

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

200082 B

(51) Int. Cl.⁵

A 01 N 47/14
C 07 C 333/16

(22) Bejelentés napja: 1985.12.30. (21) 2765/86

(86) Nemzetközi bejelentési szám:
PCT/SU 85/00108

(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 87/04156

(40) Közzététel napja: 1988.10.28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.IV.30.

(72) Feltalálók:

TROFIMOV Boris Alexandrovich,
AMOSOVA Svetlana Viktorovna,
IVANOVA Nina Ivanovna,
ROZHKOV Anatoly Sergeevich,
MASSEL Galina Ivanovna,
VORONKOV Mikhail Grigorievich,
TARASOVA Olga Anatolievna,
ALPERT Margarita Leonidovna,
ROZHKOVA Olga Ivanovna,
Irkutsk,
ANDREEVA Elena Ivanovna,
MONOVA Violetta Ivanovna,
SMIRNOVA Kapitolina Fedorovna,
UDOVENKO Viktor Alexandrovich,
KUKALENKO Stepan Safronovich,
ROZHKOVA Natalya Georgievna,
FURSENKO Evgenia Ivanovna,
MINKINA Valentina Sergeevna,
PONOMAREVA Evgenia Evgenievna,
SMIRNOVA Galina Konstantinovna,
YASHNOVA Praskovya Mikhailovna,
GOLIKOVA Nina Vasilievna,
ISAEVA Valeria Sergeevna,
RATTEL Natalya Nikolaevna, Moszkva,
ZAIKIN Boris Alexeevich, Mytishi,
PETROVA Ljudmila Petrovna, Dolgoprudny,
KOPYLOVA Elena Andreevna, Ljubertsy,
Moskovskaya oblast,
GRIGORENKO Vladimir Iliich, Temirtau,
Karagandinskaya oblast,
ILYASCHENKO Vitaly Iliich,
Kustanai Szovjetunió

(73) Szabadalmas:

Irkutsky Institut Organicheskoi
Khimii Sibirskogo Otdelenia
Akademii Nauk SSSR Irkutsk,
Szovjetunió Sibirsky Institut
Fiziologii i Biokhimii Rasteny
Sibirskogo Otdelenia Akademii
Nauk (SSSR), Irkutsk,
Szovjetunió
Vsesojuzny Nauchno-Issledova-
telsky Institut Khimicheskikh
Sredstv Zashchity Rasteny
USSR, Moszkva, Szovjetunió
Nauchno-Proizvodstvennoe
Obiedinenie Pivobezalkogolnoi
Promyshlennosty, Moszkva,
Szovjetunió
Kustanaiskaya Nauchno-
-Issledovatelskaya Veterinar-
naya Stantsia Kazakhskogo
Nauchno-Issledovatelskogo
Instituta Vostochnogo
Otdelenia Vaskhnil, Kustanai,
Szovjetunió

**(54) HATÓANYAGKÉNT N-(VINIL-OXI-ETIL)-
-DITIOKARBAMÁTOT TARTALMAZÓ FUNGICID,
BAKTERICID, INSZEKTICID ÉS AKARICID
KÉSZÍTMÉNY ÉS ELJÁRÁS A VEGYÜLETEK
ELŐÁLLÍTÁSÁRA**

A leírás terjedelme: 19 oldal, 1 rajz, 1 ábra

HU 200082 B

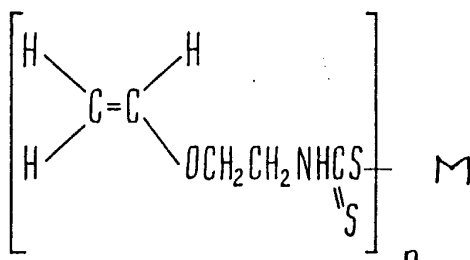
(57) KIVONAT

A találmány szerinti készítményekben alkalmazott N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamátok (I) általános képletében

M jelentése kálium, nátrium, cink vagy réz ion,

n értéke 1 vagy 2,

továbbá a találmány tartalmazza az (I) általános képletű vegyületek előállítási eljárását.



(I)

A találmány tárgya hatóanyagként N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatokat tartalmazó fungicid, baktericid, inszekticid és akaricid készítmény, valamint eljárás N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatok előállítására.

A terményvesztések nagy részét sok országban a növénytermesztésben a kártevők és növényi betegségek, az állatenyésztésben a káros rovarok és az erdészetben a xilofágok nagyméretű elterjedése okozza. Számos olyan növényvédő szer ismert, amely növények és állatok kártevőinek és betegségeinek kezelésére felhasználható.

A mezőgazdasági kultúrákban előforduló betegségek kezelésére leggyakrabban használt fungicidek a tetrametil-tiurám-diszulfid (TMTD), milon (3,5-dimetil-tetrahidro-1,3,5-tiadizin-1-tion-2), polikarbazin (cinketilén-bisz-ditiokarbamat és etilén-tiurám-biszulfid komplex), karbation [0,0-dimetil-0-(4-nitrofenil)-tiofoszfát] és fundazol [(1-butyl-karbamid-benzimidazolil-2)-0-metil-karbamat], valamint a fán és más nem fémes anyagokon antiszeptikus hatású pentaklór-fenol (L.I. Medved: Spravochnik po pestitsidam., Izdatelstvo „Urozhai”, 1977; N.N. Melnikov, A.I. Volkov, O.A. Korotkova: Pestitsidy i okruzhajuschaya sreda., Izdatelstvo „Khimia”, 1977; K.A. Gar: Khimicheskie sredstva saschity selskokhozjaistvennykh kultur., Rosselkhozizdat, 1978).

A tetrametil-tiurám-diszulfid (TMTD) széles hatásspektrumú növényvédő szer, a karbation és a milon talajfungicid. A felsorolt készítmények azonban maró hatásuk miatt károsítják az emberi bőrt és nyálkahártyát, ami megnehezíti a zöldnövények patogén szervezetek ellen történő védelmét. A karbation és a milon alkalmazása ültetés előtt hosszú várakozási időt (40 nap) tesz szükségessé.

A fungicidek közül ma a fundazol a leghatékonyabb. Viszonylag drága készítmény és felhasználási mennyiségét fokozatosan növelni kell, mivel a kórokozók hajlamosak a fundazol megszokására.

Mivel a pentaklór-fenol nagyon toxikus, ezenkívül maró hatást fejt ki a nyálkahártyára, légzőutakra és a szemre, és dermatitist okozhat, alkalmazása az utóbbi években jelentősen visszaszorult.

A mezőgazdaságban legnagyobb körben alkalmazott inszekticid a klorofosz, 0,0-dimetil-(1-oxi-2,2,2-triklór-etil)-foszfonát, amely 80 és 97 tömeg%-os készítmény vagy 50 tömeg%-os felületaktív por formájában kerül felhasználásra (N.N. Melnikov: Khimia i tekhnologia pestitsidov, 1974, Izdatelstvo „Khimia”, Moszkva, 489., 568. és 575. oldalak).

