójcze, zwłaszcza wobec *Pyricularia oryzae* na ryżu, wobec *Puccinia recondita*, *Puccinia striiformis* i innych grzybów wywołujących rdzę na pszenicy, wobec *Puccinia hordei*, *Puccinia striiformis* i innych grzybów wywołujących rdzę na jęczmieniu oraz wobec grzybów wywołujących rdzę na innych roślinach-gospodarzach, np. na kawowcach, gruszech, jabłoniach, orzechach arachidowych, warzywach i roślinach ozdobnych, wobec *Erysiphe graminis* (mączniak właściwy) na jęczmieniu i pszenicy i wobec innych mączniaków na różnych gospodarzach, np. *Sphaerotheca macularis* na chmielu, *Sphaerotheca fuliginea* na dyniowatych (np. na ogórkach), *Podosphaera leucotricha* na jabłoniach i *Unicula nectator* na winorośli, wobec *Helminthosporium* spp., *Rhynchosporium* spp., *Septoria* spp., *Pseudocercospora herpotrichoides* i *Gauomanomyces graminis* na zbożach, wobec *Cercospora arachidicola* i *Cercosporidium personata* na orzechach arachidowych i wobec innych rodzajów *Cercospora* na innych gospodarzach, np. na burakach cukrowych, bananach, soi i ryżu, wobec *Botrytis cinerea* (szara pleśń) na pomidorach, truskawkach, warzywach, winorośli i innych gospodarzach, wobec *Alternaria* spp. na warzywach (np. na ogórkach), rzepaku, jabłoniach, pomidorach i innych gospodarzach, wobec *Venturia inaequalis* (parch jabłoniowy) na jabłoniach, wobec *Plasmopara viticola* na winorośli, wobec innych mączniaków rzekomych, takich jak *Bremia lactucae* na sałacie, wobec *Peronospora* spp. na soi, tytoniu, cebuli i innych gospodarzach oraz *Pseudoperonospora humuli* na chmielu i *Pseudoperonospora cubensis* na dyniowatych, wobec *Phytophthora infestans* na ziemniakach i pomidorach oraz wobec innych *Phytophthora* spp. na warzywach, truskawkach, oberżynach, papryce, roślinach ozdobnych, tytoniu, kałowcach i innych gospodarzach oraz wobec *Thanaophorus cucumeris* na ryżu i innych *Rhizoctonia* spp. na różnych gospodarzach, takich jak pszenica i jęczmień, warzywa, bawełna i trawa.

Niektóre ze związków o wzorze 1 wykazują również szeroki zakres działania grzybobójczego wobec grzybów *in vitro*. Zwalczają one różne choroby owoców występujące po zbiorach (np. *Penicillium digitatum* i *italicum* oraz *Trichoderma viride* na pomarańczach, a także *Gloesporium musarum* na bananach).

Ponadto, niektóre związki o wzorze 1 są aktywne w postaci zapraw nasiennych wobec *Fusarium* spp., *Septoria* spp., *Tilletia* spp. (śnieć cuchnąca, choroba pszenicy powstająca w wyniku porażenia nasion), *Ustilago* spp., *Helminthosporium* spp. na

zbożach, *Rhizoctonia solani* na bawełnie i *Pyricularia oryzae* na ryżu.

Środki według wynalazku mogą przemieszczać się akropetalnie w tkance rośliny. Ponadto, lotność tych środków może być na tyle duża, by mogły być one czynne w fazie gazowej wobec grzybów na roślinach.

Środki grzybobójcze według wynalazku mogą być użyteczne jako fungicydy przemysłowe (w przeciwieństwie do fungicydów rolniczych), np. w zapobieganiu porażeniu grzybami drewna, skór surowych, skór wyprawionych, a zwłaszcza powłok z farb.

Środkom według wynalazku nadaje się postać preparatów ułatwiających ich nanoszenie.

Sposób zwalczania grzybów polega na tym, że na rośliny, nasiona roślin lub miejsce występowania tych roślin lub nasion roślin nanosi się związek o wzorze 1 lub jego związek kompleksowy z metalem.

Środki grzybobójcze według wynalazku można nanosić różnymi sposobami. Przykładowo, można je nanosić bezpośrednio na ślicie roślin, względnie na krzewy lub drzewa albo na nasiona lub wprowadzać je do środowiska, w którym rośliny, krzewy lub drzewa rosną lub w którym mają być zasiane lub zasadzone, względnie można te środki nanosić w postaci cieczy opryskowej, pyłu, kremu lub pasty albo w postaci oparu lub granulatu powoli uwalniającego substancję czynną. Nanoszenie środka można realizować na dowolną część rośliny, krzewu lub drzewa, np. na liście, łodygi, gałęzie lub korzenie, względnie do gleby otaczającej korzenie lub na nasiona przed ich wysianiem, lub też na glebę ogólnie, do wody na zalanych polach ryżowych lub do wody w kulturach wodnych (hydroponicznych).

Środki według wynalazku można wstrzykiwać w rośliny lub drzewa lub można nimi opryskiwać roślinność stosując elektrodynamiczne metody opryskiwania lub inne metody małoobjętościowe.

Stosowane tu określenie „roślina” obejmuje swym znaczeniem sadzonki, krzewy i drzewa.

Sposób zwalczania grzybów umożliwia działanie zapobiegawcze, ochronne, profilaktyczne i niszczące.

Postać preparatu w jakiej środek według wynalazku stosuje się w rolnictwie lub ogrodnictwie zależy od założonego celu użycia tego środka. Środkom można nadawać postać pyłów lub granulatów zawierających substancję czynną oraz stały rozcieńczalnik lub nośnik, np. wypełniacz, taki jak kaolin, bentonit, ziemia okrzemkowa, dolomit, węgiel wapniowy, talk, sproszkowany tlenek magnezu, ziemia fulerska, gips, ziemia Hewitta i glinaka biała. Można wytwarzać granulaty nadające się do nanoszenia bezpośrednio do gleby, bez konieczności dalszych zabiegów. Granulaty te sporządza się albo przez impregnowanie pastylek wypełniacza substancją czynną lub przez pastylkowanie mieszaniny substancji czynnej i sproszkowanego wypełniacza. Zaprawa nasienna może zawierać środek zwiększający przyczepność środka do nasion, np. olej mineralny, względnie, dla wytworzenia zaprawy nasiennej można stosować rozpuszczalnik

organiczny, np. N-metylopirolidon lub dwumetyloformamid.

Środek może mieć także postać proszku do sporządzania zawiesin, granulatu lub ziaren z zawartością środka zwilżającego, ułatwiającego rozpraszanie granulek lub ziaren w cieczy. Preparaty takie mogą również zawierać wypełniacze i dyspergatory.

Wodne zawiesiny i emulsje można wytwarzać rozpuszczając substancję czynną (jeden lub większą liczbę związków o wzorze 1) w rozpuszczalniku organicznym, ewentualnie zawierającym środek zwilżający, dyspergator lub emulgator, a następnie dodając tę mieszaninę do wody, która również może zawierać środek zwilżający, dyspergator lub emulgator. Odpowiednimi rozpuszczalnikami organicznymi są dwuchlorek etylenu, izopropanol, glikol propylenowy, alkohol dwuacetonowy, toluen, nafta, metylonafalen, ksylene, trójchloroetylen, alkohol furfurylowy, alkohol tetrahydrofurfurylowy i etery glikoli (np. 2-etoksyetanol i 2-butoksyetanol).

Środki przeznaczone do stosowania w postaci cieczy opryskowych mogą mieć również formę aerozoli, a wówczas preparat utrzymywany jest w pojemniku pod ciśnieniem, w obecności środka pędnego, np. fluorotrójchlorometanu lub dwuchlorodwufuorometanu.

Związki o wzorze 1 w stanie suchym można mieszać z mieszaniną pirotechniczną, wytwarzając preparat, który w zamkniętych pomieszczeniach może wydzielać dym zawierający te związki.

Alternatywnie, środkowi według wynalazku można nadawać postać mikrokapsulek albo ulegającego biodegradacji preparatu polimerycznego, uwalniającego substancję czynną powoli i w sposób kontrolowany.

Lepsze przystosowanie środków dla różnych celów uzyskać można wprowadzając do nich odpowiednie dodatki ułatwiające rozprowadzanie, zwiększające siłę przylegania i polepszające odporność na wodę deszczową.

Związki o wzorze 1 można stosować w mieszaninach z nawozami, np. zawierającymi azot, potas lub fosfor. Korzystne są preparaty w postaci granulek nawozu z wprowadzonym do tych granulek związkiem o wzorze 1, np. pokrytych powłoką takiego związku. Granulki takie zawierają korzystnie do 25% wagowych związku o wzorze 1. Powstaje wówczas kompozycja nawozowa zawierająca związek o ogólnym wzorze 1 lub jego związek kompleksowy z metalem.

Środkowi według wynalazku można nadawać także postać ciekłych preparatów do stosowania jako kąpiele lub cieczy opryskowe, przy czym zazwyczaj są to wodne zawiesiny lub emulsje zawierające substancję czynną oraz jeden lub większą liczbę środków powierzchniowo czynnych, np. zwilżaczy, dyspergatorów, emulgatorów lub środków zwiększających trwałość zawiesin, względnie są to cieczy opryskowe nadające się do nanoszenia techniką opryskiwania elektrodynamicznego. Środki powierzchniowo czynne mogą mieć charakter kationowy, anionowy lub niejonowy. Odpowiednimi kationowymi środkami powierzchniowo czynnymi

są czwartorzędowe związki amoniowe, np. bromek cetylotrójmetyloamoniowy.

Odpowiednimi anionowymi środkami powierzchniowo czynnymi są mydła, sole alifatycznych jednoestrów kwasu siarkowego (np. laurylosiarczan sodowy) i sole sulfonowanych związków aromatycznych (np. dodecylbenzenosulfonian sodowy, lignosulfonian-sodowy, wapniowy lub amonowy, butylonaftalenosulfonian oraz mieszanina dwuizopropyl- i trójizopropylonaftalenosulfonianu sodowego).

Odpowiednimi niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi są produkty kondensacji tlenu etylenu i alkoholi tłuszczowych, takich jak oleiowy lub cetylowy, lub też tlenu etylenu i alkilofenoli, takich jak oktylofenol, nonylofenol i oktylokrezol. Inne niejonowe środki powierzchniowo czynne to częściowe estry stanowiące pochodne długołańcuchowych kwasów tłuszczowych i bezwodników heksytu, produkty kondensacji tych częściowych estrów i tlenu etylenu oraz lecytyny.

Odpowiednimi dyspergenatorami są hydrofilowe koloidy (np. poliwinylpiperolidon i karboksymetyloceluloza sodowa) oraz żywice roślinne (np. guma arabska i żywica tragakantowa).

