



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 45 1, 9/06

Zgłoszono: 25.I.1968 (P 124 906)

Pierwszeństwo: 26.I.1967 Wielka
Brytania

MKP A 01 n, 9/06

Opublikowano: 30.I.1972

UKD 632.951.2:547.
.491

Twórca wynalazku: Dennis Ernest Burton

Właściciel patentu: Fisons Pest Control Limited, Harston
(Wielka Brytania)

Środek do zwalczania szkodników

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania szkodników zawierający jako substancję czynną nitryle kwasu mukonowego.

Stwierdzono, że nitryle kwasu mukonowego o ogólnym wzorze $\text{NC}-\text{CR}^1=\text{CR}^2=\text{CR}^3=\text{CR}^4-\text{CN}$, w którym R^1 , R^2 , R^3 i R^4 są identyczne lub różne i oznaczają atom wodoru, atom chlorowca np. chloru, bromu, jodu lub fluoru, rodnik alkilowy o 1 — 5 atomach węgla, np. metylowy, etylowy, rodnik alkilowy o 1 — 5 atomach węgla podstawiony chlorowcem lub alkoksylem, np. chlorometylowy lub etoksyetylowy lub rodnik alkoksylowy o 1 — 5 atomach węgla, np. metoksyłowy lub etoksyłowy, nadają się do zwalczania szkodników takich jak np. grzyby, bakterie, owady i chwasty. Przez określenie „środek do zwalczania szkodników” należy rozumieć środek do zwalczania jakichkolwiek niepożądanych szkodliwych organizmów.

Środek do zwalczania szkodników według wynalazku zawiera jako substancję czynną związek o ogólnym wzorze $\text{NC}-\text{CR}^1=\text{CR}^2=\text{CR}^3=\text{CR}^4-\text{CN}$, w którym R^1 , R^2 , R^3 i R^4 są identyczne lub różne i oznaczają atom wodoru, atom chlorowca np. chloru, bromu, jodu lub fluoru, rodnik alkilowy o 1 — 5 atomach węgla, np. metylowy, etylowy, rodnik alkilowy o 1 — 5 atomach węgla podstawiony chlorowcem lub alkoksylem, np. chlorometylowy lub etoksyetylowy lub rodnik alkoksylowy o 1 — 5 atomach węgla np. metoksyłowy lub eto-

2

ksylowy oraz co najmniej jeden składnik taki jak np. obojętny nośnik, wypełniacz stały, czynnik zwilżający i wysokowrzące rozpuszczalniki, bądź oleje.

Wygodną metodą otrzymywania nitryli kwasu mukonowego jest utlenianie odpowiednich orto-fenyleneodwamin.

Utlenianie to można dogodnie przeprowadzić za pomocą czteroocianu ołowiu. Otrzymuje się wówczas izomery cis i trans.

Nitryle kwasu mukonowego są na ogół nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne w wodzie i w związku z tym mogą być stosowane w jakimkolwiek sposób powszechnie stosowany dla związków o małej rozpuszczalności w wodzie.

W zależności od potrzeb, nitryl kwasu mukonowego może być rozpuszczony lub rozproszony w nie mieszącym się z wodą rozpuszczalniku, takim jak np. wysokowrzący węglowodór albo olej zawierający odpowiednią ilość rozpuszczonego emulgatora, powodującego tworzenie emulsji po dodaniu wody.

Nitryl kwasu mukonowego może być również zmieszany z czynnikiem zwilżającym, ewentualnie z obojętnym wypełniaczem. Wytworzony zwilżalny proszek przed zastosowaniem rozpuszcza się lub rozprasza w wodzie. Produkt stały lub sproszkowany otrzymuje się przez zmieszanie z obojętnym wypełniaczem.

Obojętne wypełniacze, z którymi nitryl kwasu

mukonowego może być mieszany, stanowią stałe, obojętne substancje sproszkowane lub rozdrobnione, np. glina, piasek, talk, mika lub nawozy sztuczne.

Jako składniki zwilżające środka według wynalazku można wymienić związki anionowe, takie jak mydła, sulfoestry tłuszczowe, takie jak sól sodowa sulfoestru dodecylowego, sól sodowa sulfoestru okta decylowego, sulfoniany aromatyczno-tłuszczowe, takie jak sulfoniany alkilobenzenowe lub sulfoniany butylonaftalenowe, bardziej złożone sulfoniany tłuszczowe, takie jak produkt kondensacji kwasu olejowego z N-metylotauryną lub sól sodowa sulfonianu dwuoktylobursztynowego.