A klorofosz ezenkívül széles körben felhasználható állati paraziták, így atkák és rühatkák ellen (Parazitologia i invazionnye bolezni zhivotnykh, 1982, Izdatelstvo „Kolos”, Moszkva, 159. és 161. oldalak).

A készítmény hatása azonban nem kielégítő.

Szükség van tehát olyan készítményekre, amelyek egyidejűleg rendelkeznek fungicid, baktericid, akaricid és inszekticid hatással, kevésbé toxikusak és olcsók.

Azt találtuk, hogy az (I) általános képletű N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatok, a képletben

M jelentése kálium, nátrium, cink vagy réz ion,

n értéke 1 vagy 2,

kiváló fungicid, baktericid, akaricid és inszekticid hatással rendelkeznek.

Azt találtuk továbbá, hogy az (I) általános képletű vegyületek előállíthatók, ha vinil-oxi-etil-amint széndiszulfiddal és MOH általános képletű fém-hidroxiddal reagáltatunk, a képletben

M jelentése kálium vagy nátrium ion, vizes közegben vagy szerves oldószerben, amelynek során M helyén kálium vagy nátrium iont tartalmazó (I) általános képletű vegyületek keletkeznek, amelyet kívánt esetben vízben oldható cink vagy réz sóval kezelve M helyén cink vagy réz iont tartalmazó (II) általános képletű vegyületté alakítunk.

Az M helyén kálium és nátrium iont tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállításához a kiindulási anyagokat ekvimolekuláris mennyiségben reagáltatjuk.

Szerves oldószerként alkalmazható vinil-oxi-etil-amin, benzol, alkohol, például izopropil-alkohol, valamint bármely, a reakció vonatkozásában inert oldószer.

A vinil-oxi-etil-amin, a széndiszulfid és a kálium-, illetve nátrium-hidroxid reakcióját 20-80 °C közötti hőmérsékleten és légköri nyomáson végezzük.

Vízben oldható cink és réz sóként alkalmazhatók a nitrátok, kloridok, bromidok és acetátok, előnyösen a cink- és réz-klorid.

Az eljárás, mint ez a leírásból is látható, egyszerűen megvalósítható, nem igényel sem energiaráfordítást, sem különleges berendezést. Nagyipari méretekben könnyen realizálható.

Az eljárás során a végtermék nagy kiemeléssel nyerhető. A kiindulási anyagok ismertek, könnyen előállíthatók, és olcsók. A vinil-oxi-etil-amin előállítható monoetanol-amin és acetilén reakciójával alkálifém-hidroxid jelenlétében (Izvestia Akademii nauk SSSR, otdel khimicheskikh nauk, 1951, 328-333. oldalak, Moszkva; M.F. Shostakovsky, I.A. Chekulaeva, N.A. Gerstein: Sintez i prevraschenia vinilovykh efirov etanolaminov, I. Soobschenia, „Vinilirovanie monoetanolamina”).

A kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC(S)SK}$ enyhén szürkés vagy sárgás fehér por, jellegzetes enyhe szaggal, amely vízben jól, alkoholban és acetonban korlátozottan oldódik, dietil-éterben oldhatatlan. Könnyen tárolható. Móltómege 201, olvadáspontja 180 °C, $\text{LD}_{50} = 1400 \pm 350 \text{ mg/kg/osz}$ fehér egérnél.

A kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat előállítható vinil-oxi-etil-amin, széndiszulfid és kálium-hidroxid reakciójával.

A reakció szobahőmérsékleten vagy annál magasabb hőmérsékleten oldószer jelenlétében játszódik le.

A nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC(S)SNa}$ jellegzetes szagú fehér por, amely vízben jól, etil-alkoholban és acetonban korlátozottan oldódik, dietil-éterben oldhatatlan.

Könnyen tárolható, melegvérűekre gyakorolt toxicitása alacsony. Móltömeg 185, olvadáspont 172°C , $\text{LD}_{50} = 260 \text{ mg/kg}$ intraabdominális adagolással, fehér egérnél.

A nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat előállítható vinil-oxi-etil-amin, széndiszulfid és nátrium-hidroxid reakciójával a kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat előállításával analóg módon.

A réz-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC(S)SCu}$ sötétzöld szagtalan por, amely vízben és dietil-éterben oldhatatlan, dimetil-szulfoxidban jól, etil-alkoholban és acetonban korlátozottan oldódik. Könnyen tárolható. Móltömeg: 226, olvadáspont $128-130^\circ\text{C}$, $\text{LD}_{50} = 267 \text{ mg/kg}$ intraabdominális adagolással, fehér egérnél.

A réz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] előállítható kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatból például réz-klorid segítségével.

A réz-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] $[\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC(S)S}]_2\text{Cu}$ enyhe jellegzetes szagú sárga por, amely dietil-éterben és vízben oldhatatlan, etil-alkoholban és acetonban korlátozottan, dimetil-szulfoxidban jól oldódik. Könnyen tárolható. Móltömeg: 388, olvadáspont 121°C .

A réz-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] előállítható kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatból réz-nitrát segítségével.

A cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] $[\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC(S)S}]_2\text{Zn}$ szagtalan fehér por, amely vízben oldhatatlan, acetonban és etil-alkoholban korlátozottan, dimetil-szulfoxidban jól oldódik. Móltömeg: 390, olvadáspont 103°C , $\text{LD}_{50} = 1120 \pm 266 \text{ mg/kg/osz}$, fehér egérnél.

A cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] előállítható kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatból cink-klorid segítségével vizes közegben.

Az (I) általános képletű N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatok, mint fent említettük, fungicid, baktericid, akaricid és inszekticid hatással rendelkeznek.

A hatóanyagok por vagy granulátum, valamint megfelelő folyékony hordozószerrel vizes oldat vagy szerves inert oldószerben felvett oldat vagy emulzió formájában alkalmazhatók. A hatóanyagok kiszerezhetők továbbá felületaktív por vagy szuszpenzió formájában is.

A találmány szerinti készítmények 0,003-95 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak.

A kálium- és nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat és a cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] kitűnik erős hatásával mezőgazdasági kultúrák legfontosabb betegségeinek és a talaj kártevők irtásánál, valamint nemfemes szerkezeti anyagok károsítóinak irtásánál, emellett kiváló baktericid hatással rendelkeznek.

A réz-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat antifidáns hatással rendelkezik. A kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat és nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat kiváló akaricid hatással rendelkezik állatok pszoroptesz betegséget okozó rühatkák ellen. A kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat és cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] nagy mennyiségben inszekticidként hat az erdészeti kártevőfenyőatka ellen.

A kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat árpa vetőmag helmintosporium betegsége ellen csávázószerként alkalmazható, amikor is az új hatóanyag 1 g/kg felhasználási mennyiségnél kétszer olyan hatásos, mint az összehasonlító anyag (TMTD és polikarbazin).

A kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat *Fusarium moniliforme*, *Fusarium sambucinum*, *Botrytis cinerea*, *Venturia inaequalis*, *Aspergillus niger*, *Verticillium dahliae* gombák micéliumai ellen és *Xantomonas malvacearum* baktérium ellen kifejtett hatásánál azt találtuk, hogy kétszer olyan hatásos, mint az összehasonlító anyagként alkalmazott TMTD és polikarbazin; *Sphaeropsis malorum* és *Rhizoctonia solani* gombák micéliumai ellen hatásosabb, mint a TMTD és *Rhizoctonia solani* gombák ellen hatásosabb, mint a polikarbazin.

A kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat nemfemes szerkezetű anyagot roncsoló gombák, így *Chaetomium globosum*, *Aspergillus niger*, *Paecilomyces varioti*, *Stereum hirsutum* micéliuma ellen azonos hatást mutat, mint az összehasonlító anyagként alkalmazott szalicil-anilin, *Penicillium funiculosum* elleni hatása az előbbinél 10%-kal nagyobb. Kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat és polikarbazin összehasonlításakor azt találtuk, hogy aktivitása azonos az összehasonlító anyaggal és *Chaetomium globosum* ellen 10%-kal túllépi azt.

A hatóanyagok talajfungicid hatását *Fusarium oxysporum*, *Verticillium dahliae*, *Rhizoctonia solani* ellen vizsgálva azt találtuk, hogy a kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat aktivitása azonos az összehasonlító anyagként alkalmazott karbation aktivitásával.

A kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat hatását uborka gyökérpenészedés ellen 200 m^2 és 1 ha felületen vizsgáltuk. A 200 m^2 -es felületen végzett vizsgálatok szerint a kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat 100%-os hatást fejt ki a *Pythium-rothadasi* és az ezt kísérő uborkagyökér penész ellen. A talaj kezeléssel a termés $4,2 \text{ t/m}^2$ értékkel növekszik a kontrollhoz képest (hatóanyag

nélkül a termés 10 kg/m²) és 1,6 kg/m²-rel növekszik a fundazolhoz képest.

Az 1 ha felületen végzett kísérletek szerint a kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat üvegházi növényeknél felhasználható az uborkagyökér penész kezelésére magas, közepes és egyéb fertőzések esetén 0,025 tömeg%-os hatóanyag koncentrációnál. A hatóanyag vizes oldatának felhasználási mennyisége 1,3 l/m² (0,4 g/m²). A hatóanyag felhasználási mennyisége tehát 4 kg/ha, a fundazolból alkalmazott 8 kg/ha-val szemben.

A hatóanyagok fungicid hatásának vizsgálata, a *Cladosporium*, *Acremonium*, *Penicillium*, *Geotrichum*, *Walrotiella*, *Oidium* penészgombák fejlődésének gátlásában nagy hatékonyságot mutatott.

A nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat nagy mennyiségben alkalmazható *Fusarium sambucinum*, *Sphaeropsis malorum*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium moniliforme*, *Aspergillus niger* gombák micéliuma ellen, ahol a hatás 100%-os, míg a *Xantomonas malvacearum* baktérium fejlődését 33%-ban gátolja.

A réz-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat hatékony, bár a kálium és cink sónál kisebb mértékben, a *Cladosporium*, *Acremonium*, *Penicillium*, *Geotrichum*, *Walrotiella* gombák ellen.

A réz só antifidáns hatása azonos az összehasonlítható anyagként alkalmazott Brestan (Hoechst AG) hatásával.

Az antifidáns hatást a szokásos módon lisztbogarakon és gyapjas lepke hernyóin mértük.

A vizsgálatok szerint a réz-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat kiváló hatással rendelkezik a *Fusarium moniliforme*, *Aspergillus niger*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium Sambucinum*, *Sphaeropsis malorum* gombák micéliuma és a *Xantomonas malvacearum* baktérium ellen. Teljes mértékben megakadályozza a gombák fejlődését és azonos koncentrációban analóg módon hat a TMTD-vel.

A vizsgálatok szerint a cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] antiszeptikus hatással rendelkezik a *Paecilomyces varioti*, *Stereum hirsutum*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium charlesii* Smith, *Cladosporium resinae*, *Cladosporium cladosporioides*, *Acremonium cowum*, *Acremonium charticola*, *Walrotiella subiculosa*, *Geotrichum candidum* Link, *Oidium* sp., *Aspergillus niger* gombák ellen.

A cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] talajfungicid hatását uborkán vizsgáltuk. Azt találtuk, hogy a hatóanyag alkalmazása esetén a csírázás a kontrollhoz képest 11%-kal és az összehasonlítható anyagként alkalmazott milonhoz képest 15%-kal nőtt. Gyökérpenész kialakulása 11-ed részére csökkent a kontrollhoz és valamivel kevésbé a milonhoz képest.

A cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] penészgombák elleni hatását *Penicillium*, *Aspergillus*, *Rhizopus*, *Rhacodia cereale* tiszta

kultúráin vizsgáltuk. Az eredmények szerint a cink-bisz-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat kiváló fungicid hatással rendelkezik.

A cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] tehát bővíti a penészgombák ellen zöldnövényeken alkalmazható talajfungicidok és fungicidok választékát.

A kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat és nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat akaricid hatással rendelkezik.

A hatóanyagokat nyulakon izolált *Psoroptes cuniculi* ellen vizsgáltuk. A vizsgálati eredmények szerint a két hatóanyag a klorofoszhoz viszonyítva erősebb akaricid hatást mutat. Rühatkákkal szemben vizsgált szelektív toxicitásuk a klorofoszénál 400-szor nagyobb, az 50%-os halálos dózis nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatnál 0,0022%, kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatnál

0,00208%, klorofoszénál 0,8%. A hatóanyagok a toxikus hatás sebessége szempontjából is hatékonyabbak, mint a klorofosz. Az 1-4 tömeg%-os vizes oldat 100%-os hatást fejt ki 2 órán belül, míg a klorofosz 3%-os vizes oldata csak 24 óra elteltével ér el 100%-os hatást.

A kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat és cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] inszekticid hatását fenyőatka lárváin vizsgáltuk. A vizsgálatokat 10 tömeg%-os vizes (vagy alkoholos) oldattal végeztük, amellyel a lárvák fejtori részét kezeltük. A vizsgálatokat 20 lárván három párhuzamosban végeztük, majd 1, 24 és 48 óra után értékeltük. Az új hatóanyagok inszekticid hatása lényegesen nagyobb, mint a klorofosz hatása.

A találmány szerinti eljárás előnyös megvalósítási módja szerint a kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat előállításához vinil-oxi-etil-amint, széndiszulfidot és kálium-hidroxidot 2:1:1 mólarányban reagáltatunk 40-45 °C közötti hőmérsékleten. Oldószerként a vinil-oxi-etil-amin feleslegét alkalmazzuk. Az eljárás megvalósítható a reagensek ekvimoláris mennyiségeivel is izopropil-alkoholban 60 °C hőmérsékleten. A cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] előállításához a kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatot cink-kloriddal reagáltatjuk 2:1 mólarányban vizes közegben. A reakció közben fejlődő hő hatására a hőmérséklet 65 °C értékig emelkedik, majd magától lehűl.

A kálium- és cink-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat igen hatásos mezőgazdasági kultúrák fontos betegségei, talajfertőzések és nemfemes szerkezetű anyagokat roncsoló kártevők ellen.

Magas fungicid hatás mellett ezek a hatóanyagok baktericid hatással is rendelkeznek. Állatok pszoroptesz betegségét okozó rühatkák ellen magas akaricid hatással rendelkezik a nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat és a kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat. A kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat és a cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokar-

bamát] magas inszekticid hatással rendelkezik az erdészeti kártevő fenyőatka ellen.

A találmányt közelebbről az alábbi példák világítjuk meg, ahol az 1-7. példák a hatóanyagok előállítását, a 8-18. példák azok hatékonyságát mutatják.

1. példa

Kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat előállítása

34,8 g (0,4 mól) vinil-oxi-etil-amint 11,2 g (0,2 mól) kálium-hidroxiddal elegyítünk, hozzáadunk 15,2 g (0,2 mól) széndiszulfidot és 5 órán keresztül 40-45 °C közötti hőmérsékleten kevertetjük. Ezután a vinil-oxi-etil-amin feleslegét ledesztilláljuk. A kristályos maradékot 30 ml etil-alkohollal, majd 15 ml dietil-éterrel mossuk. A kristályokat szárítjuk. Így 31,8 g kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatot kapunk 79%-os kitermeléssel.

Elemanalízis a $C_5H_8NOS_2K$ összegképlet-re:

talált:

C 29,78% H 4,0% S 32,6% N 6,82%

számolt:

C 29,85% H 3,98% S 31,84% N 6,9%

EPK-spektrum

(D_2O , HMDS): δ 4,2 (m, 4H, OCH_2CH_2), 4,46 (m, 1H, első vinil H), 4,66 (m, 1H, második vinil H), 6,81 (qu, 1H, harmadik vinil H), J (első és harmadik vinil H) = 8 Hz, J (második és harmadik vinil H) = 15 Hz.

IR spektrum: 820, 960, 1200, 1320, 1620, 1640, 3060 és 3100 (vinil-oxi-csoport), valamint 1490 (NCSS csoport) cm^{-1} .

2. példa

43,5 g (0,5 mól) vinil-oxi-etil-amin, 28 g (0,5 mól) kálium-hidroxid és 9 g víz elegyéhez 38 g (0,5 mól) széndiszulfidot adunk. A reakcióhőmérséklet eközben 60-70 °C. A reakció lejátszódása után a hideg reakcióelegyhez 50 ml acetont adunk, átkeverjük és a kristályos csapadékot szűrjük, dietil-éterrel mossuk és szárítjuk. Így 45 g kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatot kapunk 45%-os kitermeléssel.

3. példa

Keverővel, hűtővel, hőmérővel és csepegtetőtölcsérrel ellátott 100 literes reaktorba 12,6 kg kálium-hidroxidot, 20,39 kg (22,73 liter) vinil-oxi-etil-amint és 25 liter izopropil-alkoholt adagolunk. Átkeverés után

17,1 kg (13,58 liter) széndiszulfidot adagolunk a vízrétegbe nyúló csepegtetőtölcséren keresztül olyan sebességgel, hogy a reakcióhőmérséklet ne lépje túl a 60 °C értéket. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 2 órán keresztül kevertetjük, miközben szoba-hőmérsékletre hűl, ezután szűrjük. A szűrési maradékot 16,7 liter izopropil-alkohollal mossuk és a mosást kétszer megismételjük. A mosás szűrlete oldószerként szolgál a következő sarzshoz. A mosott kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatot 20-30 °C közötti hőmérsékleten szárítjuk. Kitermelés 27 kg (az elméleti 60%-a).

4. példa

Nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat előállítása

50 ml (0,511 mól) vinil-oxi-etil-amin és 13,8 g (0,344 mól) nátrium-hidroxid elegyéhez 20,7 ml (0,344 mól) széndiszulfid 27 ml benzolban felvett elegyet adagoljuk. A reakció befejeződése után a benzolt és a víz egy részét ledesztilláljuk. A maradékot dietil-éter/etanol 3:1 eleggyel kétszer mossuk. Így 48,4 nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatot kapunk, kitermelés 76%.

Elemanalízis a $C_5H_8NOS_2Na$ összegképlet-re:

talált:

C 32,10% H 4,23% S 33,95% N 7,84%

számolt:

C 32,43% H 4,32% S 34,60% N 7,57%

EPR spektrum

(D_2O , HMDS): δ 4,2 (m, 4H, OCH_2CH_2N), 4,46 (m, 1H, első vinil H), 4,66 (m, 1H, második vinil H), 6,81 (qu, 1H, harmadik vinil H), J (első és harmadik vinil H) = 8 Hz, J (második vinil H és harmadik vinil H) = 15 Hz.

IR spektrum: 820, 960, 1200, 1320, 1620, 1640, 3080, 3100 (vinil-hidroxi-csoport), 1490 (NCSS csoport) cm^{-1} .

5. példa

Réz-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat előállítása

201 g (1 mól) kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat 250 ml vízben felvett oldathoz 99 g (1 mól) réz-monoklorid 100 ml vízben felvett oldatát keverjük 30-35 °C közötti hőmérsékleten. A reakcióelegyet vízfürdőn 55-60 °C közötti hőmérsékleten 3-5 percen keresztül keverjük. A kapott kristályos zöld színű terméket szűrjük, 100 ml etil-alkohollal, majd 60 ml dietil-éterrel mossuk és szá-

ritjuk. így 225,8 g réz-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatot kapunk 100%-os kitermeléssel.

Elemanalízis:

talált:

C 26,52% H 3,62%
S 27,65% Cu 30,28%,

számolt:

C 26,45% H 3,52%
S 28,19% Cu 27,99%.

A réz-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat EPR- és IR spektruma a kálium- és nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat spektrumaihoz hasonló.

6. példa

Réz-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] előállítása

100,5 g (0,5 mól) kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat 500 ml vízben felvett oldatához 46,9 g (0,25 mól) réz-nitrát 200 ml vízben felvett oldatát adagoljuk kevertetés közben. A kapott sárga kristályokat vízzel, etil-alkohollal és dietil-éterrel mossuk és szárítjuk. így 55,3 réz-bisz-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatot kapunk. Kitermelés 57%.

Elemanalízis:

talált:

C 29,81% H 3,93%
S 31,76% Cu 16,02%,

számolt:

C 30,99% H 3,87%
S 33,09% Cu 16,39%.

A réz-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] EPR- és IR-spektruma a kálium- és nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat spektrumaihoz hasonló.

7. példa

Cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] előállítása

120,6 g (0,6 mól) kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat 150 ml vízben felvett oldatához 40,9 g (0,3 mól) cink-klorid 50 ml vízben felvett oldatát adagoljuk kevertetés közben. A reakció 30-40 perc alatt lejártszó-dik, eközben a hőmérséklet 60-65 °C értékig emelkedik. Szobahőmérsékletre történő lehűlés után a kapott fehér maradékot szűrjük, 100 ml acetonnal, majd 60 ml dietil-éterrel mossuk, és szobahőmérsékleten szárítjuk. így 112,8 g cink-bisz-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatot kapunk, kitermelés 96,5%.

Elemanalízis:

talált:

C 31,0% H 4,49% S 32,01%
Zn 12,32% N 7,25%,

5

számolt:

C 30,79% H 4,10% S 32,91%
Zn 11,9% N 7,18%.

EPR spektrum

(DMSO-d₆, HMDS): δ 3,9 (m, 4H, OCH₂CH₂N), 4,5 (m, 1H, első vinil H), 4,31 (m, 1H, második vinil H), 6,78 (qu, 1H, harmadik vinil H), J (első és harmadik vinil H) = 8 Hz, J (második és harmadik vinil H) = 15 Hz.

15

IR spektrum:

820, 980, 1200, 1320, 1620, 1640 és 3020 (vinil-oxi-csoport). 1550 (NCSS csoport) cm⁻¹.

20

8. példa

Kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat fungicid hatása

A vizsgálatokat a kontakt aktivitás meghatározásának módszerével végezzük. A vízben oldott kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatot a tápközeghez keverjük és Petri-csészére öntjük. 24 óra elteltével ráoltjuk a gomba micéliumot. Ezután a Petri-csészéket 5 napon keresztül 24-26 °C közötti hőmérsékleten tároljuk, majd megmérjük a gombatelepek átmérőjét, az ötödik napon mért értékből Abbotti képletével számítjuk a növekedés százalékos gátlását (S).

40

$$S = \frac{dc - de}{dc} \times 100,$$

ahol

45

dc a gombatelep átmérője

de a vizsgált hatóanyagot tartalmazó tápközegben fejlődő gombatelep átmérője.

A mikrobiológiai aktivitás mérésének fenti módszerét más példákban is alkalmazzuk.

50

A gombakultúrákat fűszeragaron tenyésztjük. A mikroorganizmusok tiszta kultúrájával szemben mért fungicid hatást az 1. táblázat tartalmazza.

55

A vizsgált készítmény előállításához 50 mg hatóanyagot 10 ml vízben oldunk. 0,6 ml oldatot 25 ml tápközeggel hígítunk és így 0,012 tömeg%-os oldatot kapunk. Ebből vízzel hígítva állítjuk elő az alacsonyabb koncentrációjú oldatokat.

1. táblázat

Sorsz.	Hatóanyag- koncent- ráció (tömeg%)	Clados- porium resinae	Clados- porium clados- porio- ides	Acre- moni- um cowum	Acre- moni- um charti- cola	Peni- cil- ium chryso- genum	Peni- cil- ium charle- sii	Walro- thia subi- culesa	Geot- richum candi- dum Link	Oidi- um Sp.
1	0,012	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2	0,006	100	100	100	100	93	90	100	100	100
3	0,003	100	100	100	100	26	55	100	100	100
4	0,0015	100	100	100	100	15	30	100	30	96

A 1. táblázatból látható, hogy a vizsgált hatóanyag 0,012 tömeg% koncentrációban valamennyi vizsgált gombát 100%-osan gátolja, míg 0,003 tömeg% koncentrációban a Penicillium gombák kivételével valamennyi gomba fejlődését 100%-osan gátolja.

A 2. táblázat a kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamát és más ismert fungicidek, a polikarbazin és a TMTD fungicid hatását mutatja. A vizsgált anyagot vízben oldottuk és a tenyésztést burgonya glükóz tápközegen végeztük.

A vizsgált hatóanyagkészítmény előállításához 50 mg hatóanyagot 10 ml vízben oldunk. Ennek 1 ml-es részletét vízzel 50 ml-re hígítva 0,01 tömeg%-os oldatot kapunk. Ebből 1 ml-t 3 ml vízzel hígítva kapjuk a 0,03 tömeg%-os oldatot.

A mérési eredményekből látható, hogy az új hatóanyag fungicid hatása azonos az összehasonlító anyagok hatásával.

A 3. táblázat 0,003 tömeg% koncentrációjú kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamát fungicid hatását mutatja polikarbazinnal és szalicilaniliddel összehasonlítva.

30

35

40

45

50

55

60

65

2. táblázat

Sorsz.	Készítmény megjelölése	Hatóanyag koncentrá- ció (tömeg%)	Fusa- rium sambu- cinum	Fusa- rium moni- liforme	Gátló hatás (%)	Botri- tis ci- nerea	Asper- gillus niger	Ventu- ria in- aequa- lis	Verti- cillium dahliae
1	kálium-N-(vi- nil-oxi-etil)- -ditiokarbamát	0,01 0,003	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	
2	cink-etilén-bisz- -ditiokarbamát- -etilén-tiurám- -diszulfid komp- lex (polikarba- zín - összeha- sonlító anyag)	0,01 0,003	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	
3	TMTD (összeha- sonlító anyag)	0,01 0,003	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	

13

HU 200082 B

14

3. táblázat

Készítmény megjelölése	Hatóanyag koncentráció (tömeg%)	Gátló hatás (%) Aspergil- lus niger	Chaetomi- um globo- sum	Paecil- omyces va- rieti	Stereum hirsutum	Penicillium funiculosum
kálium-N-(vinil- -oxi-etil)-ditiokarbamát	0,003	100	100	100	100	100
cink-etilén-bisz- -ditiokarbamát-etil- lén-tiurám-diszul- fid komplex (polikarbazin - ösz- szehasonlító anyag)	0,003	100	100	100	100	100
szalicilanilid (összehasonlító anyag)	0,003	100	100	100	100	100

9. példa

*Kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamát
fungicid hatása árpa gyökérrothadás el-
len*

A hatóanyag gyökérrothadás (Helminthosporium) elleni hatását laboratóriumi körülmények között vizsgáltuk. Az árpamagokat 7 napos Helminthosporium sativum gombate-nyézzel fertőzzük, majd félszáraz eljárás-
sal 1 g/kg mennyiséggel a hatóanyag készit-
ménnyel kezeljük. Ezután nedves homokba
ültetjük és 11-14 napon keresztül 20-22 °C
hőmérsékleten tartjuk. A 14. napon vizsgál-
juk az árpamagok csírázókéességét és meg-
határozzuk a Helminthosporiummal fertőzött
növények arányát. A vizsgálati eredményeket
a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

Készítmény megjelölése	Hatóanyag koncentráció (tömeg%)	Csírázó-képesség (%)	Fertőzés (%)
50 tömeg%-os felületaktív por kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamátból cink-etilén-bisz-ditiokarbamát-etilén-tiurám-diszulfid komplex (polikarbazin - össze-hasonlító anyag)	2	95	14
80 tömeg%-os felületaktív por TMTD-ből	2	97	16
kontroll	-	97	81

A 4. táblázatból látható, hogy a találmány szerinti készítmény *Helminthosporium* fertőzés ellen előnyösen alkalmazható árpa csávázására. A vizsgált készítmény összetétele: hatóanyag 50 t%, töltőanyag (fehér korom) 10 t%, szulfít-alkoholészter (szulfít-szennylug) 8 t% és kaolin 32 t%. Hasonló eredményt kapunk, ha a készítmény összetétele az alábbiak szerint változik: hatóanyag 70 t%, fehér korom 5 t%, szulfít-szennylug 8 t% és kaolin 17 t%.

