



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101983900002236
Data Deposito	04/01/1983
Data Pubblicazione	04/07/1984

Priorità	45/1982
Nazione Priorità	JP
Data Deposito Priorità	05-JAN-82

Priorità	102080/1982
Nazione Priorità	JP
Data Deposito Priorità	16-JUN-82

Titolo

DERIVATI DI 3-NITROBENZEN SOLFONANILIDI E COMPOSIZIONI FUNGICIDE, CONTENENTI GLI STESSI, PER IL CONTROLLO DI MALATTIE DI PIANTE

19005A/83

4/69166

(traduzione)

Ufficio Brevetti

06032

Governo Giapponese

Con la presente si certifica che l'allegato costituisce una copia fedele della domanda che segue, quale depositata presso questo ufficio.

Data della domanda: 5 gennaio 1982

Numero della domanda: Domanda di brevetto numero 45/1982

Richiedente: MITSUI TOATSU CHEMICALS,
INCORPORATED

=====

4 febbraio 1983

Direttore Generale, Kazuo Wakasugi

(Sigillo)

Ufficio Brevetti

Shusshosho 58-793

=====

(traduzione)

Domanda di brevetto

(Domanda di brevetto sotto

le clausole dell'articolo

38 della Legge sui Brevetti)

Data: 5 gennaio 1982

A: Haruki SHIMADA,

Direttore dell'Ufficio brevetti

1. Titolo dell'invenzione:

3-Nitro-4-metilbenzene Sulfon-2-cloro-4-nitroanilide e composizione fungicida per il controllo di malattie di piante contenente la stessa.

2. Numero delle invenzione descritte nell'oggetto della domanda di brevetto:

2 (due)

3. Inventori

Indirizzo: 6208-6, Izumi-cho, Totsuka-ku, Yokohama, Kanagawa-ken

Nome: Takeo YOSHIMOTO

(e quattro altri)

4. Richiedente

Indirizzo: No. 2-5, Kasumigaseki 3-chome, Chiyoda-ku, tokyo

Denominazione: MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED

Rappresentante: Yuichiro KASAMA

Tel. 581-6111

5. Elenco dei documenti allegati:

(1) Descrizione una copia

(2) Duplicato della domanda

Una copia.

6. Inventori diversi da quelli già sopra citati:

Indirizzo: 568-12, Kamitsuchidana,
Ayase, Kanagawa-ken

Nome: Yoshio TAKASAWA

=====

Indirizzo: 13, Akabane, Chigasaki,
Kanagawa-ken

Nome: Hirohisa YANAGIDA

=====

Indirizzo: 3-1-18, Nishikubo, Musashino,
Tokyo

Nome: Keiichi IGARASHI

=====

Indirizzo: 1937-7, Kamiida, Totsuka-
ku, Yokohama - Kanagawa-ken

Nome: Hideo YAMAZAKI

===

====

====

====

====

DESCRIZIONE

1. Titolo dell'invenzione

3-Nitro-4-metilbenzen solfon-2-cloro-4-nitroanilide e composizione fungicida per il controllo di malattie di piante contenente la stessa.

2. Rivendicazioni

1. Un 3-nitro-4-metilbenzen solfon-2-cloro-4-nitroanilide/

2. Una composizione fungicida per il controllo di malattie di piante, che contiene, quale ingrediente attivo, una 3-nitro-4-metilbenzene solfone2-cloro-4-nitroanilide.

3. Descrizione dettagliata dell'invenzione:

La presente invenzione si riferisce ad una 3-nitro-4-metilbenzen solfon-2-cloro-4-nitroanilide quale nuovo composto e ad una composizione fungicida per il controllo di malattie di piante, contenente il composto suddetto quale ingrediente attivo.

Costituisce un importante problema in agricoltura il ridurre o eliminare il danno provocato da una coltivazione in continuo. Specialmente nel nostro paese avente un'area limitata di terra coltivata, i cereali devono essere ripetu-

tamente piantati lungo il corso dell'anno e, quindi, una coltivazione in continuo risulta inevitabile.

In queste condizioni, fattori biologici associati al terreno ostacolano la crescita di varie colture quali verdure, legumi, patate, fragole, tabacco, lingua del diavolo, crisantemo, garofano, ~~xxxxxxx~~ violaciocca, gelso, melo, riso montano, e simili, cosicchè gli agricoltori subiscono pesanti perdite. Inoltre, la situazione va peggiorando di anno in anno.

Tradizionalmente, il controllo di malattie originate dal terreno è assai difficile e si avverte una continua richiesta di sviluppo di fungicidi di qualità eccellente. A mo' di esempio, il danno dovuto alla malattia nota come ernia o tubercolosi di Brassica spp. mostra la tendenza ad aumentare di anno in anno. Vale a dire, importanti vegetali (come cavoli, cavoli cinesi, rape e simili) indispensabili alla dieta dell'uomo vengono considerevolmente danneggiati da parte di questa malattia nota come ernia o tubercolosi.

Attualmente sono in corso vari tentativi per controllare malattie dirivanti dal terreno, per mezzo di fungicidi. Tuttavia, fungicidi disponibili in commercio non sono in grado di pro-

durre risultanti vantaggiosi e non possono essere considerati come preferibili dal punto di vista pratico. Più specificamente, nelle attuali circostanze, nessuno dei fungicidi per il suolo, disponibili in commercio, risulta soddisfacente, per il fatto che essi presentano gli svantaggi di non riuscire a produrre il loro effetto fungicida a meno che non vengano usati ad elevate concentrazioni, tendendo a rimanere nelle piante formanti la coltura, o nel terreno, presentando una tossicità molto elevata nei confronti dell'uomo e delle bestie, tendendo ad esercitare fitotossicità sulla coltura e/o presentando un odore irritante o sgradevole.

Per esempio, i composti di mercurio presentano una tossicità molto elevata e sostanze volatili come metil bromure e cloropicrina tendono ad emanare un gas tossico ed irritante, cosicché essi possono dar luogo al problema di inquinamento ambientale. Pentacloronitrobenzene (PCNB) non è in grado di controllare efficacemente la malattia nota come ernia o tubercolosi di *Brassia* spp., a meno che non venga applicato alla coltura in grandi quantità. Inoltre, questo composto può difficilmente essere decomposto a causa della sua stabile struttura chimica, comportando così la possibilità di inquinamento.

del terreno. Inoltre, metil isotiocianato richiede ripetute operazioni di degassificazione, al fine di evitare la sua fitotossicità. Tuttavia, la possibilità di fitotossicità non può essere completamente eliminata.

Gli inventori della presente hanno condotto studi intensivi allo scopo di sviluppare una composizione fungicida ~~diversa~~ per il controllo di malattie di piante tale da essere esente dagli svantaggi sopra citati, trovando che 3-nitro-4-metilbenzene solfon-2-cloro-4-nitroanilide presenta una eccellente attività per essere impiegata come composizione fungicida per il controllo di malattie delle piante, particolarmente essa presenta un effetto eccellente nel controllo della malattia nota come ernia o tubercolosi di Brassica spp. a basse concentrazioni, ottenendo la presente invenzione.

Il composto della presente invenzione non mostra ~~nessuna~~ tossicità per l'uomo nè per le bestie, nè tossicità per pesci o crostacei, non esercita fitotossicità su colture, non ha odore irritante nè sgradevole, e può controllare malattie di piante a concentrazioni così basse che la quantità di fungicida impiegata e, quindi, la possibilità di inquinamento del terreno, possono essere

ridotte. Pertanto, il composto può essere impiegato idealmente come fungicida per il controllo delle malattie delle piante.

Il metodo per la preparazione del composto della presente invenzione viene spiegato più specificamente con riferimento al seguente esempio.

Esempio

Venne preparata una soluzione disciogliendo 3,4 grammi (0,02 moli) di 2-cloro-4-nitroanilina in 30 ml. di piridina. Mentre questa soluzione veniva mantenuta sotto agitazione, a 80-90° C., vennero aggiunti lentamente 4,8 g. (0,02 moli) di 3-nitro-4-metilbenzene solfonil cloruro. Successivamente, questa miscela venne agitata a 100-110° C. per 5 ore, per completare la reazione. La miscela di reazione risultante venne raffreddata a temperatura ambiente, versata in 1000 ml. di acqua fredda e lasciata a riposo per un certo periodo di tempo. Il precipitato così formato venne estratto due volte ~~XXXXXXXXXX~~ mediante scuotimento con porzioni da 200 ml di etil acetato. Questo estratto venne lavato con acqua, disidratato sopra sodio solfato anidro, e quindi sottoposto a rimozione, mediante stripping, di etil acetato a pressione ridotta. Il residuo venne sottoposto a cromatografia su gel di silice, (impie-

gando una miscela 3:1 di toluene ed etil acetato come solvente di sviluppo), per ottenere 4,5 g. di un prodotto desiderato, con una resa del 60%. Questo prodotto consisteva di una sostanza cristallina, di ~~xx~~ colore giallo chiaro, ed il suo punto di fusione fu di 175-177°C.

Analisi elementare:

	C	H	Cl	N	S
Valore calcolato (%)	41,99	2,69	9,56	11,31	8,61
per C ₁₃ H ₁₀ ClN ₃ O ₆ S					
Valore trovato (%)	42,26	2,55	9,68	11,36	8,55

NMR: δ ^{DMSO D₆}_{TMS} = 2,6 θ (3H, S, CH₃)

IR: ν ^{KBr} (cm⁻¹) = 3260 (NH)
max

In accordo con lo scopo prefissato, il composto della presente invenzione può essere impiegato in varie forme, come per esempio concentrati emulsionabili, polveri bagnabili, polveri, granuli, granuli fini, formulazioni fluidificabili e simili, come composizione fungicida per il controllo di malattie di piante per impiego in preparati per l'agricoltura e ~~xxgxx~~ l'orticoltura. La quantità del composto della presente invenzione in una tale com-

posizione può essere allo stesso livello di un ingrediente attivo contenuto in formulazioni tradizionali, vale a dire compreso nell'intervallo fra 0,5 e 95%, preferibilmente fra 1 e 80%.

Il veicolo impiegato può essere solido o liquido. Esempi specifici di veicoli liquidi includono acetone, benzene, alcool, xilene, metilnaftalene, cicloesano, dimetil formamide, dimetil solfossido, esteri grassi, acidi grassi, olii animali e vegetali, vari agenti superficialattivi e simili. Esempi specifici di veicoli solidi includono argilla, caolino, talco, terra di diatomee, silice, carbonato di calcio, solfato di calcio e simili. Inoltre, adatti agenti ausiliari come agenti di distribuzione, emulsionanti, bagnanti, disperdenti, adesivanti, e simili possono essere aggiunti al fine di garantire l'efficienza. Inoltre, il composto della presente invenzione può essere usato in miscela con vari materiali per uso agricolo come erbicidi, insetticidi, acaricidi, altri fungicidi, agenti condizionatori del terreno, fertilizzanti e simili, oppure possono essere impiegati come additivi.

Vari esempi di composizione fungicida contenenti il composto della presente invenzione

come ingrediente attivo sono descritti qui di seguito.

Tuttavia, resta inteso che il tipo e la proporzione di additivi impiegati non sono limitati a questi ed il contenuto dell'ingrediente attivo può variare ampiamente. La "parte" impiegata negli esempi di composizione fungicide si intende "parte in peso".