Jako składniki zwilżające mogą być również stosowane substancje niejonowe, np. produkty kondensacji kwasów tłuszczowych, alkoholi alifatycznych lub podstawionych alkilem fenoli z tlenkiem etylenu albo alifatyczne estry i etery cukrów lub alkoholi wielowodorotlenowych albo produkty otrzymane przez kondensację wymienionych związków z tlenkiem etylenu lub produkty znane jako blokowe kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu. Jako kationowe substancje zwilżające mogą być stosowane substancje takie jak np. bromek trójmetylocetyloamoniowy.

Środki do zwalczania szkodników według wynalazku, poza nitrylami kwasu mukonowego, mogą zawierać również inne znane substancje, grzybo-, owado-, bakterio- i chwastobójcze.

Stwierdzono, że szczególnie korzystne działanie synergiczne osiąga się dla mieszaniny środka według wynalazku z substancjami grzybobójczymi.

Przykład I. Związki takie jak nitryl kwasu 2,3-dwuchloromukonowego, nitryl kwasu 2,4-dwuchloromukonowego, nitryl kwasu 2,5-dwuchloromukonowego, nitryl kwasu 3,4-dwuchloromukonowego, nitryl kwasu 2,3,4-trójkloromukonowego, nitryl kwasu 2,3,5-trójkloromukonowego, nitryl kwasu 2,3,4,5-czterochloromukonowego i nitryl kwasu 2,4-dwubromomukonowego, każdy z osobna wprowadzono w stanie stopionym w stężeniu na milion do znanej pożywki stanowiącej agar z dekstryn ziemniaczanych. Tak przygotowane płyny wylano na szalki Petriego i po ochłodzeniu zaszczepiono wycinkami grzybni następujących ośmiu gatunków grzybów:

Phytophthora palmivora, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum* f. *cubense*, *Verticillium albo-atrum*, *Lenzites trabae*, *Aspergillus niger*, *Cladosporium herbarum*, *Penicillium digitatum*.

Szalki trzymano w wilgotnej atmosferze, w temperaturze 20°C, przez siedem dni, a następnie mierzono wzrost grzybów, w porównaniu z kontrolnymi próbkami prowadzonymi bez dodatku związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku. We wszystkich badanych próbach wzrost grzyba był obniżony o co najmniej 95%.

Przykład II. Roztwory o stężeniu 1% w glikolu polietylenowym (produkt handlowy Carbowax 400) następujących związków: nitrylu kwasu 2,3-dwuchloromukonowego, nitrylu kwasu 2,4-dwu-

chloromukonowego, nitrylu kwasu 3,4-dwuchloromukonowego, nitrylu kwasu 2,3,4-trójkloromukonowego, nitrylu kwasu 2,3,5-trójkloromukonowego i nitrylu kwasu 2,4-dwubromomukonowego rozcieńczono 2% pożywką dekstrozową do koncentracji: 1000, 200, 40 i 8 części na milion (ppm) poszczególnych związków. Otrzymane próbki zaszczepiono zawiesiną bakterii *Xanthomonas malvacearum* i *Corynebacter michiganense* i kultury inkubowano w ciągu 8 dni w temperaturze 25°C. Po upływie tego czasu bakteriostatyczna aktywność każdego związku została określona poprzez wizualne sprawdzenie wzrostu bakterii. Celem zmierzenia aktywności bakteriobójczej, po 24 godzinach od chwili zaszczepienia, pobierano z każdej próbki krople pożywki i przenoszono ją do 5 ml pożywki, wolnej od środka czynnego. Po 7 dniach inkubacji w temperaturze 25°C określono rozwój bakterii.

Stwierdzono, że nitryl kwasu 2,3-dwuchloromukonowego, nitryl kwasu 2,4-dwuchloromukonowego, nitryl kwasu 3,4-dwuchloromukonowego i nitryl kwasu 2,3,5-trójkloromukonowego działały bakteriostatycznie i bakteriobójczo względem obu organizmów w stężeniach do 8 ppm, natomiast nitryl kwasu 2,3,4-trójkloromukonowego i nitryl kwasu 2,4-dwuchloromukonowego działały bakteriostatycznie w stosunku do obu organizmów w stężeniach do 8 ppm a bakteriobójczo względem obu organizmów w stężeniach do 40 ppm.

