



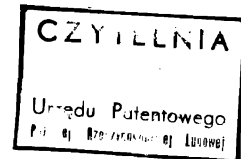
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.02.76 (P. 187054)

Pierwszeństwo: 07.02.75 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 18.07.77

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1979



Int. Cl.²
A01N 9/12

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Eli Lilly and Company, Indianapolis, Indiana
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający jako substancję czynną nowe s-triazolo-[5,1-b]benzotiazole zwalczające organizmy fitopatogenne.

Już od dawna czyni się próby zmierzające do ulepszenia istniejących środków grzybobójczych. Wiele rodzajów związków organicznych zastosowano jako składnik aktywny środka grzybobójczego, jednak stale syntetyzuje się nowe związki i ocenia ich działanie.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3764681 i 3839569 przedstawiono grzybobójcze działanie tetrazolo[1,5-a]chinolin i s-triazolo[4,3-a]chinolin. W belgijskim opisie patentowym nr 803098 i w opisie patentowym RFN nr 2249350 podano, że pewne imidazochinoliny są również użyteczne w rolnictwie jako środki grzybobójcze.

Tamura i inni, w „Novel synthesis of thiazolo [3,2-b]-s-triazoles”, J. Hetero. Chem. 947-51 (1973) z 16 lutego 1974, opisali podobne związki nie posiadające podstawników przy pierścieniu fenylowym.

Potts i inni, w „Synthesis of the thiazolo[2,3-c]-s-triazoles and the thiazolo[3,2-b]-s-triazole systems”, J. Org. Chem., 36, 10—13 (1971) oraz japoński opis patentowy nr 7126500 (wg. Chem. Abstr., 75, 140863 g (1971)), przedstawia tiazolo-[3,2-b]-s-triazole użyteczne do zwalczania bakterii

2

i jako środki chemiczne mające zastosowanie w rolnictwie.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3389137 opisano tetrazolo[5,1-b]benzotiazol stosowany wyłącznie jako produkt pośredni przy wytwarzaniu pochodnych imidofosfenowych.

Środek według wynalazku zawiera 0—89,5% wagowych nośnika 0,5—10% wagowych substancji powierzchniowo-czynnej oraz jako substancję czynną 10—90% wagowych związku o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza atom wodoru, grupę hydroksylową lub metylową a R¹ oznacza grupę metylową, etylową, metoksyłową, atom chloru lub fluoru z tym że jeżeli R¹ oznacza grupę metoksyłową grupa ta znajduje się tylko w położeniu 5.

Typowymi przykładami związków stanowiących substancję czynną środka są następujące pochodne:

6-chloro-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol, 7-fluoro-2-hydrokso-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol, 6-etylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol, 7-etylo-2-hydrokso-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol, 5-metokso-2-hydrokso-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol, 7-chloro-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol, 8-fluoro-1,3,4-triazolo-[5,1-b]benzotiazol, 7-etylo-2-metylo-1,3,4-triazolo-[5,1-b]benzotiazol.

Środek według wynalazku korzystnie zawiera 5-metylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol, 5-fluoro-

1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol, 5-chloro-1,3,4-triazolo-[5,1-b]benzotiazol, 5-metoksy-1,3,4-triazolo[5,1-b]-benzotiazol i 2,5-dwumetylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]-benzotiazol.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku otrzymuje się na drodze cykliczacji 3-amino-2- iminobenzotiazolin.

Środek według wynalazku osłabia szkodliwe oddziaływanie grzybów atakujących ulistnienie roślin, co osiąga się poddając grzyby działaniu środka zawierającego substancję czynną w ilości skutecznie hamującej ich rozwój. Środek stosuje się zwłaszcza do zmniejszenia szkodliwego oddziaływania zarazy ryżowej (*P. oryzae*) na ryż. Korzystnie zawiera on 5-chloro-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol, 5-metylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol, 5-fluoro-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol i 2,5-dwumetylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol.

Praktycznie nie ma potrzeby zniszczenia wszystkich grzybów poddanych działaniu środka. Właściwy skutek osiąga się przez zniszczenie części grzybów i zahamowania rozwoju pozostałych, uszkadzając je lub zmniejszając szybkość wzrostu organizmów. Jak wskazują na to niżej przytoczone dane, zastosowanie środka zawierającego substancję czynną w ilości wystarczającej do zahamowania rozwoju grzybów, zmniejsza szkodliwe działanie chorobowe bez względu na to, czy grzyby zostały zniszczone, czy też nie.

W ochronie roślin, zwykle najlepsze wyniki osiąga się stosując środek wielokrotnie podczas hodowania rośliny w odstępach od jednego do kilku tygodni, zależnie od pogody i stanu choroby. Sposób sporządzania środka w postaci preparatów i ich dyspersji jak również metody jego stosowania są powszechnie znane. Środek stosuje się do zwalczania grzybów atakujących ulistnienie roślin wprowadzając go na liście, gdzie bezpośrednio styka się z grzybami, bądź bezpośrednio do gleby, skąd jest absorbowany przez korzenie roślin i przeprowadzany przez tkankę do liści, gdzie styka się z grzybami zmniejszając ich szkodliwe działanie. Obydwie metody są odpowiednie w ochronie roślin.

W przypadku wprowadzania środka na ulistnienie, dawkę zazwyczaj określa się stężeniem użytej dyspersji, ponieważ dyspersję stosuje się w ilości wystarczającej do pokrycia ilości cienką warstwą. Ilość dyspersji zależy więc od powierzchni ulistnienia a ilość aktywnego związku od jego stężenia w dyspersji. Jeśli środek stosuje się na ulistnienie, stężenie substancji czynnej w dyspersji wynosi około 25—1500 części wagowych na milion. Oczywiście czasami użyteczne są dyspersje o mniejszym lub większym stężeniu w zależności od rozmiaru infekcji i właściwości aktywnego związku. W podanym zakresie zawiera się jego optymalne stężenie.

Jeżeli środek stosuje się do gleby, w której hodowana jest roślina, dawkę najkorzystniejszą określa się ilością substancji czynnej przypadającej na jednostkę powierzchni gleby.

Praktycznie dawki wynoszące około 1—50 kg/hektar wystarczają do osłabienia działania grzybów atakujących ulistnienie. Podobnie jak po-

przednio, czasami korzystne są też dawki mniejsze lub większe.

Środek według wynalazku można sporządzać w postaci dyspersji, stosowanych na ulistnienie roślin. Są to najczęściej wodne zawiesiny lub emulsje przygotowywane ze stężonych preparatów aktywnych związków. Takie dające się emulgować preparaty (lub preparaty, z których można otrzymywać wodne zawiesiny występują w postaci ciał stałych jak zwilżalne proszki, lub w postaci cieczy, takich jak dające się emulgować koncentraty. Zwilżalne proszki stanowią jednorodną mieszaninę substancji czynnej, obojętnego nośnika i środka powierzchniowo-czynnego. Stężenie substancji czynnej wynosi zazwyczaj około 10—90% wagowych. Jako obojętny nośnik stosuje się zwykle gliny atapulgitowe lub montmorylonitowe, ziemie okrzemkowe lub oczyszczone krzemiany. Do skutecznych substancji powierzchniowo-czynnych stanowiących około 0,5—10% zwilżalnego proszku, zalicza się lignosulfoniany, skondensowane naftaleno-sulfoniany, naftaleno-sulfoniany, alkilobenzosulfoniany, siarczany alkilowe, alkilosulfoniany i niejonowe detergenty, takie jak związki addycyjne tlenu etylenu i alkilofenolu.

Typowe, dające się emulgować koncentraty związków aktywnych zawierają około 100—500 g związku na 1 litr cieczy, rozpuszczonego w obojętnym nośniku, takim jak mieszanina organicznego, niemieszanego się z wodą rozpuszczalnika i emulgatora. Do użytecznych rozpuszczalników organicznych zalicza się węglowodory aromatyczne, a zwłaszcza ksyleny i frakcje ropy naftowej, zwłaszcza wysokowrzące frakcje naftalenowe i olefinowe, takie jak ciężka benzyna aromatyczna.

Można też stosować inne rozpuszczalniki organiczne, jak rozpuszczalniki terpenowe, w tym pochodne kalafonii i złożone alkohole, takie jak 2-etoksyetanol. Odpowiednimi emulgatorami są te same rodzaje środków powierzchniowo-czynnych, jak w przypadku zwilżalnych proszków.

Często, w celu poprawienia zdolności wodnej dyspersji do pokrywania liści i przylegania do ulistnienia stosuje się składniki pomocnicze. Do takich składników zalicza się żywice, dające się emulgować polibuteny, kationowe środki powierzchniowo-czynne i pochodne ligniny.

Rzadziej stosuje się środek w postaci pyłów. Używane w rolnictwie, typowe pyły zawierają zwykle drobno sproszkowaną substancję czynną rozproszoną w sproszkowanym obojętnym nośniku. Jako nośnik najczęściej stosuje się sproszkowaną glinę, taką jak pirofyllit, bentonit, materiały pochodzenia wulkanicznego lub montmorylonit. Pyły zawierają zwykle substancję czynną w stężeniu bliskim górnej granicy zakresu stężeń, jak 1500 części na milion lub więcej.

Dyspersje stosuje się na ulistnienie znanymi sposobami, przy użyciu rozpylaczy nisko- i wysokociśnieniowych oraz wentylatorowych rozpylaczy drobnokroplistych. Dyspersje pyliste łatwo jest stosować przy użyciu urządzeń wydmuchujących je dokładnie na ulistnienie.

Dyspersje stosowane na ulistnienie roślin można także stosować do gleby. Ekonomicznie i dogodnie jest w tym przypadku stosować środek w postaci granulatu. Preparaty takie, dobrze znane w chemii rolnej otrzymuje się przez zdyspergowanie składnika aktywnego w obojętnym nośniku w postaci granulki. Najczęściej jako nośnik stosuje się grubo zmieloną glinę, na przykład atapulgitową lub kaolinową, o rozmiarze ziarn korzystnie 0,5—3 mm. Środek w postaci granulatu łatwo wprowadza się do gleby przy użyciu urządzeń o specjalnej konstrukcji umożliwiającej dozowanie do gleby dokładnie odmierzonych ilości środka.

Przykład I. Środek zawiera 70 mg substancji czynnej, 63 mg substancji powierzchniowo-czynnej, 1,75 ml mieszaniny acetonu z etanolem w stosunku 50:50 i 173 ml wody. Stężenie substancji czynnej wynosi 400 części na milion.

Przykład II. Środek zawiera 17,5 mg substancji czynnej, 63 mg substancji powierzchniowo-czynnej, 1,75 ml mieszaniny acetonu z etanolem w stosunku 50:50 i 173 ml wody. Stężenie substancji czynnej wynosi 100 części na milion.

Przykład III. Środek zawiera 4,37 mg substancji czynnej, 63 mg substancji powierzchniowo-czynnej, 1,75 ml mieszaniny acetonu z etanolem w stosunku 50:50 i 173 ml wody. Stężenie substancji czynnej wynosi 25 części na milion.

Przykład IV. Środek zawiera 1,05 mg substancji czynnej, 63 mg substancji powierzchniowo-czynnej, 1,75 ml mieszaniny acetonu z etanolem i 173 ml wody. Stężenie substancji czynnej wynosi 6 części na milion.

Środek w postaci wodnych dyspersji z przykładów I—IV bada się w testach przedstawionych w przykładach X—XIX, których wyniki podano w tablicy 1.

Przykład V. Środek zawiera 20 mg substancji czynnej, 0,1 ml etanolu, 19,9 wody. Stężenie substancji czynnej wynosi 1000 części na milion.

Przykład VI. Środek zawiera 10 mg substancji czynnej, 0,1 ml etanolu i 19,9 ml wody. Stężenie substancji czynnej wynosi 500 części na milion.

Przykład VII. Środek zawiera 5 mg substancji czynnej, 0,1 ml etanolu i 19,9 ml wody. Stężenie substancji czynnej wynosi 250 części na milion.

Środek z przykładów V—VII bada się w opisanym w przykładzie XX teście na zaprawianie nasion na młoko.

Przykład VIII. Środek zawiera 66 mg substancji czynnej i 75 ml wody. Środek ten stosuje się na powierzchnię gleby, w teście przedstawionym w przykładzie XXI. Dawka substancji czynnej wynosi 28 kg/ha.

Przykład IX. Środek zawiera 66 mg substancji czynnej, 10 ml etanolu. Środek ten miesza się z 1600 g gleby i napełnia 3 doniczki o średnicy 10 cm. Test na działanie środka przedstawiono w przykładzie XXIII.

Aktywność środka w osłabieniu szkodliwego oddziaływania grzybów ulistnienia wykazano w wielu testach in vivo. W pierwszej grupie podanych ni-

żej przykładów opisano badania mierzące do oceny grzybobójczego działania środka według wynalazku.

W testach tych środek stosowano w postaci roztworu lub zawiesiny zawierającej około 3,5% wagowych ocenianego związku, w mieszaninie acetonu z etanolem w stosunku 50:50, w 100 ml której znajduje się około 10 g niejonowego środka powierzchniowo-czynnego. Taki roztwór dyspergowano w wodzie zdeminiaralizowanej w takiej ilości, aby stężenie różnych badanych związków w tej wodnej dyspersji przybierało wartości podane w poniższych tablicach. Stężenie wyrażano w częściach wagowych na milion. Dyspersje te stosowano do badanych roślin opryskując je przy użyciu rozpylacza powietrznego, używając ilość wystarczającą do dokładnego zwilżenia rośliny. Jak to przedstawiono poniżej, środek sporządzano i stosowano inaczej w przypadku rdzy fasoli.

W każdym teście stosowano również zarazone nieopryskiwane rośliny kontrolne i nieopryskiwane, zdrowe rośliny kontrolne. Wyniki podano w skali pięciopunktowej, według której 1 oznacza poważną chorobę rośliny, zaś 5 — całkowite zwalczanie choroby. Brak jakiegokolwiek liczyby w odpowiednim miejscu w tablicy oznacza, że aktywne go związku w takim stężeniu nie badano. W niektórych przypadkach wykonano kilka testów przy użyciu danego organizmu fitopatogenego i jako wyniki testu podano wówczas wartości średnie.

Przykład X. Plamistość liści pszenicy (*Helminthosporium*). Zdrowe ziarna pszenicy umieszczono w sterylnej glebie szklarniowej. Kiedy wschody osiągnęły wysokość 100—125 mm, opryskano je środkiem w postaci dyspersji. Następnego dnia po opryskaniu rośliny zakażono zawiesiną zarodników *Helminthosporium sativum*, które hodowano w agarze z dekstrozy ziemniaczanej. Następnie rośliny przechowywano w wilgotnej komorze hodowlanej w ciągu 2 dni w celu zainicjowania rozwoju choroby, po czym umieszczono je w cieplarni. Po upływie około tygodnia od opryskania roślin przeprowadzono odpowiednie obserwacje i notowano wyniki.

