



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

244843

(11) (B2)

/22/ Přihlášeno 28 03 84
/21/ PV 8732-84
/32//31//33/ Právo přednosti od 29 03 83
/1059/83/ Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 14 08 87

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 47/12

A 01 N 33/18

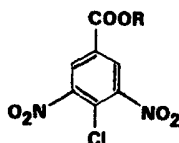
(72) Autor vynálezu

(73) Majitel patentu

BIHARI FERENC dr., KERTÉSZ MARIANNA, NAGY MIHÁLY, BUDAPEST;
MAGYARI ISTVÁN dr., GÖDÖLLŐ, INCZÉDY PÉTER dr., WOHL LÁSZLÓ;
BOHUS PÉTER dr., BUDAPEST; EIFERT GYULA, DUNAHARASZITI; KÜRONYA ISTVÁN;
STANEK JÓZSEF, HALÁSZ EDIT, BUDAPEST /MLR/
BUDAPESTI VEGYIMÜVEK, BUDAPEST /MLR/

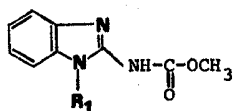
(54) Synergicky působící fungicidní prostředek

Vynález se týká synergicky působícího fungicidního prostředku obsahujícího derivát
3,5-dinitro-4-chlorbenzoové kyseliny obecného vzorce I



/I/

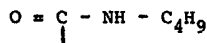
kde R znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, jakožto jednu účinnou látku a jakožto další účinnou látku, která tvoří s účinnou látkou obecného vzorce I synergickou směs, derivát benzimidazolu obecného vzorce II



/II/

kde znamená

R₁ atom vodíku nebo skupinu obecného vzorce /a/



Prostředek podle vynálezu se hodí k ošetřování různých rostlinných kultur proti četným houbám, například pro moření setových semen nebo pro ošetřování částí rostlin.

Jeden typ účinných složek fungicidního prostředku podle vynálezu, methyl-3,5-dinitro-4-chlorbenzoát a isopropyl-3,5-dinitro-4-chlorbenzoát a jejich účinnost proti houbám *Alternaria clearaceae* a *Sclerotinia fructicola* jsou známy z amerického patentového spisu číslo 2 841 522. Sloučeniny obecného vzorce II jsou rovněž známy; způsob přípravy a fungicidní působení systémových fungicidů obecného vzorce II jsou známy z amerického patentového spisu číslo 3 631 176 a 3 657 443.

Kontaktní působení esterů 3,5-dinitro-4-chlorbenzové kyseliny na různých místech se v praxi vůbec nevyužívá, ačkoliv jde o známé sloučeniny. Hlavním důvodem je pravděpodobně skutečnost, že jakkoliv jsou tyto sloučeniny velmi účinné v polních podmínkách, poškozují chráněnou rostlinu, jestliže se jich použije v optimálních dávkách.

Proto se při jejich použití musí brát zřetel na značné nebezpečí fytotoxicity. Problémy jsou také při použití systémových fungicidů, které mají specifická místa působení. Sloučeniny obecného vzorce II, metabolizující methyl-1H/benzimidazol-2-yl-karbamát, který spadá do rozsahu sloučenin obecného vzorce II, mají od počátku vynikající fungicidní působení.

Avšak po roce 1960 se v literatuře stále více a více poukazuje na odolnost hub proti těmto sloučeninám, která se vyvíjí po opakovaném použití.

Odolnost hub proti působení benzimidazolů je uváděna v publikaci S. G. Georopoulos: *Antifungal Compounds* v publikaci Sisler: *Development of Fungal Resistance to Fungicides* /Vývoj odolnosti hub proti fungicidům/, New York 1977, str. 493 až 494.

V této publikaci je 42 odkazů na vývoj mutační odolnosti proti působení systémových fungicidů majících určitá specifická působení. Jestliže se uvaží, bez zřetele na možnosti určité odolnosti, že použití systémových fungicidů má při boji proti houbám některé přednosti, nebylo by rozumné vyloučit z praxe ochrany rostlin použití těchto sloučenin.

