

(11) Patento numeris: **3230**

(51) Int.Cl.⁵: **C07C 259/04,**
A01N 37/42

(21) Paraiškos numeris: **IP1635**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 12 20**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 07 15**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 04 25**

(31,32,33) Prioritetas: **998499, 1992 12 30, US**

(72) Išradėjas:
Gregory Jay Haley, US

(73) Patento savininkas:
AMERICAN CYANAMID COMPANY, One Cyanamid Plaza, Wayne, New Jersey 07470, US

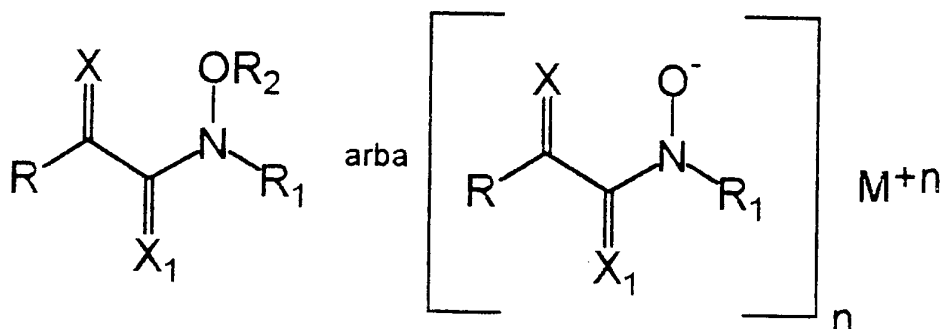
(74) Patentinis patikėtinis:
Reda Žabollėnė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Hidroksamo rūgštys, jų esteriai ir chelatai bei fungicidinės kompozicijos su jais

(57) Referatas:

REFERATAS

Čia pateikiamos hidroksamo rūgštys, esteriai ir chelatai, turintys tokią struktūrą:



ir aprašomas jų panaudojimas apsaugant, kontroliuojant bei gerinant augalų būklę po ligų, kurias sukelia fitopatogeniniai grybai.

Fitopatogeniniai grybai yra daugeli ligų sukeliantys agentai, kurie infekuoja ir naikina kultūras. Tokios ligos, kaip cukrinių runkelių rudmargė, obuolių rauplės, pomidorų juodasis puvinys, bananų juodoji sigatoka, žemės riešutų lapų cercospora, vynuogių ir pipirų kekerinis puvinys yra ypač pavojingos augalams.

Preparatai, naudojami kovai su fitopatogeniniais grybais, aprašyti VFR paraiškoje Nr. 29 27 480 (arba Didžiosios Britanijos paraiškoje Nr. 20 24 824), savo sudėtyje turi 3-cian-4-fenilpirolo darinius. Šio tipo preparatas - fenilciklonilas - aprašytas EPA 236 272.

Fungicidiniai preparatai, į kurių sudėtį įeina 1H-pakeisto 1,2,4-triazolo dariniai, aprašyti VFR paraiškoje Nr. 3 406 993, Europos patente Nr. 0 251 775 ir Didžiosios Britanijos patente Nr. 1 522 657.

Yra žinomi fungicidinėmis savybėmis pasižymintys piperidino ir morfolino (fenpropimorfis) dariniai (VFR paraiška Nr. 2 752 135).

Šveicarijos patentuose Nr. Nr. 2960/88, 3489/90 ir 3491/90 siūlomi fungicidiniai preparatai, susidedantys iš dviejų aukščiau minėtų tipų veikliųjų junginių.

Šveicarijos patentuose Nr. Nr. 1891/90 ir 1208/91 aprašyti fungicidinėmis savybėmis pasižymintys oksimesteriai, siūlomi įvairių klasių grybų naikinimui.

Šio išradimo tikslas yra pateikti junginius, kurie labai efektyvūs kontroliuojant ir apsaugant agronomines kultūras nuo fitopatogeninių grybinių infekcijų tiek augimo, tiek derliaus brandinimo metu.

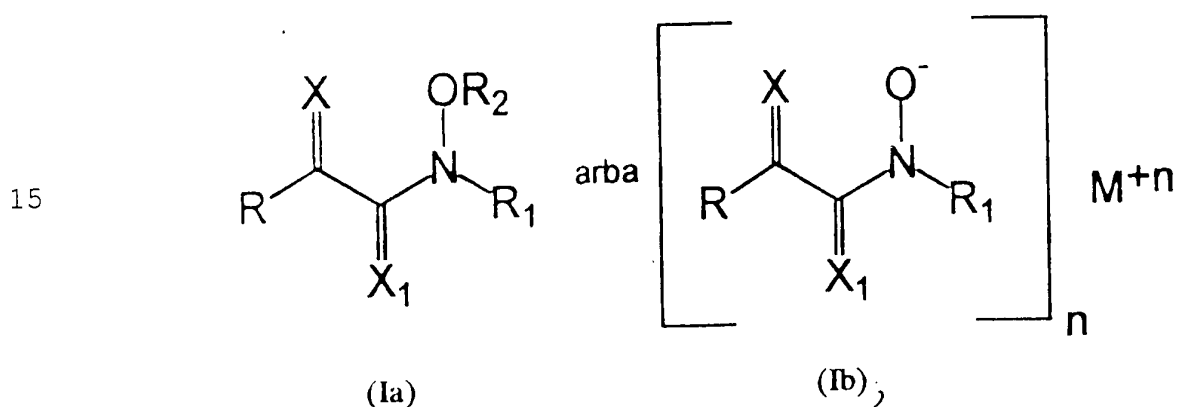
Taip pat šio išradimo tikslas yra pateikti fungicidiškai efektyvius junginio kiekius augalo ap-

saugojimui, kontrolei bei būklės pagerinimui po fitopatogeninių grybų sukeltos ligos.

Šie ir kiti išradimo tikslai taps aiškesni tolesnio išsamaus aprašymo dėka.

Šis išradimas aprašo hidroksamo junginius, esterius ir chelatus bei jų, kaip fungicidinių agentų, panaudojimą.

Hidroksamo junginiai turi tokią struktūrinę formulę



kurioje

X ir X₁ yra kiekvienas nepriklausomai O ar S;

R yra C₁-C₆ alkilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar keliais halogenų atomais ar C₃-C₁₂ cikloalkilas ar policikloalkilas pasirinktinai pakeistas viena ar keliomis C₁-C₄ alkilo grupėmis;

R₁ yra C₃-C₈ cikloalkilas,

C₁-C₈ alkilo grupė, pasirinktinai pakeista vienu ar daugiau halogeno atomais;

benzilas pasirinktinai pakeistas vienu ar daugiau halogenais, CN, NO₂, C₁-C₄ alkilo ar Cl-C₄ haloalkilo grupėmis, ar

fenilas pasirinktinai pakeistas vienu ar daugiau halogenais, CN, NO₂, C₁-C₄ alkilo ar C₁-C₄ halogenalkilo grupėmis;

R₂ yra vandenilis ar $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_3 \end{array}$;

R₃ yra vandenilis,

OR₄,

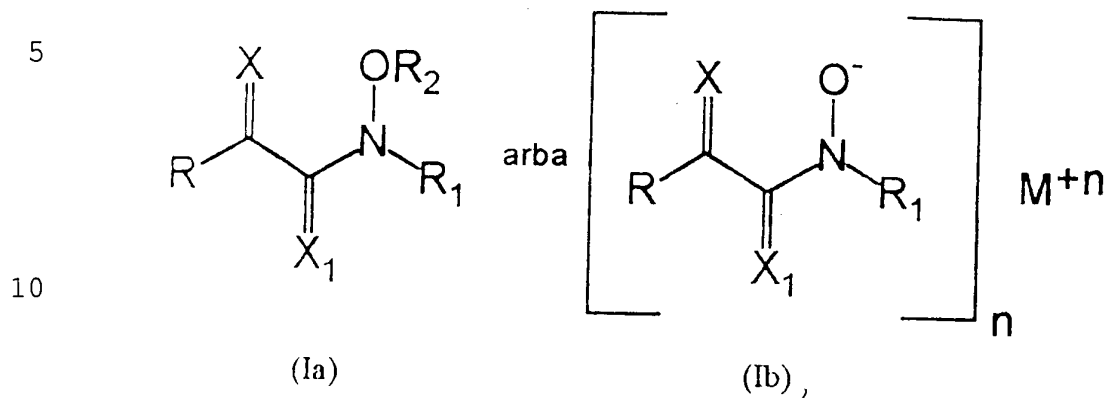
NR₅R₆,
C₁-C₆ alkilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar
daugiau halogenų atomais,
C₃-C₈ cikloalkilai, pasirinktinai pakeisti vienu ar
5 daugiau halogenų atomais,
C₂-C₆ alkenilai, pasirinktinai pakeisti vienu ar
daugiau halogenų atomais, ar fenilas, pasirinktinai
pakeistas vienu ar daugiau halogenų, CN, NO₂, C₁-C₄
alkilu, C₁-C₄ alkoksigrupe ar C₁-C₄ halogenalkilo
10 grupėmis;
R₄ yra C₁-C₆ alkilas;
R₅ ir R₆ kiekvienas nepriklausomai yra vandenilis,
C₁-C₆ alkilas, ar
fenilas pasirinktinai pakeistas vienu ar daugiau
15 halogenų, CN, NO₂, C₁-C₄ alkilo ar C₁-C₄
halogenalkilo grupėmis;
n yra sveikas skaičius 1, 2, 3, ar 4; ir
M yra šarminis metalas, žemės šarminis metalas, pereinamasis metalas, boras ar aliuminis.
20

Šis išradimas taip pat susijęs su šių junginių kompozicijomis ir metodais, apsaugant, kontroliuojant ir gerinant augalo būklę nuo fungicidinių grybų sukeliama ligų.