Przykład XI. Zaraza ziemniaczana na pomidorach. Czterotygodniowe wschody pomidorów opryskiwano środkiem w postaci wodnej dyspersji zawierającej badane związki. Następnego dnia ulistnienie zakażano wodną zawiesiną odrosli *Phytophthora infestans*. Inokulum hodowano na zakażonych ziarnach pszenicy. Rośliny utrzymywano następnie w opisanych wyżej warunkach, po czym przeprowadzano odpowiednie obserwacje.

Przykład XII. Pleśnienie fasoli. Jako rośliny testowe stosowano 10-dniowe wschody fasoli. Po opryskaniu ich liści środkiem w postaci wodnej dyspersji zawierającej badane związki i wysuszeniu rośliny umieszczono w cieplarni i zakażono je drogą przechowywania pod innymi roślinami fasoli silnie zainfekowanymi pleśnią *Erysiphe polygoni*. Po upływie 10 dni notowano wyniki obserwacji.

Przykład XIII. Antraknoza ogórków. Do zdrowych wschodów ogórków, hodowanych w ste-

rylizowanej glebie szklarniowej, stosowano środek w postaci wodnej dyspersji zawierającej badane związki. Następnego dnia rośliny zakażono wodną zawiesiną konidialnych zarodników *Colletotrichum lagenarium*. Grzyby te hodowano na agarze z dodatkiem ziemniaczanej w płytkach Petriego. W ciągu 12 dni rośliny przechowywano w wilgotnej komorze, po czym umieszczono je w cieplarni. Wyniki notowano po upływie 12 dni od zastosowania środka.

Przykład XIV. Zaraza ryżowa. Środek w postaci dyspersji stosowano do zdrowych wschodów ryżu hodowanego gęsto w plastikowych doniczkach. Następnego dnia rośliny zakażono *Piricularia oryzae* (hodowaną na agarze ryżowym). Po 5—7 dniowym przechowywaniu roślin w cieplarni przeprowadzono obserwacje.

Przykład XV. Rdza fasoli. Wschody fasoli zwykle hodowano w doniczkach plastikowych w cieplarni. W tydzień po zasadzeniu nasion do gleby, w której hodowano rośliny, zastosowano 10 ml wodnej dyspersji zawierającej 400 części na milion badanego związku na każdą roślinę, co odpowiada dawce 12,3 kg/hektar. Następnego dnia rośliny zakażono zarodnikami rdzy fasoli (*Uromyces phaseoli* var. *typica*) hodowanej na roślinach fasoli szkarłatej i stosowanej w postaci wodnej zawiesiny. Rośliny przechowywano w ciągu 2 dni w wilgotnej komorze, po czym przenoszono do cieplarni. Po upływie około 10 dni od zakażenia dokonywano obserwacji.

Przykład XVI. Chwasciok burakowy buraków cukrowych. Wschody buraków cukrowych przesadzono do kwadratowych doniczek plastikowych i pozostawiono na trzy tygodnie. Następnie powierzchnię liści opryskano środkiem w postaci wodnej dyspersji zawierającej badane związki. Po wysuszeniu dyspersji, nie wcześniej jednak niż przed upływem 24 godzin rośliny zakażono zawiesiną konidialnych zarodników *Concospora beticola*, hodowanej na agarze z wywaru z liści buraków cukrowych. Po 2-dniowym przechowywaniu roślin w wilgotnej komorze rośliny przeniesiono do cieplarni dokonując obserwacji 2—3 dni później.

Przykład XVII. Szara pleśń winogron. Zdrowe jagody winogron wysterylizowano zanurzając je do rozcieńczonego roztworu podchlorynu sodowego i starannie je wycierając. Jagody te umieszczono na półkach wykonanych z siatki drucianej, w odpowiednio podzielonej na przegródki instalacji Pyrex. Następnie jagody opalono i opryskano środkiem w postaci dyspersji zawierającej badane związki. Następnego dnia jagody zakażono opryskując je zawiesiną konidialnych zarodników *Botrytis cinerea* w ilości 5 ml na każdą płytkę z 12 jagodami. Inoculum hodowano na agarze z zamrożonej fasoli lima. Do każdej z płytek wlało niewielką ilość wody i wszystkie szczelnie przykryto. Pomiarów dokonywano po 48-godzinym przechowywaniu jagód w temperaturze 25°C.

