



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 451,9/22

Zgłoszono: 02.XII.1968 (P 130 469)

MKP A01n 9/22

Pierwszeństwo: 01.XII.1967 Japonia

Opublikowano: 31.XII.1973

UKD

Właściciel patentu: Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka (Japonia)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający jako składnik aktywny nowe pochodne cyklicznych imidów.

Spośród dotychczas znanych, licznych pochodnych N-fenylomidów kwasu maleinowego i bursztynowego, tylko niektóre wykazują aktywność i to bardzo niską w stosunku do grzybów wywołujących choroby roślinne.

Obecnie stwierdzono, że cykliczne imidy o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza grupę winylenową lub etylenową odznaczają się wyjątkowo wysoką aktywnością w działaniu na drobnoustroje. Działanie to dotyczy wielu bakterii i grzybów powodujących choroby roślin jak i pasożytujących na produktach przemysłowych. Nowe związki wykazują aktywność, np. wobec *Piricularia oryzae*, *Cochliobolus miyabeanus*, *Pellicularia sasakii*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Botrytis cinerea*, *Alternaria kikuchiana*, *Alternaria mali*, *Glomerella cingulata*, *Pythium aphanidermatum*, *Pellicularia filamentosa*, *Fusarium* genus, *Corticium rolfsii*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Aspergillus niger* i *Xanthomonas oryzae*.

Tak wysoka skuteczność i szeroki zakres działania cyklicznych imidów o wzorze ogólnym 1 i były nieoczekiwane wobec faktu, że związki strukturalnie podobne wykazywały taką aktywność tylko w słabym stopniu. Zaletą omawianych związków jest także to, że nie działają one toksycznie na rośliny uprawne w zazwyczaj stosowanych dawkach.

Cykliczne imidy o wzorze 1 stanowiące substancję

2

czynną środka według wynalazku otrzymują się w reakcji 3,5-dwuchloroaniliny z bezwodnikiem kwasu maleinowego lub bursztynowego, prowadzonej zazwyczaj w temperaturze 170–200°C. Reakcja ta nie wymaga stosowania rozpuszczalnika.

Środek według wynalazku stosowany jest w postaci takiej jak proszki do opylania, proszki zwilżalne, koncentraty samoemulgujące i granulki. Zawiera on co najmniej jeden związek o wzorze ogólnym 1, to jest związek o wzorze 2 lub związek o wzorze 3 albo oba te związki oraz ewentualnie jeden albo więcej stały albo ciekły rozpuszczalnik, powszechnie stosowanych w preparatach bakterio-bójczych.

Środek według wynalazku obok cyklicznych imidów o wzorze ogólnym 1, może zawierać także i inne znane fungicydy, np. Blastidiclin S, Kasugamycin, Polyoxin, Cellocidin, Chloramphenicol, ester 0-0-dwuetylowy-S-benzylowy kwasu tiolofosforowego, ester 0-etylowy-S, S-dwufenylowy kwasu dwutiolofosforowego, ester 0-n-butyłowy-S-etylowy-S-benzylowy kwasu dwutiolofosforowego, ester 0,0-dwuiizopropylowy-S-benzylowy kwasu fenylotiofosforowego, pięciochlorobenzaldoksym, alkohol pięciochlorobenzylowy, nitryl kwasu pięciochloromigdałowego, octan pięciochlorofenyli, metyloarsenian żelaza, metyloarsenian żelazowoanioniowy, γ -izomer 1,2,3,4,5,6-sześciochlorocykloheksanu (gamatoks) 1,1,1-trójchloro-2,2-bis(p-chlorofenyl)-etan (DDT), ester 0,0-dwumetylowy-0-(p-nitrofenylowy) kwasu tionofos-

forowego, ester S-[1,2-bis(etoksykarbonylo-)etylo-
wy]-0,0-dwumetylowy kwasu dwutiofosforowego,
ester 0,0-dwumetylowy-S-(N-metylokarbonylomety-
lowy) kwasu dwutiofosforowego, ester 0-etylowy-0-
p-nitrofenylowy kwasu fenylotiofosforowego, N-
metylokarbaminian α -naftyłu, ester 0,0-dwumety-
lowy-0-(p-nitro-m-metylofenylowy kwasu tionofos-
forowego, ester 3,4,5,6-sześciowodoroftalimidomety-
lowy kwasu chryzantemowego, N-metylokarbami-
nian 3,4-dwumetylofenyłu, ester 0,0-dwumetylowy-
0-(2-izopropyl-6-metylo-4-pirymidynylo-
w-
kwasu tionofosforowego, fosforan 0,0-dwumetylo-2,2-
-dwuchlorowinylo-
1,1-bis(p-chlorofenylo-)-2,2,2-
-trójchloroetan-
ol, 1,2-dwubromoetan, 1,2-dwubro-
mo-3-chloropropan, etyleno-bis (dwutiokarbami-
nian) cynkowy, etyleno-bis(dwutiokarbaminian)
manganowy, 2,3-dwuchloro-1,4-naftochinon, N-trój-
chlorometylotioimid kwasu cykloheks-4-eno-1,2-
-dwukarboksylowego, N-(1,1,2,2-czterochloroetylo-
tio-)imid kwasu cykloheks-4-eno 1,2-dwukarboksy-
lowego, cykliczny dwutiolowęglan, 6-metylo-2,3-chi-
noksaliny, nityl kwasu czterochloroizoftalowego,
sól sodowa kwasu p-dwumetyloaminobenzenodwu-
azesulfonowego, 2,4-dwuchloro-6-(2-chloroanilino)-
-s-triazyna, kwas 2,4-dwuchlorofenoksy-octowy,
kwas 4-chloro-2-metylofenoksy-octowy, 3,4-dwu-
chloroanilid kwasu propionowego, eter 2,4-dwu-
chlorofenylo-4'-nitrofenylo-
w-
2-chloro-4,6-bis(ety-
loamino)-s-triazyna, sól sodowa N-(1-naftylo-amidu
kwasu ftalowego.

Środek według wynalazku może również zawierać
jedną lub kilka substancji znanych jako środki
owadobójcze, nicieniobójcze, roztoczebójcze, chwa-
stobójcze, regulatory wzrostu roślin, jak i nawozy,
środki do kondycjonowania gleby lub środki do od-
każania gleby.

Środek według wynalazku stosuje się w postaci
preparatów takich jak np.:

Proszki otrzymywane przez rozproszenie substan-
cji czynnej, w obojętnym nośniku, np. talku, ziemi
okrzemkowej, mączce drzewnej, glince. Stężenie sub-
stancji aktywnej wynosi 0,1—30% wagowych.

Koncentraty samoemulgujące otrzymywane przez
rozproszenie substancji czynnej, w organicznym
rozpuszczalniku, np. sulfonotlenku dwumetylu za-
wierającym domieszkę emulgatora, np. soli metalu
alkalicznego wyższych siarczanów alkilowych, czę-
ściowo zneutralizowanych produktów reakcji kwasu
siarkowego i oleju naftowego albo naturalnego glice-
rydu lub produktów kondensacji tlenu alkilenu
z kwasem organicznym. Stężenie substancji czynnej
wynosi 0,1—50%. Ponadto jako granulki, proszki
i aerozole otrzymywane w znany sposób.

Poniższe przykłady ilustrują, ale nie ograniczają,
sposób wytwarzania środka według wynalazku.
W podanych przykładach części oznaczają części
wagowe.

Przykład I. 3 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)
imidu kwasu bursztynowego i 97 części glinki mie-
le się i dobrze miesza. Otrzymuje się nadający się
do bezpośredniego stosowania proszek zawierający
30% wagowych składnika czynnego.

Przykład II. 50 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)
imidu kwasu maleinowego i 5 części alkilobenze-
nosulfonianu, jako środek zwilżający oraz 45 części

ziemi okrzemkowej miele się i dobrze miesza otrzy-
mując proszek zwilżalny zawierający 50% wago-
wych składnika czynnego. Otrzymany środek sto-
suje się po rozpuszczeniu w wodzie.

