



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47336

Kl. 45 1, 9/14
Kl. internat. A 01 n

VEB Farbenfabrik Wolfen*)

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Środek grzybobójczy

Patent trwa od dnia 11 listopada 1961 r.

Pierwszeństwo: 30 czerwca 1961 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Stwierdzono, że środki zawierające sześcioklorotrójsulfocykloheksan wykazują wybitne działanie grzybobójcze. Ponieważ wykazują one ponadto działanie w szerokim zakresie, a przy tym nie są trujące dla roślin, nadają się one bardzo dobrze do zwalczania chorób roślinnych, wywołanych przez grzyby, jak na przykład *Phytophthora infestans*, *Fusicladium*, *Alternaria* itd.

W tym celu można stosować sam środek albo jego mieszaniny z innymi środkami grzybobójczymi oraz owadobójczymi, ewentualnie w połączeniu ze środkami rozcieńczającymi, dyspergującymi i zwiększającymi przyczepność i zwilżającymi. Środki takie można stosować w postaci zawiesin, emulsji, mgły, aerozoli itp. Substancję czynną tj. sześcioklorotrójsulfocykloheksan o wzorze przedstawionym na rysunku

otrzymuje się w niewielu stopniach reakcyjnych z dobrą wydajnością. W tym celu działa się tiosiarczanem sodowym w obecności stężonego kwasu solnego na 30%-owy roztwór formaldehydu, przy czym prawie z ilościową wydajnością tworzy się s-tritian. Ten ostatni utlenia się następnie na zimno nadmanganianem potasu i produkt reakcji chloruje w obecności promieni ultrafioletowych. Tworzy się przy tym sześcioklorotrójsulfocykloheksan, który wyodrębnia się przez ekstrakcję kwasem octowym lodowatym według reakcji przedstawionej schematycznie na rysunku.

Przykład I a) Do 10 l kolby z trzema szyjkami wlewa się 2,4 l stężonego kwasu solnego ($D=1,17$) i dodaje mieszaninę składającą się z 3 kg (12 moli) pięciowodnego tiosiarczanu sodowego w 300 ml wody i 1,2 l 30%-owego wodnego roztworu formaldehydu w ciągu 25 minut, silnie mieszając. Temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrasta do 80°C. Po ochłodzeniu wytworzony s-tritian odsącza się, przemywa wodą

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Dr Zaki El-Hewehi i Dr Wolfgang Kipping.

i suszy. Wydajność 540 g (97% wydajności teoretycznej w przeliczeniu do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Temperatura topnienia wynosi 216°C.

b) 207 g (1,5 mola) s-tritianu uciera się w 10 l kolbie okrągłodennej z 1 l 10%-owego kwasu siarkowego na rzadką papkę. Mieszając stale i chłodząc lodem dodaje się powoli 700 g (4,43 mola) nadmanganianu potasu rozpuszczonego w 6 litrach wody, aż ustanie odbarwianie się roztworu, po czym całość odstawia się na 10 godzin. Następnie odsącza się, przemywa produkt wodą, miesza z wodą w 4 litrowej kolbie z trzema szyjkami, chloruje w temperaturze 10–15°C tak długo, aż przy usunięciu kąpieli chłodzącej nie stwierdzi się dalszego wzrostu temperatury (około 20 godzin). Z kolei odsącza się i czarny osad przemywa wodą, suszy i ekstrahuje kwasem octowym lodowatym.

Po przekrystalizowaniu z kwasu octowego lodowatego otrzymuje się bezbarwne igły sześciochlorotrójsulfocykloheksanu; temperatura topnienia 254°C (z rozkładem). Wydajność 210 g (32% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na tiosiarczan sodu.

						CieŜar cząste- czkowy
	C	H	Cl	S		
$\text{C}_3\text{Cl}_6\text{O}_6\text{S}_3$ wyliczono	8,16	0,00	48,2	21,8	441,0	
oznaczono	8,42	0,22	47,8	21,9	412,0	

Z tak otrzymanej substancji czynnej sporządzono następujące środki grzybobójcze:

1) Środek do napyłania

2–5 części wagowych sześciochlorotrójsulfocykloheksanu miele się wraz z 95–98 częściami wagowymi talku. Tak otrzymany grzybobójczy środek może być stosowany do napyłania roślin lub części roślin.

2) Środek do natryskiwania (zawiesina)

20 części wagowych sześciochlorotrójsulfocykloheksanu miele się z 80 częściami wagowymi wypełniacza, składającego się z mieszaniny kaolinu, paku celulozowego i kredy pławionej. Środek ten natryskuje się na rośliny w postaci zawiesiny w wodzie.