Przykład XVIII. Pączk jabłoniowy na jabłoni. Wschody jabłoni w stadium 4—6 liści opryskano środkiem w postaci wodnej dyspersji zawierającej badane związki. Następnego dnia rośliny

opryskano zawiesiną świeżych konidialnych zarodników *Venturia inaequalis* otrzymanych z zakażonych wschodów jabłoni przechowywanych jako źródło inoculum. Rośliny przechowywano w ciągu 2 dni w wilgotnej komorze w temperaturze 20°C w celu zainicjowania rozwoju choroby, po czym przenoszono do cieplarni. Po upływie około 2 tygodni od zastosowania środka dokonywano obserwacji i notowano wyniki.

Przykład XIX. Mączniak rzekomy winogron. Młode rozwijające się liście winogron odrywano od zdrowych winorośli w dniu testu. Liście te umieszczono oddzielnie w plastikowych płytkach Petriego, dołem do góry, przykrywając z wierzchu matą plastikową. Do każdej płytki dodano wodę i szypułki wszystkich liści osłonięto namoczoną w wodzie watką bawełnianą. Każdy liść opryskano środkiem w postaci wodnej dyspersji zawierającej badany związek. Po wysuszeniu liście zakażono rozpryskując nad nimi zawiesiną konidialnych zarodników *Plasmopora viticola*, hodowanej na zainfekowanej tkance liści. Następnie płytki przykryto i całość przechowywano w temperaturze około 18°C, przy wilgotności względnej 100%, wystawiając na działanie sztucznego światła w ciągu 8 godzin na dobę. Po tygodniowym przechowywaniu dokonano obserwacji wszystkich liści i oceniono stan rozwoju choroby.

W tablicy I podano wyniki badań środka zawierającego jako substancję czynną typowe związki aktywne, prowadzonych wyżej opisanymi sposobami.

Środek zbadano również przy użyciu testów pozwalających na określenie jego zdolności do systemicznego zwalczania zarazy ryżowej. Stosowano go do gleby, w której hodowano rośliny ryżu, bądź też do nasion ryżu i oceniano stopień zwalczania zarazy ryżowej, którą sztucznie zakażano rośliny.

Przykład XX. Test zaprawiania nasion na mokro. Środek w postaci dyspersji zawierającej badaną substancję czynną przygotowano wyżej opisanym sposobem zastępując jednak etanolem używaną uprzednio mieszaninę acetonu z etanolem i stosując go w takiej ilości, aby końcowa dyspersja wodna zawsze zawierała 0,5% etanolu, bez względu na stężenie substancji czynnej. Stosowano dyspersje o stężeniu 250, 500 i 1000 części na milion. Nasiona ryżu traktowano wytrząsając w ciągu 20 godzin 20 ml ryżu, odmiana Nato, i 20 ml dyspersji badanego związku, umieszczone w zamkniętej butelce. Po wytrząśnięciu nasiona ryżu odsączano i starannie opłukiwano wodą wodociągową. Nasiona te sadzono i wschody zakażono *P. oryzae* opryskując ulistnienie kulturą *P. oryzae*. Zakażone rośliny przechowywano w ciągu 2 dni w wilgotnej komorze i dokonywano obserwacji.