Przykład III. 5 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)
imidu kwasu maleinowego, 5 części eteru polio-
ksyetylenoalkilofenolowego jako emulgatora oraz
90 części sulfotlenku dwumetylu miesza się otrzy-
mując koncentrat samoemulgujący, zawierający 5%
wagowych składnika czynnego. Koncentrat ten sto-
suje się po rozcieńczeniu wodą.

Przykład IV. 2 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)
imidu kwasu bursztynowego, 2 części estru 0-n-
butylo-s-etylo-s-benzylo kwasu dwutiolofofosforowe-
go i 96 części glinki miele się i dobrze miesza otrzy-
mując proszek zawierający 4% wagowych składni-
ka czynnego, nadający się do bezpośredniego stosowa-
nia.

Przykład V. 2 części N-(3,5-dwuchlorofenylo)
imidu kwasu maleinowego, 3 części pięciochloroben-
zaldoksymu i 95 części glinki miele się i dobrze mie-
sza otrzymując proszek zawierający 5% wagowych
składnika czynnego, nadający się do bezpośrednie-
go stosowania.

W następujących przykładach VI—XI podano wy-
niki badań aktywności związków stanowiących sub-
stancję czynną środka według wynalazku.

Przykład VI. Badany związek stosowano w po-
staci proszku, w dawkach 100 mg związku na do-
niczke na roślinach ryżu w stadium rozwojowym
trzeciego liścia, hodowanych w doniczkach o śred-
nicy 9 cm. Zabieg prowadzono przy użyciu aparatu
do opylania. Po upływie jednego dnia rośliny za-
każono przez spryskiwanie zawieszoną zarodników
Pericularia oryzae. Po upływie następnych 5 dni
obliczano liczbę plam chorobowych. Wyniki badań
zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Badany związek	Stęże- nie %	Liczba plam chorobo- wych na 10 liściach
N-(3,5-dwuchlorofenylo)imid kwasu burszty- nowego	3,0	0
N-(3,5-dwuchlorofenylo)imid kwasu maleino- wego	3,0	0
N-fenylomid kwasu maleinowego	3,0	108
N-(2,4-dwuchlorofenylo)imid kwasu burszty- nowego	3,0	65
Octan fenylortęciowy	0,29	3
Kontrola		117

Przykład VII. Badany związek w postaci
proszku zwilżalnego rozpraszano w wodzie i trak-
towano nim ryż w stadium rozwojowym czwartego
liścia, w doniczkach o średnicy 9 cm, w dawce 7 ml

na doniczkę. Po upływie jednego dnia rośliny spryskiwano zawiesiną zarodników *Cochliobolus miyabeanus* w celu zakażenia roślin. Po upływie dalszych 4 dni obliczano liczbę plam chorobowych. Wyniki badań zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Badany związek	Stężenie ppm	Liczba plam chorobowych na 1 liściu
N-(3,5-dwuchlorofenyl)imid kwasu bursztynowego	500	0,8
N-(3,5-dwuchlorofenyl)imid kwasu maleinowego	500	0
N-fenylomid kwasu maleinowego	500	12,5
Kontrola	—	19,4

Przykład VIII. Badany związek w postaci emulsji rozcieńczano wodą i traktowano nim ryż o wysokości 60 cm w naczyniach o pojemności 300 ml, w dawce po 10 ml na każde naczynie. Po upływie 1 dnia posiewano otoczkę krążkami grzybni o średnicy 5 cm.