Środki przeznaczone do stosowania jako wodne zawiesiny lub emulsje dostarcza się zwykle w postaci koncentratu o dużym stężeniu substancji czynnej. Koncentrat taki rozcieńcza się wodą przed użyciem. Koncentraty powinny wytrzymywać długo i trwałie przechowywanie, a po takim okresie przechowywania powinny być rozcieńczalne wodą, z wytworzeniem wodnego preparatu zachowującego jednorodność przez okres czasu umożliwiającą jego naniesienie przy użyciu aparatów tradycyjnych lub aparatów do opryskiwania elektrodynamicznego. Koncentraty korzystnie zawierają do 95% wagowych, a zwłaszcza 10—85% wagowych, np. 25—60% wagowych substancji czynnej. Korzystne jest, by koncentraty zawierały kwasy organiczne (np. kwasy alkarylo- lub arylosulfonowe, takie jak kwas ksylenosulfonowy lub kwas dodecylbenzenosulfonowy), gdyż obecność takich kwasów może zwiększać rozpuszczalność substancji czynnej w polarnych rozpuszczalnikach, często wchodzących w skład koncentratów. Korzystne jest także, by koncentraty zawierały znaczną ilość środków powierzchniowo czynnych, które zapewniają wystarczającą trwałość wodnych emulsji sporządzanych z tych koncentratów. Po rozcieńczeniu koncentratów otrzymane wodne preparaty mogą zawierać różne ilości substancji czynnej, w zależności od przeznaczenia preparatu, przy czym można stosować wodne preparaty zawierające 0,0005% lub 0,01—10% wagowych substancji czynnej.

W skład środków według wynalazku mogą także wchodzić inne związki o czynności biologicznej, np. związki o podobnym lub uzupełniającym działaniu grzybobójczym, związki wykazujące zdolność regulowania wzrostu roślin, związki o działaniu chwastobójczym i związki o działaniu owadobójczym.

Innymi związkami grzybobójczymi mogą być np. związki zdolne do zwalczania chorób kłosów zbóż (np. pszenicy) wywołanych np. przez Septoria, Gib-

berella i *Telminthosporium* spp., chorób powstających w nasionach i glebie, mączniaka rzekomego i mączniaka właściwego winorośli, mączniaka właściwego i parcha jabłoni, itd. Te mieszaniny fungicydów mogą mieć szerszy zakres działania niż sam związek o wzorze 1, a ponadto może wystąpić efekt synergicznego działania takiego dodatkowego fungicydu i związku o wzorze 1. Przykłady innych związków o działaniu grzybobójczym to carbendazim, benomyl, thiophanate-methyl, thia-bendazole, fuberidazole, etridazole, dichlofluanid, cymoxanil, oxadixyl, ofurace, metalaxyl, furalaxyl, benalaxyl, fosetyl aluminium, fenarimol, iprodione, procymidione, vinclozolin, penconazole, myclobutanil, R0151297, S3308, pyrazophos, ethirimol, ditalimfos, tridemorph, triforine, nuarimol, triazbutyl, guazatine, propiconazole, prochloraz, flutriafol, chlorotriafol to jest 1-1,2,4-triazol-1-ilo/-2-/2,4-dwu-chlorofenyl/-heksanol-2, DPX H6573 /1-//bis-4-fluorofenyl/metylosililo/-metylo/-1H-1,2,4-triazol, triadimefon, traidimenol, diclobutrazol, fenpropimorph, fenpropidine, triademorph, imazalil, fenfuram, carboxin, oxycarboxin, methfuroxam, dodemorph, BAS 454, blastidicin S, Kasugamycin, edifenphos, kitalin P, phthalide, probenazole, isophothiolane, tricyclazole, pyroquillan, chlorbenzthiazone, neoazozin, polyoxin D, walidamycyna A, repronil, flutolanil, pencycuron, diclomezine, tlenek phenazinu, dwumetylodwutiokarbaminian niklu, techlofthalam, biteranol, bupirimate, etaconazole, streptomycyna, cypofuram, biloxazol, quinomethionate, dimethirimol, fenapanil, tolclofos-methyl, pyroxyfur, polyram, maneb, mankozeb, kaptafol, chlorothalonil, anilazine, thiram, kaptan, folpet, zineb, propineb, sulphur, dinocap, binapacryl, nitrothal-isopropyl, dodyna, dithianon, wodorotlenek fentinu, octan fentinu, tecnazene, quitozene, dichloran, związki zawierające miedź, takie jak tlenochlorek miedzi, siarczan miedziowy i ciecz bordoska, a także związki rtęcioorganiczne, takie jak 1-2-cyano-2-metoksyminoacetylo/-3-etylomocznik.

Związki o wzorze 1 można mieszać z glebą, torfem lub innym środowiskiem, w którym prowadzi się ukorzenianie, dla ochrony roślin przed grzybiczymi chorobami powstającymi na nasionach, w glebie lub na liściach.

Odpowiednimi środkami owadobójczymi są pirimicarb, dimethoate, demethon-s-metyl, formotion, carbaryl, isoprocarb, XMC, BPAC, carbofuran, carbosulfan, diazinon, fenthion, fenitrothion, phenthoate, chlorpyrifos, isoxanthion, propaphos, monocrotophas, buprofenzin, ethoproxyfen i cycloprothrin.

Związkami regulującymi wzrost roślin mogą być związki kontrolujące rozwój chwastów lub torbek nasiennych, względnie selektywnie kontrolujące wzrost mniej pożądaných roślin (np. traw).