25

Šio išradimo hidroksamo junginiai naudojami augalų apsaugojimui, kontrolei ar gerinimui esant tokioms ligoms, kaip cukrinių runkelių rudmargė, obuolių rauplės, pomidorų juodasis puvinys, bananų juodoji sigatoka, žemės riešutų lapų cercospora, vynuogių ir pipirų kekerinis puvinys. Tokios ligos yra atitinkamai sukeliamos tokių fitopatogeninių grybų : Cercospora beticola, Venturia inaequalis, Alternaria solani, Mycosphaerella fijiensis, Cercospora arachidicola ir
30 Botrytis cinerea. Išradime pateikti junginiai ypatingai efektyvūs apsaugant, kontroliuojant ar gerinant augalo būklę esant cukrinių runkelių lapų ligai, kurią gali sukelti grybas Cercospora beticola.
35

Be to, išradimas pateikia hidroksamino junginius, turinčius tokią struktūrinę formulę:



kurioje

X ir X_1 kiekvienas nepriklausomai yra O ar S;

15 R yra C_1-C_6 alkilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar daugiau halogenų atomais, ar C_3-C_{12} cikloalkilas, pasirinktinai pakeistas viena ar daugiau C_1-C_4 alkilo grupėmis;

R_1 yra C_3-C_8 cikloalkilas,
20 C_1-C_8 alkilo grupė, pasirinktinai pakeista vienu ar daugiau halogenų atomais;
benzilo grupė, pasirinktinai pakeista vienu ar daugiau halogenais, CN, NO_2 , C_1-C_4 alkilo ar C_1-C_4 halogenalkilo grupėmis, ar
25 fenilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar daugiau halogenais, CN, NO_2 , C_1-C_4 alkilo ar C_1-C_4 halogenalkilo grupėmis;

30 R_2 yra vandenilis ar $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-R_3 \end{array}$;

R_3 yra vandenilis,

OR_4 ,

NR_5R_6 ,

35 C_1-C_6 alkilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar daugiau halogenų atomais,

C_3-C_8 cikloalkilai, pasirinktinai pakeisti vienu ar daugiau halogenų atomais,

C_2-C_6 alkenilai, pasirinktinai pakeisti vienu ar daugiau halogenų atomais, ar fenilas, pasirinktinai

pakeistas vienu ar daugiau halogenų, CN, NO₂, C₁-C₄ alkilo, C₁-C₄ alkoksi ar C₁-C₄ haloalkilo grupėmis;

R₄ yra C₁-C₆ alkilas;

R₅ ir R₆ gali būti nepriklausomai vandenilis,

5 C₁-C₆ alkilas, ar
fenilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar daugiau halogenais, CN, NO₂, C₁-C₄ alkilo ar C₁-C₄ halogenalkilo grupėmis;

10 n yra sveikas skaičius 1, 2, 3, ar 4, iki M valentingumo maksimumo; ir

M yra šarminis metalas, žemės šarminis metalas, pereinamasis metalas, boras ar aliuminis.

15 Šio išradimo pateikiami fungicidiniai agentai yra okso- ir tiohidroksamo junginiai, kurių formulė yra Ia ar Ib, kur

X yra O;

X₁ yra S;

R yra C₁-C₆ alkilas;

20 R₁ yra C₁-C₈ alkilas;

R₂ yra vandenilis ar $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_3 \end{array}$;

25 R₃ yra fenilas, pasirinktinai pakeistas viena ar daugiau halogenais, CN, NO₂, C₁-C₄ alkilo, C₁-C₄ alkoksigrupe ar C₁-C₄ halogenalkilo grupėmis;

n yra sveikas skaičius 2 ar 3; ir

M yra geležis, cinkas ar varis.

30 Dauguma išradimo siūlomų fungicidinių agentų aprašomi Ib formule, darant pakeitimus kaip aprašyta anksčiau, pateikiant anksčiau aprašytus fungicidinius agentus.

35 Šio išradimo hidroksamo junginiai, kurie yra ypač efektyvūs kaip fungicidiniai agentai, įskaitant tarp šių agentų:

N, 3, 3-trimetil-2-okso-tiobutirohidroksamo rūgšties geležies (+3) chelata;

N, 3, 3-trimetil-2-okso-tiobutirohidrksamo rūgšties vario (+2) chelata;

N, 3, 3-trimetil-2-okso-tiobutirohidrksamo rūgšties cinko (+2) chelata;

5 N, 3, 3-trimetil-2-okso-tiobutirohidroksamato p-chlorobenzoato esterį.

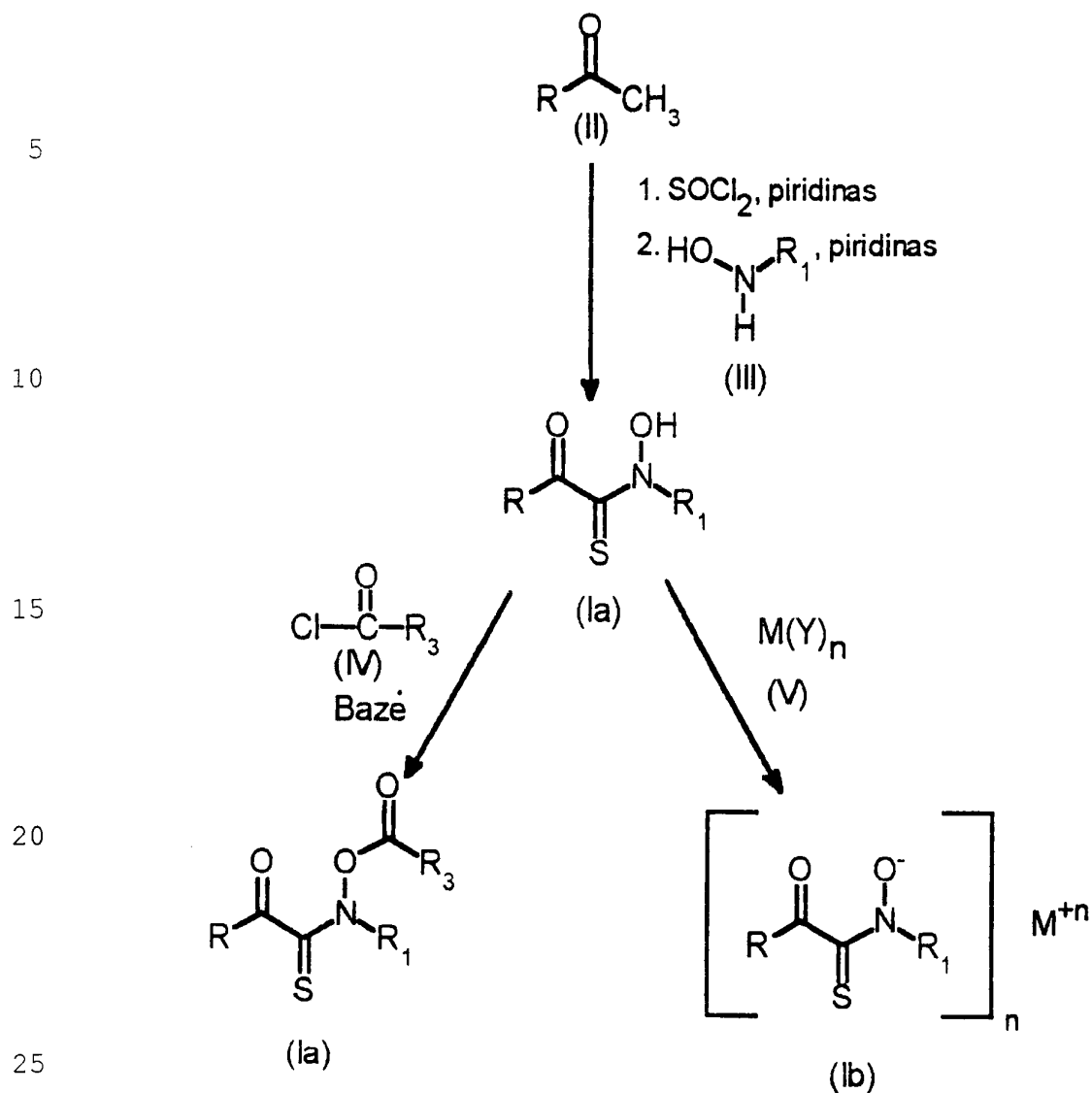
Čia naudojamas terminas apima fluora, chlorą, bromą ir jodą. Terminas šarminiai metalai apima litį, natrių ir
10 kalių, šarminiai žemės metalai apima magnį, kalcį ir barių, pereinamieji metalai apima geležį, cinką, varį, manganą, kobaltą, sidabrą, nikelį ir kitus, dažniau jis naudojamas žymint geležį, cinką ir varį. Kiti elementai suprantami, juos apibūdinant tradiciškais terminais:
15 halogenai, šarminiai metalai, šarminiai žemės metalai ir pereinamieji metalai, ir yra numatyti panaudojant išradimo pateikiamuose junginiuose. Terminas policikloalkilas nurodo biciklines ar triciklines žiedų sistemas.