Wyniki badań zestawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Badany związek	Stężenie ppm	% zakażonych otoczek
N-(3,5-dwuchlorofenyl)imid kwasu bursztynowego	1,000	0
N-(3,5-dwuchlorofenyl)imid kwasu maleinowego	1,000	0
N-(2,6-dwuchlorofenyl)imid kwasu bursztynowego	1,000	56,2
3,5-dwuchloroanilid kwasu chlorometanosulfonowego	1,000	37,7
Kontrola	—	100

Przykład IX. Do badań użyto zdrowe truskawki we wczesnym stanie dojrzałości. Co 7 owoc zanurzano w wodnej zawieszynie badanego związku (zastosowanego w postaci proszku zwilżalnego) na okres 10 minut, po czym suszono owoce na powietrzu. Owoce te umieszczono następnie w płytkach Petriego i utrzymywano w wilgoci. Po spryskaniu ich zawiesiną zarodników *Botrytis cinerea*, przechowywano je w temperaturze 18°C. Po upływie 10 dni, w czasie których obserwowano po-

jawienie się licznych zarodników na owocach nie poddanych ochronnym zabiegom, oceniono ich stan.

Wyniki badań zestawiono w tablicy 4, w której podany stopień uszkodzenia obliczano z równania:

$$\text{Stopień uszkodzenia} = \frac{\sum (\text{wskaźnik zakaźalności} \times \text{liczba owoców})}{\text{całkowita liczba badanych owoców} \times 3} \times 100$$

Wskaźnik zakaźalności zdefiniowany jest następująco:

- 0 ----- Brak plam lub zarodników
- 1 ----- Powierzchnia zakażona wynosi poniżej 30%
- 2 ----- Powierzchnia zakażona wynosi 30—80%
- 3 ----- Powierzchnia zakażona wynosi 80%

Tablica 4

Badany związek	Stężenie ppm	% zakażonych owoców	Stopień uszkodzenia
N-(3,5dwuchlorofenyl)imid kwasu bursztynowego	100	14,3	4,8
N-(3,5-dwuchlorofenyl)imid kwasu maleinowego	100	28,6	9,5
N-fenylomid kwasu bursztynowego	100	100,0	100,0
N-(8,6-dwuchlorofenyl)imid kwasu bursztynowego	100	100,0	96,8
3,5dwuchloroanilid kwasu chlorometanosulfonowego	100	85,7	81,0
2,4-dwuchloro-6-(2-chloroanilino)-s-triazyna	1.000	100,0	95,2
Kontrola	—	100,0	100,0

Przykład X. Badany związek w postaci zawiesziny proszku zwilżalnego w środowisku wodnym stosowano na sadzonki dyni w stadium rozwojowym 3—4 liścia, w doniczkach o średnicy 12 cm, w ilości po 7 ml na doniczkę. Po upływie 1 dnia rośliny opryskiwano w celu zakażenia, zawiesiną zarodników *Sphaerotheca fuliginea*. Stan zakażenia obserwowano na 4 górnych liściach po 10 dniach i określono wskaźnik zakaźalności według skali pięciostopniowej.

Wskaźnik 0 oznacza brak plam, bądź kolonii na liściach, zaś wskaźnik 5 — plamy i kolonie pokrywają całe liście.

Wyniki badań zestawiono w tablicy 5, w której stopień uszkodzenia obliczone ze wzoru:

$$\text{Stopień uszkodzenia} = \frac{\sum (\text{wskaźnik zakaźalności} \times \text{liczba liści})}{(\text{całkowita liczba badanych liści} \times 5)} \times 100$$

Tablica 5

Badany związek	Stężenie ppm	Stopień uszkodzenia
N-(3,5-dwuchlorofenylo)imid kwasu bursztynowego	1,000 500	0 2,5
N-(3,5-dwuchlorofenylo)imid kwasu maleinowego	1,000 500	0 3,5
N-fenyloimid kwasu maleinowego	1,000 500	46,0 54,7
N-(2,4-dwuchlorofenylo)imid kwasu bursztynowego	1,000 500	33,9 42,5
3,5dwuchloroanilid kwasu chlorometanosulfonowego	1,000 500	21,3 34,1
Siarka żwizalna	2,500	3,2
Kontrola	—	53,1