Composizione ~~fungi~~ fungicida 1 (Polvere)

Una miscela di 10,5 parti del composto secondo la presente invenzione, 2,0 parti di Carplex \neq 80 ("nerofumo bianco"; un prodotto della Shionogi Pharmaceutical Co.), e 87,5 parti di argilla vennero polverizzati fino ad ottenere una polvere fine.

Composizione fungicida 2 (polvere bagnabile)

Una miscela di 50,5 parti del composto secondo la presente invenzione, 5,0 parti di Sorpol 5039 (una miscela di un speciale agente tensioattivo non ionico/anionico e "nerofumo bianco"; un prodotto della Toho Chemicals Co.), e 43,5 parti di Radiolite \neq 200 (terra di diatomea calcinata; un prodotto della Showa Chemicals Co.) venne polverizzata fino ad ottenere una polvere bagnabile.

Composizione fungicida 3 (granuli)

Il composto polverizzato della presente invenzione (20,5 parti) venne miscelato intimamente con 2,0 parti di Gohsenol GL-055 (PVA; un prodotto

della Nihon Synthetic Chemistry Co.), 2,0 parti di Sun Extract P-252+ (sale sodico dell'acido lignin solfonico; un prodotto della Sanyo Kokusaku Pulp Co.), e 75,5 parti di argilla. Questa miscela venne inumidita con una quantità appropriata di acqua e quindi sottoposta a granulazione per mezzo di una macchina ad estrusione. I granuli risultanti vennero essiccati all'aria a 70-80° C., frantumati e quindi regolati ad una dimensione particellare di 0,5-1 mm per mezzo di un classificatore.

Composizione fungicida 4 (formulazione fluidificabile)

Il composto della presente invenzione (40,0 parti) venne mescolato con 10,0 parti di sale sodico dell'acido lignin solfonico, 1,0 parti di gomma arabica ed acqua. Questa miscela venne polverizzata con un dispositivo di macinazione a sabbia in modo tale da formare una formulazione fluidificabile.

L'efficacia del composto secondo la presente invenzione quale fungicida ~~XXXX~~ viene illustrato più ampiamente dalle seguenti prove di valutazione.

Prova di valutazione 1 (Prova per la protezione nei confronti di malattie note come ernia o tuber-

colosi di Brassica spp.)

Una polvere bagnabile preparata in accordo con il procedimento della Composizione fungicida 2 venne sospesa in 20 ml. di acqua, e poi aggiunta e mescolata in 1,0kg. di terreno contaminato con l'organismo che causa la suddetta malattia di Brassica spp. (cioè, Plasmodiophora brassicae), così da fornire la quantità specificata dell'ingrediente attivo. Questo terreno venne introdotto in 5 vasi e 20 semi di cavolo cinese (Brassica rapa L; Var. Komatsuna Hara) vennero seminati in ciascuno dei vasi. Questi vasi vennero posti su di un piedestallo all'aperto. Sei settimane dopo la semina, le radici delle piante in crescita vennero lavate in acqua corrente ed esaminate rispetto alla presenza della malattia. Quindi, il grado di protezione venne calcolato secondo la seguente equazione/

Grado di protezione (%)

$$= \frac{\text{Numero di piante intatte in ciascun gruppo}}{\text{numero di piante esaminate in ciascun gruppo}} \times 100$$

Come fungicidi di controllo, vennero impiegati PCNB (contenente 75% di ingrediente attivo), il composto descritto nella Pubblicazione di

Brevetto giapponese N. 41638/171 (cioè, 2-nitrobenzen
solfon-2,4dicloroanilide). I risultati così ottenuti
sono illustrati nella tabella 1.

TABELLA 1

Composto No.	Quantità di ingre- diente attivo per vaso (mg)	Grado di protez. (%)	Fitossicità
Il composto della pres. invenzione	5 10 20	91,5 100,0 100,0	nulla " "
2-nitrobenzen solfon-2,4- dicloroanilide (controllo)	5 10 20	12,0 42,5 52,0	nulla " "
PCNB (controllo)	5 10 20 40	10,5 45,6 61,5 75,8	nulla " " "
Nessun trattamento	-	0,0	"

Prova di valutazione 2 (Prova "sul campo" per la pro-
tezione nei confronti della malattia nota come ernia
o tubercolosi di Brassica spp.)

All'intera superficie di un campo
in cui questa malattia si era abitualmente verifi-
cata, venne somministrato un fertilizzante comples-
so in quantità tale da fornire 30 kg. ciascuno di
N, P₂O₅ e K₂O per 10 are. Dopo essere stato arato,

il campo venne diviso in zone da 4m x 5m, ciascuna presentante un'area di 20 m². Una polvere fine preparata in accordo con il procedimento della composizione fungicida 1, venne distribuita in modo uniforme nella quantità specificata e venne intimamente miscelata con il terreno per mezzo di un piccolo coltivatore. Il giorno seguente, pianticelle di cavolo cinese (var. Muso) che erano state fatte crescere in vasi di carta per tre settimane, vennero piantate con una ampiezza fra i bordi pari a 60 cm e ad una distanza fra le piante pari a 45 cm. Sette settimane dopo l'operazione di piantagione, le radici delle piante vennero estratte ed esaminate rispetto al grado di affezione (ossia di malattia). Il grado di affezione venne calcolato unitamente all'indice di affezione, ~~il quale~~ quale definito dalla seguente equazione.

$$\text{Indice di affezione} = \frac{0 \times n_0 + 1 \times n_1 + 2 \times n_2 + 3 \times n_3}{N}$$

in cui n₀: numero di individui in cui non si osserva rigonfiamento.

n₁: numero di ~~individui~~ individui in cui si osservano rigonfiamenti solo su radici laterali.

n_2 : numero di individui in cui si osservano rigonfiamenti sia sulla radice principale che su radici laterali, ma tali rigonfiamenti non sono di entità notevole.

n_3 : numero di individui in cui si osservano rigonfiamenti di notevole entità sia sulla radice principale che su radici laterali.

N: Numero totale di individui esaminati.

Una polvere PCNB (contenente 20% dell'ingrediente attivo) venne impiegata ~~qua~~ e fungicida di controllo. I risultati così ottenuti sono illustrati nella Tabella 2.

TABELLA 2

Composto esaminato	quantito di ingrediente attivo impiegato (Kg/ha)	Grado di affezione (%)	Indice di affezione	Fitotossicità
Il composto della presente inven- zione	10	12,0	0,25	Nulla
	20	2,5	0,06	"
	40	0,0	0,00	"
PCNB (controllo)	40	100,0	2,68	Nulla
	60	94,5	2,21	"
Nessun trattamento	-	100.0	3200	Nulla

Prova di valutazione 3 (Prova di attività fungicida nei confronti dell'organismo causante golpe della foglia del riso)

In capsule di Petri del diametro di 9 cm, 15 ml. di un mezzo agar acquoso all'1,5%, vennero versati e lasciati solidificare. Quindi, 5 ml. di un mezzo di prova ~~x~~ contenente l'organismo causale della golpe della golpe ~~xxx~~ della foglia del riso (vale a dire, *Xanthomonas oryzae*) vennero versati nella capsula di cui sopra e solidificati fino a formare uno strato superiore. Un disco di carta del diametro di 7 mm venne ~~imbibito~~ imbibito con un soluzione acetonica di concentrazione pari a 1000 ppm del composto della presente invenzione, per 30 minuti, e venne poi posto sul mezzo in esame. La capsula di Petri venne incubata a 28° C. per 24 ore ed il diametro del risultante cerchio inibito venne misurato allo scopo di valutare l'attività fungicida del composto.

Composizione del mezzo in esame (in 1 litro di acqua)

<u>Componente</u>	<u>Qualità</u>
Sodio glutammato	2,0 g.
Monopotassio fosfato	2,0 g
Magnesio cloruro	1,0 g
Solfato-ferroso	0,1 g

<u>Componente</u>	<u>Qualità</u>
Saccarosio	20,1 g
Estratto di lievito	2,0 g
Peptone	5,0 g
Agar	15-20 g
Acqua distillata	1000 ml

Come ~~gx~~ fungicidi di controllo, venne impiegato il composto descritto nella Pubblicazione di brevetto giapponese N. 41638/'71 unitamente a streptomicina solfato, sotto forma di soluzioni acetoniche di concentrazioni pari a 1000 ppm. I risultati così ottenuti sono illustrati nella Tabella N. 3.

TABELLA 3

<u>Composto esaminato</u>	<u>Diametro del cerchio inibito (cm)</u>
Il composto della presente invenzione	3,2
2-nitrobenzen solfon-	
2,4-dicloroanilide	2,8
Streptomicina solfato	2,5

Prova di valutazione 4 (Prova relativa alla protezione nei confronti di golpe della foglia del riso)

Un gruppo di 10 pianticelle di riso vestito (varietà Kinmaze) vennero piantate in vasi e ~~ex~~ coltivate in serra. Non appena le piante raggiunsero lo stadio di 6 ~~fxixfx~~ foglie, una polvere bagnabile preparata in accordo con la procedura della composizione fungicida 2, venne dispersa in acqua fino ad una concentrazione predeterminata e la dispersione risultante venne spruzzata uniformemente sugli steli e sulle foglie in una quantità di 20 ml. per vaso.

Dopo che il materiale spruzzato fu essiccato, 10 foglie cresciute per ultime per ciascun vaso vennero inoculate, mediante iniezione multipla, con una sospensione dell'organismo causale, ossia attivo, di golpe della foglia del riso (vale a dire *Xanthomonas oryzae*) che era stato precedentemente coltivato in un mezzo o terreno di Wakimoto.

Due o tre settimane dopo l'inoculazione, si osservarono le macchie di foglie ammalate. Il grado di protezione venne calcolato secondo la seguente equazione.

Grado di protezione (%)

(Lunghezza della macchia in un gruppo non trattato) - (Lunghezza della macchia in un gruppo trattato)

= $\frac{\text{(Lunghezza della macchia in un gruppo non trattato)} - \text{(Lunghezza della macchia in un gruppo trattato)}}{\text{(Lunghezza della macchia in un gruppo non trattato)}}$

$\times 100$

Come fungicidi di controllo, vennero impiegati il composto descritto nella Pubblicazione del brevetti giapponese n. 41638/'71 (cioè 2-nitrobenzene solfon-2,4-dicloroanilide) e una polvere bagnabile a base di fenazina (contenente 10% di ossido di fenazina; un prodotto della Meiji Seika Co.). I risultati così ottenuti sono illustrati nella tabella 4.

TABELLA 4

Composto N.	Concentrazione di ingrediente attivo nel mater. di spruz- zatura (ppm)	Grado di protezione (%)	Fitotos- sicità
A [⊗]	500	92,5	Nulla
B [⊗]	500	87,5	Nulla
C [⊗]	500	57,0	Nulla

⊗) A: Composto della presente invenzione.

B: 2-Nitrobenzen solfon-2,4-dicloroanilide
(controllo).

C: Polvere bagnabile a base di fenazina
(controllo).

Come si può notare dalle sopra descritte prove di valutazione, il composto secondo la presente invenzione risulta efficace nel controllo delle malattie di piante causate sia da batteri

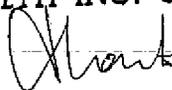
che da funghi e, quindi, presenta un'eccellente
prestazione come fungicida per impieghi in agri-
cultura e in orticoltura.

Richiedente:

Mitsui Toatsu Chemicals Incorporated.

PER TRADUZIONE CONFORME

UFFICIO BREVETTI ING. C. GREGORJ



19005A/83

4/69166

(Traduzione)

Ufficio Brevetti

Governo Giapponese

Con la presente si certifica che l'alle-
gato costituisce una copia fedele tratta dalla do-
manda che segue, quale depositata presso questo uf-
ficio.

