



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 727107

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 26.05.78 (21) 2621053/05

(23) Приоритет - (32) 27.05.77

(31) Р 2724786.5 (33) ФРГ

(51) М. Кл.²

A 01 N 9/28

A 01 N 9/20

C 07 D 307/16

Опубликовано 05.04.80. Бюллетень № 13

(53) УДК 632.952
(088.8)

Дата опубликования описания 07.04.80

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Ульрих Бюманн, Райнхольд Путтнер,
Эрнст-Альбрехт Пиро и Дитрих Баумерт
(ФРГ)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Шеринг АГ"
(ФРГ)

(54) ФУНГИЦИДНОЕ СРЕДСТВО

1

Изобретение относится к химическим средствам защиты растений, конкретно к фунгицидному средству на основе производных анилида.

Известны торговые препараты - фунгициды, такие как тетраметилтиурамдисульфид, этиленбисдитиокарбамат марганца, используемые для борьбы с фитопатогенными грибами [1].

Однако эти препараты обладают не удовлетворительным действием на ряд грибов, таких как *phytophthora infestans*, *Pythium nitium*.

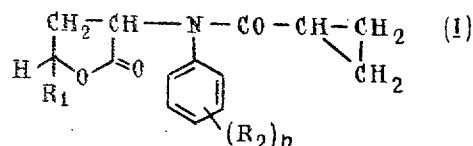
Известно также средство действующим веществом которого являются производные фурананилидов, формованное с помощью обычных добавок - наполнителя, носителя [2].

Однако это средство при низких дозах препарата обладает недостаточной биологической активностью.

Цель изобретения - изыскание нового фунгицидного средства, обладающего усиленной биологической активностью.

Указанная цель достигается использованием средства, содержащего в качестве активного вещества соединение общей формулы

2



в которой R_1 - водород или метил;
 R_2 - C_1 - C_3 алкил, хлор, бром, метокси, этокси, тиометил, циан;
 $n = 0-2$,

в количестве 1-80 вес.% и добавку, выбранную из группы: носитель, наполнитель.

Формы применения средств обычные: порошки, грануляты, растворы, эмульсии, суспензии. Их готовят обычными способами - общими при изготовлении препаративных форм пестицидов.

Соединение формулы I получают взаимодействием соответствующим образом замещенного анилинопергидрофуранона с хлорангидридом циклопропанкарбоновой кислоты в присутствии растворителей и акцепторов кислоты.

Реакции проводят при температурах от -10 до 120°C .

В примере 1 описан способ получения N-(2-оксопергидро-3-фурил)-ани-

лида циклопропанкарбоновой кислоты (соединение 1).

Пример 1. К раствору 10,62 г (0,06 моль) 3-анилинопергидрофурана-2 в 50 мл пиридина при температуре 5-10°C, перемешивая, прикапывают 6,30 (0,06 моль) хлорангидрида циклопропанкарбоновой кислоты, продолжают перемешивать в течение 1/2

ч при комнатной температуре, затем выливают на 200 г смеси воды со льдом и хорошо перемешивают. После отсасывания тщательно промывают водой и высушивают в сушильном шкафу.

Выход 10,25 г (70% от теории), т. пл. 104°C.

Аналогично получают соединения, приведенные в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Номер соединения	Название соединения	Температура плавления, °C
2	2,6-Диэтил-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	102-103
3	2-Метокси-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	175-176
4	2,6-Диметил-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	114-116
5	3-Метил-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	109
6	4-Метил-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	123
7	2,4-Диметил-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	85-86
8	3-Хлор-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	99-100
9	3-Фтор-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	89
10	3-Бром-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	93-94
11	2,6-Диизопропил-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	215-216
12	2-Этил-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	103
13	4-Этил-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	107
14	4-Фтор-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	138-139
15	2-Этокси-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	143-145
16	3-Хлор-2-метил-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	121-124
17	3-Хлор-N-(5-метил-2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	95-97
18	3-Этил-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	69-70
19	3-Циан-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	142-143
20	3-Тиометил-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	1,5888*
21	2,3-Дихлор-N-(2-оксопергидро-3-фурил)-анилид циклопропанкарбоновой кислоты	136-137

* Показатель преломления.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 2. Тест на предельную концентрацию в случае борьбы с *Pythium ultimum*.