Przykład IX. Badano właściwości bakterio-bójcze N-(3,5-dwuchlorofenylo) imidów kwasu maleinowego i kwasu bursztynowego w stosunku do różnych drobnoustrojów powodujących uszkodzenia roślin i produktów przemysłowych, posługując się agarową metodą rozcieńczeń. Roztwór N-(3,5-dwuchlorofenylo)imidów kwasów maleinowego lub bursztynowego w dioksanie mieszano z gorącym wyjałowionym agarem ziemniaczanym w stosunku 1 mol związku w roztworze na 10 ml pożywki. Mieszanki umieszczano w płytkach Petriego i pozostawiono w celu ich zestalenia. Następnie, każde środowisko posiewano drobnoustrojami. Stężenie badanego związku w pożywce wynosiło 1000, 200, 40 lub 8 ppm.

Rezultaty badań podano w tablicy 6, wyrażając w jednostkach stężenia badanego związku powodującego zahamowanie wzrostu drobnoustrojów.

Jak wykazano wyżej, aktywność cyklicznych imidów o wzorze 1 w odniesieniu do wielu drobnoustrojów jest o wiele wyższa niż aktywność związków o podobnej budowie. Dlatego związki te mogą być przydatne w walce z takimi chorobami roślin powodowanymi przez grzyby i zarazki jak: zaraza ryżowa, septorioza ryżowa, uwiąd otoczki ryżowej, pleśń proszkowa, bakteryjny uwiąd liści, szara pleśń truskawkowa, antraknoza, czarna septorioza gruszkowa i podobne, a także mogą przyczynić się do zmniejszenia szkód powodowanych przez *Aspergillus niger*. Stwierdzono także, że są one przydatne jako składniki czynne w preparatach stosowanych jako środki służące do odkażania w rolnictwie.

Tablica 6

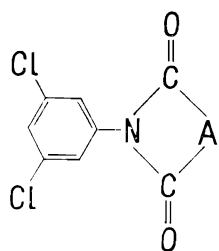
Badany organizm	Najmniejsze stężenie (ppm) powodujące zahamowanie wzrostu badanych organizmów po upływie 5 dni od momentu zasiania	
	N-(3,5-dwuchlorofenylo)imid kwasu maleinowego	N-(3,5-dwuchlorofenylo)imid kwasu bursztynowego
Piricularia oryzae	200	—
Cochliobolus miyabeanus	200	200
Alternaria kikuchiana	200	8
Alternaria mali	—	40
Pythium aphanidermatum	40	—
Pellicularia sasakii	—	8
Pellicularia filamentosa	8	40
Helminthosporium sigmoideum	—	200
Fusarium oxysporum f. nuveum	—	200
Corticium rolfsii	200	200
Botrytis cinerea	200	8
Clomerella cingulata	200	—
Xanthomonas oryzae	200	—
Aspergillus niger	200	—
Sclerotinia sclerotiorum	—	8

Zastrzeżenia patentowe

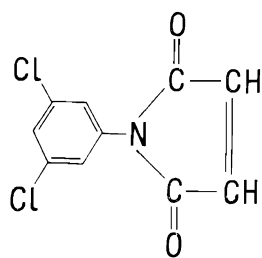
1. Środek grzybobójczy, **znamienny tym**, że jako składnik aktywny zawiera co najmniej jedną pochodną cyklicznych imidów o ogólnym wzorze 1, w którym symbol A oznacza grupę winylenową lub etylenową, oraz jeden lub kilka znanych nośników, ewentualnie z dodatkiem jednego lub kilku związków o działaniu grzybobójczym, owadobójczym, chwastobójczym jak i środkami użyźniającymi glebę lub regulatorami wzrostu roślin.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik aktywny zawiera N-(3,5-dwuchlorofenylo)imid kwasu maleinowego.

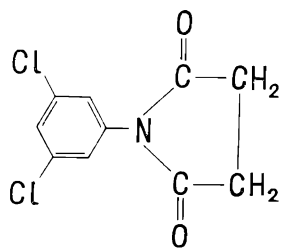
3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik aktywny zawiera N-(3,5-dwuchlorofenylo)imid kwasu bursztynowego.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3