10. példa

Kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamát talajfungicid hatása

50 g talajmintát üvegedénybe helyezünk, 2 órán keresztül 1 atm nyomáson sterilizál-

juk, 160 mg/kg dózisban a hatóanyag vizes oldatával (hatóanyagkoncentráció 0,16 t%) kezeljük, majd *Fusarium oxysporium*, *Verticillium dahliae*, *Rhizoctonia solani*, *Pythium ultimum* gombák tenyésztését tartalmazó csikokkal keverjük.

24 és 48 óra elteltével a csikokat folyóvízzel, majd sterilizált vízzel mossuk, steril szűrőpapíron szárítjuk és tiszta agarlemezre helyezük. A micéliumok jelenléte (+) vagy hiánya (-) utal a készítmény hatására. Összehasonlító anyagként karbationt alkalmazunk. A vizsgálati eredményeket az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat

Készítmény típusa	Vizsgált gomba							
	Fusarium oxysporum		Verticillium dahliae		Rhizoctonia solani		Pythium ultimum	
	Kezelés időtartama (óra)							
	24	48	24	48	24	48	24	48
kálium-N-(vinil- -oxi-etil)-ditio- karbamát	-	-	-	-	-	-	-	-
karbation (összehasonlító anyag)	-	-	-	-	-	-	-	-
kontroll	+	+	+	+	+	+	+	+

A vizsgálati eredményekből látható, hogy a kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamát erős fungicid hatással rendelkezik a megadott gombák, vagyis többek között mezőgazdasági kultúrák fő betegségeit okozó gombák, valamint nemfemes szerkezetű anyagokat roncsoló gombák ellen. A hatóanyag ezenkívül igen hatékony talajfertőzés és az árpa Helminthosporium betegségét okozó mikroorganizmus ellen.

11. példa

Cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamát] fungicid hatása

A cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamát] fungicid hatását Fusarium moniliforme, Fusarium sambucinum, Aspergillus niger, Rhizoctonia solani, Cladosporium resinae, Cladosporium cladosporioides, Acremonium coenophialum, Acremonium charticola, Penicillium chrysogenum, Penicillium charlesii Smith, Penicillium funiculosum, Geotrichum candidum Link, Walrothia subculesa, Oidium sp., Paecilomyces varioti, Stereum hirsutum gombák tiszta kultúraival szemben vizsgáltuk a 8. példában leírt módon.

Tápközegként fűszeragart alkalmaztunk.

A mérési eredményeket a 6. táblázat tartalmazza. A 6. táblázatból látható, hogy a cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamát] a kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamához hasonlóan 0,012 tömeg% koncentrációban 100%-os gátló hatást fejt ki valamennyi penészgomba vonatkozásában.

A Penicillium charlesii kivételével 0,003 tömeg% koncentrációnál 100%-os hatást mutat valamennyi gomba vonatkozásában.

A vizsgált készítmény előállításához 30 mg hatóanyagot 30 ml acetonban felveszünk és így 0,1 tömeg%-os oldatot kapunk. 12 ml fenti oldatot adunk 100 ml 60 °C hőmérsékletű agar-agarhoz és így 0,012 tömeg%-os oldatot kapunk. Ebből acetonnal hígítva állítjuk elő az alacsonyabb koncentrációjú oldatokat.

6. táblázat

Sorsz.	Hatóanyag koncentráció (tömeg%)	Gátló hatás (%)	Cladosporium cladosporioides	Acremonium coenophialum	Penicillium chrysogenum	Penicillium charlesii	Walrothia subculesa	Geotrichum candidum Link	Oidium sp.
1	0,012	100	100	100	100	100	100	100	100
2	0,006	100	100	100	80	100	100	100	100
3	0,003	100	100	100	40	100	100	100	100
4	0,0015	37,5	100	50	10	90	52	29	80

A 7. táblázat a mezőgazdasági kultúrákat károsító fő gombakórokozók elleni fungicid hatást mutatja.

7. táblázat

Készítmény	Hatóanyag koncentráció (tömeg%)	Gátló hatás (%)				
		Fusarium moniliforme	Rhizoctonia solani	Aspergillus niger	Fusarium sambucinum	Sphaeropsis malloorum
cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat	0,003	100	100	90	100	100
TMTD (összehasonlító anyag)	0,003	100	100	100	100	100

A 0,003 tömeg% hatóanyag koncentrációjú készítmény gyakorlatilag valamennyi vizsgált gombára 100%-os hatást fejt ki.

csoló gombák ellen is fungicid hatást fejt ki. Az ezzel kapcsolatos vizsgálati eredményeket a 8. táblázat tartalmazza.

A cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] nemfémes szerkezetű anyagokat ron-

25

8. táblázat

Készítmény	Hatóanyag koncentráció (tömeg%)	Gátló hatás (%)			
		Aspergillus niger	Paecilomyces varioti	Stereum hirsutum	Penicillium funiculosum
cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat	0,003	90	100	100	100
pentaklór-fenol (összehasonlító anyag)	0,003	100	100	100	100

A mérési eredményekből látható, hogy a cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] az adott gombák ellen is erős fungicid hatást fejt ki.

12. példa

Cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] uborka gyökérrothadás elleni hatása

100 g sterilizálatlan talajt, amely 1 tömegrész humusból, 1 tömegrész pázsittalajból és 1 tömegrész homokból áll, 200 kg/ha dózisban cink-bisz-N(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatot tartalmazó készítménnyel kezelünk.

A készítmény előállítása:

20 ml hatóanyag 3 ml acetonos oldatához néhány csepp emulgeálószer (0,05 ml hidro-

45 xietilezett alkil-fenolt) adunk, majd 9 ml vízzel hígítjuk, és így 0,2 tömeg%-os oldatot kapunk. A talajt tartalmazó edényeket 7-8 napon belül vízzel öntözzük, míg a talaj olyan állapotba kerül, hogy vízkapacitása a teljes vízkapacitás 60%-át eléri. A fenti idő eltelte után uborkamagokat ültetünk el, amelyeket előzetesen 2 órán keresztül 0,1 tömeg%-os KMnO_4 oldatban duzzasztunk. Minden edénybe 10 magot ültetünk 1-1,5 cm mélységben. 7-9 nap elteltével vizsgáljuk a magok csírázókéességét, majd 3 nap elteltével vizsgáljuk a gyökérrothadás mértékét. A méréseket négy párhuzamosban végeztük, összehasonlító anyagként milont alkalmaztunk. A mérési eredményeket a 9. táblázat tartalmazza.