20%-ные порошкообразные композиции биологически активных веществ равномерно смешивают с почвой, сильно зараженной *Pythium ultimum*. Обработанной почвой заполняют вмещающие по 0,5 л земли глиняные чашки и

без выдержки в каждую чашку высевают по 20 зерен гороха мозгового сорта "Wunder von KeIvedon". После культивирования в течение 3 недель при 20-24°C определяют количество здоровых растений гороха и проводят оценку корней в баллах.

Биологически активные вещества, нормы расхода и результаты приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Соединение	Концентрация активного вещества почвы, мг/л	Количество здоровых растений	Оценка состояния корней, балл ^{х)}
№ 1	10	17	4
	20	17	4
	40	18	4
№ 3	10	10	1
	20	16	2
	40	20	4
№ 4	10	16	4
	20	20	4
	40	19	4
№ 5	10	10	1
	20	16	2
	40	16	4
№ 8	10	19	4
	20	17	4
	40	17	4
5-Этоксн-3-трихлорметил	10	2	1
1,2,4-тиадиазол (известно)	20	5	1
	40	12	3
Контрольный опыт I (3 повторности)	-	1	1
	-	0	-
зараженная почва	-	0	-
Контрольный опыт II (3 повторности)	-	19	4
	-	18	4
пропаренная почва	-	18	4

х) Шкала оценки корней:

Белые корни, без грибкового некроза 4
 Белые корни, незначительный грибковый некроз 3
 Коричневые корни, более сильный грибковый некроз 2
 Сильный грибковый некроз, корни сгнили 1

Пример 3. Протравливание сахарной свеклы.

Калиброванный семенной материал сахарной свеклы сорта "Dieckman Syngroly" протравливают 20%-ным порошкообразным препаратом биологически активного вещества. Глиняные чашки заполняют обычной компостной

землей и в каждую чашку высевают по 100 зерен семян сахарной свеклы. После продолжительности культивирования 18 дней при 19-21°C в теплице определяют здоровые сеянцы.

5 Биологически активные вещества, нормы расхода и результаты приведены в табл. 3.

таблица 3

Соединение	Активное вещество, г/кг семян	Количество здоровых сеянцев
№ 1	0,4	79
№ 3	0,4	83
	0,8	87
	1,6	87
№ 4	0,4	70
	0,8	76
	1,6	83
№ 5	0,4	77
	0,8	71
	1,6	85
№ 8	0,4	83
	0,8	82
	1,6	93
5-Этоксн-3-трихлорметил-1,2,4-тиадиазол (для сравнения)	0,4	26
	0,8	44
	1,6	53
Тетраметилтиурамдисульфид (для сравнения)	4,8	21
	9,6	50
Контрольный опыт I:	-	5
(3 повторности)	-	7
зараженная почва	-	6
Контрольный опыт II:	-	83
(3 повторности)	-	86
пропаренная почва	-	71

Пример 4. Эффективность профилактической обработки листьев против *Plaswopara viticola* на виноградных растениях в теплице.

Молодые растения винограда примерно с 5-8 листьями опрыскивают, до скалывания, препаратом активного вещества в концентрации, указанной в табл. 4. После всыхания налета в результате опрыскивания нижнюю сторону листьев обрызгивают водной суспензией спор грибка (примерно 20000 на 1 мл) и тотчас инкубируют в теплице при 22-24°C и по возможности в насыщенном водяным паром атмосфере. Начиная со второго дня, влажность

50 воздуха за 3-4 дня доводят до нормы (примерно 30-70%-ное насыщение), затем в последующий день выдерживают при насыщении водяным паром. Далее оценивают в процентах долю поражения грибом поверхности каждого листа и рассчитывают среднее значение фунгицидной активности по формуле.