20

Tiohidroksamo junginiai pagal Ia ir Ib formules, kur R_2 yra vandenilis ar COR_3 , gali būti paruošiami kaip parodyta I reakcijos lygtyje.

25

I REAKCIJOS LYGTIS



I reakcijos lygtyje, Y yra $OC(O)CH_3$ ar Cl ir R, R_1 , R_3 , M ir n yra kaip anksčiau aprašyta.

30 Kaip parodyta I reakcijos lygtyje, II formulės atitinkamai pakeistas ketonas, gali reaguoti su tionilchloridu, reakcijos aplinkoje esant tokiai organinei bazei, kaip piridinas, ir virstant tarpiniu junginiu, kuris po to reaguoja su III formulės hidroksilaminu, esant terpėje piridinui, ir gaunamas junginys, kurio formulė Ia, kurioje R_2 yra vandenilis. Junginys pagal Ia formulę gali po to reaguoti su atitinkama IV formulės rūgšties druska, ir gaunamas junginys, kurio

formulė yra Ia, kai R_2 yra COR_3 . Kitu atveju, junginys, kurio formulė yra Ia, kurioje R_2 yra vandenilis, gali reaguoti su V formulės metalų kompleksu ir rezultate gaunasi junginys, kurio formulė yra Ib.

5

Junginiai pagal Ia ir Ib formules, kuriose X ir X_1 yra S ir R_2 yra COR_2 gali būti sintetinami kaip parodyta II reakcijos lygtyje.

10

II REAKCIJOS LYGTIS

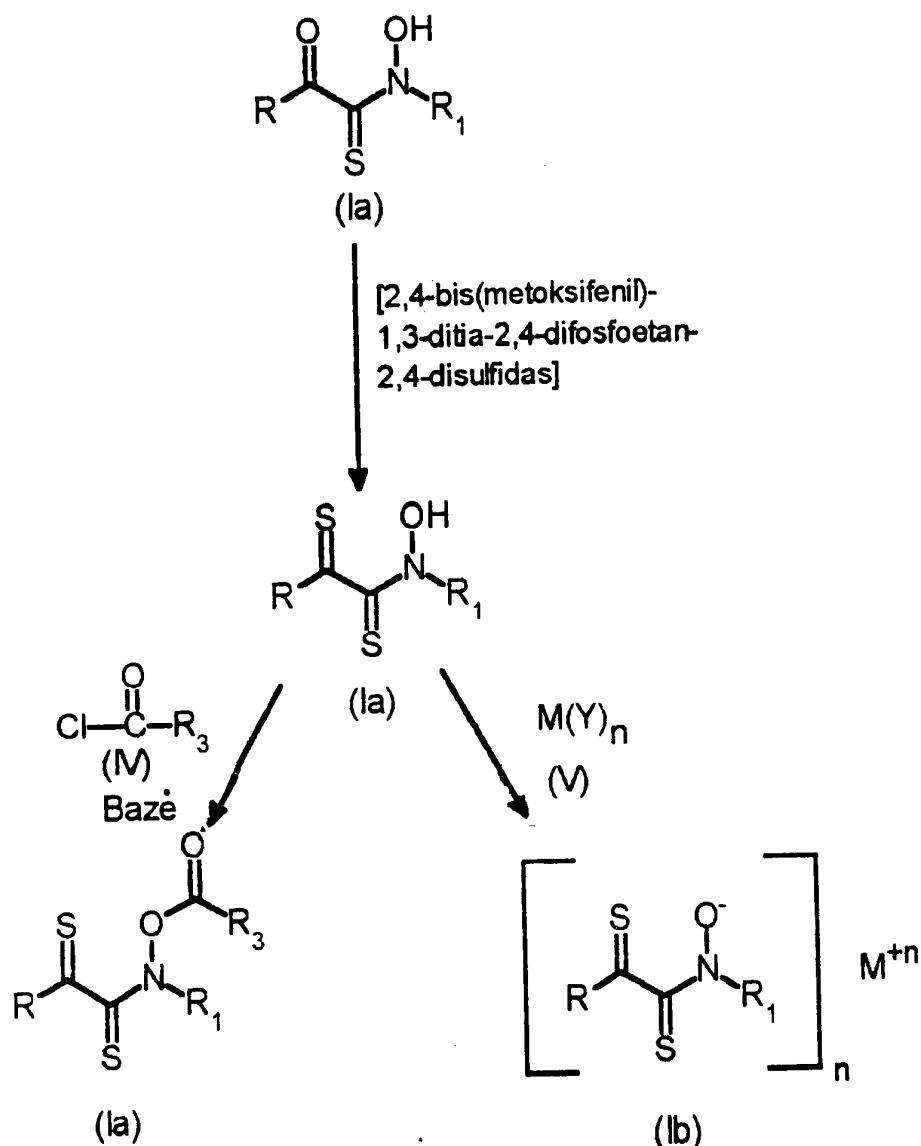
15

20

25

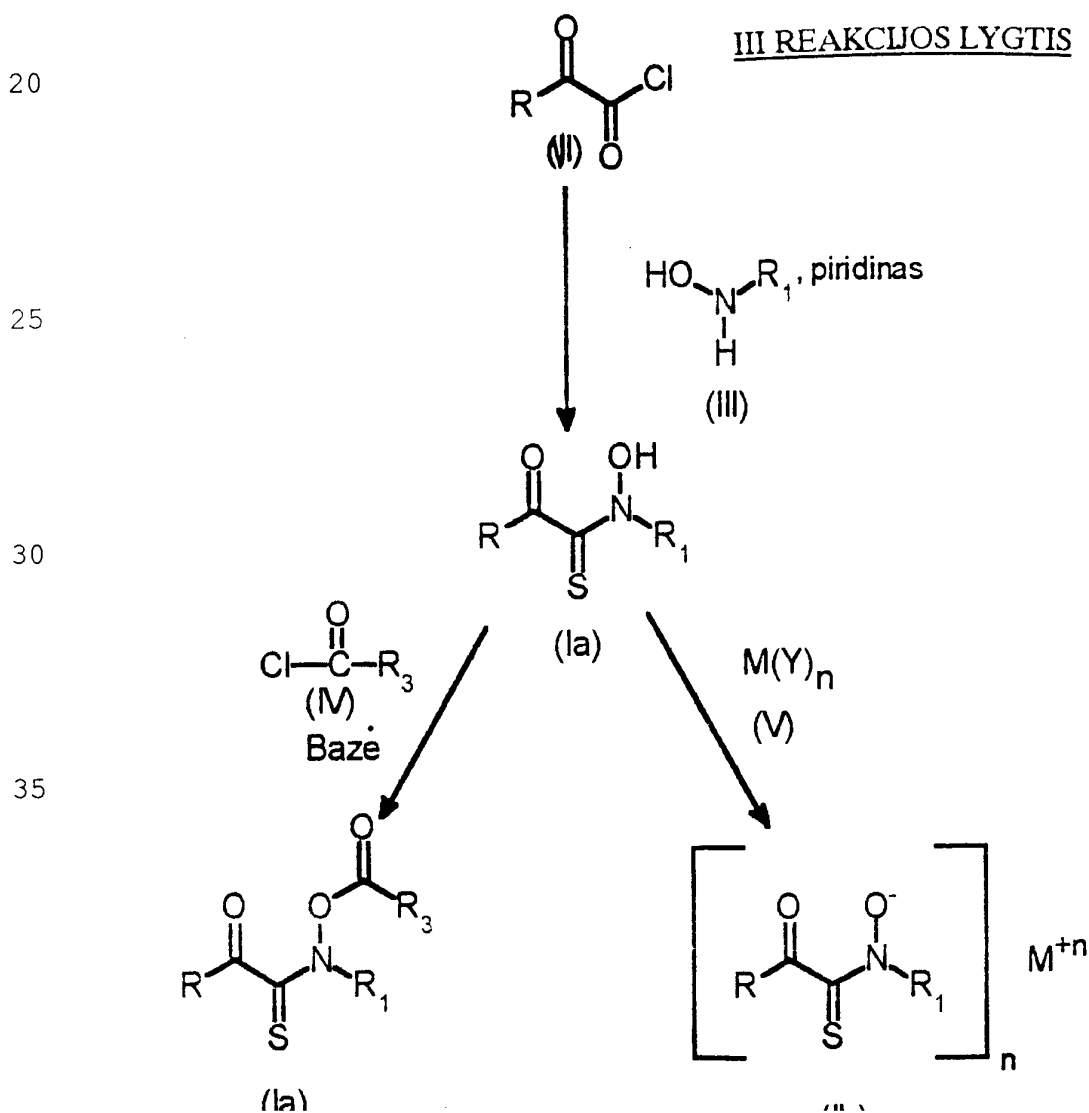
30

35



II reakcijos lygtyje, Y yra $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ ar Cl ir R, R_1 , R_3 , M ir yra kaip anksčiau aprašyta.