Data della Domanda: 16 giugno 1982

Numero della domanda: Domanda di brevetto

N. 102080/1982

Richiedente: MITSUBISHI TOATSU CHEMICALS,

INCORPORATED

=====

4 febbraio 1983

Direttore Generale; Kazuo Wakasugi (Sigillo)

Ufficio Brevetti

Shusshosho 58-808.

=====

(traduzione)

Domanda di brevetto

(Domanda di brevetto

sotto la clausola dell'ar-

ticolo 38 della Legge sui

brevetti)

Data: 16 giugno 1982

A: Haruki SHIMADA

Direttore dell'ufficio brevetti

1. Titolo dell'invenzione:

Composti sulfonamidici

2. Numero delle invenzione descritte nell'oggetto della domanda di brevetto:

2 (due)

3. Inventori:

Indirizzo: 6208-6, Izumi-cho, ~~Yokohama~~ Tokusuka-ku, Yokohama, Kanagawa-ken

Nome: Takeo YOSHIMOTO

(e cinque altri)

4. Richiedente:

Indirizzo: No. 2-5, Kasumigaseki 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo

Denominazione: MITSUI TOXATSU CHEMICALS, INCORPORATED

Rappresentante: Yuichiro KASAMA

Tel. 593-7416

5. Elenco dei documenti allegati:

(1) Descrizione una copia

(2) Duplicato della domanda una copia

=====

6. Inventori diversi da quelli precedentemente
citati:

Indirizzo: 56-3, Shozan-machi, Ohmuta,
Fukuoka-ken

Nome: Mitsumasa UMEMOTO

=====

Indirizzo: 3-1-18, Nishikubo, Musashino,
Tokyo

Nome: Keiichi IGARASHI

=====

Indirizzo: 1937-7, Kamiida, Totsuka-ku,
Yokohama, Kanagawa-ken

Nome: Hideo YAMAZAKI

=====

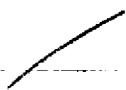
Indirizzo: 568-12, Kamitsuchidana, Ayase,
Kanagawa-ken

Nome: Yoshio TAKASAWA

=====

Indirizzo: 13, Akabane, Chigasaki, Kanagawa-
ken

Nome: Hirohisa YANAGIDA



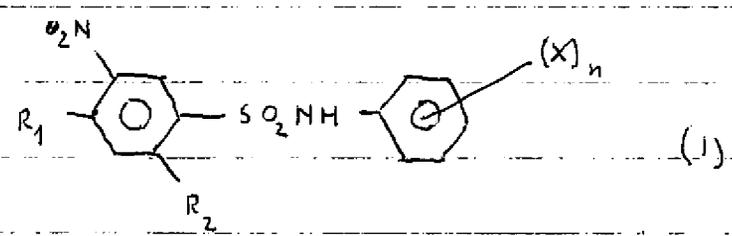
DESCRIZIONE

1. Titolo dell'invenzione:

Composti solfonamidici

2. Rivendicazioni:

1. Un composto solfonamidico avente la formula generale



in cui R_1 ed R_2 rappresentano, ciascuno, un atomo di idrogeno o un radicale metilico, X rappresenta un atomo di alogeno, un radicale metile o un gruppo nitro, n è un numero intero compreso fra 1 e 3, ma i due composti in cui R_1 ed R_2 sono entrambi atomi di idrogeno e $(X)_n$ è 4-cloro oppure 3,4-dicloro, e il composto in cui R_1 è un radicale metile, R_2 è un atomo di idrogeno e $(X)_n$ è 2-cloro-4-nitro, sono esclusi.

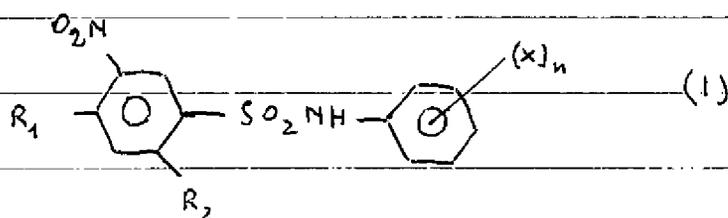
2. Composto solfonamidico della rivendicazione 1, in cui, nella formula generale (I), R_1 ed R_2 sono entrambi atomi di idrogeno e $(X)_n$ è 2-iodo, 3-nitro, 3-cloro, 2,4-dicloro, 2,5-dicloro, 2,4,6-tricloro o 2-cloro-4-nitro.

3. Composto solfonamidico della riven

dicazione 1, in cui, nella formula generale (I), R_1 è un radicale metile, R_2 è un atomo di idrogeno e $(X)_n$ è 4-iodo, 2,3-dicloro, 2,4-dicloro, 2,5-dicloro, 3,5-dicloro, 2-bromo-4,5-dicloro, 4-nitro, 2-cloro-5-nitro, 2-metil-4-nitro, oppure 2-nitro-4-metile.

4. Composto solfonamidico della rivendicazione 1, in cui, nella formula generale (I), R_1 è un atomo di idrogeno, R_2 è un radicale metile, e $(X)_n$ è 2-cloro, 4-fluoro, 4-iodo, 2,4-dicloro, 2-bromo-4,5-dicloro oppure 2-cloro-4-nitro.

5. Composizione fungicida per il controllo delle malattie delle piante quale ingrediente attivo, un composto solfonamidico avente la formula generale

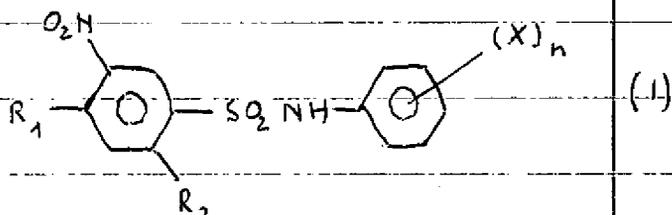


in cui R_1 ed R_2 rappresentano ciascuno un atomo di idrogeno o un radicale metile, X rappresenta un atomo di alogeno, un radicale metile o un gruppo nitro, n rappresenta un numero intero compreso fra 1 e 3, ma i due composti in cui R_1 ed R_2 sono entrambi atomi di idrogeno e $(X)_n$ è 4-cloro oppure

3,4-dicloro e il composto in cui R_1 è un radicale metile, R_2 è un atomo di idrogeno e $(X)_n$ è 2-cloro-4-nitro sono esclusi.

3. Descrizione dettagliata dell'invenzione:

La presente invenzione si riferisce ad un composto sulfonamidico avente la formula generale



in cui R_1 ed R_2 rappresentano, ciascuno, un atomo di idrogeno oppure un radicale metile, X rappresenta un atomo di alogeno, un radicale metile, oppure un gruppo nitro, n è un numero intero compreso fra 1 e 3, ma i due composti in cui R_1 ed R_2 sono entrambi atomi di idrogeno e $(X)_n$ è 4-cloro oppure 3,4-dicloro e il composto in cui R_1 è un radicale metile, R_2 è un atomo di idrogeno e $(X)_n$ è 2-cloro-4-nitro sono esclusi; ed una composizione fungicida per il controllo delle malattie delle piante, che contiene tali composti quali ingrediente attivo.

Un oggetto della presente invenzione è quello di fornire una composizione fungicida praticamente utile per il controllo di malattie del-

le piante.

Gli inventori della presente hanno condotto studi intensivi nel selezionare dei composti tali da non inibire la crescita di riso vestito e di colture di verdura e ~~xxxx~~ atti a controllare ~~xxxxxx~~ malattie delle piante delle stesse, arrivando, come risultato, alla scoperta in cui i composti aventi la formula generale I sopra citati mostrano diverse proprietà eccellenti come composizioni fungicide per il controllo di malattie delle piante, ottenendo la presente invenzione.

Il metodo per la preparazione di composti della presente invenzione è spiegato in modo più specifico facendo riferimento agli esempi che seguono.

Esempio di sintesi (Sintesi della N-2-cloro-5-nitrofenil-3-nitro-4-metilbenzen solfonamide (Composto N. 13)

Venne preparata una soluzione sciogliendo 3,4 g (0,02 moli) di 2-cloro-5-nitroanilina e 3,2 g. (0,04 moli) di piridina in 200 ml di toluene. Mentre questa soluzione veniva mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente, una soluzione di 4,8 g (0,02 moli) di 3-nitro-4-metilbenzen solfonil cloruro in 50 ml di toluene venne aggiunta lentamente

~~xxxx~~

alla stessa. Successivamente, questa miscela venne agitata a riflusso per 20 ore, per effettuare la reazione di condensazione. Dopo che la risultante miscela di reazione venne ~~rimossa~~ sottoposta a rimozione, mediante stripping, di toluene a pressione ~~ridotta~~ ridotta, il residuo venne estratto con 200 ml di etil acetato. L'estratto venne lavata accuratamente con acido cloridrico diluito e acqua, disidratato su sodio solfato anidro e poi sottoposto a rimozione, mediante stripping, di etil acetato a pressione ridotta in modo tale da ottenere un prodotto grezzo. Questo prodotto grezzo venne sottoposto a cromatografia su gel di silice (usando una miscela 5:1 di toluene ed etil acetato come solvente di sviluppo) per ottenere 4,0 g di un prodotto altamente puro. (Composto N. 13) con una resa di 53,8%. Il punto di fusione di questo prodotto era compreso nella gamma fra 155 e 167° C.

Altri composti inclusi nella formula generale (I) descritti qui di seguito vengono preparati nello stesso modo sopra citato.

Sia le caratteristiche fisiche che i risultati dell'analisi elementare del composto tipico rappresentato dalla formula generale (I) nella presente invenzione sono illustrati nella tabella 1.

Tabella 1

Composto no.	Sostituenti nella formula generale (I)			Punto di fusione (°C)	Analisi elementare (%) (valore trovato/(valore calcolato))				
	R ₁	R ₂	(X) _n		C	H	N	S	alogeno
1	H	H	3-Cl	131 - 133	45,92 (46,08)	2,74 2,88	8,89 8,96	10,11 10,24	11,40Cl 11,36) I
2	H	H	2-I	110 - 112	(35,70 (35,64)	2,19 2,23	6,89 6,93	7,98 7,92	31,22 31,44)
3	H	H	2,4-Cl ₂	143,5-144,5	41,62 (41,50)	2,34 2,31	8,10 8,07	9,18 9,22	20,09 20,46) Cl
4	H	H	3-NO ₂	150 - 152	44,89 (44,58)	2,62 2,79	12,98 13,00	9,85 9,91	
5	H	H	2-Cl-4 -NO ₂	179 - 180	40,31 (40,28)	2,23 2,24	11,84 11,75	8,79 8,95	9,89 9,93) Cl
6	H	H	2-Cl-5 -NO ₂	213 - 214	40,33 (20,28)	2,25 2,24	11,79 11,75	8,90 8,95	9,92 9,93) I
7	CH ₃	H	4-I	136 - 138	37,29 (37,32)	2,67 2,63	6,73 6,70	7,71 7,66	30,41 30,38)

Tabella 1 (continuaz.)