To podpirá skutečnost, že používání těchto fungicidů v současné době i v budoucnosti je pod stálou kontrolou odborníků. Mimořádné přednosti, vyplývající ze systémových vlastností, nemohou být opomenuty. Proto je výzkum vyřešení problémů rezistence proti těmto fungicidům stále intenzivnější.

Toto výzkumné úsilí je zaměřeno na tyto úkoly: zabránit vývoji genů s vyšší odolností; zmírnění změn při kombinaci kmenů s patogenní populací a zmírnění vzrůstu odolnosti kmenů současné populace.

Z možných cest se zdá slibnou zjišťování a přizpůsobování pro technologii pěstování rostlin směsí fungicidů založených na fungicidech s určitými specifickými způsoby působení. Výsledkem tohoto úsilí jsou kombinované fungicidní prostředky výrobců prostředků pro ochranu rostlin, například Epidor^R společnosti Rohm and Haas Co. /obsahující hmotnostně 10 % benomylu a 62 % mancozebu/ nebo Trimidal^R společnosti Eli and Lilly Co. /obsahující hmotnostně 8 % nuarimolu a 32 % manebu/ a další podobné prostředky. Maďarský patentový spis číslo 158 608 se také týká prostředku obsahujícího 2,3-dihydro-6-methyl-1,4-oxathiin-6-karboxanilid, který má specifická působení ve směsi s 8-hydroxychinolinem nebo s jeho kovovou solí; tento prostředek má různá specifická působení.

V průběhu výzkumů souvisejících s tímto vynálezem se nejdříve zkoumala účinnost sloučenin obecného vzorce I a potom směsí účinných látek, s cílem stanovit užitečnost sloučeniny obecného vzorce I spolu se známými systémovými fungicidy.

Účinnost sloučeniny obecného vzorce I se zkoumala v kapalném prostředí se zřetelem na 7 druhů hub při koncentraci 0,1 až 1 000 ppm účinné látky. Získané výsledky jsou v tabulce 1.

Další průzkum se prováděl za účelem stanovení optimálního hmotnostního poměru účinných látek ve fungicidním prostředku podle vynálezu a za účelem stanovení užitečné dávky tohoto fungicidního prostředku. S překvapením se zjistilo, že se synergické působení projevuje při jasně vymezeném hmotnostním poměru účinných látek.

Vynález se tedy týká synergicky působícího fungicidního prostředku, který obsahuje vedle derivátu 3,5-dinitro-4-chlorbenzoové kyseliny obecného vzorce I, kde R má shora uvedený význam, benzimidazolový derivát obecného vzorce II, kde R₁ má shora uvedený význam, ve hmotnostním poměru 1 : 2 až 14 : 1.

Deriváty obecného vzorce I, jedna z účinných složek synergicky působícího fungicidního prostředku podle vynálezu, jsou estery 3,5-dinitro-4-chlorbenzoové kyseliny, přičemž tedy R v obecném vzorci I znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, s výhodou s 1 až 4 atomy uhlíku a především skupinu methylovou nebo ethylovou.

Zvláště výhodný hmotnostní poměr sloučeniny obecného vzorce I ke sloučenině obecného vzorce II je 1 : 2 až 6 : 1.

Aplikační forma prostředku se může upravit podle toho, na jaký substrát se fungicidní prostředek podle vynálezu nanáší a podle požadavků použití. Může to být mořidlo ve formě prášku nebo suspenze; pevný nebo kapalný prostředek nanášený stříkáním na rostlinu; emulgovatelný koncentrát, prášek a podobné formy.

Pro přípravu fungicidního prostředku podle vynálezu se může použít kapalných a/nebo pevných nosičů, pomocných prostředků a jiných přísad podle formulačních požadavků a používaných obecně při výrobě prostředků k ochraně rostlin. Celkový obsah účinné látky v prostředku může být hmotnostně 5 až 85 %.

V tabulce 2 jsou uvedeny výsledky získané na základě zkoušek a týkající se nejvýhodnějších směsí sloučenin proti daným druhům hub, nejvýhodnějších synergických poměrů složek účinných, středních aplikačních dávek se zřetelem na celkový obsah účinných látek a charakteristik prostředků pro daný účel použití.