Przykłady odpowiednich związków regulujących wzrost roślin, nadających się do stosowania wspólnie ze związkami o wzorze 1, to gibereliny (np. GA<sub>3</sub>, GA<sub>4</sub> lub GA<sub>7</sub>), auksyny (np. kwas indolilooctowy, kwas indolilomasłowy, kwas naftoksymasłowy lub kwas naftyllooctowy), cytokininy (np. kinetyna, dwufenylomocznik, benzimidazol, benzyloadenina lub benzyloaminopuryna), kwasy feno-

ksyoctowe (np. 2,4-D lub MCPA), podstawone kwasy benzoosowe (np. kwas trójjobenzoesowy), morfaktyny (np. chlorfluorecol), hydrazyl kwasu maleinowego, glyphosate, glyphosine, dngolańcucho-  
we alkohole i kwasy tłuszczowe, dikegulac, paclo-  
butrazol, flurprimidol, fluoridamid, mefludide, pod-  
stawione czwartorzędowe związki amoniowe i fos-  
foniowe (np. chlormequat, chlorphonium lub me-  
piquatchloride), methephan, carbetamide, 4-meto-  
ksy-3,6-dwuchlorobenzoesan metylu, daminozide, a-  
sulam, kwas [R-/Z,E/-]/+/-4-/1-hydroksy-2,6,6-trój-  
metylo-4-keto-2-cykloheksenylo-1/2-metylobuta-1,3-  
-dienokarboksylowy-1, isopynimol, kwas 1-/4-chlo-  
rofenylo-/4,6-dwumetylo-2-keto-1,2-dihdropirydy-  
nokarboksylowy-3, hydroksybenzonitryle (np. bro-  
moxynil), difenzoquat, benzojloprop-etyhyl, kwas  
3,6-dwuchloroptkolinowy, paclobutrazol, fempente-  
zol, inabenfide, trapenthenol i tecnazene.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady. Zgodnie z tymi przykładami do osuszania roztworów stosowano siarczany magnezowy, a reakcje z udziałem wrażliwych na wodę związków pośrednich prowadzono w atmosferze azotu. Stosowane w przykładach skróty mają następujące znaczenie: eter — eter dwuetylowy, DMF — N,N-dwumetyloformamid, s — singlet, t.t. — temperatura topnienia.

Przykład I. Wytwarzanie N-cynamoilo-N-metylo-2-amino-3-metoksy-akrylanu metylu (związek nr 1 z tablicy 1).

Do poddawanego mieszanemu roztworu 15,21 g sarkozyny (kwas N-metyloaminooctowy) i 17,1 g wodorotlenku sodowego w 300 ml wody dodaje się 34,25 g chlorku E-cynamoilu. Po ustaniu reakcji egzotermicznej mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej przez 4 godziny, po czym przemywa się ją kilkoma porcjami dwuchlorometanu. Po zakwaszeniu stężonym kwasem solnym wytrąca się substancja stała, którą odsącza się, przemywa dokładnie eterem i suszy, otrzymując 28,91 g (77% wydajności teoretycznej) E-N-cynamoilosarkozyny w postaci sypkiej szarawej substancji stałej o t.t. 177—179°C. Próbkę analityczną krystalizuje się z dwuchlorometanu i nafty, otrzymując substancję o t.t. 180—181°C.

E-N-cynamoilosarkozynę przeprowadza się z wydajnością 82% w jej ester metylowy, utrzymując ją w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w bezwodnym metanolu zawierającym kilka kropli stężonego kwasu siarkowego. Produkt, po roztrąceniu w nafcie, jest sypką białą substancją stałą o t.t. 56—58°C. Próbka analityczna po rekrytalizacji z octanu etylu i nafcie topnieje w temperaturze 57—58°C.

Roztwór 2,03 g estru metylowego E-N-cynamoilosarkozyny i około 11 ml mrówczanu metylu w 15 ml bezwodnego DMF dodaje się do poddawanej mieszanemu zawiesiny 0,42 g wodoroku sodowego w 20 ml bezwodnego DMF. Z początku obserwuje się tylko łagodne pienienie się, lecz po upływie 40 minut rozpoczyna się intensywne pienienie się (dodaje się jeszcze 3 ml mrówczanu metylu), które zmniejsza się po około 15 minutach. Łagodne pienienie się utrzymuje się przez 7,5 godziny, do chwili ostrożnego rozcieńczenia mieszaniny wodnym roztworem węglanu sodowego. Mieszaninę ekstrahuje

się eterem, a ekstrakty przemywa wodnym roztworem węglanu sodowego, a potem wodą, suszy i zateża pod zmniejszonym ciśnieniem, odzyskując 0,975 g estru metylowego E-N-cynamoilosarkozyny. Zasadową warstwę wodną zakwasza się stężonym kwasem solnym i ekstrahuje eterem. Ekstrakty przemywa się wodą, suszy i zateża pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując N-cynamoilo-N-metylo-2-amino-3-hydroksyakrylan metylu w ilości 1,108 g (wydajność 49%, a 94% w przeliczeniu na odzyskany związek wyjściowy), w postaci bladoczerwonej substancji szklistej. Substancję tę stosuje się bez oczyszczania w następnym etapie. Widmo NMR zarejestrowane z użyciem deuteriochloroformu jako rozpuszczalnika wykazało dublowanie się niektórych sygnałów (przypuszczalnie w wyniku ograniczonej rotacji wokół wiązania amidowego). Przy użyciu deuterowanego dwumetylosulfotlenku jako rozpuszczalnika stwierdzono jednak występowanie następującego zestawu sygnałów:

NMR,  $\delta$ : 2,91 (s, 3 protony), 3,61 (s, 3 protony), 6,64 (dublet,  $J = 17$  Hz, 1 proton), 7,3—7,7 (multiplet, 8 protonów) ppm.