Composto No.	Sostituenti nella formula generale (I)			Punto di fusione (°C)	Analisi elementare (%) (valore trovato/(valore calcolato))				
	R ₁	R ₂	n(X)		C	H	N	S	alogeno
8	CH ₃	H	2,3-Cl ₂	155,5 - 157	43,23 (43,21)	2,80 2,77	7,79 7,76	8,83 8,86	Cl 19,64 19,67)
9	CH ₃	H	2,4-Cl ₂	144,5 - 146	43,18 (43,21)	2,80 2,77	7,75 7,76	8,82 8,86	Cl 19,71 19,67)
10	CH ₃	H	2,5-Cl ₂	126 - 128	43,23 (43,21)	2,74 2,77	7,72 7,76	8,83 8,86	Cl 19,70 19,67)
11	CH ₃	H	3,5-Cl ₂	137 - 139	43,19 (43,21)	2,81 2,77	7,80 7,76	8,81 8,86	Cl 19,71 19,67)
12	CH ₃	H	2-Br- 4,5-Cl ₂	169,5 - 171,5	35,51 (35,45)	2,12 2,05	6,34 6,36	7,31 7,27	Br Cl 17,99 16,08 18,18 16,14)
13	CH ₃	H	2-Cl-5 R NO ₂	165 - 167	41,72 (41,99)	2,64 2,69	11,25 11,31	8,56 8,61	Cl 9,60 9,56)

Tabella L. (continuaz.)

Composto No.	Sostituenti nella formula generale (I)			Punto di fusione (°C)	Analisi elementare (%) (valore trovato/valore calcolato)				
	R ₁	R ₂	(X) _n		C	H	N	S	alogeno
14	H	CH ₃	2-Cl	189 - 191,5	47,81 (47,78)	3,40 3,37	8,55 8,58	9,77 9,80	Cl 10,84 10,87)
15	H	CH ₃	4-F	127 - 128,5	50,27 (50,32)	3,60 3,55	9,08 9,03	10,29 10,32	F 6,04 6,13)
16	H	CH ₃	4-I	171 - 172,5	37,28 (37,32)	2,54 2,63	6,80 6,70	7,52 7,66	I 30,29 30,38)
17	H	CH ₃	2,4-Cl ₂	167-168,5	43,18 (43,21)	2,74 2,77	7,80 7,76	8,76 8,86	Cl 19,84 19,67)
18	H	CH ₃	2,5-Cl ₂	127,5-128,5	43,19 (43,21)	2,79 2,77	7,72 7,76	8,80 8,86	Cl 19,70 19,67)
19	H	CH ₃	3,5-Cl ₂	184 - 186	43,30 (43,21)	2,81 2,77	7,74 7,76	8,91 8,86	Cl 19,64 19,67)

Tabella 1 (continuaz.)

Composto No.	Sostituenti nella formula generale (I)			Punto di fusione		Analisi elementare (%) valore trovato / (valore calcolato)					
	R ₁	R ₂	(X) _n	(°C)	C	H	N	S	alogeno		
20	H									Br	Cl
20	H	CH ₃	2-Br- 4,5-Cl ₂	177 - 179	35,49 (35,45)	2,09 2,05	6,40 6,36	7,30 7,27	18,09 18,18	16,19 16,14	
21	H	CH ₃	2-Cl-4 -NO ₂	227 - 229	42,18 (41,99)	2,51 2,69	11,23 11,31	8,57 8,61	9,49 9,56		Cl
22	H	H	2,5-Cl ₂	156 - 158	41,44 (41,50)	2,29 2,31	8,10 8,07	9,30 9,22	20,70 20,46		Cl
23	H	H	2,4,6- Cl ₂	210 - 211	37,64 (37,75)	1,79 1,83	7,30 7,34	8,42 8,39	27,88 27,92		Cl
24	CH ₃	H	5-NO ₂	191 - 193	46,31 (46,29)	3,32 3,26	12,50 12,46	9,42 9,50			
25	CH ₃	H	2-NO ₂ - 4-CH ₃	146,5 - 148,5	47,80 (47,86)	3,65 3,70	11,88 11,97	9,23 9,12			

Tabella I (continuaz.)

Composto No.	Sostituenti nella formula generale (I)			Punto di fusione (°C)	Analisi elementare (%) valore trovato/(valore calcolato)				
	R ₁	R ₂	(X) _n		C	H	N	S	alogeno
26	CH ₃	H	2-CH- 4-NO ₂	195 - 197	47,85 (47,86)	3,68 3,70	11,94 11,97	9,21 9,12)	
27	CH ₃	H	2-CH ₃ , 5-NO ₂	148 - 150	47,89 (47,86)	3,68 3,70	11,94 11,97	9,09 9,12)	
28	CH ₃	H	2-OH ₃ , 6-NO ₂	146 - 148	47,90 (47,86)	3,75 3,70	11,94 11,97	9,16 9,12)	
29	H	CH ₃	4-Cl	139,5- 142	47,80 (47,78)	3,40 3,37	8,54 8,58	9,85 9,80	Cl 10,91 10,87)

Le composizioni fungicidi secondo la presente invenzione possono assumere qualsiasi forma desiderata adatta ad essere impiegata come preparato per l'agricoltura o orticoltura, in particolare formulazioni fungicide. Per esempio, in accordo con lo scopo prefissato, i composti secondo la presente invenzione possono essere impiegati come tali oppure possono essere combinati con adatti veicoli atti a presentarli sotto varie forme come, per esempio, polveri fini, granuli, granuli fini, polveri bagnabili, formulazioni fluidificabili, concentrati emulsionabili, e simili.

In qualsiasi forma sopra citata, i composti secondo la presente invenzione non presentano tossicità nei riguardi dell'uomo e degli animali, nè esercitano fitotossicità sulle colture e sono in grado di controllare in modo efficace le malattie delle piante.

Esempi specifici di ~~veicoli~~ veicoli solidi adatti includono argilla, talco, caolino, terra di diatomee, silice, carbonato di calcio, solfato di calcio, e simili. Esempi specifici di veicoli liquidi adatti includono acetone, benzene, alcool, xilene, metilnaftalene, cicloesanone, dimetilformamide, dimetil solfossido, esteri grassi,

acidi grassi, olii animali e vegetali, vari agenti tensioattivi, e simili. Inoltre, adatti agenti ausiliari come agenti di distribuzione, amulsionanti, bagnanti, disperdenti, adesivanti e simili possono essere aggiunti al fine di garantire l'efficienza. Inoltre, i composti secondo la presente invenzione possono essere impiegati in miscela con vari materiali per uso agricolo come, erbicidi, insetticidi, acaricidi, altri fungicidi, agenti condizionatori del terreno, fertilizzanti e simili, oppure possono essere impiegati come additivi.

Diversi esempi di composizioni fungicide contenenti un composto della presente invenzione come ingrediente attivo vengono descritti qui di seguito. Tuttavia, resta inteso che il tipo e la proporzione di additivi impiegati non sono limitati a questi ed il contenuto di ingrediente attivo può variare ampiamente. La "parte" impiegata negli esempi che seguono significa "parte in peso".

I composti secondo la presente invenzione che vengono usati come ingrediente attivo in queste composizioni fungicide hanno le stesse designazioni definite nella tabella 1.

Composizione fungicida 1 (polvere fine)

Una miscela di 10,5 parti del composto

No. 3, 2,0 parti di Caplex # 80 ("nerofumo bianco"; un prodotto della Shionogi Pharmaceutical Co.) e 87,5 parti di argilla vennero polverizzati fino ad ottenere una polvere fine.

Composizione fungicida 2 (Granuli)

Il composto polverizzato N. 9 (20,5 parti) venne intimamente mescolato con 2,0 parti di Gohsenol GL-05S (PVA; un prodotto della Nihon Synthetic Chemistry Co.), 2,0 parti di Sun Extract p-252 (sale sodico dell'acido lignin solfonico; un prodotto della Sanyo Kokusaku Pulp Co?), e 75,5 parti di argilla. Questa miscela venne inumidita con una quantità appropriata di acqua e quindi sottoposta a granulazione per mezzo di una macchina ad estrusione. I granuli risultanti vennero essiccati all'aria a 60-90° C., frantumati e quindi regolati ad una dimensione particellare di 0,3-1 mm per mezzo di un classificatore.

Composizione fungicida 3 (polvere bagnabile)

Una miscela di 50,5 parti di Composto N. 17, 5,0 parti di Sorpol 5039 (una miscela di uno speciale agente tensionattivo non-ionico/anionico e "nerofumo bianco"; un prodotto della Toho Chemicals Co.), e 43,5 parti di Radiolite # 200 (terra di diatomee calcinata; un prodotto della Showa Chemicals

Co.) venne polverizzata fino ad ottenere una polvere bagnabile.

Composizione fungicida 4. (formulazione fluidificabile)

Il composto N. 20 (40,0 parti) venne mescolato con 10,0 parti di sale sodico dell'acido lignin solfonico, 1,0 parti di gomma arabica ed acqua. Questa miscela venne polverizzata con un dispositivo di macinazione a sabbia in modo da formare una formulazione fluidificabile.

Verranno ora trattati qui di seguito gli effetti della presente invenzione. Le malattie di colture agricole ed orticole che risultano attualmente difficili da controllare in modo efficace includono malattie batteriche, malattie virali e varie malattie originate dal terreno.

I composti della presente invenzione mostrano una eccellente prestazione come fungicidi per il controllo di malattie di piante, in quanto essi risultano efficaci nel controllare malattie batteriche (per esempio, la malattia batterica nota come golpe della foglia del riso) e malattie originate dal terreno (per esempio, la malattia nota come ernia o tubercolosi delle specie Brassica spp). La loro efficacia viene illustrata in modo più completo dalle seguenti prove di valutazione. I

composti impiegati in queste prove di valutazione presentano le stesse designazioni definite nella Tabella 1.

Prova di valutazione 1 (Prova per la protezione nei confronti di malattie note come ernia o tubercolosi di Brassica spp.)

Una polvere preparata in conformità al procedimento della composizione ~~fungi~~ fungicida 1 venne aggiunta e miscelata a 1,0 kg. di terreno contaminato con l'organismo che causa la sopra citata malattia di Brassica spp. (cioè Plasmodiophora brassicae) così da fornire la quantità specificata dell'ingrediente attivo. Questo terreno venne introdotto in 5 vasi e 20 semi di cavolo cinese (Brassica rupa L. var. Komatsuna Hara) vennero seminati in ciascuno dei vasi. Questi vasi vennero posti su di un piedestallo all'aperto. Sei settimane dopo la semina, le radici delle piante in crescita vennero lavate in acqua corrente ed esaminate rispetto alla presenza di affezione (malattia). Quindi, il grado di protezione venne calcolato secondo la seguente equazione.

Grado di protezione (%)

$$= \frac{\text{numero di piante intatte in ciascun gruppo}}{\text{numero di piante esaminate in ci ascun gruppo}} \times 100$$

I risultati così ottenuti sono illustrati nella
Tabella 2.