T a b u l k a 1

Hodnoty růstu kolony hub, ppm

	Alternaria solani	Helmintho- sporium turcicum	Asper- gillus- niger	Colleto- trichum lindom- thianum	Tricho- thecium roseum
Methyl-3,5-dinitro-4- chlor benzoát	10-1	10-1	1-0,1	10-1	10-1
Ethyl-3,5-dinitro-4- chlor benzoát	1-0,1	10-1	1-0,1	10-1	10-1
n-Propyl-3,5-dinitro-4- chlor benzoát	1-0,1	100-10	1-0,1	10-1	1-0,1
Isopropyl-3,5-dinitro- -4-chlor benzoát	10-1	100-10	10-1	100-1	10-1
terc.-Butyl-3,5-dinitro- -4-chlor benzoát	100-10	100-10	10-1	1 000-100	100-10

<u>n</u> -Amyl-3,5-dinitro-4-chlor benzoát	1 000-100	1 000-100	100-10	>1 000	1 000-100
<u>n</u> -Oktyl-3,5-dinitro-4-chlor benzoát +	>1 000	>1 000	>1 000	>1 000	>1 000

pokračování tabulky 1

	Helmintho- sporum carbonum	Fusarium graminea- rum
Methyl-3,5-dinitro-4-chlor benzoát	100-10	10-1
Ethyl-3,5-dinitro-4-chlor benzoát	100-10	100-10
<u>n</u> -Propyl-3,5-dinitro-4-chlor benzoát	100-10	100-10
Isopropyl-3,5-dinitro-4-chlor benzoát	1 000-100	1 000-100
<u>terc.</u> -Butyl-3,5-dinitro-4-chlor benzoát	1 000-100	100-10
<u>n</u> -Amyl-3,5-dinitro-4-chlor benzoát	>1 000	>1 000
<u>n</u> -Oktyl-3,5-dinitro-4-chlor benzoát +	>1 000	>1 000

+ Poznámka: Oktylester nebyl dále studován, jelikož jeho účinnost byla nedostačující

T a b u l k a 2

Druh houby	Směs	Poměr synergicky účinných látek	Střední dávka účinných látek	Formulace
Mořidlo proti Fusarium, Tilletia atd.	methyl-3,5-dinitro-4-chlor-benzoát : methyl-1H-benzimidazol-2-yl-karbamát	1:2 až 2:1	0,9 kg/t	30% mořicí prášek
Fusarium spp.	methyl-3,5-dinitro-4-chlor-benzoát : methyl-1H-benzimidazol-2-yl-karbamát	3:1 až 5,7:1	1,0 kg/ha	70 % WP ⁺

+ WP znamená smáčitelný prášek

Mimořádnou výhodou prostředku podle vynálezu je, že při výrobě a použití obohacuje sortiment pesticidů o nový, vysoce účinný prostředek, chránící široké spektrum rostlin, znečišťující biosféru méně než známé prostředky, jelikož se může v důsledku synergického

působení složek používat v menším množství. Další předností je skutečnost, že se zemědělci nemusejí vzdávat dobře známých systémových fungicidů, které by pomalu museli opouštět pro odolnost hub proti těmto prostředkům pomalu se vyvíjející.

Prostředek podle vynálezu a jeho fungicidní působení objasňují následující příklady praktického provedení, které však vynález nijak neomezuji. Díly a procenta jsou míněny vždy hmotnostně pokud není jinak uvedeno.

P ř í k l a d 1

Pro moření osiva ozimé pšenice se připravuje mořidlo obsahující v suspenzi celkem 30 % účinných látek za použití methyl-3,5-dinitro-4-chlorbenzoátu /DNCB-Me/ spolu s methyl-1H-benzimidazol-2-yl-karbamátem /CARBENDAZIM/ nebo 1-/4-chlorfenoxi/-1-/1H-1,2,4-triazol-1-yl/3,3-dimethyl-2-butanol /TRIADIMENOL/ ve směsích uvedených v tabulce 3. Poměr účinných složek je uveden v tabulkách 4, 5 a 6.