W trakcie mieszania do zawiesiny 204 mg wodoroku sodowego w 15 ml bezwodnego DMF wkrapla się roztwór 1,108 g N-cynamoilo-N-metylo-2-amino-3-hydroksyakrylanu metylu w 10 ml bezwodnego DMF. Po ustaniu pienienia (10 minut) do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 2,65 ml jedku metylowego, po czym miesza się ją w ciągu 1,5 godziny w temperaturze pokojowej, rozcieńcza ostrożnie wodą i ekstrahuje eterem. Ekstrakty przemywa się kolejno wodnym roztworem węglanu sodowego i wodą, suszy, zateża pod zmniejszonym ciśnieniem i chromatografuje w kolumnie z żelazem krzemionkowym, stosując eter jako eluent. Otrzymuje się 0,755 g (65% wydajności teoretycznej) związku tytułowego w postaci lepkiego bezbarwnego oleju, którego czystość według chromatogramu gazowego wynosi ponad 99%.

Widmo IR (błona): 1712, 1655, 1618 i 1584 (słabe)  $\text{cm}^{-1}$

Widmo  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3,11 (s, 3 protony), 3,76 (s, 3 protony), 3,91 (s, 3 protony), 6,58 (dublet,  $J = 16$  Hz, 1 proton), 7,3—7,6 (multiplet, 5 protonów), 7,46 (s, 1 proton), 7,64 (dublet,  $J = 16$  Hz, 1 proton) ppm

Widmo  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  34,1, 51,2, 62,0, 113,2, 117,3, 127,2, 128,2, 129,0, 134,6, 141,3, 158,1, 164,9, 166,2 ppm.

Dane wykazują, iż produkt jest pojedynczym izomerem geometrycznym. Wiązanie olefinowe w grupie cynamoilowej pochodzącej z chlorku E-cynamoilu ma niewątpliwie konfigurację E. Następujące dane świadczą o tym, iż wiązanie olefinowe w ugrupowaniu akrylanowym ma konfigurację Z, jak we wzorze 12:

1) Przesunięcie chemiczne dla protonu olefinowego w ugrupowaniu akrylanowym ( $\delta$  7,46 ppm).

2) Stała sprzężenia (około 1,5 Hz) między jądrami atomu węgla w grupie karbonylowej ugrupowania estrowego i atomu wodoru w ugrupowaniu akrylanowym.

Przykład II. Wytwarzanie N-/o-chlorocyna-

moilo/-N-metylo-2-amino-3-metoksyakrylanu metylu (związek nr. 23 z tabeli 1).

Mieszaninę 6,00 g kwasu O-chlorocynamonowego i około 25 ml chlorku tionylu ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin, po czym nadmiar chlorku tionylu i inne substancje lotne usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem. Stanowiący pozostałość surowy chlorek kwasowy będący związkiem krystalicznym rozpuszcza się w 100 ml bezwodnego dwuchlorometanu i wkrapla w trakcie mieszania do roztworu 4,59 g chlorowodoru estru metylowego sarkozyny i 10,1 ml trójetyloaminy w 100 ml bezwodnego dwuchlorometanu. Następuje reakcja egzotermiczna i mieszanina reakcyjna ciemnieje. Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze pokojowej przez 4 godziny i przesącza. Przesącz przemywa się kolejno rozcieńczonym kwasem solnym, wodnym roztworem wodorowęglanu sodowego i wodą, suszy i zateża, otrzymując 8,31 g estru metylowego N-/o-chlorocynamoilo/sarkozyny w postaci lepkiego oleju, którego czystość wynosi według chromatogramu gazowego 94%.

Stosując procedurę analogiczną do opisanej w przykładzie I, z części surowego estru metylowego N-/o-chlorocynamoilo/sarkozyny (6,99 g), 30 ml mrcwczanu metylu i 2,35 g wodoroku sodowego otrzymuje się 4,56 g N-/o-chlorocynamoilo/-N-metylo-2-amino-3-metoksyakrylanu metylu w postaci szarawej substancji stałej o t.t. 129—130°C.

Do roztworu 3,35 g N-/o-chlorocynamoilo/-N-metylo-2-amino-3-hydroksyakrylanu metylu w 25 ml bezwodnego DMF dodaje się kolejno w trakcie mieszania 3,44 węglanu potasowego i 1,05 ml siarczynu dwumetylu. Po upływie 2 godzin mieszaninę reakcyjną wlewa się do wodnego roztworu wodorowęglanu sodowego i ekstrahuje eterem. Ekstrakty przemywa się wodnym roztworem wodorowęglanu sodowego i wodą, suszy, zateża i chromatografuje w kolumnie z żelem krzemionkowym, stosując eter jako eluent. Otrzymuje się 2,40 g (wydajność 40% w przeliczeniu na kwas o-chlorocynamonowy) związku tytułowego w postaci szarawej substancji stałej o t.t. 120—121°C.

Widmo <sup>1</sup>H-NMR /CDCl<sub>3</sub>: δ 3,10 (3H, s), 3,76 (3H, s), 3,91 (3H, s), 6,57 (1H, dublet, J = 17 Hz), 7,44 (1H, s), 7,98 (1H, dublet, J = 17 Hz) ppm.

Przykład III. Koncentrat do emulgowania wytwarza się mieszając ze sobą składniki i poddając mieszaninę mieszanii do rozpuszczenia się wszystkich składników.