55 100 · поражение обработанных растений
Активность = 100 - $\frac{\text{Поражение необработанных растений}}{\text{Поражение обработанных растений}}$ · %

45 Результаты приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Номер соединения согласно изобретению	Активность против <i>Plasmopara viticola</i> %	Концентрация активного вещества, ‰
1	100	0,001
2	40	0,025
8	100	0,001
9	100	0,025
10	100	0,025
11	84	0,025
12	83	0,025
13	40	0,025
14	100	0,025
15	70	0,025
16	98	0,025
18	100	0,025
19	100	0,025
20	70	0,025
21	100	0,025

Пример 5. Эффективность профилактической обработки листьев против *Phytophora infestans* на растениях томатов или картофеля в теплице.

Молодые растения томатов по меньшей мере с двумя развившимися листьями или растения картофеля (например, развившиеся из глазков) высотой по меньшей мере 10 см опрыскивают до скапывания активными веществами в концентрации, указанной в

табл. 5. После высыхания налета в результате опрыскивания листья обрызгивают водной суспензией, содержащей 50 000 - 80000 спор грибка в 1 мл и инкубированной примерно в течение 2 ч в холодильнике при 11°C. Грибки инкубируют при высокой влажности воздуха и примерно при 15-18°C в теплице. Спустя примерно 5 дней оценивают в процентах долю пораженной поверхности листьев. Результаты приведены в табл. 5 и 6.

Т а б л и ц а 5

Соединение	Активность (в %) <i>Phytophora infestans</i> на картофеле при концентрации активного вещества 0,005%
№ 1	95
№ 4	80
Этиленбисдитиокарбамат марганца	50

Т а б л и ц а 6

Соединение	Активность (в %) на томатах при концентрации активного вещества 0,005%*
№ 1	100
№ 5	81
№ 8	91
Этиленбисдитиокарбамат марганца (известно, для сравнения)	67

* Активность по отношению к 100% поражения в случае необработанных контрольных растений.

Пример 6. Системное действие при обработке почвы против *Phytophthora infestans* на растениях томатов или картофеля в теплице.

В пахотную землю примешивают определенное количество вещества, заполняют землей цветочные горшки и высаживают молодые растения томатов по меньшей мере с двумя развившимися листьями или растения картофеля (например, из глазков) высотой по меньшей мере 10 см. По истечении

определенного времени выдерживания (например, спустя 4 или 18 дней), растения опрыскивают водной, содержащей 50000-80000 спор грибка в 1 мл и инокулированной в течение примерно 2 ч в холодильнике при 11°C суспензий. Растения инкубируют при высокой влажности воздуха и температуре примерно 15-18°C в теплице. Спустя примерно 5 дней оценивают в процентах долю пораженной поверхности листьев.

Результаты приведены в табл. 7.

Т а б л и ц а 7

Соединение согласно изобретению	Количество активного вещества, ч/млн	Активность (в %) при обработке до инокуляции ^х , день	
		4	18
№ 1	35	89	85
	5	70	89
№ 4	25	92	82
	5	40	71

^х) Активность по отношению к 100% поражению в случае необработанных контрольных растений.

Пример 7. Лечебное действие при обработке листьев против *Phytophthora infestans* на растениях томатов или картофеля.

Молодые растения томатов по меньшей мере с двумя развившимися листьями или растения картофеля (например, из глазков) высотой по меньшей мере 10 см опрыскивают водной, содержащей 50000 - 80000 спор грибка в 1 мл и инокулированной примерно в течение 2 ч в холодильнике при 11°C

суспензией. Растения инкубируют при высокой влажности воздуха. По истечении определенного времени выдержки растения опрыскивают, в течение времени скрытого поражения грибом, испытуемым фунгицидом в концентрации 0,004% до скапывания. После начала поражения грибом в необработанных контрольных растениях оценивают в процентах долю пораженной поверхности листьев.

Результаты приведены в табл. 8.