T a b u l k a 3

Účinná látka/směs	A	B
DNCB-Me + CARBENDAZIM	30 %	-
DNCB-Me + TRIADIMENOL	-	30 %
Ethylenglykol	7 %	7 %
Kresolformaldehydový kondenzační produkt	6 %	6 %
Filmotvorný polymer Mowilit DM-21	16 %	16 %
Protipěnicí prostředek Silicon SRE	1 %	1 %
Barvivo Rhodamin 2B4	2 %	2 %
Demineralizovaná voda	38 %	38 %

Účinnost směsí A a B se studuje za laboratorních a za polních podmínek se zřetelem na onemocnění výhonků podzimní pšenice.

Část osiva podzimní pšenice MV 8 se ve velké míře infikuje houbou *Fusarium* spp. a 0,2 % hmotnostními *Tilletia* sporules před mořením. Zrní infikované houbami *Fusarium* spp. nebo *Fusarium* Sp. a *Tilletia* se moří dávkami studovaných směsí, jak je uvedeno v tabulce 4, 5 a 6.

Semena infikovaná *Fusarium* spp a mořená se podrobuji laboratorní zkoušce. V případě každého ošetření se 200 semen umístí do selektivní živné půdy Papaviza a inkubuje se při difúzním osvětlení při teplotě 20 až 22 °C po dobu 10 dní.

Stanoví se procento klíčení, pak procentová míra infekce houbou *Fusarium* spp. se hodnotí pod mikroskopem. Provádí se vždy 8 paralelních zkoušek a výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

T a b u l k a 4

Účinnost proti <i>Fusarium</i> dávka kg/t	Klíčení %	Míra infekce <i>Fusarium</i> spp. %
DNCB-Me + CARBENDAZIM		
0,10 + 0,80	102,5	12,0
0,30 + 0,60	107,7	3,5
0,45 + 0,45	106,6	3,0
0,60 + 0,30	107,7	2,5
0,80 + 0,10	105,6	22,1
0,60 -	101,7	36,0

0,90 -	103,9	25,2
- 0,60	102,4	18,2
- 0,90	104,1	15,5
Neošetřená kontrola	100,0	62,0
0,10 + 0,30	101,5	3,5
0,30 + 0,20	105,2	1,5
0,45 + 0,15	107,2	1,0
0,60 + 0,10	108,8	2,2
0,80 + 0,05	107,5	18,1
0,60 + -	101,7	36,0
0,90 -	103,9	25,2
- 0,30	103,3	10,5
- 0,40	103,8	8,5
neošetřená kontrola	100,0	62,0

Semena, infikovaná také *Tilletia*, se podrobí zkoušce na poli na pozemcích o rozměru 2 m² ve třech paralelách nahodile uspořádaných. Semena vyseta 28. listopadu do řádků vzdálených 12 cm v množství 60 g na pozemek; 150 semen zaseto "secí lištou" do třetího řádku každého pozemku pro vyhodnocení fytotoxicity.

Toto hodnocení provedeno 10. dubna dalšího roku pro stanovení počtu a výšky vzešlých rostlin a pro posouzení obecného dojmu, kterým rostliny působí. Účinnost proti *Tilletia* se hodnotí v době žní zkoušením každého klasu a stanovením počtu zralých klasů a klasů infikovaných houbou *Tilletia*. Střední hodnoty ze tří pozemků jsou uvedeny v tabulkách 5 a 6.