3) Środek do natryskiwania (emulsja)

20 części wagowych sześciochlorotrójsulfocykloheksanu miesza się z 50 częściami ksylenu i 30 częściami środków zwilżających i dyspersgujących. Otrzymuje się koncentrat emulsji, służący do sporządzania emulsji grzybobójczych.

4) Środek do natryskiwania (emulsja)

50 części wagowych sześciochlorotrójsulfocykloheksanu, 30 części ksylenu, 10 części czterochloroetyleny oraz 10 części emulgatora miesza się ze sobą. Mieszanina ta po zmieszaniu z wodą tworzy emulsję o bardzo drobnej dyspersji.

Przykład II. Badanie właściwości grzybobójczych.

Badanie przeprowadzono w szklarni. Rośliny opryskiwano środkiem czynnym w postaci zawiesiny otrzymanej według przykładu I punkt 2, po czym rośliny zakażano, pokrywano kloszami i utrzymywano w korzystnych temperaturach. Bonitację przeprowadzano w ciągu 3, 5 i 10-ciu dni. W niżej podanej tabeli wyniki przedstawiono przy pomocy symboli liczbowych, przy czym

- 0 = niezakażone
- 1 = pojedyncze zakażenia
- 2 = średnie zakażenie
- 3 = silne zakażenie

Środek	Stężenie substancji czynnej %	Septoria apii	Phytophthora infestans	Peronospora viticola
nietraktowane				
zakażone	—	3	3	3
dwusiarczek czteromety- lotiuramu	0,2	0–1	2–3	1
sześciochloro- otrójsulfo- cykloheksan	0,2	0–1	0–1	0–1

Przykład III. Badanie toksyczności u roślin.

Badanie przeprowadzono na cynerariach, pomidorach i fasoli. Bonitację przeprowadzano w ciągu 3, 5 i 10-ciu dni. W niżej podanej tabeli wyniki przedstawiono za pomocą symboli liczbowych, przy czym

- 1 = nieuszkodzone
- 2 = lekko uszkodzone
- 3 = średnie uszkodzenia ograniczone miejscowo
- 4 = silne uszkodzenia
- 5 = rośliny obumarłe

Środek	Stężenie substancji czynnej %	Cineraria	Pomidory	Fasola
nietraktowane	—	111	111	111
sześciochloro- otrójsulfo- cykloheksan	0,2	111	111	111

Wynika z powyższego, iż pod względem toksyczności u roślin środek jest bez zastrzeżeń.

Przykład IV. Badanie właściwości grzybobójczych.

Ładania prowadzono nad zastosowaniem sześciochlorotrójsulfocykloheksanu przeciwko grzybom *Fusarium*, *Fusikladium* i *Alternaria*. W poniższej tabeli wyniki przedstawiono za pomocą symboli liczbowych, przy czym

0 = brak wzrostu

1 = silnie zahamowany wzrost

2 = słabo zahamowany wzrost

3 = normalny wzrost

Ocenę przeprowadzano w trzecim dniu.

Środek	Stężenie substancji czynnej %	<i>Fusarium</i>	<i>Fusikladium</i>	<i>Alternaria</i>
nietraktowane zakażone	—	333	333	333
dwusiarczek czterometylo- tiuramu	0,2	000	000	000
	0,02	000	000	000
	0,002	013	001	002
sześciochlorotrójsulfo- cykloheksan	0,2	000	000	000
	0,02	000	000	000
	0,002	002	001	000

Grzybobójcze działanie środka zawierającego sześciochlorotrójsulfocykloheksan przewyższa więc działanie preparatu porównawczego opartego na dwusiarczku czterometylo-*tiuramu* (TMTD).

Zastrzeżenie patentowe

Środek grzybobójczy stosowany w postaci zawiesiny, emulsji, mgły, aerozoli, znamieny tym, że zawiera jako substancję czynną sześciochlorotrójsulfocykloheksan, otrzymywany przez działanie na 30%-owy roztwór formaldehydu w obecności kwasu, najlepiej stężonego kwasu solnego, roztworem tiosiarczanu sodowego i utlenianie otrzymanego s-tritianu nadmanganianem potasu, a następnie chlorowanie otrzymanego produktu, składającego się z trójsulfocykloheksanu i dwutlenku manganu w obecności promieni ultrafioletowych i wyodrębnieniu przez ekstrakcję za pomocą bezwodnego kwasu octowego.

VEB Farbenfabrik Wolfen

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy