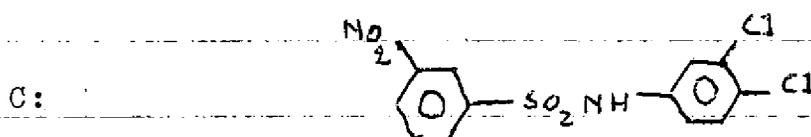
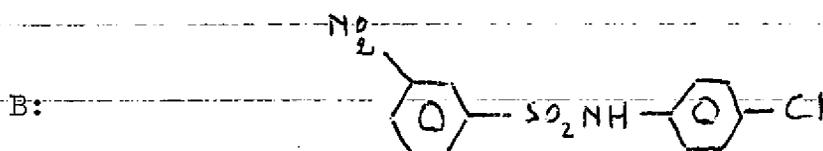
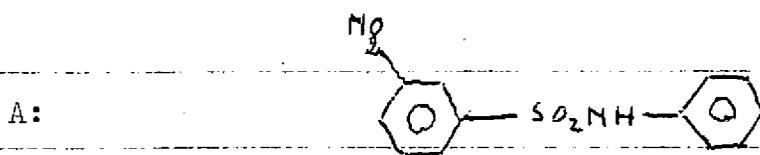
TABELLA 2

(Efficacia sulla protezione nei confronti delle malattie specie Brassica spp.; grado di protezione (%))

Composto No.	Quantità di ingrediente attivo per vaso (mg)			Fitotossicità
	5	10	20	
1	92,4	100,0	100,0	nulla
2	85,9	100,0	100,0	nulla
3	94,4	100,0	100,0	nulla
4	10,4	20,8	65,5	nulla
5	91,5	100,0	100,0	nulla
6	90,2	100,0	100,0	nulla
7	48,0	56,3	100,0	nulla
8	24,2	43,2	9,60	nulla
9	56,6	97,6	100,0	nulla
10	55,5	85,6	100,0	nulla
11	36,1	66,2	100,0	nulla
12	61,1	73,0	100,0	nulla
13	91,0	100,0	nulla	
14	86,0	96,5	100,0	nulla
15	78,6	93,2	100,0	nulla
16	54,8	95,6	100,0	nulla

Composto No.	Quantità di ingrediente attivo per vaso (mg)			Fitotossicità
	5	10	20	
17	81,4	100,0	100,0	Nulla
18	72,2	100,0	100,0	"
19	52,8	74,5	100,0	"
20	68,5	86,9	100,0	"
21	88,9	100,0	100,0	"
22	75,6	98,0	100,0	"
23	72,7	100,0	100,0	"
24	22,5	90,0	100,0	"
25	48,8	71,6	100,0	"
26	18,1	40,5	67,5	"
27	27,9	47,4	83,7	"
28	34,0	63,7	100,0	"
29	50,3	98,6	100,0	"
Controllo) [⊗] PCNB	12,0	32,2	60,6	"
A	0,0	12,8	18,7	"
B	0,0	10,8	15,8	"
C	0,0	4,5	32,6	"
Nessun trattam.	0,0	0,0	0,0	"

⊗) PCNB : Una polvere contenente 20% in peso di
pentacloronitrobenzene.



(A, B e C rappresentano i composti descritti nella pubblicazione di brevetto giapponese N. 15119/'72)

Prova di valutazione 2 (Prova di attività fungicida nei confronti dell'organismo batterico noto come golpe della foglia del riso)

In capsule di Petri del diametro di 9 cm., 15 ml di un mezzo agar acquoso all'1,5%, vennero versati e lasciati solidificare. Quindi, 5 ml di un mezzo di prova contenente l'organismo causale della golpe della foglia del riso (vale a dire *Xanthomonas Oryzae*) vennero versati nella capsula di cui sopra e solidificati fino a formare uno strato superiore. Un disco di carte del diametro di 7 mm. venne imbibito con una soluzione acetonica di concentrazione pari a 1000 ppm, di ciascun composto da esaminare, per 30 minuti, e venne poi po-

sto sul mezzo in esame. La capsula di Petri venne
~~infr~~ incubata a 28° C. per 24 ore ed il diametro
del risultante cerchio inibito venne misurato per
valutare l'attività fungicida del composto. Il mez-
zo in esame presentava la seguente composizione.

Composizione del mezzo in esame (in 1 litro di acqua)

<u>Componente</u>	<u>Quantità</u>
Sodio glutammato	2,0 g
Monopotassio fosfato	2,0 g
Magnesio cloruro	1,0 g
Solfato ferroso	0,1 g
Saccarosio	20,1 g
Estratto di lievito	2,0 g
Peptone	5,0 g
Agar	15-20 g

La composizione venne sciolta in un li-
tro di acqua distillata per sterilizzazione.

I risultati così ottenuti sono illustrati nella
tabella 3.

TABELLA 3

Vedi pagina seguente

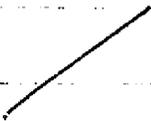


Tabella 3

Composto No.	Diametro del cerchio ini- bito (cm)	Composto No/	Diametro del cerchio ini- bito (cm)
5	3,0	19	3,2
6	2,9	20	3,3
11	3,2	24	3,0
12	3,1	(controllo) α	
13	3,1	A	0,0
15	2,8	B	0,0
16	2,9	C	0,0
18	3,3	D	2,5

α) A, B, C: Vedi note della tabella 2

D: Streptomicina solfato

Richiedente:

Mitsui Toatsu Chemicals Incorporated

PER TRADUZIONE CONFORME
UFFICIO BREVETTI ING. C. GREGORI

**DOCUMENTAZIONE
RILEGATA**

Stampato

Descrizione dell'invenzione avente per titolo:

"" DERIVATI DI 3-NITROBENZEN SOLFONANILIDI E COMPO-
SIZIONI FUNGICIDE, CONTENENTI GLI STESSI, PER IL CON-
TROLLO DI MALATTIE DI PIANTE ""

a nome: MITSUI TAOTSU CHEMICALS, INCORPORATED

a:No.2-5, Kasumigaseki 3-chome,

Chiyoda-ku, Tokyo - Giappone -

di nazionalità giapponese ed elettivamente domi-
ciliata a tutti gli effetti di Legge a Milano -

Via Dogana,1 - presso il mandatario Ufficio Brevetti

Ing. C. Gregorj -

(Deposit. il

4 GEN. 1983

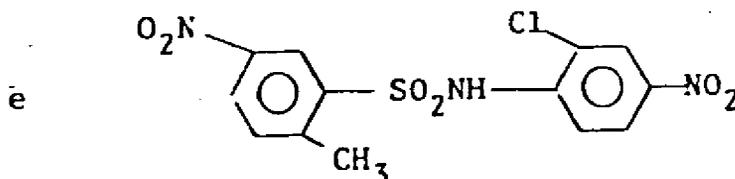
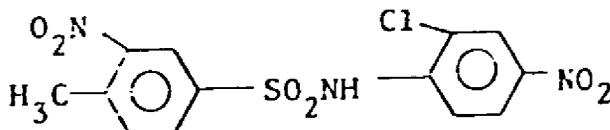
No.

19005 A/ 83

—oo—

RIASSUNTO

Sono descritti nuovi derivati di 3-nitrobenzen
solfonanilidi, e fra altri, quelli di formule:



come pure composizioni fungicide contenenti tali
composti come ingrediente attivo. I composti del-
l'invenzione sono particolarmente efficaci nel con-
trollo di malattie di piante e, in particolare,

UFFICIO BREVETTI
Ing. C. GREGORJ

della malattia nota come ernia o tubercolosi di Brassi-
ca spp., non presentano tossicità per l'uomo,
per le bestie ed i pesci, non presentano fito-
tossicità su colture, non hanno odore irritante
ne' spiacevole, e manifestano il loro eccellente ef-
fetto fungicida a basse concentrazioni. Di conse-
guenza, esse risultano idealmente utili in compo-
sizioni fungicide.

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce a nuo-
vi derivati di 3-nitrobenzen solfonanilidi ed a
composizioni fungicide, contenenti tali composti
in qualità di ingrediente attivo, per il control-
lo di malattie di piante.

Tecnologia anteriore

Costituisce un importante problema in agri-
cultura quello di ridurre od eliminare il danno
provocato da una coltivazione in continuo. Special-
mente in paesi e distretti aventi una area limita-
ta di terra coltivata, i cereali devono essere ri-
petutamente piantati lungo il corso dell'anno e,
percio', una coltivazione in continuo risulta inevi-
tabile.

In queste condizioni, fattori biologici asso-

ciati al terreno ostacolano la crescita di varie colture quali verdure, legumi, patate, fragole, tabacco, lingua del diavolo, crisantemo, garofano, violacciocca, gelso, melo, riso montano, e simili, cosicché gli agricoltori subiscono pesanti perdite. Inoltre, la situazione va peggiorando di anno in anno.

Tradizionalmente, il controllo di malattie di piante e, in particolare, di malattie originate dal terreno, è assai difficile e si avverte una continua esigenza di sviluppo di fungicidi di qualità eccellente. A mo' di esempio, il danno dovuto alla malattia nota come ernia o tubercolosi di Brassica spp. mostra la tendenza ad aumentare di anno in anno. Vale a dire importanti vegetali (come cavoli, cavoli cinesi, rape e simili) indispensabili alla dieta dell'uomo vengono considerevolmente danneggiati da parte di questa malattia nota come ernia o tubercolosi.

Attualmente, vari tentativi sono in corso per controllare malattie derivanti dal terreno, per mezzo di fungicidi. Tuttavia, fungicidi disponibili in commercio non sono in grado di produrre risultati vantaggiosi e non possono essere considerati come preferibili dal punto di vista pratico. Più specifica-

mente, nelle attuali circostanze, nessuno dei fungicidi applicabili al terreno, disponibili in commercio, risulta soddisfacente, per il fatto che essi presentano gli svantaggi di non riuscire a produrre il loro effetto fungicida a meno che non vengano impiegati ad elevate concentrazioni, tendere a rimanere nelle piante formanti la coltura o nel terreno, presentare una tossicità assai elevata nei confronti dell'uomo e delle bestie, tendere ad esercitare fitotossicità sulla coltura, e/o presentare un odore irritante, o spiacevole.

Ad esempio, composti del mercurio presentano una tossicità assai elevata e sostanze volatili come metil bromuro e cloropicrina tendono ad emanare un gas tossico ed irritante, cosicché possono dar luogo a un problema di inquinamento ambientale. Pentacloronitrobenzene (PCNB) non è in grado di controllare efficacemente la malattia nota come ernia o tubercolosi di Brassica spp., a meno che non venga somministrato alla coltura in grandi quantità. Inoltre, questo composto può difficilmente subire decomposizione, grazie alla sua stabile struttura chimica, il che comporta una possibilità di inquinamento del terreno. Inoltre, il PCNB tende ad essere associato a esaclorobenzene, in qualità di

impurezza, che risulta difficile da separare durante la preparazione di PCNB. E' ben noto che questo composto e' indesiderabile per il fatto che esso rimane nel terreno per un prolungato periodo di tempo e presenta pure una elevata tossicità. Inoltre, il metil isotiocianato richiede ripetute operazioni di degassificazione, al fine di evitare la sua fitotossicità. Tuttavia, la possibilità di fitotossicità non puo' essere completamente eliminata.

La benzen solfonanilide ed i suoi derivati sono noti da lungo tempo, ma solo poche cose sono note circa analoghi composti presentanti l'anello aromatico sostituito con un nitrogruppo. La pubblicazione di brevetto giapponese No.41638/1971 descrive la 2-nitrobenzen solfon-2,4-dicloroanilide, che e' efficace nel controllo del cancro degli agrumi. La pubblicazione di brevetto giapponese No.15119/1972 descrive tre benzen solfonanilidi nitro-sostituite (vale a dire, 3-nitrobenzen solfonanilide, 3-nitrobenzen solfon-4-cloroanilide, e 3-nitrobenzen solfon-3,4-dicloroanilide), che sono descritte come efficaci nel controllo delle malattie note

come "macchie brune" e "pellicularia" del riso .
Il brevetto giapponese aperto al pubblico esame, No.31655/1982 descrive 2-nitrobenzen solfon-2,6-dietyl-

anilide, che e' descritta come efficace nel controllo della brusone del riso.