Przykład III. Bibułę filtracyjną nasyciono acetonowym roztworem niżej wymienionych pochodnych nitryli kwasów mukonowych, w takim stopniu aby ilość pochodnych nitrylu kwasu mukonowego wynosiła 30, 10 i 3 miligramy na 0,09 m². Po odparowaniu acetonu, bibułę umieszczono w naczyniach Petriego, do których wprowadzono lekko znieczulone dorosłe samice muchy domowej (*Musca domestica*). Po 24 godzinach zanotowano procent śmiertelności przy każdym stężeniu i obliczono LD₅₀.

Wyniki ujęto w poniższej tablicy.

Tablica

Związek badany	LD ₅₀ mg/ /0,09m ²
nitryl kwasu 2,3-dwuchloromukonowego	3,0
nitryl kwasu 2,4-dwuchloromukonowego	3,0
nitryl kwasu 3,4-dwuchloromukonowego	5,5
nitryl kwasu 2,3,4-trójkloromukonowego	3,0
nitryl kwasu 2,3,5-trójkloromukonowego	5,5
nitryl kwasu 2,3,4,5-czterochloromukonowego	5,5
nitryl kwasu 2,4-dwubromomukonowego	17

Przykład IV. Szklane naczynie Petriego spryskano acetonowym roztworem wymienionych niżej pochodnych nitrylu kwasu mukonowego, w

ten sposób aby ilość pochodnych nitrylu mukonowego wynosiła 10, 3, 1 i 0,1 miligrama na 0,09 m². Po 24 godzinach wprowadzono do szalek Petriego lekko znieczulone dorosłe samiczki komara (*Aedes aegypti*). Po upływie 24 godzin zanotowano procent śmiertelności przy każdym stężeniu i obliczono LD₅₀.

Wyniki ujęto w poniższej tablicy.

Tablica

Związek badany	LD ₅₀ mg/ /0,09m ²
nitryl kwasu 3-tert-butylo- mukonowego	2,3
nitryl kwasu 2,3-dwuchloro- mukonowego	0,15
nitryl kwasu 2,4-dwuchloro- mukonowego	0,5
nitryl kwasu 3,4-dwuchloro- mukonowego	0,39
nitryl kwasu 2,3,4-trójkloro- mukonowego	1,75
nitryl kwasu 2,3,5-trójkloro- mukonowego	0,5
nitryl kwasu 2,4-dwubromo- mukonowego	0,33

Przykład V. Mieszanke gleby otrzymaną z 2 części piasku, 1 części iłu i nawozu przygotowanego według Johna Innesa sztucznie zakażono naraślą korzeni powodowaną przez nematody *Meloidogyne* sp., przez dodanie i staranne wymieszanie drobno posiekanych zakażonych korzeni pomidora. Gleba ta została potraktowana roztworem nitrylu kwasu 2,3,5-trójkloromukonowego w ilościach odpowiadających 62,5 i 31,25 części na milion (ciężar czynnego składnika na objętość gleby) i starannie wymieszana w plastikowym worku. Po pięciu dniach inkubacji w hermetycznie zamkniętym szklanym słoju, w temperaturze 28°C, glebę przeniesiono do doniczek o średnicy 7,6 cm, dla każdego stężenia środka przygotowano 3 doniczki oraz 3 doniczki kontrolne z glebą zakażoną lecz bez środka czynnego i 3 doniczki potraktowane standartowym preparatem nematocydem DD (mieszanina dwuchloropropylenu i dwuchloropropanu) w ilości 125 ppm. Do doniczek zasadzono młode sadzonki pomidora i pozwolono im rosnąć przez następnych czternaście dni w temperaturze 28°C. Po tym czasie rośliny usunięto z doniczek, następnie umyto i określono stopień zaatakowania przez nematody. Ocenę podano w skali 0—4, według klucza 0 — brak uszkodzenia, a 4 — korzenie rośliny poważnie uszkodzone.

Wyniki przedstawiono w poniższej tablicy.