Związek z przykładu I	10%
Dwuchlorek etylenu	40%
Dodecylobenzenosulfonian wapnia	5%
„Lubrol” L	10%
„Aromasol” H	35%

Przykład IV. Preparat w postaci ziaren łatwo dyspergowalnych w cieczy, np. wodzie, wytwarza się mieląc z sobą pierwsze trzy składniki w obecności wody, a następnie mieszając powstałą mieszaninę z wodą. Otrzymaną mieszaninę przepuszcza się przez sito nr 44—100 według norm brytyjskich, otrzymując ziarna żądanej wielkości.

Związek z przykładu I	50%
„Dispersol” T	25%

Octan sodowy	1,5%
„Lubrol” APN5	23,5%

Przykład V. Składniki miele się ze sobą wytwarzając preparat proszkowy łatwo dyspergowalny w cieczach.

Związek z przykładu I	45%
„Dispersol” T	5%
„Lissapol” NX	0,5%
„Cellofas” B60	2%
Octan sodowy	47,5%

Przykład VI. Substancję czynną rozpuszcza się w rozpuszczalniku i otrzymaną ciecz natryskuje się na granulki z glinki białej. Pozwala się by rozpuszczalnik odparował, otrzymując preparat w postaci granulatu.

Związek z przykładu I	5%
Granulki z glinki białej	95%

Przykład VII. Mieszając ze sobą trzy składniki otrzymuje się preparat odpowiedni do stosowania jako zaprawę nasienną.

Związek z przykładu I	50%
Olej mineralny	2%
Glinka biała	48%

Przykład VIII. Pył do opylania wytwarza się mieszając ze sobą substancję czynną i talk.

Związek z przykładu I	5%
Talk	95%

Przykład IX. Preparat Col wytwarza się mieląc w młynie kulowym podany poniżej zestaw składników i wytwarzając z powstałej mieszaniny zawiesinę wodną.

Związek z przykładu I	40%
„Dispersol” T	10%
„Lubrol” APN5	1%
Woda	

Przykład X. Proszek do zawiesin wytwarza się mieszając ze sobą niżej podane składniki i mieląc powstałą mieszaninę do uzyskania jej jednorodności.

Związek z przykładu I	25%
„Aerosol” OT/B	2%
„Dispersol” A.C.	5%
Glinka biała	28%
Krzemionka	40%

Przykład XI. W celu wytworzenia proszku do zawiesin składniki miesza się ze sobą, a następnie powstałą mieszaninę miele się w młynie rozdrabniającym.

Związek z przykładu I	25%
„Permal” BX	1%
„Dispersol” T	5%
Poliwinylopirolidon	10%
Krzemionka	25%
Glinka biała	34%

Przykład XII. Proszek do zawiesin wytwarza się mieszając ze sobą składniki i mieląc powstałą mieszaninę

Związek z przykładu I	25%
„Aerosol” OT/B	2%
„Dispersol” A	5%
Glinka biała	68%

W przykładach III—XII proporcje składników podano wagowo.

Związkom wymienionym w tabeli 1 jako związki 1—29 również nadano postać preparatów, sto-

sując sposoby podane szczegółowo w przykładach III—XII.

Stosowane w przykładach nazwy handlowe różnych preparatów mają niżej podane znaczenie:

Lubrol L: produkt kondensacji nonylofenolu (1 mol) i tlenu etylenu (13 moli)

Aromasol H: mieszanina rozpuszczalnikowa złożona z alkilobenzenów

Dispersol T i AC: mieszanina siarczanu sodowego i produktu kondensacji formaldehydu z naftalenosulfonianem sodowym

Lubrol APN5: produkt kondensacji nonylofenolu (1 mol) i tlenu naftalenu (5,5 mola)

Cellofas B600: zagęszczacz na bazie karboksymetylocelulozy sodowej

Lissapol NX: produkt kondensacji nonylofenolu (1 mol) z tlenkiem etylenu (8 moli)

Aerosol OT/B: sól sodowa estru dwu/2-etyloheksylowego/ kwasu sulfoetanodwukarboksyłowego-1,2

Perminol BX: alkilonaftalenosulfonian sodowy  
Tween 20: monoolefina polioxyetyleno sorbitanu

Przykład XIII. Związki wytworzone sposobem według wynalazku zbadano pod kątem ich działania wobec różnych chorób grzybiczych roślin, występujących na liściach. Stosowano następującą procedurę testową.

Rośliny wysiano w podłożu John Innes Potting Compost (nr 1 lub 2) w minidoniczkach o średnicy 4 cm. Badanym związkom nadano postać preparatów albo przez ich zmielenie w młynie kulowym z wodnym roztworem Dispersol T, albo przez ich rozpuszczenie w acetonie lub mieszaninie acetonu z etanolem. Preparaty te rozcieńczono dożądanego stężenia wodą bezpośrednio przed użyciem. W przypadku chorób liści preparatami zawierającymi 100 ppm substancji czynnej opryskiwano liście, a ponadto preparaty te nanoszono na korzenie roślin w glebie. Opryski prowadzono do uzyskania maksymalnej retencji, zaś zabiegi na korzenie prowadzono do uzyskania stężenia odpowiadającego około 40 ppm substancji czynnej w suchej glebie. Przy nanoszeniu cieczy opryskowej na zboża do preparatu dodawano Tween 20 w stężeniu 0,05% w gotowym preparacie.

W przypadku większości prób związków nanoszono do gleby (korzenie) lub na liście (przez opryskanie) na dzień lub dwa przed zarażeniem roślin chorobą. Wyjątek stanowiła próba z Erysiphe graminis, w której rośliny zarażono na 24 godziny przed zabiegiem. Patogeny nanoszono na liście przez opryskanie liści badanych roślin zawieszoną zarodników. Po zarażeniu rośliny umieszczono w odpowiednim środowisku dla umożliwienia rozwinięcia się zakażenia, po czym prowadzono inkubację do osiągnięcia dającego się ocenić stadium choroby. Okres czasu między zarażeniem i dokonaniem oceny wynosi 4—14 dni, w zależności od choroby i środowiska, w którym się ona rozwijała.