T a b u l k a 5

Studie phytotoxicity

Dávka kg/t	Vzejití	Výška rostliny %/
DNCB-Me + CARBENDAZIM	%/	
0,1 + 0,8	97,6	101,5
0,3 + 0,6	139,0	103,7
0,45 + 0,45	140,2	106,2
0,6 + 0,3	105,1	102,2
0,8 + 0,1	98,3	96,6
0,6 -	107,5	98,8
0,9 -	98,3	95,2
- 0,6	100,2	105,2
- 0,9	109,4	102,2
Neošetřená kontrola	100,0	100,0

Dávka kg/t	Vzejití	Výška rostliny %/
DNCB-Me + TRIADIMENOL	%/	
0,1 + 0,3	105,0	100,5
0,3 + 0,2	127,4	108,0
0,45 + 0,15	145,5	108,6
0,6 + 0,1	106,4	102,3
0,8 + 0,05	99,4	99,5
0,6 -	107,5	98,8
0,9 -	98,3	95,2
- 0,3	100,2	105,2
- 0,4	111,5	104,5
Neošetřená kontrola	100,0	100,0

T a b u l k a 6

Účinnost proti *Tilletia*

Dávka kg/t	Zdravé klasy	Infikované klasy
DNCB-Me + CARBENDAZIM	kus/poselek	kus/poselek
0,1 + 0,8	912,7	3,7
0,3 + 0,6	1 247,5	1,3
0,45 + 0,45	1 311,2	1,7
0,6 + 0,3	1 147,8	0,0
0,8 + 0,1	956,3	10,0
0,6 -	1 024,7	6,3
0,9 -	1 079,7	5,3
- 0,6	927,4	18,4
- 0,9	951,9	17,7
Kontrola infikovaná houbou		
<i>Tilletia</i>	804,7	151,7
Neošetřená kontrola	933,0	14,0

P ř í k l a d 2

Pro výzkum účinnosti proti infekci houbou *Fusarium* napadající klasy podzimní pšenice se připraví podle tabulky 7 prostředek za použití methyl-3,5-dinitro-4-chlorbenzoátu /DNCB-Me/ a methyl-1H-benzimidazol-2-yl-karbamátu /CARBENDAZIM/, 1-/4-chlorfenoxi/-3,3-dimethyl-1-/1H-1,2,4-triazol-1-yl/-2-butanonu /TRIADIMEFON, 1-[-2-/2,4-dichlorfenyl/-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl-1H-1,2,4-triazolu /PROPICONAZOLE/ a 1-[-difenyl-/3-trifluormethyl/fenyl]-methyl-1H-1,2,4-triazolu /FLUTRIMEZOLE/ ve formě smáčitelného prášku /WP/ obsahujícího hmotnostně 70 % účinných látek. Poměr účinných látek je uveden v tabulkách 8, 9, 10 a 11.

T a b u l k a 7

Složka/obsah	A %/	B %/	C %/	D %/
DNCB-Me + CARBENDAZIM				
/technický, čistota 95 %/	73,7	-	-	-
DNCB-Me + TRIADIMEFON				
/technický, čistota 95 %/	-	73,7	-	-
DNCB-Me + PROPICONAZOLE				
/technický, čistota 95 %/	-	-	73,7	-
DNCB-Me + FLUTRIMEZOLE				
/technický, čistota 95 %/	-	-	-	73,7
Syntetický nosič Cab-O-Sil	10	10	10	10
Dispergační prostředek Atlox 4862	3	3	3	3
Smáčedlo Atlox 4995	3	3	3	3
Dispergační prostředek Polyphon O	4	4	4	4
Kaolinový nosič	6,3	6,3	6,3	6,3

Biologické zkoušky se provádějí pro případ ozimé pšenice druh Jubilejnaja-50 na pozemcích o rozloze 10 m², přičemž se zkoušky provádějí vždy na čtyřech pozemcích. Fungicidní ošetření se provádí objemem 600 l/ha na konci tvoření klasu. Míra infekce houbou *Fusarium* spp. klasů se hodnotí vyšetřením 2 x 100 klasů z každého pozemku 10 dní po postřiku.

Výnos pozemků se stanoví po sklizni, odebere se vzorek ze sklizeného obilí a posoudí se celková míra infekce zrna houbou *Fusarium* spp. tak, že se 2 x 100 zrn zkoumané kultury zkoumá mikroskopicky po inkubaci v prostředí Papaviza při teplotě 20 °C po dobu 8 dní.

Předběžná desinfekce povrchu se provádí v souvislosti s hodnocením míry vnitřní infekce. Výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce 8, 9, 10 a 11.