Come in precedenza descritto, sono note nella tecnologia anteriore, numerose benzen solfonanilidi, nitro-sostituite. Tuttavia, nulla e' noto circa le benzen solfonanilidi nitro-sostituite presentanti anelli aromatici sostituiti con nitro-gruppi oppure aventi il gruppo benzensolfonile sostituito sia con un nitro-gruppo che con un radicale alchile, come pure circa i derivati delle 3-nitrobenzen solfonanilidi presentanti un sostituente a carattere di alogeno in posizione 2 del gruppo anilिनico, oppure presentante un sostituente a carattere di alogeno soltanto nella posizione 3 del gruppo anilino. Inoltre, non e' possibile trovare traccia di esperimenti sull'attitudine della benzen solfonanilide e dei suoi derivati a controllare malattie originate dal terreno, e neppure della letteratura che ne descriva l'efficacia nel controllo di malattie originate dal terreno.

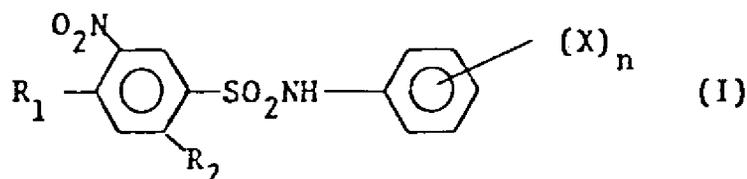
Descrizione dell'invenzione

Costituisce oggetto della presente invenzione realizzare nuovi derivati delle 3-nitrobenzen solfonanilidi.

Costituisce un altro oggetto della presente in-

—venzione realizzare nuove composizioni fungicide che siano particolarmente efficaci nel controllo di malattie di piante e, in special modo, contro la malattia nota come l'ernia o tubercolosi delle Brassica spp.

I sopra accennati scopi della presente invenzione vengono raggiunti realizzando, in qualità di nuovi composti, derivati delle 3-nitrobenzen solfonanilidi aventi la formula generale:



in cui R_1 ed R_2 rappresentano ciascuno un atomo di idrogeno od un radicale metile, X rappresenta un atomo di alogeno, un radicale metile, oppure un gruppo nitro, n rappresenta un numero intero compreso fra 1 e 3 e, quando n e' uguale a 2 o 3, gli atomi o radicali rappresentati da X possono essere identici oppure differenti fra di loro, ma i due composti in cui R_1 ed R_2 sono entrambi atomi di idrogeno, e $(X)_n$ e' 4-cloro oppure 3,4-dicloro sono esclusi, come pure realizzando composizioni fungicide per il controllo di malattie di piante, le quali compo-

zioni contengano tali composti come ingrediente attivo.

I composti della presente invenzione non mostrano tossicità per l'uomo ne' per le bestie, ne' tossicità per pesci e crostacei, non esercitano fitotossicità su colture, non hanno odore irritante ne' spiacevole, e possono controllare malattie di piante a concentrazioni così basse che la quantità di fungicida impiegata e quindi la possibilità di inquinamento del terreno possano essere ridotte. Pertanto, questi composti possono essere impiegati idealmente come fungicidi per il controllo delle malattie di piante.

Forma realizzativa preferita dell'invenzione

I punti di fusione, come pure i risultati dell'analisi elementare, di tipici composti dei derivati 3-nitrobenzen solfonanilidici della presente invenzione, sono mostrati nella Tabella 1.

I derivati 3-nitrobenzen solfonanilidici secondo la presente invenzione possono essere preparati facendo reagire un corrispondente derivato a carattere di 3-nitrobenzen solfonil cloruro con un corrispondente derivato anilिनico in presenza di piridina. La reazione puo' opportunamente essere condotta in solventi inerti come toluene, xilene, nitrobenzene e

simili. Tuttavia, quando la piridina viene impiegata in grandi quantità, essa può anche essere utilizzata come solvente. La temperatura di reazione può variare fra 70 e 200°C, l'intervallo preferito essendo compreso fra 100 e 140°C. Il tempo di reazione può variare fra 5 e 30 ore, la gamma preferita essendo compresa fra 5 e 20 ore.

Il metodo per preparare i composti della presente invenzione viene spiegato più specificamente riferendosi agli esempi che seguono.

Esempio 1 [Sintesi della 3-nitro-4-metilbenzen solfon-
2-cloro-4-nitroanilide (Composto No.8)]

Tabella 1

Composto No.	Sostituenti nella formula generale (I)			Punto di fusione (°C)	Analisi elementare (%) [valore trovato/(valore calcolato)]				
	R ₁	R ₂	(X) _n		C	H	N	S	Alogeno
1	CH ₃	H	4-I	136-138	37,29 (37,32)	2,67 (2,63)	6,37 (6,70)	7,71 (7,66)	30,41[I] (30,38)
2	CH ₃	H	2,3-Cl ₂	155,5-157	43,23 (43,21)	2,80 (2,77)	7,79 (7,76)	8,83 (8,86)	19,64[Cl] (19,67)
3	CH ₃	H	2,4-Cl ₂	144,5-146	43,18 (43,21)	2,80 (2,77)	7,75 (7,76)	8,82 (8,86)	19,71[Cl] (19,67)
4	CH ₃	H	2,5-Cl ₂	126-128	43,23 (43,21)	2,74 (2,77)	7,72 (7,76)	8,83 (8,86)	19,70[Cl] (19,67)
5	CH ₃	H	3,5-Cl ₂	137-139	43,19 (43,21)	2,81 (2,77)	7,80 (7,76)	8,81 (8,86)	19,71[Cl] (19,67)
6	CH ₃	H	2-Br 4,5-Cl ₂	169,5-171,5	35,51 (35,45)	2,12 (2,05)	6,34 (6,36)	7,31 (7,27)	17,99[Br] (18,18) 16,08[Cl] (16,14)
7	CH ₃	H	4-NO ₂	191-193	46,31 (46,29)	3,32 (3,26)	12,50 (12,46)	9,42 (9,50)	

UFFICIO BREVETTI
Ing. G. GREGORI

Tabella 1 (continuazione)

Composto No.	Sostituenti nella formula generale (I)			Punto di fu- sione (°C)	Analisi elementare (%) [valore trovato/(valore calcolato)]				
	R ₁	R ₂	(X) _n		C	H	N	S	Alogeno
8	CH ₃	H	2-Cl 4-NO ₂	175-177	42,26 (41,99)	2,55 (2,69)	11,36 (11,31)	8,55 (8,61)	9,68[Cl] (9,56)
9	CH ₃	H	2-Cl 5-NO ₂	165-167	41,72 (41,99)	2,64 (2,69)	11,25 (11,31)	8,56 (8,61)	9,60[Cl] (9,56)
10	CH ₃	H	2-CH ₃ 5-NO ₂	148-150	47,89 (47,86)	3,68 (3,70)	11,94 (11,97)	9,09 (9,12)	
11	CH ₃	H	2-CH ₃ 6-NO ₂	146-148	47,90 (47,86)	3,72 (3,70)	11,94 (11,97)	9,16 (9,12)	
12	CH ₃	H	2-NO ₂ 4-CH ₃	146,5-148,5	47,80 (47,86)	3,65 (3,70)	11,88 (11,97)	9,23 (9,12)	
13	H	CH ₃	2-Cl	189-191,5	47,81 (47,78)	3,40 (3,37)	8,55 (8,58)	9,77 (9,80)	10,84[Cl] (10,87)
14	H	CH ₃	4-Cl	139,5-142	47,80 (47,78)	3,40 (3,37)	8,54 (8,58)	9,85 (9,80)	10,91[Cl] (10,87)
15	H	CH ₃	4-F	127-128,5	50,27 (50,32)	3,50 (3,55)	9,08 (9,03)	10,29 (10,32)	6,04[F] (6,13)

Tabella 1 (continuazione)

Composto	Sostituenti nella formula generale (I)			Punto di fusione (°C)	Analisi elementare (%) [valore trovato/(valore calcolato)]				
	R ₁	R ₂	(X) _n		C	H	N	S	Alogeno
16	H	CH ₃	4-I	171-172,5	37,28 (37,32)	2,54 (2,63)	6,80 (6,70)	7,52 (7,66)	30,29 [I] (30,38)
17	H	CH ₃	2,4-Cl ₂	167-168,5	43,18 (43,21)	2,74 (2,77)	7,80 (7,76)	8,76 (8,86)	19,84 [Cl] (19,67)
18	H	CH ₃	2,5-Cl ₂	127,5-128,5	43,19 (43,21)	2,79 (2,77)	7,72 (7,76)	8,80 (8,86)	19,70 [Cl] (19,67)
19	H	CH ₃	3,5-Cl ₂	184-186	43,30 (43,21)	2,81 (2,77)	7,74 (7,76)	8,91 (8,86)	19,64 [Cl] (19,67)
20	H	CH ₃	2-Br 4,5-Cl ₂	177-179	35,49 (35,45)	2,09 (2,05)	6,40 (6,36)	7,30 (7,27)	18,09 [Br] (18,18) 16,19 [Cl] (16,14)
21	H	CH ₃	2-Cl 4-NO ₂	227-229	42,18 (41,99)	2,51 (2,69)	11,23 (11,31)	8,57 (8,61)	9,49 [Cl] (9,56)
22	H	H	3-Cl	131-133	45,92 (46,08)	2,74 (2,88)	8,89 (8,96)	10,11 (10,24)	11,40 [Cl] (11,36)

Tabella 1 (continuazione)

Composto No.	Sostituenti nella formula generale (I)			Punto di fu- sione (°C)	Analisi elementare (%) [valore trovato/(valore calcolato)]				
	R ₁	R ₂	(X) _n		C	H	N	S	Alogeno
23	H	H	2-I	110-112	35,70 (35,64)	2,19 (2,23)	6,89 (6,93)	7,98 (7,92)	31,22[I] (31,44)
24	H	H	2,4-Cl ₂	143,5-144,5	41,62 (41,50)	2,34 (2,31)	8,10 (8,07)	9,18 (9,22)	20,09[Cl] (20,46)
25	H	H	2,5-Cl ₂	156-158	41,44 (41,50)	2,29 (2,31)	8,10 (8,07)	9,30 (9,22)	20,70[Cl] (20,46)
26	H	H	2,4,6-Cl ₃	210-211	37,64 (37,75)	1,79 (1,83)	7,30 (7,34)	8,42 (8,39)	27,88[Cl] (27,29)
27	H	H	2-Cl 4-NO ₂	179-180	40,31 (40,28)	2,23 (2,24)	11,84 (11,75)	8,79 (8,95)	9,89[Cl] (9,93)
28	H	H	2-Cl 5-NO ₂	213-214	40,33 (40,28)	2,25 (2,24)	11,79 (11,75)	8,90 (8,95)	9,92[Cl] (9,93)