Zwalczanie choroby rejestrowano z użyciem następujących wskaźników:

4 = brak choroby

3 = ślad — 5% porażenia chorobą w stosunku do roślin nie poddanych zabiegowi

2 = 6—25% porażenia chorobą w stosunku do roślin nie poddanych zabiegowi

1 = 26—59% porażenia chorobą w stosunku do roślin nie poddanych zabiegowi

0 = 60—100% porażenia chorobą w stosunku do roślin nie poddanych zabiegowi

Wyniki prób przedstawiono w tabeli 3. Symbol „m” oznacza brak dostępnych danych.

Tabela 3

Numer związku	Puccinia recondita (pszenica)	Erysiphe graminis (jęczmień)	Venturia inaequalis (jabłoń)	Pyricularia oryzae (ryż)	Cercospora arachidicola (orzechy arachidowe)	Plasmopara viticola (winorośl)
	1	2	3	4	5	6
1	4	4	4	3	4	4
4	4	3	0	0	4	0
5	3	3	0	0	4	0
6	0	0	0	0	3	0
9	2	4	2	1	4	4
10	0	m	0	0	4	0
13	0	0	0	0	2	3
15	0	3	0	0	3*	0
19	4	4	4	3	4	4
20	0	0	3	0	0	0
21	0	0	3	0	0	4
23	4	4	4	4	2	4
27	3	4	4	0	m	4
29	0	2	0	0	0	2

\* 25 ppm składnika czynnego

## Zastrzeżenia patentowe

1. Srodek grzybobójczy zawierający obojętny nośnik oraz substancję czynną, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jedną pochodną kwasu akrylowego o ogólnym wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> oznacza grupę fenyłową lub naftylową, ewentualnie podstawioną atomem chlorowca lub grupą C<sub>1-4</sub>alkoksyłową, grupę fenylo-/C<sub>2-4</sub>alkenylową, w której część fenyłowa jest ewentualnie podstawiona atomem chlorowca, grupę tienyloetylenylową, furyloetylenylową, fenetyłową lub fenoksymetyłową, R<sup>2</sup> oznacza grupę C<sub>1-4</sub>alkilową, fenyłową lub benzylową, R<sup>3</sup> i R<sup>4</sup> niezależnie oznaczają grupę C<sub>1-4</sub>alkilową lub benzylową lub jej stereoisomery.

2. Srodek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R<sup>3</sup> i R<sup>4</sup> oznaczają grupy metylowe, a pozostałe podstawniki mają znaczenie podane w zastrz. 1.

3. Srodek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

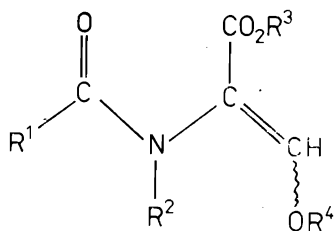


zawiera związek o wzorze 1, w którym R<sup>2</sup> oznacza grupę metylową, a pozostałe podstawniki mają znaczenie podane w zastrz. 1.

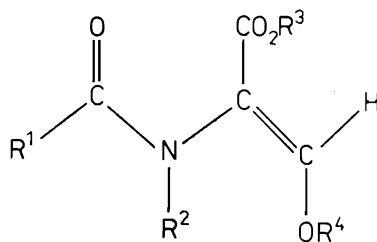
4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o ogólnym wzorze 8, w którym R<sup>5</sup> oznacza grupę fenylową, ewentualnie podstawioną atomem chlorowca.

5. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 8, w którym R<sup>5</sup> oznacza grupę fenylową, ewentualnie podstawioną atomem chloru.

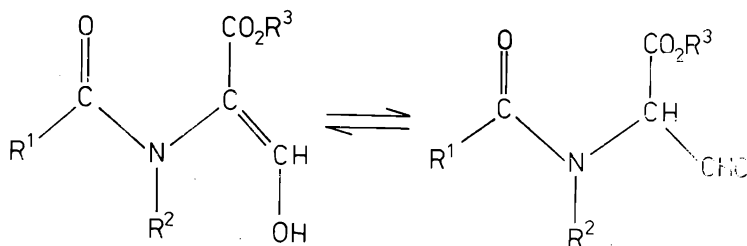
6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera N-/o-chlorocynamoilo/-N-metylo-2-amino-3-metoksyakrylan metylu.