Przykład XXI. Powierzchniowe traktowanie gleby. Środek przygotowano w sposób opisany przy omawianiu metod testowania i stosowano do powierzchni gleby w doniczkach, w których hodowano 10 cm wschody ryżu. Objętość dyspersji badanego związku wynosiła zawsze 75 ml, co odpowiadało dawce substancji czynnej 1,4—28 kg/hek-

Tablica I

| Substancja czynna | Ilość substancji czynnej w częściach na milion | Pleśń | Antraknoza | Zaraza ryżowa | Szara pleśń | Rdza fasoli | Zaraza ziemniaczana | Helminthosporium | Parech jabłoniowy | Mączniak rzekomy | Chwaścik burakowy |
|---|--|-------|------------|---------------|-------------|-------------|---------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 2-hydroksy-5-metylo-1,3,4-triazolo-[5,1-b]benzotiazol | 400 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | 3 |
| 5-chloro-1,3,4-triazolo-[5,1-b]benzotiazol | 400 | 2 | 3,3 | 4,5 | 1 | 1* | 1 | 1 | 1 | 1,8 | 1 |
| | 100 | 1,7 | 1 | 2,7 | | | | | | 1,7 | |
| | 25 | 1,7 | 1 | 1,9 | | | | | | | |
| | 6 | 1 | 1,8 | | | | | | | | |
| 5-metylo-1,3,4-triazolo-[5,1-b]benzotiazol | 400 | 3,5 | 3 | 3,9 | 1 | 1* | | | | 4,3 | |
| | 100 | 1 | 5 | 3,4 | | | | | | 2,3 | |
| | 25 | 1 | 1 | 2 | | | | | | | |
| | 6 | 1 | 1,3 | | | | | | | | |
| 2,5-dwumetylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 400 | 4 | 4 | 1 | 1 | 1* | | | | | |
| | 100 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | |
| | 25 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | |
| 5-fluoro-1,3,4-triazolo-[5,1-b]benzotiazol | 400 | 1,2 | 4 | 4,3 | 1 | 1* | | | | 3,7 | |
| | 100 | 1 | | 3,5 | | | | | | 4,3 | |
| | 25 | 1,3 | 3 | 2,4 | | | | | | | |
| | 6 | 1 | | 2,3 | | | | | | | |
| 5-fluoro-2-metylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 400 | 2 | 3,5 | 2 | 1 | 1* | | | | | |
| | 100 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | |
| | 25 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | |
| 5-metoksy-1,3,4-triazolo-[5,1-b]benzotiazol | 400 | 4 | 4 | 1 | 1 | 1* | | | | | |
| 5-chloro-2-metylo-1,3,4-triazolo[5,1b]benzotiazol | 400 | 2 | 2,5 | 2 | 1 | 1* | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 100 | | | 2 | | | | | | | |
| | 25 | | | 2 | | | | | | | |
| | 6 | | | 1 | | | | | | | |
| 5-chloro-2-hydroksy-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 400 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | 3 |
| 5-metoksy-2-metylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 400 | 2,5 | 1 | 1 | 1 | 1* | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 |
| 5-etylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 400 | 4,5 | 1 | 1 | 1 | 1* | | | | | 4 |
| 5-etylo-2-metylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 400 | 5 | 2,5 | 1 | 1 | 1* | | | | | 4 |

*) 12,3 kg/hektar

tar. Dwa dni po zastosowaniu środka rośliny zakażano i dokonywano obserwacji w sposób opisany powyżej.

Przykład XXII. Stosowanie środka do wnętrza gleby. Sterylną glebę szklarniową traktowano

środkiem zawierającym odpowiednią ilość badanej substancji czynnej rozpuszczonej w etanolu, tak aby dawka wynosiła 1,4—28 kg/hektar. Środek starannie mieszano z glebą w bębnowej mieszalce obrotowej. Następnie w takiej glebie sa-

dzono nasiona ryżu, zakażano pojawiające się wschody ryżu i dokonywano obserwacji.

Wyniki przedstawiono w tablicach II, III i IV.