Venne preparata una soluzione sciogliendo 3,4 g (0,02 moli) di 2-cloro-4-nitroanilina in 30 ml di piridina. Mentre questa soluzione veniva mantenuta sotto agitazione a 80-90°C, 4,8 g (0,02 moli) di 3-nitro-4-metilbenzen solfonil cloruro erano aggiunti lentamente alla stessa. Successivamente, questa miscela venne agitata a 100-110°C per 5 ore in modo da completare la reazione. La risultante miscela di reazione venne raffreddata fino a temperatura ambiente, versata in 100 ml di acqua fredda, ed il tutto venne lasciato a riposo per un certo periodo di tempo. Il precipitato che così si formò venne estratto due volte mediante scuotimento con porzioni da 200 ml di etil acetato. Questo estratto venne lavato con acqua, disidratato sopra sodio solfato anidro, e quindi sottoposto a rimozione, mediante stripping, di etil acetato a pressione ridotta. Il residuo venne sottoposto a cromatografia su gel di silice (impiegando una miscela 3:1 di toluene ed etil acetato come solvente di sviluppo) ottenendosi 4,5 g di un prodotto desiderato in una resa pari al 60%. Questo prodotto consisteva di una sostanza cristallina di colore giallo chiaro, ed il suo punto di fusione ed i risultati dell'analisi elementare sono mostrati nella Tabel-

la 1. I valori ottenuti mediante analisi NMR e IR sono forniti qui di seguito:

$$\text{NMR: } \delta_{\text{TMS}}^{\text{DMSO D}_6} = 2,60 \text{ (3H, S, CH}_3\text{)}$$

$$\text{IR: } \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1}) = 3260 \text{ (NH)}$$

Esempio 2 [Sintesi di 3-nitro-4-metilbenzen solfon-
2-cloro-5-nitroanilide (Composto No.9)]

Venne preparata una soluzione sciogliendo 3,4 g (0,02 moli) di 2-cloro-5-nitroanilina e 3,2 g (0,04 moli) di piridina in 200 ml di toluene. Mentre questa soluzione veniva mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente, una soluzione consistente di 4,8 g (0,02 moli) di 3-nitro-4-metilbenzen solfonil cloruro in 50 ml di toluene venne lentamente aggiunta ad essa. Successivamente, questa miscela venne riscaldata a 110°C ed agitata a riflusso per 20 ore in modo da ottenere la reazione di condensazione. Dopo che dalla miscela di reazione risultante toluene venne rimosso, mediante stripping, sotto pressione ridotta, il residuo venne estratto con 200 ml di etil acetato. L'estratto venne lavato a fondo con acido cloridrico diluito ed acqua, venne disidratato sopra sodio solfato anidro, e quindi sottoposto a stripping di etil acetato sotto

pressione ridotta, fino ad ottenere un prodotto grezzo. Questo prodotto grezzo venne sottoposto a cromatografia su gel di silice (impiegando una miscela 5:1 di toluene ed etil acetato come solvente di sviluppo) fino ad ottenere 4,0 g di un prodotto di elevata purezza in una resa pari al 53,8%. Il punto di fusione di questo prodotto ed i risultati della analisi elementare dello stesso sono mostrati nella Tabella 1. I valori ottenuti mediante la relativa analisi NMR e IR sono forniti qui di seguito.

NMR: $\delta_{\text{TMS}}^{\text{DMSO D}_6} = 2,60$ (3H, S, CH₃)

IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1}) = 3220$ (NH)

Esempio 3 [Sintesi della 5-nitro-2-metilbenzen solfon-
2-cloro-4-nitroanilide (Composto No.21)]

Venne preparata una soluzione sciogliendo 3,4 g (0,02 moli) di 2-cloro-4-nitroanilina e 8,0 g (0,1 moli) di piridina in 200 ml di nitrobenzene. Mentre questa soluzione veniva mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente, venne lentamente aggiunta ad essa una soluzione consistente di 4,8 g (0,02 moli) di 5-nitro-2-metilbenzene solfonil cloruro in 50 ml di nitrobenzene. Successivamente,

questa miscela venne agitata a 130-140°C per 10 ore fino a completare la reazione. Dopo che la risultante miscela di reazione venne lasciata raffreddare, nitrobenzene venne rimosso da essa mediante distillazione con vapore acqueo. Il residuo cristallino così formato venne raccolto mediante filtrazione e ricristallizzato da etanolo, fino ad ottenere 5,0 g del prodotto desiderato in una resa pari al 67,3%. Il punto di fusione di questo prodotto ed i risultati della relativa analisi elementare sono mostrati nella Tabella. I valori ottenuti mediante le relative analisi NMR e IR sono forniti qui sotto.

NMR: $\delta_{\text{TMS}}^{\text{DMSO } D_6} = 2,75$ (3H, S, CH₃)

IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1}) = 3265$ (NH)

Esempio 4

In modo analogo a quello descritto nell'esempio 1, Composti No.2, No.5, No.10, No.11, No.16, No.18, No.23, No.27 e No.28 vennero preparati impiegando opportune combinazioni di materiali di partenza, vale a dire, derivati a carattere di 3-nitrobenzen solfonil cloruro e derivati anilिनici. I punti di fusione di questi composti, nonche' i risultati

delle relative analisi elementari sono mostrati nella Tabella 1.

Esempio 5

In modo analogo a quello descritto nell'esempio 2, Composti No.1, No.6, No.7, No.14, No.15, No.20, No.22 e No.26 vennero preparati impiegando adatte combinazioni di materiali di partenza, vale a dire, derivati di 3-nitrobenzen solfonil cloruro e derivati anilini. I punti di fusione di questi composti nonché i risultati delle relative analisi elementari sono mostrati nella Tabella 1.

Esempio 6

In modo analogo a quello descritto nell'esempio 3, i composti No.3, No.4, No.12, No.13, No.17, No.19, No.24, e No.25 vennero preparati/impiegando adatte combinazioni di materiali di partenza, vale a dire derivati di 3-nitrobenzen solfonil cloruro e derivati anilini.

I punti di fusione di questi composti, nonché i risultati delle relative analisi elementari sono mostrati nella Tabella 1.

Le composizioni fungicide della presente invenzione possono presentarsi sotto una qualsiasi forma desiderata, adatta per l'impiego come preparati per l'agricoltura e per l'orticoltura, in particolare

formulazioni fungicide, a patto che contengano almeno un composto della sopra citata formula generale (I) in qualità di ingrediente attivo. Ad esempio, in conformità allo scopo previsto, i composti della presente invenzione possono essere impiegati tal quali, oppure possono essere combinati con adatti veicoli in modo da ottenerli in varie forme, come ad esempio polveri fini da aspergere, granuli, granuli fini, polveri bagnabili, formulazioni fluidificabili, concentrati emulsionabili, e simili. Di preferenza, la quantità di ingrediente attivo presente in una tale composizione è compreso nell'intervallo fra 2 e 5 % per le polveri fini, i granuli ed i granuli fini, nell'intervallo fra 40 e 60% per le polveri bagnabili e le formulazioni fluidificabili; e nell'intervallo fra 30 e 50 per i concentrati emulsionabili.

Specifici esempi di veicoli solidi utili comprendono argilla, talco, caolino, bentonite, terra di diatomite, silice, calcio carbonato, calcio solfato, e simili. Specifici esempi di veicoli liquidi utilizzabili comprendono acqua, idrocarburi aromatici, idrocarburi alifatici, alcoli, esteri, chetoni, amidi acide, acidi grassi, olii animali e vegetali, vari agenti surfattivi, e simili. Inoltre,

adatti agenti ausiliari come agenti di distribuzione, emulsionanti, bagnanti, disperdenti, adesivanti, e simili, possono essere aggiunti al fine di garantirne l'efficienza. Inoltre, i composti della presente invenzione possono essere impiegati in miscela con vari materiali per uso agricolo come, erbicidi, insetticidi, acaricidi, altri fungicidi, agenti condizionatori del terreno, fertilizzanti, e simili, oppure possono essere impiegati come additivi.

Le composizioni fungicide della presente invenzione possono essere usate mediante spruzzatura degli stessi direttamente sulla pianta in coltura la cui malattia deve essere controllata. Inoltre, a seconda della necessità, esse possono essere somministrate all'ambiente in cui cresce la pianta in questione, vale a dire, la superficie dell'acqua, il terreno, o simile, possono essere miscelate nel terreno stesso.

La quantità di composizione fungicida impiegata può variare in conformità all'impiego previsto. Nel caso di concentrati emulsionabili polveri bagnabili, e simili, risulta ordinariamente vantaggioso spruzzare gli stessi sotto forma di dispersione che contenga l'ingrediente attivo, vale a dire, il composto della

presente invenzione, ad una concentrazione compresa fra 10 e 1000 ppm. Tuttavia, nel caso in cui venga impiegato un piccolo volume di dispersione altamente concentrata oppure una dispersione venga spruzzata per mezzo di aereo, la concentrazione della dispersione puo' essere aumentata a piacere. Nel caso di polveri fini da aspergere, granuli, e simili, la quantità di composizione fungicida impiegata puo' essere variata a seconda della dimensione della pianta in coltura, della densità dell'organismo patogeno, della sua sensibilità all'agente fungicida, e di fattori analoghi. Tuttavia, essi possono essere ordinariamente impiegati sostanzialmente nella medesima quantità di fungicidi di tipo tradizionale.

Quando si desidera controllare la malattia nota come "ernia" o "tubercolosi" delle specie Brassica , i composti della presente invenzione vengono preferibilmente impiegati tal quali, oppure in una qualsiasi delle forme sopra descritte, ed applicati, prima della piantagione della coltura, in quantità tale da fornire da 5 e 20 kg dell'ingrediente attivo per ettaro.

Vari esempi di composizioni fungicide contengono un composto secondo la presente invenzione in qualità di ingrediente attivo sono descritte qui

sotto. Tuttavia, resta inteso che il tipo e la proporzione degli additivi impiegati non sono limitati a questi ed il contenuto di ingrediente attivo può variare ampiamente. I composti secondo la presente invenzione che vengono impiegati come ingrediente attivo in queste composizioni fungicide presentano le medesime designazioni stabilite nella Tabella 1.

Composizione fungicida 1 [Polvere fine da aspergere]

Una miscela consistente di 10,5 g di Composto No.8, 2,0 g di Carplex No.80 ("nerofumo bianco"; un prodotto della Shionogi Pharmaceutical Co.), e 87,5 g di argilla vennero polverizzati fino ad ottenere una polvere fine.

Composizione fungicida 2 [Granuli]

Il composto No.9 polverizzato (20,5 g) venne intimamente miscelato con 2,0 g di Gohsenol GL-05S (PVA; prodotto della Nihon Synthetic Chemistry Co.), 2,0 g di Sun Extract p-252 (sale sodico dell'acido lignin solfonico; un prodotto della Sanyo Kokusaku Pulp Co.), e 75,5 g di argilla. Questa miscela venne inumidita con un'appropriata quantità di acqua e quindi sottoposta a granulazione per mezzo di una macchina ad estrusione. I granuli risultanti vennero essiccati all'aria a 60-90°C, vennero frantumati, e quindi regolati ad una dimensione particellare di

0,3-1 mm per mezzo di un classificatore.

Composizione fungicida 3 [Polvere bagnabile]

Una miscela consistente di 50,5 g di composto No.21, 5,0 g di Sorpol 5039 (una miscela di uno speciale agente tensioattivo non-ionico/anionico e "nerofumo bianco"; un prodotto della Toho Chemicals Co.), e 44,5 g di Radiolite No.200 (terra di diatomee calcinata; un prodotto della Showa Chemicals Co.) venne polverizzata fino ad ottenere una polvere bagnabile.

Composizione fungicida 4 [Formulazione fluidificabile]

Il composto No.27 (40,0 g) venne miscelato con 10,0 g di sale sodico dell'acido lignin solfonico, 1,0 g di gomma arabica, e 49,0 g di acqua. Questa miscela venne polverizzata con un dispositivo di macinazione a sabbia in modo da formare una formulazione fluidificabile.