50

55

60

65

9. táblázat

Készítmény jellege	Csirazóképesség (%)	Fertőzés (%)
cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamát]	85,1	4,0
milon (összehasonlító anyag)	70,3	0
kontroll	74,0	45,0

A mérési eredmények szerint a cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamát] talajfungicidként is igen hatásos. Alkalmazásával nő a magok csirazóképessége és csökken a gyökér rothadásos fertőzés.

A cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamát] hatékonyságára megadott példákban látható, hogy a hatóanyag 0,003-0,012 tömeg% koncentrációban számos gomba betegséggel szemben jelentős fungicid hatást mutat. A hatóanyag hatékony szerkezeti anyagot roncsoló gombák, talajgombák és mezőgazdasági kultúrákat károsító gombák ellen.

13. példa

Nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamát fungicid hatása

A hatóanyag fungicid hatását tiszta gombatenyészetekkel szemben a 8. példában leírt módon végezzük. A mérési adatokat a 10. táblázat tartalmazza.

A vizsgált készítményt a 8. példában leírt módon állítjuk elő.

10. táblázat

Sorsz.	Hatóanyag-koncentráció (tömeg%)	Cladosporium resinae	Cladosporium sporium	Cladosporium sporium	Acro-moni-cum	Acro-moni-cum	Gátoló hatás (%)	Penicillium chrysogenum	Penicillium charlesii	Walrothia subcuculosa	Geotrichum candidum	Oidium Sp.
1.	0.012	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2.	0.006	100	100	100	100	100	80	90	90	100	75	100
3.	0.003	100	100	100	100	100	20	40	40	100	40	100
4.	0.0015	90	100	100	100	100	5	25	25	100	5	60

A nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat penészgombákkal szemben a kálium- és cink-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbammáttal (8. és 11. példa) hasonló fungicid hatást mutat 5 0,012 tömeg% koncentrációban. Alacsonyabb koncentrációknál a Penicillium és Geotrichum csoportba tartozó penészgombák fejlődnek csak.

10

14. példa

Réz-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] fungicid hatása

15

A réz-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] fungicid hatását a 8. példában leírt módon vizsgáljuk. A vizsgálati eredményeket a 11. táblázat mutatja.

20

A mérési eredmények szerint a réz-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] is megfelelő, de a kálium-, cink- és nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat hatásánál alacsonyabb hatást mutat. A vizsgált gombák 100%-os irtásához 0,1 tömeg%-os hatóanyag koncentráció szükséges.

25

A vizsgált készítmény előállításához 0,386 mg hatóanyagot 15 ml acetonban oldunk, ebből 0,9 ml-t 25 ml agar-agarral hígítunk. 5 ml fenti 0,1 tömeg%-os oldatot 25 ml acetonnal hígítva 0,02 tömeg%-os oldatot kapunk, amelyből acetonnal hígítva állítjuk elő az alacsonyabb koncentrációjú oldatokat.

30

11. táblázat

Sorsz.	Hatóanyag-koncentráció (tömeg%)	Cladosporium resiniae	Cladosporium sporiosides	Acromonium columbiae	Acromonium charticola	Gátló hatás (%)	Penicillium chrysogenum	Penicillium charlesii	Walrothia subulesa	Geotrichum candidum	Link
1.	0.10	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2.	0.05	90	80	100	100	70	100	100	37	100	100
3.	0.02	80	65	100	100	36	100	80	10	100	100
4.	0.01	50	36	100	96	25	30	30	0	100	100
5.	0.005	34	15	100	70	10	15	15	0	100	100

15. példa

Réz-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat fungicid hatása

5

A hatóanyag fungicid hatását a 8. példában leírt módon vizsgáljuk. A mérési eredményeket a 12. táblázat tartalmazza.

10 A mérési adatok szerint a vizsgált hatóanyag legalább 0,8 tömeg% koncentrációban 100%-os hatást fejt ki, míg alacsonyabb koncentrációknál (0,4 tömeg%) *Penicillium*-féle gombákkal szemben nem teljes (csak 85-92%-os) a hatás.

15

A vizsgált készítmény előállításához 2,7 g hatóanyagot 15 ml acetonban oldunk. 0,9 ml oldatot 25 ml agar-agarral hígítva 0,8 tömeg%-os oldatot kapunk. Ebből acetonnal hígítva állítjuk elő az alacsonyabb koncentrációjú oldatokat.

20

12. táblázat

Sorsz.	Hatóanyag-koncentráció (tömeg%)	Cladosporium resinae	Cladosporium sporium	Cladosporium porioides	Acromonium wum	Acromonium charticola	Gátló hatás (%)	Penicillium chrysogenum	Penicillium charlesii	Walworthia subulesa	Geotrichum candidum	Link
1.	0.8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2.	0.4	100	100	100	100	100	85	92	100	100	100	100
3.	0.2	75	100	100	100	100	40	37	45	100	100	100
4.	0.1	43	100	100	100	50	4	26	50	100	100	100
5.	0.05	34	45	50	43	4	4	24	0	30	30	30

16. példa

Kálium-, nátrium-, cink- és réz-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamát baktericid hatása

5

A kálium-, nátrium-, cink- és réz-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamát baktericid hatását Bacillus, Micrococcus, Pseudomonas, Escherichia és Xantomonas törzsbe tartozó baktériumokon vizsgáljuk.

10

A vizes hatóanyag oldatot különböző koncentrációban állítjuk elő, amelyet úgy számolunk, hogy a Petri-csészékben lévő megolvasztott tápközeghez (45-50 °C) adagolt 1 ml oldatnál a hatóanyagkoncentráció 0,003-25 tömeg% között változzon. 18-24 óra elteltével a tápközeg felületére 0,1 ml egynapos tiszta baktérium kultúra vizes szuszpenzióját visszük fel és egyenletesen eloszlatjuk. A kontroll csészékbe 0,1 ml vizet oszlatunk el a tápközeg felületén. Az inkubációt 37 °C hőmérsékleten 5 napig végezzük. A hatóanyag hatékonyságát a tápközeg felületén fejlődő baktériumtelep alapján határozzuk meg. A mérési eredményeket a 13. táblázat tartalmazza.