Kaip parodyta II reakcijos lygtyje, atitinkamai pakeistas junginys, kurio formulė yra Ia, kur X yra O, X_1 yra S, ir R_2 yra vandenilis, gali reaguoti su [2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3-ditia-2,4-difosfetan-2,4-disulfidu] sudarydami junginį pagal Ia formulę, kur X ir X_1 yra S, ir R_2 yra vandenilis. Junginys pagal Ia formulę, kur X ir X_1 yra S, ir R_2 yra vandenilis, gali po to reaguoti su atitinkama IV formulės rūgšties druska, sudarydami Ia formulės junginius, kurioje R_2 yra COR_3 .
 Kitu atveju, junginys, kurio formulė yra Ia, kurioje X ir X_1 yra S, ir R_2 yra vandenilis, gali reaguoti su V formulės metalų kompleksu, sudarydamas chelatą pagal Ib formulę.
 Hidroksamo junginiai, kurių formulės yra Ia ir Ib, kur X ir X_1 yra O ir R_2 yra vandenilis arba COR_3 , gali būti paruošti, kaip parodyta III reakcijos lygtyje.



III reakcijos lygtyje Y yra OC(O)CH_3 ar Cl ir R, R_1 , R_3 , M ir n yra kaip anksčiau aprašyta.

5 Kaip parodyta III reakcijos lygtyje, atitinkamai pakeistas VI formulės oksalio chloridas gali reaguoti su hidroksilaminu (ar hidroksilamino hidrohali-
10 ka), kurio formulė yra III, reakcijos aplinkoje esant piridinui, to pasėkoje sudarydami junginį pagal formulę Ia, kur R_2 yra vandenilis. Junginys, kurio formulė yra Ia, po to gali reaguoti su atitinkama IV formulės rūgšties druska, sudarydami junginį pagal Ia formulę, kur R_2 yra COR_3 . Kitu atveju, junginys pagal Ia formulę, kur R_2 yra vandenilis, gali reaguoti su V formulės metalų kompleksu, sudarydami Ib formulės chelata.

15 Vienas išradimo pažangių metodų apsaugant, kontroliuojant ir gerinant augalų būklę, esant ligoms, kurias sukelia fitopatogeniniai grybai, yra metodas, kai parenkamas fungicidiškai efektyvus hidroksamo junginio
20 kiekis, kuriuo paveikiami anksčiau minėti grybai.

Pateikiamame išradime taip pat siūlomas metodas, apsaugant augalą augimo ir derliaus brandinimo metu, augalo sėklas ar gumbus nuo grybinių infekcijų ir ligų,
25 paveikiant augalą, augalo sėklą ar gumbą, tirpalą bei vandenį, kuriame jis auga, fungicidiškai efektyviu hidroksamo junginio kiekiu. Poveikio efektyvumas labai priklauso nuo tokių faktorių, kaip grybo-taikinio virulentiškumo, bandymo aplinkos ir kitų supančių są-
30 lygų. Praktiškai, dažniausiai apie 20-1.000 ppm (1 dalelė/mln. dalelių), dar geriau apie 50 - 500 ppm junginių, kurių formulės yra Ia ir Ib, gali būti skystame ar kietame nešiklyje ir paveikti augalą, sėklą ar gumbą, tirpalą bei vandenį, kuriame augalas, sėkla ar
35 gumbas auga.

Išradime siūlomi junginiai gali būti pateikti kaip koncentruoti tirpalai, emulsijų koncentratai, skysti

koncentratai, mikroemulsijos ir panašiai. Išvardinti junginiai gali taip pat būti pateikti kaip sausos kompaktiškos granulės, granulių mišiniai, dulkės, dulkių koncentratai, suspensijų koncentratai, pastos ir panašiai. Šie junginių pavidalai, kurie leidžia savaime sėklai, gumbui, tirpalui, vandeniui ir/arba lapijai suformuoti reikalingą augalui apsaugą, yra gana patogūs. Tokie pavidalai, kartu su išradimo junginiais, realizuojami sumaišant su inertišku kietu ar skystu nešikliu.

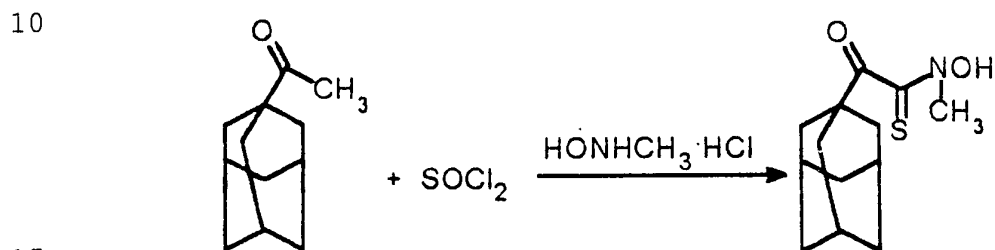
Numatoma, kad išradimo junginiai gali būti naudojami, jungiant ar kombinuojant su pesticidiškai efektyviu vieno ar kelių pesticidų kiekiu, apimant bet neapsiribojant anilazino, benalaksilo, benomilo, bitertanolio, bordo mišinio, karbendazimo, karboksino, kaptafolio, kaptano, chlorofalonilo, ciprokonazolio, dichlorano, dietofenkarbo, dinikanazolio, ditianono, dodino, edifenfoso, fenarimolio, fenbucanazolio, fenfuramo, fenpropidino, fenpropimorfo, fentino hidroksido, ferbamo, fluzilazolo, flusulfamido, flutriafolo, folpeto, fosetilo, fuberidazolio, guazatino, heksakonazolio, imazalilo, iprobenfoso, iprodiono, mankozebo, manebo, metalaksilo, metiramo, miklobutanilo, nuarimolio, ofuraco, oksadiksilo, oksikarboksino, penkanazolio, probenazolio, prochlorazo, propiconazolio, pirazafoso, tebukonazolio,, tiabendazolio, tiofanato, tiofanat-metilo, triadimefono, triadimenolo, triarimolo, triciklazolio, tridemorfo, triflumizalio, triforino, vinklozolino, zinebo ir kitų panaudojimu.

Ten, kur išradimo kompozicijos yra vartojamos kombinuotuose mišiniuose su kitais pesticidiniais agentais, kompozicija gali būti taikoma vienu metu, maišant komponentus kaip aprašyta anksčiau, arba gali būti taikoma nuosekliai, viena po kitos.

Siekiant palengvinti išradimo supratimą, sekantys pavyzdžiai yra pateikiami pirmiausiai norint pailiustruoti daug specifinių detalių. Išradimo esmė yra neribojama tuo, kas pateikta šiame aprašyme, išskyrus kas nurodyta pridedamoje apibrėžtyje.

1 PAVYZDYS

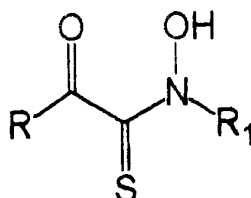
N-metil- α -tio-1-adamantane glioksilo-hidroksamo rūgšties sintezė



Tirpalas paruoštas iš 1-adamantilmetilo ketono (12.5 g, 0.07 mol), tionilo chlorido ir piridino virinamas su grižtamu šaldytuvu 2 1/2 valandas ir koncentruojamas išgarinant tolueną vakuume. Liekanos ištirpinamos metileno chloride, filtruojamos per silikagelį ir koncentruojamos vakuume pagalba gaunant raudonas aliejines nuosėdas. Raudonos aliejaus nuosėdos skiedžiamos tetrahidrofuranu ir pridedamos į N-metilhidroksilamino hidrochlorido (12.5 g, 0.15 mol) ir piridino tirpalą, kaitintą 5 minutes virimo temperatūroje ir atšaldytą. Gautas reakcijos mišinys maišomas 5 minutes 20°C temperatūroje, po to virinamas 45 minutes, atšaldomas kambario temperatūroje ir koncentruojamas vakuume pagalba. Liekanos disperguojamos tirpale, paruoštame iš eterio ir 10% vandeninio druskos rūgšties tirpalo. Fazės yra atskiriamos ir organinė fazė ekstrahuojama 5% natrio karbonatu. Karbonato ekstraktas parūgštinamas 10% vandeniniu druskos rūgšties tirpalu iki pH 1, maišomas 1 valandą ir filtruojamas. Nuosėdos išdžiovinamos ir perkristalinamos heptano/etilo acetatu ir gaunama balto kieto pavidalo N-metil- α -tio-1-adamantane glioksilo-hidroksamo rūgštis, kurios lydymosi

temp. 127⁰-141⁰C ir kuri yra identifikuojama ¹H-NMR analize.