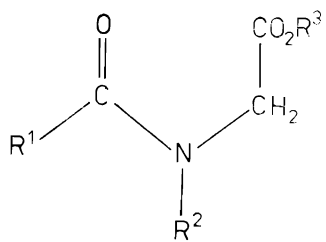
WZÓR 1



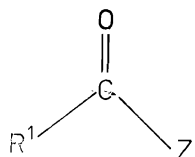
WZÓR 1a



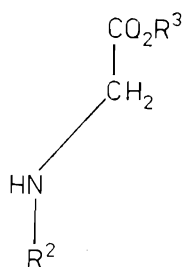
WZÓR 2



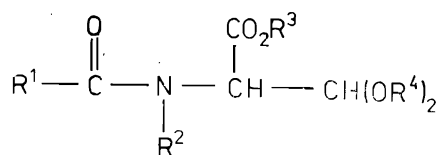
WZÓR 3



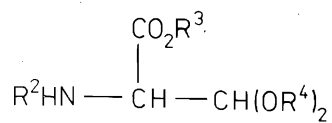
WZÓR 4



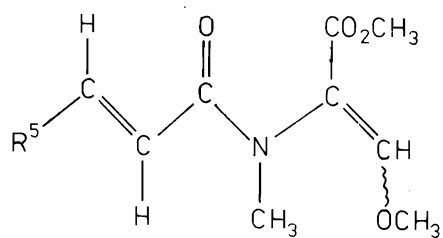
WZÓR 5



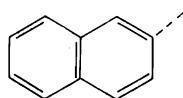
WZÓR 6



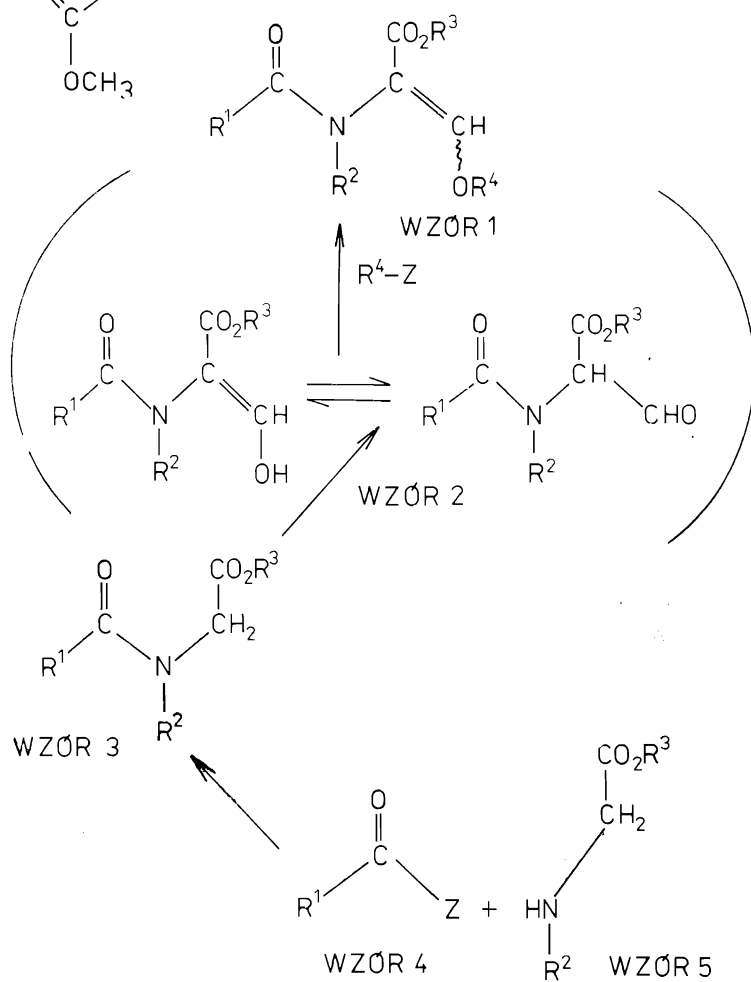
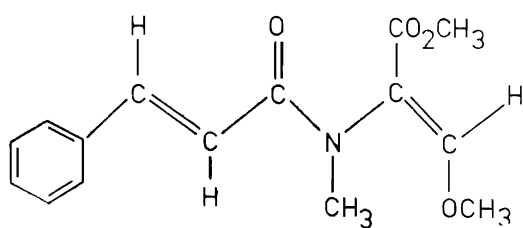
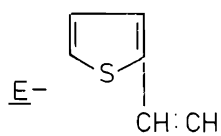
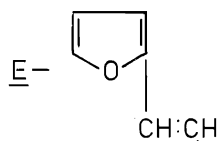
WZÓR 7

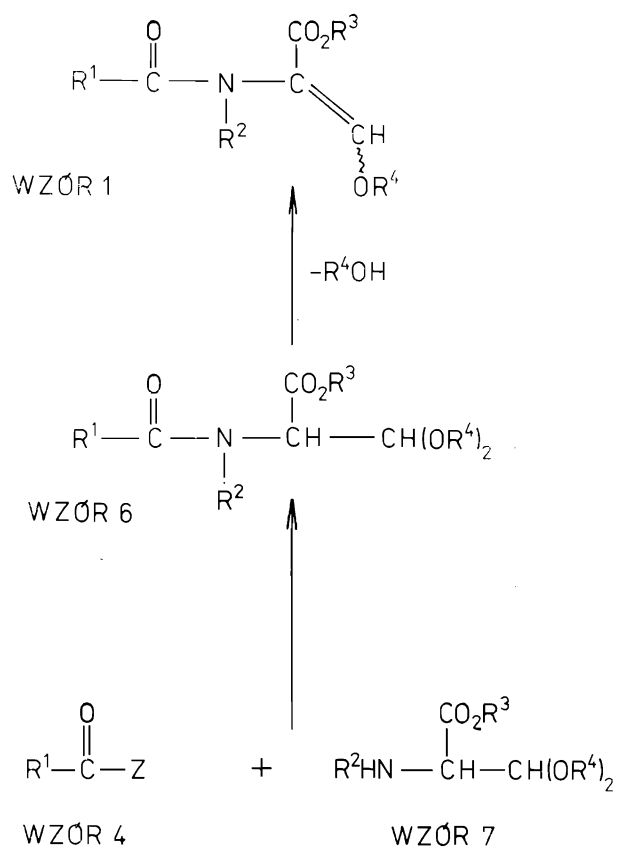


WZÓR 8



WZÓR 9





SCHEMAT 2