Т а б л и ц а 8

Соединение	Активность, %	
	до инокуляции	спустя 1 день после инокуляции
№ 1	100	68
№ 4	100	60
Этиленбисдитиокарбамат марганца	91	0

Пример 8. Действие при обработке семян ячменя против *Helminthosporium spec.*

Семена ячменя, пораженные *Helminthosporium spec.* обрабатывают 50 мг биологически активного вещества на 100 г семян. Семена высевают в поч-

вы и инкубируют в климатической камере при 15°C. Опыт оценивают спустя 6 недель, причем сеянцы поражаются намного меньше по сравнению с необработанными растениями контрольной группы.

Результаты приведены в табл. 9.

Т а б л и ц а 9

Соединение согласно изобретению	Активность, %
6	40
7	40
13	40
— (необработанный контроль)	0

П р и м е р 9 . Тест на предельную концентрацию в случае борьбы с *Pythium ultimum*.

20%-ный порошкообразный препарат биологически активных веществ равномерно смешивают с почвой, сильно зараженной *Pythium ultimum*. Обработанной почвой заполняют глиняные чашки, вмещающие по 0,5 л земли и без выдержки в каждую чашку высевают по 20 зерен мозгового гороха *Pisum sativum* L., convar medullare Alef сорта Wender von Kelkendon. После культивирования в течение 3 недель при 20-24°C определяют количество здоровых растений гороха и проводят оценку корней (аналогично примеру 2).

Биологически активные вещества, нормы расхода и результаты представлены в табл. 10.

Т а б л и ц а 10

Соединение	Концентрация активного вещества, мг/л почвы	Количество здоровых растений гороха	Оценка состояния корней, балл
№ 9	20	18	4
	40	20	4
	80	19	4
№ 10	20	17	4
	40	19	4
	80	20	4
№ 14	20	18	4
	40	19	4
	80	18	4
№ 15	20	7	2
	40	17	2
	80	19	4
№ 17	20	15	1
	40	19	4
	80	19	4
№ 19	20	20	4
	40	18	4
	80	18	4
№ 21	20	—	—
	40	10	3
	80	11	3
Этиленбисдитиокарбамат марганца (для сравнения)	20	3	1
	40	8	1
	80	10	1
Контрольный опыт I: — (3 повторности)	—	1	1
зараженная почва	—	0	1
Контрольный опыт II (3 повторности)	—	01	1
пропаренная почва	—	19	4
	—	17	4
	—	18	4

П р и м е р 10. Профилактическая обработка семян томатов против *Botrytis cinerea*.

Молодые растения томатов опрыскивают биологически активным веществом концентрации 0,06% капельным способом, просушивают, затем обработанные

и необработанные растения инокулируют опрыскиванием суспензией спор (примерно 1 млн. на каждый 1 мл раствора плодового сока) возбудителя серой плесени Ботритис цинереа (*Botrytis cinerea*) и инкубируют влажными при температуре 20°C в теплице. После

заболевания необработанных растений (100% заболеваний) определяют степень зараженности обработанных растений.

Результаты приведены в табл. 11.

Т а б л и ц а 11

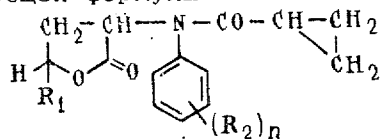
Соединение	Активность, %
№ 1	48
№ 4	50
№ 8	33
N-(1'-Метоксикарбонил)- -N'-(фуран-2)-карбонил- -2,6-диметиланилин	17

Таким образом, предложенные соединения обладают высоким фунгицидным действием.

Формула изобретения

Фунгицидное средство, содержащее производные анилида как активное ве-

щество и добавку, выбранную из группы: носитель, наполнитель, отличающееся тем, что, с целью усиления фунгицидной активности, оно содержит в качестве производных анилида общей формулы



- 10 в которой R₁ - водород или метил;
R₂ - C₁-C₃-алкил, хлор, фтор, бром, метокси, этокси, тиометил, циан;
n - 0-2,
- 15 в количестве 1-80 вес.%.
Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
- 20 1. Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов, М., "Химия", 1974, с. 353, 358.
2. Патент Великобритании № 1448810, кл. с 2 с, опублик. 1976 (прототип).

Редактор Л. Ушакова

Составитель Н. Армеева

Техред М. Келемеш Корректор М. Пожо

Заказ 676/44

Тираж 723

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4