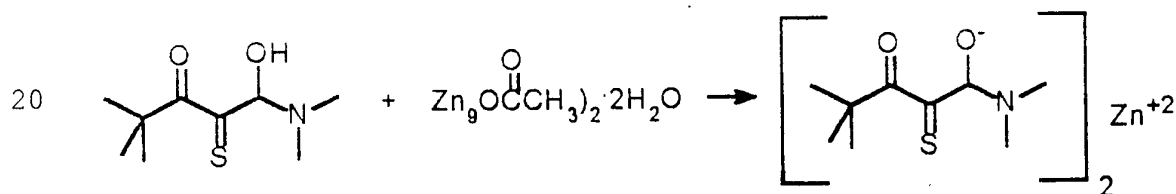
Naudojant iš esmės tą pačią procedūrą, bet vartojant atitinkamai pakeistą metilo ketono substratą ir atitinkamą hidroksilamino hidrochloridą, gaunami tokie junginiai:



R	R ₁	mp ⁰ C
C(CH ₃) ₃	CH ₃	76-79
C(CH ₃) ₃	ciklopentilas	raudonas aliejus
C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	
1-metilciklopropanas	CH ₃	rudas aliejus
C(CH ₃) ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	raudonas aliejus

2 PAVYZDYS

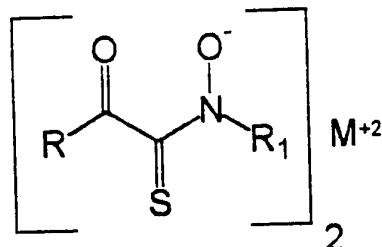
N-izopropil-3,3-dimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties cinko (+2) chelato sintezė



N-izopropil-3,3-dimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksaminės rūgšties (0.5 g, 2.5 mmol) ir cinko diacetato dihidrato (0.25 g, 1.1 mmol) acto rūgštyje tirpalas virinamas 1 valandą ir koncentruojamas vakuume. Liekanos skiedžiamos eteriu ir nuosekliai plaunamos praskiestu natrio bikarbonato ir sočiu NaCl tirpalais. Organinė fazė džiovinama MgSO₄ ir koncentruojama vakuume gaunant pavadinime nurodytą produktą baltame kietame pavidale, kurio lydymosi temperatūra 133⁰-140⁰C.

Naudojant iš esmės tą pačią procedūrą ir vartojant atitinkamai pakeistą hidroksamo rūgštį ir metalo diacetatą, gaunami tokie junginiai:

5



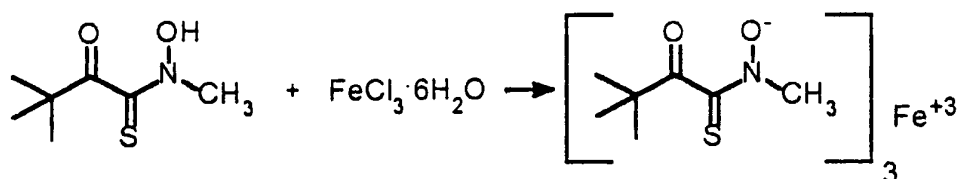
R	R ₁	M	mp°C
C(CH ₃) ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	Zn	200-203
C(CH ₃) ₃	ciklopentilas	Zn	140-146
1-adamantilas	CH ₃	Zn	225
C(CH ₃) ₃	CH ₃	Zn	158-159
C(CH ₃) ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	Cu	raud. kietas
C(CH ₃) ₃	ciklopentilas	Cu	>225
1-adamantilas	CH ₃	Cu	>230
C(CH ₃) ₃	CH ₃	Cu	153 skyla
C(CH ₃) ₃	CH ₃	Mn	>225

10

3 PAVYZDYS

N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties geležies (+2) chelato sintezė

15



20

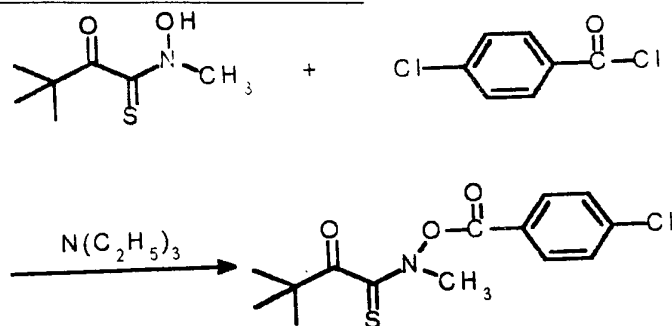
Geležies chlorido heksahidrato (376.4 mg, 1.39) mmol) vandeninis tirpalas supilamas į N, 3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties (750 mg, 4.42 mmol) tirpalą acto rūgštyje. Po supylimo, reakcijos mišinys koncentruojamas vakuume, veikiamas toluolu ir gauna juodą aliejų. Aliejus kristalinamas iš heptano, gaunant galutinį produktą kaip raudonai-juodą kieto pavidalo medžiagą (0.7 g, lydymosi temperatūra 144°C, skyla).

25

Naudojant iš esmės tą pačią procedūrą, bet panaudojant N-ciklopentil-3,3-dimetil-2-oksi-1-tiobutirohidroksamo rūgštį kaip pradinę medžiagą, N-ciklopentil-3,3-dimetil-2-oksi-1-tiobutirohidroksaminės rūgšties geležies (+2) chelatas yra gaunamas tamsiai raudonos kietos medžiagos pavidalo, kurio lydymosi temperatūra 140°-146°C.

4 PAVYZDYS

p-chlorobenzoinės rūgšties N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamato sintezė



Trietilamino (1.6 ml) metileno chloride tirpalas sulašinamas į N, 3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties (1.6 g, 9.13 mmol) ir p-chlorobenzoilchlorido (1.3 ml, 10.04 mmol) mišinį metileno chloride maždaug 5°C temperatūroje. Baigus lašinti, reakcijos mišinys praskiedžiamas metileno chloridu, praplaunamas paeiliui 2% druskos rūgštimi, po to 2% natrio karbonato tirpalu ir sočiu NaCl tirpalu, džiovinama Na_2SO_4 ir koncentruojama vakuumo pagalba siekiant gauti geltoną aliejų. Aliejus chromatografuojamas naudojant silikagelį ir (10:1) heksaną/eterį kaip eliuentą, gaunant galutinį produktą geltoname kietame pavidale, 2,4 g, lydymosi temperatūra 154-162°C.

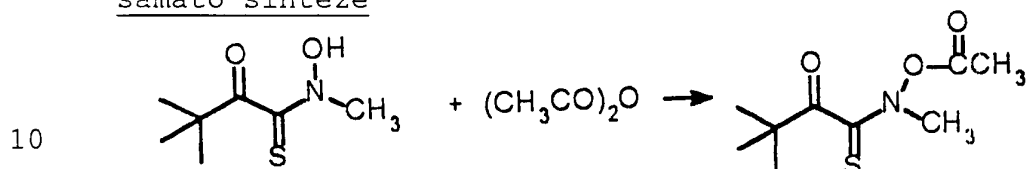
Naudojant iš esmės tą pačią procedūrą, bet panaudojant akrilo chloridą ir metilo chloroformiatą vietoj p-chlorobenzoilchlorido yra gaunamas N, 3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamato akrilato esteris ir N,

3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamato metilkarbonato esteris.

5 PAVYZDYS

5

acto rūgšties N, 3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamato sintezė



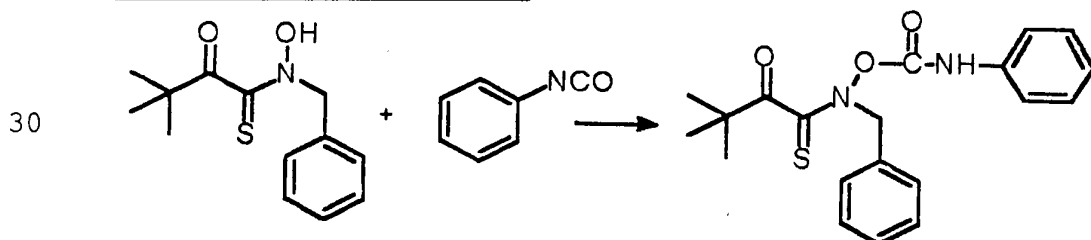
N, 3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties (1.75 g, 10 mmol) tirpalas piridine veikiamas acetanhidridu (1.13 mL, 12 mmol), 1 valandą maišomas kambario temperatūroje ir koncentruojamas vakuume. Liekanos praskiedžiamos etilo acetatu, praplaunama nuosekliai 10% druskos rūgšties tirpalu, vandeniu ir 5% natrio karbonato tirpalu ir sočiu NaCl tirpalu, džiovinama Na₂SO₄ ir koncentruojama vakuume siekiant gauti geltoną aliejų. Aliejus kristalinamas heptanu gaunant galutinį produktą kietame pavidale, 0.9 g, lydymosi temperatūra 82-84°C.

20

6 PAVYZDYS

25

N, 3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamato fenilkarbamato esterio sintezė



Fenilo izocianato (0.47 g, 3.9 mmol) eterįje tirpalas supilamas į N, 3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties (1.0 g, 3.9 mmol) eterįje tirpalą, maišoma nuo 5 iki 10 minučių kambario temperatūroje ir koncentruojama vakuume. Liekanos praskiedžiamos heptanu, maišoma ir filtruojama, gaunant galutinį produktą

35

kietos medžiagos pavidale, kurios lydymosi temperatūra 119-125°.

7 PAVYZDYS

5

Testuojamu junginių fungicidinio aktyvumo nustatymas in vivo.