Tablica

Związek badany	Stężenie	Uszkodzenie korzenia
Nitryl kwasu 2,3,5- -trójkloromuko- nowego	62,5 ppm	0,3
	31,25 ppm	2,3
DD	125 ppm	0,5
Doświadczenie kontrolne	—	4,0

Przykład VI. Groch (*Pisum sativum*), gorczyca (*Sinapis alba*), len (*Linum usitatissimum*), burak cukrowy (*Beta vulgaris*), owies (*Avena sativa*) i rajgras (*Lolium* sp.) hodowano w naczyniach aluminiowych o wymiarach 19×9,5×5 cm, zawierających kompost doniczkowy wg Johna Innesa, po dwa rodzaje roślin w naczyniu. Gdy rośliny osiągnęły wysokość 5—7,5 cm i w pełni rozwinęły się pierwsze prawdziwe liście spryskano je zawiesiną nitrylu kwasu 2,3,5-trójkloromukonowego w acetonie z wodą, w ilościach odpowiadających 11,2, 5, 6 i 2,8 kg w 360 l na hektar.

Po 7 dniach wzrostu w kontrolowanych warunkach otoczenia, w temperaturze 22°C, z 14-godzinym oświetleniem o natężeniu 129120 luxów, aktywność w stosunku do roślin została określona w skali 0—100, według klucza: 0 — brak uszkodzenia, 100 — całkowite zniszczenie.

Wyniki ujęto w poniższej tablicy.

Tablica

Związek badany	Stężenie Kg/ha	Groch	Gorczyca	Len	Burak cukrowy	Owies	Rajgras
Nitryl kwasu	11,2	15	98	100	98	20	80
2,3,5-trójkloro- mukonowego	5,6	10	80	90	50	5	12
	2,8	3	30	65	45	3	10

Przykład VII. Przygotowano środek do zaprawiania nasion o następującym składzie: (podane procenty są procentami wagowymi)

Nitryl kwasu 2,3,5-trójkloromukonowego	25%
Oliwa Risella	1%
Glinka „attaclay”	74%

Po pokryciu nasion jęczmienia tą zaprawą w ilości 2% wagowych to jest 0,5% wagowych składnika czynnego stwierdzono całkowitą ochronę przed zniszczeniem wywołanym przez grzyby.

Nitryle kwasu mukonowego jako fungicydy mogą być stosowane na roślinach w jakikolwiek konwencjonalny sposób, np. przez opylanie lub spryskiwanie wodnymi zawiesinami, w ilościach 0,56—2,24 kg/ha. Stopień rozcieńczenia nitryli kwasu mukonowego w mieszkach stosowanych do roślin nie ma zasadniczego znaczenia i może wynosić, np. 5—50% wagowych, korzystnie około 25% wagowych.

W celu zastosowania środka jako zaprawy do nasion, korzystnie jest wymieszać nitryle kwasów mukonowych z obojętnym wypełniaczem, np. glina, ponieważ ułatwia to zmieszanie z ziarnem. Substancję czynną stosuje się w ilości 0,05—1% wagowych korzystnie 0,2% wagowych w stosunku do ziarna. Stopień rozcieńczenia nitryli kwasów mukonowych w mieszkach do zaprawiania ziarna nie jest czynnikiem decydującym. Można stosować stężenia 10—50% wagowych korzystnie

około 25% wagowych, zwłaszcza do ziaren takich jak pszenica, owies, jęczmień, kukurydza, ryż, bawełna, groch i fasola.

Do zaprawiania nasion można korzystnie dodawać również inne substancje grzybobójcze np. znane pod nazwami cineb, maneb, tiuran, kaptan.

W celu zastosowania nitrylu kwasu mukonowego jako środka grzybobójczego do gleby, właściwe jest mieszanie go z glebą w postaci roztworu lub zawiesiny, w ilościach 10—500, a najlepiej 150 części na milion. Proporcje te odnoszą się do górnej warstwy gleby grubości 15,24 cm. Przy zastosowaniu wyższych stężeń nitryle kwasu mukonowego działają ogólnie jako wyjaławiacze gleby.

Środek do zwalczania szkodników, **znamienny** 5 **tym**, że jako substancję czynną zawiera nitryl kwasu mukonowego o ogólnym wzorze $\text{NC} - \text{CR}^1 = \text{CR}^2 - \text{CR}^3 = \text{CR}^4 - \text{CN}$, w którym R^1 , R^2 , R^3 i R^4 są jednakowe lub różne i oznaczają 10 atom wodoru, chlorowca, rodnik alkilowy ewentualnie podstawiony lub rodnik alkoksylowy oraz ewentualnie co najmniej jeden składnik, taki jak obojętny nośnik, stały wypełniacz, środek zwilżający, wysokowrzący rozpuszczalnik lub olej jak 15 też jeden lub kilka znanych środków grzybo-, owado- lub bakteriobójczych.