15

20

25

13. táblázat

Sorsz.	Baktérium	N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamid só				Réz(I) só
		Kálium só	Nátrium só	Cink só	Réz(II) só	
1.	Bocillus	0.05	0.075	0.05	0.15	0.25
2.	Micrococcus	0.05	0.075	0.05	0.15	0.25
3.	Pseudomonas	0.05	0.075	0.05	0.15	0.25
4.	Escherichia	0.05	0.075	0.05	0.15	0.25
5.	Xantomonas	0.003	-	-	0.15	0.25

A vizsgált baktériumokkal szemben különösen erős hatást fejt ki tehát a kálium- és a cink só.

17. példa

Kálium- és nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamid akaricid hatása

A hatóanyag akaricid hatását nyulak pszoropteszt betegségét okozó izolált Psoroptes cuniculi atkákon vizsgáljuk. A vizsgálatához pszoroptesz-fertőzött nyulakról vett friss bőrből 50 darab atkát (lárva, nimfa, imágó) választunk ki és Petri-csészébe helyezett szűrőpapírra telepítjük. Az atkákra 1,5 ml desztillált vizes hatóanyag oldatot öntünk. A csészéket lezárjuk és 30 °C hőmér-

15 sékletű és 90% páratartalmú terméstartóba állítjuk. A vizes hatóanyag oldat koncentrációja 0,0039-4 tömeg% között változik. Összehasonlítva anyagként a klorofosz vizes oldatát alkalmazzuk. A kontroll kísérlethez az állatokat 1,5 ml fiziológias oldattal kezeljük és azonos hőmérsékletű és páratartalmú külön terméstartóba helyezzük.

20 1, 2, 4, 6 és minden 24 óra elteltével mikroszkóp alatt vizsgáljuk az atkákat és számoljuk a pusztulást. A 24 órás mintavétel eredménye alapján számoljuk a TK-50 értéket. A kísérletet ötször ismételjük. Az átlagértékeket a 14. táblázat tartalmazza.

25 A mérési eredmények szerint a nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamid és a kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamid gyors és erős akaricid hatást fejt ki, vagyis 10%-kal túllépi a klorofosz hatását.

14. táblázat

Készítmény	Hatóanyagkoncentráció (tömeg%)	100%-os pusztulás ideje (óra)	TK-50 (%)
Nátrium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamid oldat	0,0039	48	0,0022
	0,0078	24	
	0,0625-0,125	6	
	0,125-0,5	4	
	1,0-4,0	2	
Kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamid oldat	0,0039	48	0,00208
	0,0078	24	
	0,0605	6	
	0,125-0,5	4	
	1,0-4,0	2	
Klorofosz oldat	0,25	72	0,8
	0,5-1,0	48	
	3,0	24	
Kontroll (fiziológias oldat)	-	168	-

18. példa

Kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat és cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] inszekticid hatása

Az inszekticid hatást fenyőatka lárváin vizsgáljuk. A vizsgálatokhoz a kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat 10 tömeg%-os vizes oldatát és a cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] 10 tömeg%-os alkoholos oldatát alkalmazzuk. Minden vizsgálatban 20 lárvát vizsgálunk és a pusztulást 1, 24 és 48 óra elteltével határozzuk meg. A hatóanyag készítményeket a lárvák fejtor részére adagoljuk.

A kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat 1 óra elteltével 20%-os és 24 óra elteltével 100%-os hatás érhető el. A cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] 24 óra elteltével 88%-os és 48 óra elteltével 100%-os hatást mutat. Összehasonlításként klorofosz 10 tömeg%-os vizes oldatát alkalmazzuk. A mérési eredményeket a 15. táblázat mutatja.

15. táblázat

Készítmény	Hatásidő (óra)	Pusztulás (%)
Kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat	1	20
	24	100
	48	100
Cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat]	1	10
	24	88
	48	100
Klorofosz	1	0
	24	20
	48	57

A mérési eredmények szerint a kálium-N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat és a cink-bisz[N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamat] erős inszekticid hatást mutat és erdészeti alkalmazható.

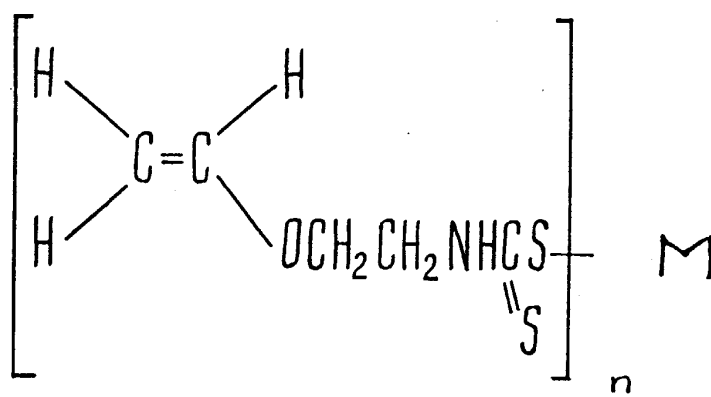
A találmány szerinti készítmények tehát a mezőgazdaságban (növénytermesztés és állattenyésztés), valamint az erdészeti és az iparban növényvédő szerként, elsősorban fungicid, baktericid, akaricid és inszekticid szerként, valamint gyapotszövet, papír, kartonpapír és más cellulóztartalmú anyag védelmére penészgombák biológiai leépítése ellen magasabb páratartalom és hőmérséklet esetén.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Fungicid, baktericid, inszekticid és akaricid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként (I) általános képletű N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatot tartalmaz, a képletben
M jelentése kálium, nátrium, cink vagy rézion,
n értéke 1 vagy 2,
0,003-95 tömeg% mennyiségben szilárd hordozóanyagok, célszerűen mesterséges szervetlen porok, és/vagy folyékony hígítószerek, célszerűen apoláros vagy poláros oldószerek, és adott esetben felületaktív anyagok, célszerűen anionos vagy nemionos emulgeáló és/vagy diszpergáló anyagok mellett.
2. Eljárás az (I) általános képletű N-(vinil-oxi-etil)-ditiokarbamatok előállítására, a képletben
M jelentése kálium, nátrium, cink vagy rézion,
n értéke 1 vagy 2,
azzal jellemezve, hogy vinil-oxi-etil-amint széndiszulfiddal és kálium- vagy nátrium-hidroxiddal reagáltatunk vizes közegben vagy szerves oldószerben, majd a kapott, M helyén kálium vagy nátrium iont tartalmazó (I) általános képletű vegyületet kívánt esetben vízzoldható cink vagy réz sóval reagáltatjuk.
3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szerves oldószerként vinil-oxi-etil-amint, benzolt vagy alkoholt alkalmazunk.
4. A 2. vagy 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy vinil-oxi-etil-amin, a széndiszulfid és a kálium- vagy nátrium-hidroxid reakcióját 20-80 °C közötti hőmérsékleten, légköri nyomáson végezzük.
5. A 2-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy vízzoldható cink vagy réz sóként cink- vagy réz-kloridot alkalmazunk.

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest - A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
R 4925 - KJK

90.2855.66-13-2 Alföldi Nyomda Debrecen - Felelős vezető: Szabó Viktor vezérigazgató



(I)