10 Testuojamieji junginiai ištirpinami ar suspenduojami acetone ir praskiedžiami dejonizuotu vandeniu, kuriame yra apie 0.05% TWEEN 20®, polioksietilensorbitano monolaurato, paviršiaus aktyvios medžiagos, pagamintos Atlas Chemical Industries, duodančios 200 ppm (1 dalelė/1mln. dalelių) koncentraciją.

15 Kiti praskiedimai padaryti 0.05% vandeniniu TWEEN 20® tirpalu.

20 Augalai yra apipurškiami testuojamu junginiu, išdžiovinami ir apkrečiami grybais. Kada pasireiškia ligos simptomai, ligos kontrolei augalai įvertinami pagal žemiau parodytą įvertinimo skalę. Kiekvienas mėginys apima užkrėstą tiriamą augalą, neužkrėstą augalą ir standartą, kuriuo remiamasi. Tuo atveju, kai daugiau kaip vienas mėginys ištiriamas, yra išvedamas vidurkis.

25 Gauti duomenys pateikiami I lentelėje.

Įvertinimo skalė

Įvertinimas	Kontrolės intervalas %
0	0
1	1-14
2	15-29
3	30-44
4	45-59
5	60-74
6	75-89
7	90-95
8	96-99
-	nėra įvertinimo

Fitopatogeniniai grybai

<u>Simbolis</u>	<u>Liga</u>	<u>Patogenas</u>
AS	Obuolių rauplės	<u>Venturia inaequalis</u>
GDM	Vynuogių netikroji miltligė	<u>Plasmopara viticola</u>
PB	Kekerinis puvinys	<u>Botrytis cinerea</u>
RB	Ryžių pirikuliarozė	<u>Pyricularia oryzae</u>
SBC	Runkelių rudmargė	<u>Cercospora beticola</u>
TEB	Juodasis puvinys	<u>Alternaria solani</u>
WLR	Kviečių rudosios rūdys	<u>Puccinia recondita f.</u> <u>sp. tritici</u>
WPM	Javų miltligė	<u>Erysiphe graminis f.</u> <u>sp. tritici</u>
RSB	Baltoji kojėlė	<u>Rhizoctonia solani</u>
PCE	Žemės riešutų cercospora	<u>Cercospora</u> <u>arachidicola</u>
WES	Kviečių taškuotumas	<u>Pseudocercospora</u> <u>herpotrichoides</u>

I LENTELĖ

Fungicidiniai Tyrimai In Vivo

Junginys	Santykis (ppm)	AS	GDM	PB	RB	SBC	TEB	WLR	WPM	RSB	PCE	WES
N,3,3-trimetil-2-okso- 1-tiobutiroidroksamo rūgštis	200	5.0	4.3	3.0	2.7	7.0	2.7	1.7	6.3	-	-	-
	400	-	-	-	-	3.5	-	-	-	0.3	-	-
N,3,3-trimetil-2-okso- 1-tiobutiroidroksamo rūgštis cinko (+2) chelatų	200	9.0	9.0	8.5	8.0	8.4	8.5	7.5	3.0	-	-	-
	400	-	-	-	-	7.5	-	-	-	6.0	-	-
N,3,3-trimetil-2-okso- 1-tiobutiroidroksamo rūgštis geležies (+3) chelatų	200	9.0	8.5	6.0	0.0	8.2	9.0	6.5	5.5	-	-	-
	400	-	-	-	-	6.8-	-	-	3.3-	-	-	-
N,3,3-trimetil-2-okso- 1-tiobutiroidroksamo rūgštis vario (+2) chelatų	200	8.0	7.7	6.5	0.0	7.2	9.0	6.5	5.0	-	-	-
	400	-	-	-	-	6.1	-	-	-	4.7	7.0	6.7
N,3,3-trimetil-2-okso- 1-tiobutiroidroksamo rūgštis mangano (+2) chelatų	200	8.5	5.5	8.5	3.0	7.5	8.5	6.5	7.0	-	-	-
	400	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0	-	-

LT 3230 B

I LENTELE (tęsinys)

Junginys	Santykis (ppm)	AS	GDM	PB	RB	SBC	TEB	WLR	WPM	RSB	PCE	WES
N-metil-alfa-tio-1-adamantaneglioksilohidroksamo rūgštis	200	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	0.0	-	0.0	-	-	-
	400	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-
N-metil-alfa-tio-1-adamantaneglioksilohidroksamo rūgšties cinko (+2) chelatas	200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	-	0.0	-	-	-
	400	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-
N-metil-alfa-tio-1-adamantaneglioksilogidroksamo rūgšties vario (+2) chelatas	200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	-	0.0	-	-	-
	400	-	-	-	-	1.8	-	-	-	-	-	-
N-ciklopentil-3,3-dimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgštis	200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	-	0.0	-	-	-
	400	-	-	-	-	0.8	0.0	-	0.0	-	-	-
N-ciklopentil-3,3-dimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties geležies (+3) chelatas	200	0.0	0.0	0.0	0.0	2.3	0.0	-	0.0	-	-	-
	400	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-

I LENTELĖ (tęsinys)

Junginys	Santykis (ppm)	AS	GDM	PB	RB	SBC	TEB	WLR	WPM	RSB	PCE	WES
N-ciklopentil-3,3-dimetil-2-okso-1-tiobutirohidrok-samo rūgšties vario (+2) chelatas	200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	-	0.0	-	-	-
	400	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-
N-izopropil-3,3-dimetil-2-okso-1-tiobutirohidrok-samo rūgšties cinko (+2) chelatas	200	0.0	3.0	2.0	0.0	0.0	0.0	-	0.0	-	-	-
N-benzil-3,3-dimetil-2-okso-1-tiobutirohidrok-samo rūgšties cinko (+2) chelatas	200	0.0	0.0	0.0	0.0	6.0	0.0	-	0.0	-	-	-
Acto rūgšties N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohid-roksamatas	200	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	6.0	-	0.0	-	-
Akrilo rūgšties N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidrok-samatas	200	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	-	0.0	-	-	-
N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidrok-samato metilkarbonatinis esteris	200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	-	0.0	-	-	-
p-chlorobenzoinės rūgšties N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidrok-samatas	200	8.0	0.0	8.0	6.0	4.0	6.0	-	3.0	-	-	-

8 PAVYZDYS

Testuojamų junginių fungicidinio aktyvumo nustatymas in vitro

- 5 Testuojami junginiai ištirpinami acetone ir paskirstomi į laštelių lėkšteles, kuriose mitybinėje terpėje yra grybinio micelio suspensija. Bandomosios lėkštelės inkubuojamos 3-4 dienas 21°C temperatūroje. Augimo inhibicija nustatoma vizualiai ir įvertinama naudojantis pateikiama skale:

<u>Įvertinimas</u>	<u>Inhibicija %</u>
0	0
1	1-29
3	30-59
5	60-89
7	90-99
9	100

- 15 Į kiekvieną mėginį įeina bandyme neapdorota kontrolė, tirpiklis ir palyginamasis standartas.

- 20 Tiriami grybai apima augalų patogenus, Pythium ultimum (Pythul); Rhizoctonia solani (Rhizso); Fusarium oxysporum f. sp. cucumerinum (Fusoxc); ir Pseudocercospora herpotrichoides (Psdche).

- 25 Jeigu daugiau kaip vienas mėginys tiriamas, yra išvedamas vidurkis. Gauti duomenys pateikiami II lentelėje.

II LENTELE

Fungicidiniai Tyrimai In Vitro

5 Įvertinimas

Junginys	San- tykis (ppm)	FUSOXC	PSDCHE	PYTHUL	RHIZO
N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgštis	25	0.0	1.0	6.0	6.0
N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties cinko (+2) chelatas	25	4.5	4.0	8.5	4.5
N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties geležies (+3) chelatas	25	1.3	2.5	8.0	4.5
N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties vario (+2) chelatas	25	4.8	8.5	8.0	8.5
N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties mangano (+2) chelatas	25	0.0	7.0	6.0	4.5
M-metil-alfa-tio-1-adaman-taneglioksilohidroksamo rūgštis	25	1.7	3.3	7.0	1.0
N-metil-alfa-tio-1-adaman-taneglioksilohidroksamo rūgšties cinko (+2) chelatas	25	0.0	0.0	1.5	0.0
N-metil-alfa-tio-1-adaman-taneglioksilohidroksamo rūgšties vario (+2) chelatas	25	0.0	0.0	0.0	0.0
N-ciklopentil-3,3-dimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgštis	25	1.5	1.5	3.0	1.5
N-ciklopentil-3,3-dimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties geležies (+3) chelatas	25	0.0	0.0	0.0	0.0

II LENTELE (tęsinys)