Tablica II
Traktowanie nasion na mokro

| Substancja czynna | Ilość substancji czynnej, części na milion | Stopień rozwoju choroby |
|--|--|-------------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| 5-chloro-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 1000 | 4,3 |
| | 500 | 4,3 |
| | 250 | 3 |
| 5-metylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 1000 | 3,3 |
| | 500 | 3 |
| | 250 | 2,7 |
| 2,5-dwumetylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 1000 | 1,3 |
| | 500 | 1,3 |
| | 250 | 1,3 |
| 5-fluoro-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 1000 | 4 |
| | 500 | 4 |
| | 250 | 3 |
| 5-metoksy-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 1000 | 3,3 |
| | 500 | 1,3 |
| | 250 | 1 |
| 5-chloro-2-metylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 1000 | 2 |
| | 500 | 1,3 |
| | 250 | 1,7 |
| 5-etylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 1000 | 2,3 |
| | 500 | 2 |
| | 250 | 2,3 |

Tablica III
Powierzchniowe traktowanie gleby

| Substancja czynna | Ilość substancji czynnej, części na milion | Stopień rozwoju choroby |
|---|--|-------------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| 5-chloro-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 5,6 | 4 |
| | 2,8 | 3,7 |
| | 1,4 | 3 |
| 5-metylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 28 | 4,3 |
| | 14 | 4 |
| | 7 | 4,3 |
| | 5,6 | 4,3 |
| | 2,8 | 3,7 |
| | 1,4 | 2 |

tablica III c.d.

| Substancja czynna | Ilość substancji czynnej, części na milion | Stopień rozwoju choroby |
|--|--|-------------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| 2,5-dwumetylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 28 | 1 |
| | 14 | 1,3 |
| | 7 | 1,3 |
| | 5,6 | 5 |
| | 2,8 | 4,3 |
| | 1,4 | 3,7 |
| 5-fluoro-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 28 | 5 |
| | 14 | 5 |
| | 7 | 4,3 |
| 5-metoksy-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 28 | 1,3 |
| | 14 | 1,7 |
| | 7 | 1,3 |
| 5-etylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 28 | 2,7 |
| | 14 | 2 |
| | 7 | 2 |

Tablica IV
Dogłębne traktowanie gleby

| Substancja czynna | Ilość substancji czynnej, części na milion | Stopień rozwoju choroby |
|--|--|-------------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| 5-chloro-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 5,6 | 4 |
| | 2,8 | 4 |
| | 1,4 | 1 |
| 5-metylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 5,6 | 3 |
| | 2,8 | 1,7 |
| | 1,4 | 1,3 |
| 5-fluoro-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 5,6 | 4,3 |
| | 2,8 | 3,7 |
| | 1,4 | 2 |
| 5-metoksy-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 28 | 1,3 |
| | 7 | 1,3 |
| 5-etylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol | 28 | 3 |
| | 14 | 1 |
| | 7 | 1,3 |

Zamieszczone powyżej dane wskazują, że zastosowanie środka zawierającego substancję czynną w ilości wystarczającej do zahamowania rozwoju grzybów, zmniejsza szkodliwe działanie chorobowe bez

względu na to, czy grzyby zostały zniszczone czy też nie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy, **znamienny tym**, że zawiera do 89,5% wagowych nośnika, 0,5—10% wagowych substancji powierzchniowo-czynnej oraz jako substancję czynną 10—90% wagowych związków o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza atom wodoru, grupę hydroksylową lub metylową, zaś R¹ oznacza grupę metylową, etylową, metoksyłową, atom chloru lub fluoru, przy czym grupa metoksyłowa R¹ znajduje się tylko w pozycji 5.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 2-hydrokso-5-metylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-chloro-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-fluoro-2-metylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

jako substancję czynną zawiera 5-metylo-1,3,4-triazolo-[5,1-b]benzotiazol.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 2,5-dwumetylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-fluoro-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol.

8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 7-metylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol.

9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 2,7-dwumetylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol.

10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-chloro-2-metylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol.

11. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-chloro-2-hydrokso-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol.

12. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-etylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol.

13. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-etylo-2-metylo-1,3,4-triazolo[5,1-b]benzotiazol.