T a b u l k a 8

Dávka kg/ha DNCB-Me + + CARBENDAZIM	Míra infekce houbou Fusarium spp. /%/ Klas Zrno Zrno			Hmotnost sklizeně kg/10 m ²
		/celkově/	/vnitřně/	
0,85 + 0,15	0,20	6,50	4,25	6,55
0,80 + 0,20	0,50	8,20	6,50	6,42
0,75 + 0,25	1,00	9,50	7,00	6,44
- 0,25	7,30	18,20	15,25	6,11
- 0,50	6,50	16,00	11,75	6,01
0,9 -	5,00	13,25	11,50	6,10
1,8 -	4,25	11,50	11,50	3,13
Neošetřená				
kontrola	11,50	38,75	31,25	5,52

T a b u l k a 9

Dávka kg/ha DNCB-Me + + TRIADIMEFON	Míra infekce houbou Fusarium spp. /%/ Klas Zrno Zrno			Hmotnost sklizeně kg/10 m ²
		/celkově/	/vnitřně/	
0,85 + 0,05	0,25	6,0	3,5	6,35
0,80 + 0,10	0,20	4,5	3,0	6,62
0,75 + 0,15	0,05	2,0	1,5	6,67
- 0,15	4,50	8,5	6,0	6,15
- 0,20	4,00	8,0	5,0	6,22
0,9 -	5,00	13,25	11,5	6,10
1,8 -	4,25	11,50	11,5	3,13
Neošetřená				
kontrola	11,50	38,75	31,25	5,52

T a b u l k a 10

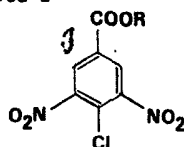
Dávka kg/ha DNCB-Me + + PROPICONAZOLE	Míra infekce houbou Fusarium spp. /%/ Klas Zrno Zrno			Hmotnost sklizeně kg/10 m ²
		/celkově/	/vnitřně/	
0,85 + 0,15	5,0	9,0	5,0	6,45
0,80 + 0,20	3,5	4,5	3,5	6,42
0,75 + 0,25	1,0	15,5	3,25	6,15
- 0,25	7,0	14,5	18,5	5,75
- 0,30	6,5	12,5	15,5	5,90
0,9 -	5,0	13,25	11,5	6,10
1,8 -	4,25	11,50	11,5	3,13
Neošetřená				
kontrola	11,50	38,75	31,25	5,52

T a b u l k a 11

Dávka kg/ha DNCB-Me + + FLUOTRIMEZOLE Klas		Míra infekce houhou Fusarium spp. %/ Zrno /celkově/ Zrno /vnitřně/		Hmotnost sklizně kg/10 m ²
0,85 + 0,15	3,5	9,5	8,0	5,95
0,80 + 0,20	2,5	6,0	7,0	6,05
0,75 + 0,25	1,5	6,5	7,5	6,15
- 0,25	6,5	15,5	12,5	5,85
- 0,50	9,0	19,0	16,0	5,62
0,9 -	5,0	13,25	11,5	6,10
1,8 -	4,25	11,50	11,50	3,13
Neošetřená kontrola	11,50	38,75	31,25	5,52

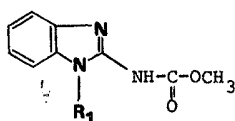
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Synergicky působící fungicidní prostředek vyznačený tím, že na svoji celkovou hmotnost obsahuje hmotnostně 5 až 85 % účinné látky sestávající z derivátu 3,5-dinitro-4-chlorbenzoové kyseliny obecného vzorce I



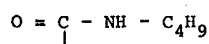
/I/

kde znamená R alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a z derivátu benzimidazolu obecného vzorce II



/II/

kde znamená R₁ atom vodíku nebo skupinu obecného vzorce /a/



/a/

ve hmotnostním poměru 1:2 až 14:1.

2. Synergicky působící fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště skupinu methylovou nebo ethylovou.

3. Synergicky působící fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R má v bodu 1 uvedený význam a sloučeninu obecného vzorce II, kde R₁ má v bodu 1 uvedený význam, ve hmotnostním poměru 1:2 až 6:1.