Junginys	San- tykis (ppm)	FUSOXC	PSDCHE	PYTHUL	RHIZSO
N-ciklopentil-3,3-dimetil- 2-okso-1-tiobutirohidrok- samo rūgšties cinko (+2) chelatas	25	3.7	3.0	7.0	3.3
N-ciklopentil-3,3-dimetil- 2-okso-1-tiobutirohidrok- samo rūgšties vario (+2) chelatas	25	0.0	0.0	0.0	0.0
N-benzil-3,3-dimetil-2-okso- 1-tiobutirohidroksamo rūgštis	25	3.5	7.0	7.0	4.5
N-benzil-3,3-dimetil-2-okso- 1-tiobutirohidroksamato- fenilkarbamoido esteris	25	0.5	0.0	6.0	2.5
N,1-dimetil-alfa-tiociklo- propaneglioksilohidroksa- mo rūgštis	25	0.5	0.0	7.0	0.0
N-benzil-3,3-dimetil-2-okso- 1-tiobutirohidroksamo rūgš- ties vario (+2) chelatas	25	0.0	0.0	1.5	1.5
N-izopropil-3,3-dimetil-2- okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties cinko (+2) chelatas	25	2.7	0.0	6.3	1.0
N-benzil-3,3-dimetil-2-okso- 1-tiobutirohidroksamo rūgš- ties cinko (+2) chelatas	25	0.0	0.0	4.0	0.0
Acto rūgšties N,3,3-trime- til-2-okso-1-tiobutirohi- droksamatas	25	0.0	0.0	9.0	0.0
Akrilo rūgšties N,3,3-trime- til-2-okso-1-tiobutirohi- droksamatas	25	0.0	7.0	9.0	0.0

II LENTELE (tęsinys)

Junginys	San- tykis (ppm)	FUSOXC	PSDCHE	PYTHUL	RHIZSO
N,3,3-trimetil-2-okso-1-tio- butirohidroksamatometilkar- bonato esteris	25	0.0	0.0	5.0	0.0
p-chlorobenzoinės rūgšties N,3,3-trimetil-2-okso-1-tio- butirohidroksamatas	25	0.0	0.0	0.0	0.0

9 PAVYZDYS

5

Testuojamųjų junginių įvertinimas kontroliuojant bananų
juodosios sigatokos ligą.

10 Testuojamieji junginiai ištirpinami acetone ir skie-
džiami distiliuotu vandeniu, kuriame yra apie 0.05%
TWEEN'o ir tai sudaro apie 200 ppm (1 dalelė/mlj.
dalelių) koncentraciją.

15 6-7 lapų augimo stadijos bananų daigų 3 jauniausių
lapelių apatinis ir viršutinis paviršiai apipurškiami
tiriamuoju tirpalu, nuo išsiskleidusių lapų iki vir-
šūnės, išdžiovinami ir apkrečiami Mycosphaerella fi-
jiensis sporų suspensija. Apkrėsti bananų daigai pa-
talpinami lauke plastikiniame vamzdyje, aprištame drėg-
20 nais džiuto maišais. Temperatūra palaikoma maždaug tarp
25°C ir 32°C ir santykinis drėgnumas maždaug apie 85-
100%. Po penkių dienų, bananų daigai perkeliama į dali-
nai užtemdytą šiltnamį, apsupami drėgnais džiuto
maišais ir kiekvieną dieną apdulkiama. Kada ligos
25 simptomai išsivysto - paprastai 28-40 dieną po
apkrėtimo, - bananų daigai įvertinami pagal ligos kont-
rolę, naudojant žemiau pateiktą įvertinimo skalę.
Kiekvienas mėginys apima apdorotus tiriamuosius auga-
lus, neapdorotus augalus ir palyginamąjį standartą.

30

Kai daugiau negu vienas mėginys išsiskiria, išvedamas vidurkis. Duomenys yra pateikiami III Lentelėje.

Ivertinimo skalė

5

<u>Ivertinimas</u>	<u>Kontrolės intervalas %</u>
0	0
1	1-14
2	15-29
3	30-44
4	45-59
5	60-74
6	75-89
7	90-95
8	96-99
9	100

III LENTELE

10

Testuojamųjų junginių ivertinimas kontroliuojant bananų juodosios sigatokos ligą.

<u>Junginys</u>	<u>Bananų juodosios sigatokos ligos kontrolė</u>
N,3,3-trimetil-2-okso-1-tio-butirohidroksamo rūgštis	3.7
N,3,3-trimetil-2-okso-1-tio-butirohidroksamo rūgšties vario (+2) chelatas	6.3

10 PAVYZDYS

15

Testuojamųjų junginių ivertinimas kontroliuojant dirvožemio kilmės ligas

20

Pasterizuotas dirvožemis (100 ml) supilamas į 6 cm diametro plastmasinius puodelius be drenažinių ertmių ir ant viršaus užberiama (30 ml) patogenais užkrėsto

dirvožemio. Dešimt dygstančių agurko sėklų pasodinama į užkrėstą dirvožemį ir ant viršaus užberiama (20 ml) pasterizuoto dirvožemio. Testuojamieji junginiai ištirpinami acetone, praskiedžiami dejonizuotu vandeniu, kuriame yra apie 0.05% TWEEN 20®, ir juo paveikiami puodeliai, sušlapinant dirvožemio paviršių 15 ml testuojamuoju tirpalu. Ligos vystymuisi puodeliai patalpunami šiltnamyje. Puodeliai laistomi iki augalai pasirodo iš dirvožemio paviršiaus. Ligos požymiai įvertinami 14-18 dienų po apdorojimo pagal žemiau pateikiamą įvertinimo skalę. Gauti duomenys pateikiami IV lentelėje.

Įvertinimas	Kontrolės intervalas %
0	0
1	5-10
2	15-25
3	30-40
4	45-55
5	60-70
6	75-85
7	90
8	95
9	100

15

20 GRYBAI

<u>Simbolis</u>	<u>Liga</u>	<u>Patogenas</u>
CURS	Agurkų baltoji kojėlė	<u>Rhizoctonia solani</u>
CUPA	Agurkų juodšaknė	<u>Pythium aphanidermantum</u>
CUFO	Agurkų fuzariozinis vytulys	<u>Fusarium oxysporium f. sp. cucumerinum</u>

IV LENTELE

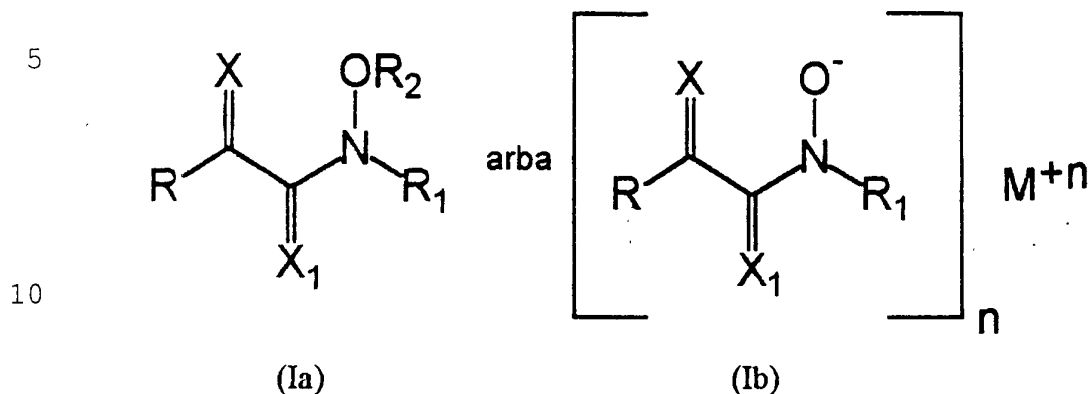
Testuojamų junginių, veikiančių prieš dirvožemio ligas,
įvertinimas

5

Junginys	Santykis (kg/ha)	CUFO	CUPA	CURS
N,3,3-trimetil-2-okso-1-tio- butirohidroksamo rūgštis	10.0 5.0 2.5	1 0 1	3 2 2	7 5 2
N,3,3-trimetil-2-okso-1-tio- butirohidroksamo rūgšties cin- ko (+2) chelatas	10.0 5.0 2.5	4 1 2	4 2 0	9 6 4
N,3,3-trimetil-2-okso-1-tio- butirohidroksamo rūgšties ge- ležies (+3) chelatas	10.0 5.0 2.5	3 2 1	2 1 0	9 6 4
N,3,3-trimetil-2-okso-1-tio- butirohidroksamo rūgšties va- rio (+2) chelatas	10.0 5.0 2.5	6 5 3	1 2 1	9 6 5

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Hidroksamo junginiai struktūrinės formulės



kurioje

X ir X1 kiekvienas nepriklausomai yra O arba S;

15 R yra C₁-C₆ alkilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar keliais halogenų atomais, arba C₃-C₁₂ cikloalkilas ar policikloalkilas, pasirinktinai pakeistas viena ar keliomis C₁-C₄ alkilo grupėmis;

R₁ yra C₃-C₈ cikloalkilas,

20 C₁-C₈ alkilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar daugiau halogeno atomais;

benzilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar daugiau halogeno atomais, CN, NO₂, C₁-C₄ alkilo arba C₁-C₄ halogenalkilo grupėmis, arba

25 fenilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar daugiau halogeno atomais, CN, NO₂, C₁-C₄ alkilo arba C₁-C₄ halogenalkilo grupėmis;

30 R₂ yra vandenilis ar $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_3 \end{array}$;

R₃ yra vandenilis,

OR₄,

NR₅R₆

C₁-C₆ alkilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar

35 daugiau halogenų atomais,

C₃-C₈ cikloalkilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar daugiau halogenų atomais,

C₂-C₆ alkenilas, atitinkamai pakeistas vienu ar daugiau halogenų atomais, arba

fenilas, atitinkamai pakeistas vienu ar daugiau halogenų atomais, CN, NO₂, C₁-C₄ alkilu, C₁-C₄ alkoksilu ar C₁-C₄ halogenalkilo grupėmis;

R₄ yra C₁-C₆ alkilas;

5 R₅ ir R₆ kiekvienas nepriklausomai yra vandenilis,

C₁-C₆ alkilas, arba

fenilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar daugiau halogenų, CN, NO₂, C₁-C₄ alkilo arba C₁-C₄ halogenalkilo grupėmis;

10 n yra sveikasis skaičius 1, 2, 3 ar 4; ir

M yra šarminis metalas, žemės šarminis metalas, pereinamasis metalas, boras ar aliuminis.

2. Junginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
15 tuo, kad

X yra O;

X₁ yra S;

R yra C₁-C₆ alkilas;

R₁ yra C₁-C₈ alkilas;

20 R₂ yra vandenilis ar $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_3 \end{array}$;

R₃ yra fenilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar daugiau halogeno atomų, CN, NO₂, C₁-C₄ alkilo, C₁-C₄ alkoksigrupe arba C₁-C₄ halogenalkilo grupėmis;

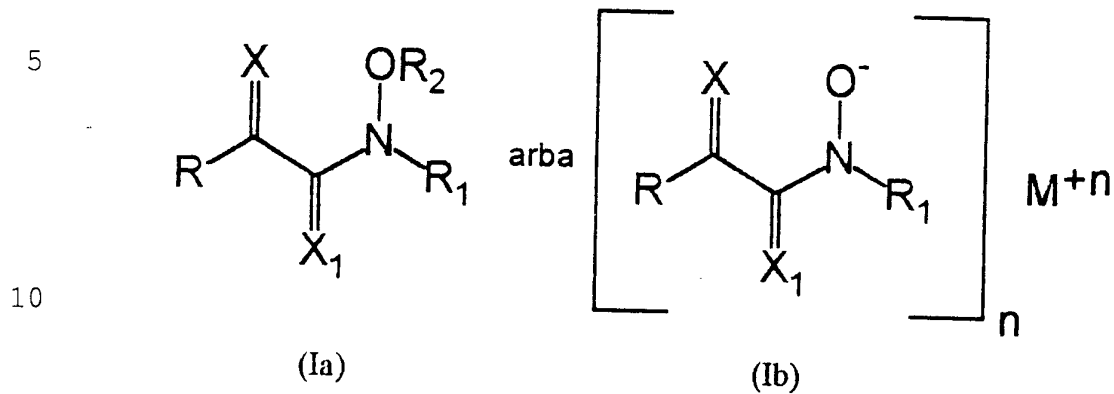
25 n yra sveikasis skaičius 2 arba 3; ir

M yra geležis, cinkas ar varis.

3. Junginys pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
30 tuo, kad yra parinktas iš N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties geležies (+3) chelato; N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties vario (+2) chelato; N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties cinko (+2) chelato; ir p-chlorobenzoinės rūgšties N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamato.

35 4. Būdas apsaugoti, kontroliuoti arba gerinti augalo būklę po ligos, sukeltos fitopatogeninio grybo, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apima minėto grybo

kontakta su fungicidiškai efektyviu kiekiu junginio,
kurio formulė yra



kurioje

X, X₁, R, R₁, R₂, M ir n yra nurodyti apibrėžties 1
pункte.

5. Būdas pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad

X yra O;

X₁ yra S;

R yra C₁-C₆ alkilas;

R₁ yra C₁-C₈ alkilas;

R₂ yra vandenilis ar $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_3 \end{array}$;

R₃ yra fenilas pasirinktinai pakeistas vienu ar daugiau
halogeno atomų, CN, NO₂, C₁-C₄ alkilo, C₁-C₄ alkoksi ar
C₁-C₄ halogenalkilo grupėmis;

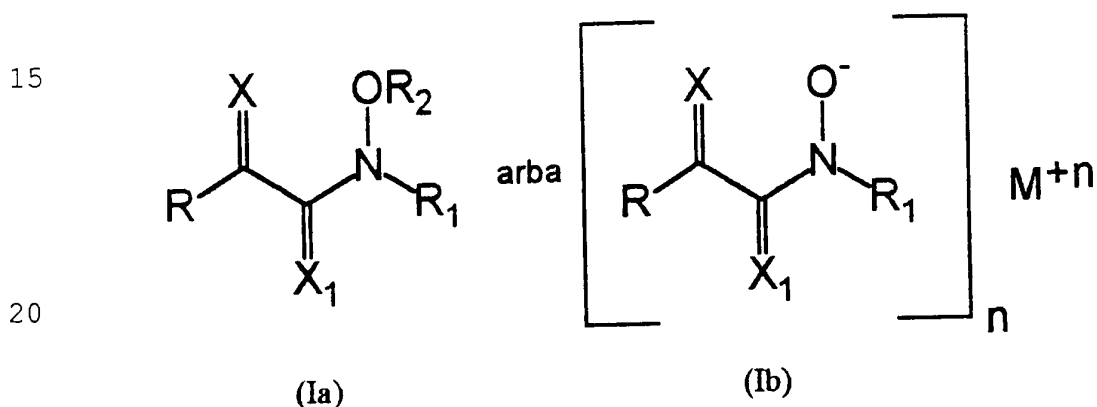
n yra sveikasis skaičius 2 ar 3; ir

M yra geležis, cinkas ar varis.

6. Būdas pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad junginys yra parinktas iš grupės N,3,3-
trimetil-2-okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties geležies
(+3) chelato; N,3,3-trimetil-2-okso-1-tiobutirohidrok-
samo rūgšties vario (+2) chelato; N,3,3-trimetil-2-
okso-1-tiobutirohidroksamo rūgšties cinko (+2) chelato;
ir p-chlorobenzoinės rūgšties N,3,3-trimetil-2-okso-1-
tiobutirohidroksamato.

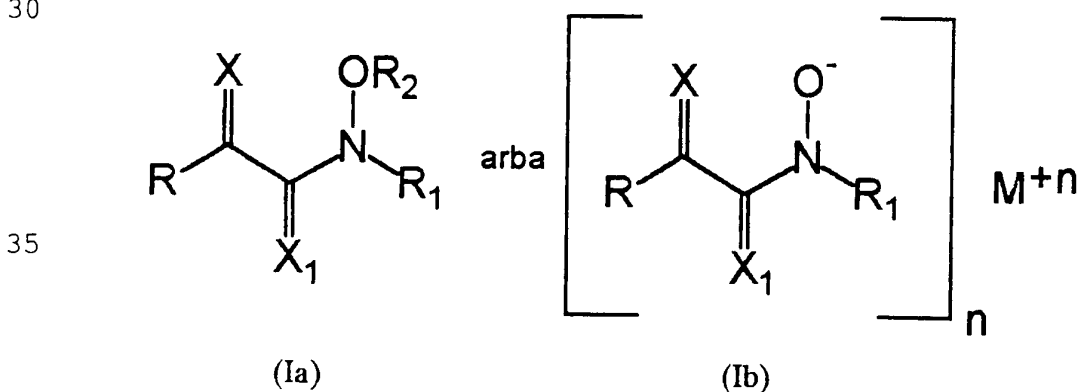
7. Būdas pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad apima vieno ar daugiau pesticidinių agentų,
veikiančių kartu ar nuosekliai vienas po kito, pesti-
cidiškai efektyvius kiekius.

8. Būdas, skirtas augančio ar derlių brandinanči auga-
lo, augalo sėklos ar gumbo apsaugojimui nuo grybinės
infekcijos ar ligos, b e s i s k i r i a n t i s tuo,
kad jis apima augalo, augalo sėklos ar gumbo, dirvo-
žemio ar vandens, kuriame jis auga, apdorojimą fungi-
cidiškai efektyviu kiekiu junginio, kurio formulė yra



kurioje X, X₁, R, R₁, R₂, M ir n yra nurodyti api-
brėžties 1 punkte.

9. Fitopatogenines ligas kontroliuojanti kompozicija,
b e s i s k i r i a n t i tuo, kad ją sudaro inertinis
skystas ar kietas nešiklis ir fungicidiškai efektyvus
kiekis junginio, turinčio tokią formulę



kurioje

X, X₁, R, R₁, R₂, M ir n yra nurodyti apibrėžties 1 punkte.

- 5 10. Kompozicija pagal 9 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad
X yra O;
X₁ yra S;
R yra C₁-C₆ alkilas;
10 R₁ yra C₁-C₈ alkilas;
R₂ yra vandenilis ar $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_3 \end{array}$;
R₃ yra fenilas, pasirinktinai pakeistas vienu ar dau-
15 giau halogeno atomų, CN, NO₂, C₁-C₄ alkilo, C₁-C₄ alkok-
sigrupe ar C₁-C₄ halogenalkilo grupėmis;
n yra sveikasis skaičius 2 ar 3; ir
M yra geležis, cinkas ar varis.