Verranno ora trattati, qui di seguito, gli effetti della presente invenzione. Le malattie di colture agricole ed orticole che risultano attualmente difficili da controllare in modo efficace comprendono malattie batteriche, malattie virali e varie malattie originate dal terreno. I composti della presente invenzione mostrano una eccellente prestazione come fungicidi per il controllo di ma-

lattie di piante, in quanto essi risultano efficaci nel controllare malattie batteriche (ad esempio la malattia batterica nota come golpe della foglia del riso) e malattie originate dal terreno (ad esempio, la malattia nota come ernia o tubercolosi delle specie Brassica). La loro efficacia e' illustrata in modo più completo dalle seguenti prove di valutazione. I composti impiegati in queste prove presentano le stesse designazioni stabilite nella Tabella 1.

Prova di valutazione 1 [Prova per la protezione nei confronti di malattie / note come ernia o tubercolosi di Brassica spp.]

Una polvere fine da aspergere preparata secondo il procedimento della composizione fungicida 1 venne aggiunta e miscelata ad 1,0 kg di terreno contaminato con l'organismo che causa la sopra citata malattia di Brassica spp. (ossia, *Plasmodiophora brassicae*), così da fornire la quantità specificata dell'ingrediente attivo. Questo terreno venne introdotto in 5 vasi e 20 semi di cavolo cinese (*Brassica rapa* L. var. *Komatsuna Hara*) vennero insemiati in ciascuno dei vasi. Questi vasi vennero posti su un piedistallo all'aperto. Sei settimane dopo l'inseminazione, le radici delle piante in crescita vennero lavate in acqua corrente ed esaminate rispetto alla presenza di affezione (malattia). Quindi, il grado o livello

di protezione venne calcolato secondo la seguente equazione.

Grado di protezione (%)

$$\frac{\text{numero di piante intatte in ciascun gruppo}}{\text{numero di piante esaminate in ciascun gruppo}} \times 100$$

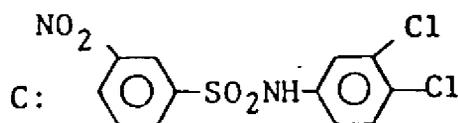
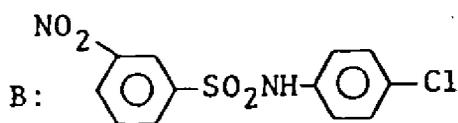
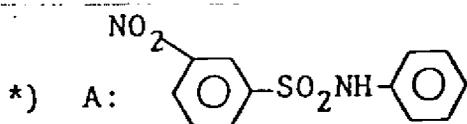
Come fungicidi di controllo, vennero impiegati i composti descritti nella pubblicazione di brevetto giapponese No.15119/1972 (ad esempio, 3-nitrobenzen solfonanilide, 3-nitrobenzen solfon-4-cloroanilide, e 3-nitrobenzen solfon-3,4-dicloroanilide. Questa prova venne condotta in triplice copia e venne fatta la media dei livelli di protezione relativi alle rispettive prove. I risultati così ottenuti sono mostrati nella Tabella 2.

Tabella 2

Composto No.	Quantità di ingrediente attivo per vaso (mg)			Fitotossicità
	5	10	20	
1	48,0	56,3	100,0	Nulla
2	24,2	43,2	96,0	"
3	56,6	97,6	100,0	"
4	55,5	85,6	100,0	"
5	36,1	66,2	100,0	"
6	61,1	73,0	100,0	"
7	22,5	90,0	100,0	"
8	100,0	100,0	100,0	"
9	91,0	100,0	100,0	"
10	70,4	92,8	100,0	"
11	61,2	100,0	100,0	"
12	48,8	71,6	100,0	"
13	86,0	96,5	100,0	"
14	50,3	96,6	100,0	"
15	78,6	93,2	100,0	"
16	54,8	95,6	100,0	"
17	81,4	100,0	100,0	"
18	72,2	100,0	100,0	"
19	52,8	74,5	100,0	"
20	68,5	86,9	100,0	"

Tabella 2 (continuazione)

Composto No.	Quantità di ingrediente attivo per vaso (mg)			Fitotossicità
	5	10	20	
21	98,9	100,0	100,0	Nulla
22	92,4	100,0	100,0	"
23	85,9	100,0	100,0	"
24	94,4	100,0	100,0	"
25	75,6	98,0	100,0	"
26	72,7	100,0	100,0	"
27	91,5	100,0	100,0	"
28	90,2	100,0	100,0	"
A*	0,0	12,8	18,7	"
B*	0,0	10,8	15,8	"
C*	0,0	4,5	32,6	"
Nessun trattamento	0,0	0,0	0,0	"



Prova di valutazione 2 [Prova di attività fungicida nei confronti dell'organismo batterico noto come golpe della foglia del riso]

In capsule di Petri del diametro di 9 cm, 15 ml di un mezzo agar acquoso all'1,5% vennero versati e lasciati solidificare. Quindi, 5 ml di un mezzo di prova contenente l'organismo causale della golpe della foglia del riso (vale a dire *Xanthomonas oryzae*) vennero versati nella capsula di cui sopra e solidificati fino a formare uno strato superiore. Un disco di carta del diametro di 7 mm venne imbibito con una soluzione acetonica di concentrazione pari a 1000 ppm, di ciascun composto da esaminare, per 30 minuti, e venne poi posto sul mezzo in esame. La capsula di Petri venne incubata a 28°C per 24 ore ed il diametro del risultante cerchio inibito venne misurato allo scopo di valutare l'attività fungicida del composto. Il mezzo in esame presentava la seguente composizione.

<u>Composizione del mezzo in esame</u> (in 1 litro di acqua)	<u>Quantità</u>
Sodio glutammato	2,0 g
Monopotassio fosfato	2,0 g
Magnesio cloruro	1,0 g
Solfato ferroso	0,1 g
Saccarosio	20,1 g
Estratto di lievito	2,0 g
Peptone	5,0 g
Agar	15-20 g

Come fungicidi di controllo, vennero impiegati gli stessi composti usati nella prova di valutazione 1 (vale a dire, i tre composti descritti nella pubblicazione di brevetto giapponese No.15119/1972) e streptomicina solfato, sotto forma di soluzioni acetoniche di concentrazioni pari a 1000 ppm. I risultati così ottenuti sono mostrati nella Tabella 3.

Tabella 3

Composto No.	Diametro del cerchio inibito (cm)	Composto No.	Diametro del cerchio inibito (cm)
2	3,0	18	3,3
4	3,0	19	3,2
5	3,2	20	3,3
6	3,0	21	3,3
8	3,2	A*	0,0
14	3,0	B*	0,0
15	2,8	C*	0,0
16	2,9	D*	2,5

* A, B, C: si vedano le note alla Tabella 2.

D: Streptomicina solfato.

Prova di valutazione 3 [Prova "sul campo" per la protezione nei confronti della malattia nota come ernia o tubercolosi di specie Brassica .]

All'intera superficie di un campo in cui questa malattia si era abitualmente verificata venne

somministrato un fertilizzante complesso in quantità tale da fornire 30 kg ciascuno di N, P₂O₅, e K₂O per 10 are. Dopo essere stato arato, il campo venne suddiviso in zone da 4 m x 5 m ciascuna presentante un'area di 20 m². Una polvere fine preparata secondo il procedimento della composizione fungicida venne distribuita in modo uniforme nella quantità specificata e venne intimamente miscelata con il terreno per mezzo di un piccolo coltivatore. Il giorno seguente, pianticelle di cavolo cinese (varietà Muso) che erano state fatte crescere in vasi di carta per 3 settimane vennero piantate con una ampiezza fra i bordi pari a 60 cm ed una distanza fra le piante pari a 45 cm. Sette settimane dopo l'operazione di piantagione, le radici delle piante vennero estratte ed esaminate rispetto al grado di affezione (ossia, di ammalamento). Il grado di affezione venne calcolato, unitamente all'indice di affezione, quale definito dalla seguente equazione.

$$\text{Indice di affezione} = \frac{0 \times n_0 + 1 \times n_1 + 2 \times n_2 + 3 \times n_3}{N}$$

dove n₀: numero di individui in cui non si osserva rigonfiamento.

n₁: Numero di individui in cui si osservano rigonfiamenti soltanto su radici laterali.

n₂: Numero di individui in cui si osservano ri_

gonfiamenti sia sulla radice principale che su radici laterali, ma tali rigonfiamenti non sono di entità notevole.

n_3 : Numero di individui in cui si osservano rigonfiamenti di notevole entità sia sulla radice principale che su radici laterali.

N: Numero totale di individui esaminati.

Inoltre, la porzione sporgente dal terreno delle piante venne esaminata rispetto alla resa. Una polvere fine di PCNB (contenente il 20% dell'ingrediente attivo) venne usata come fungicida di controllo. Questa prova venne condotta in triplice copia ed i risultati così ottenuti sono mostrati nella Tabella 4.

Tabella 4

Com- posto No.	Quantità di in- grediente atti- vo usato (kg/ha)	Grado di affe- zione (%)	Indice di affe- zione	Resa* (ton /ha)	Fitotossici- tà
8	10	12,0	0,25	145,0	Nulla
	20	2,5	0,06	156,0	"
	40	0,0	0,00	160,3	"
21	10	12,5	0,30	131,2	Nulla
	20	3,0	0,10	152,0	"
	40	0,0	0,00	156,3	"
PCNB (con- trollo)	40	100,0	2,68	80,2	Nulla
	60	94,5	2,21	100,2	"
Nes- sun trat- tamen- to	-	100,0	3,00	24,0	Nulla

*) Peso di cavoli cinesi preparati per scopi commerciali mediante rimozione di 5-7 foglie esterne.

Prova di valutazione 4 [Prova relativa alla protezione
nei confronti di golpe della foglia del riso]

Un gruppo di 10 pianticelle di riso vestito (varietà Kinmaze) venne piantato in vasi e coltivato in serra. Non appena le piante raggiunsero lo stadio di sei foglie, una polvere bagnabile, preparata dal composto No.8 secondo il procedimento della composizione fungicida 3, venne dispersa in acqua fino ad una concentrazione predeterminata e la risultante dispersione venne spruzzata uniformemente sugli steli e sulle foglie in una quantità pari a 20 ml per vaso.

Dopo che il materiale spruzzato fu essiccato, 10 foglie cresciute per ultime, per ciascun vaso, vennero inoculate, mediante iniezione multipla, con una sospensione dell'organismo causale, ossia attivo, di golpe della foglia del riso (vale a dire *Xanthomonas oryzae*) che era stato precedentemente coltivato ^{un} in/mezzo, o terreno di Wakimoto.

Due o tre settimane dopo l'inoculazione, si osservarono le macchie di foglie ammalate. Il grado di protezione venne calcolato secondo la seguente equazione.

Grado di protezione (%)

$$\frac{\text{(Lunghezza della macchia in un gruppo non trattato)}}{\text{(Lunghezza della macchia in un gruppo non trattato)}} \times 100$$

Come fungicidi di controllo, vennero impiegati i composti descritti nella pubblicazione di brevetto giapponese No.41638/1971 (ossia, 2-nitrobenzen solfon-2,4-dicloroanilide) ed una polvere bagnabile a base di fenazina (contenente il 10% di ossido di fenazina; un prodotto della Meiji Seika Co.). I risultati così ottenuti sono mostrati nella Tabella 5.

Tabella 5

Composto No.	Concentrazione di ingrediente attivo nel materiale di spruzzatura (ppm)	Grado di protezione (%)	Fitotossicità
B	500	92,5	Nulla
A*	500	87,5	Nulla
B*	500	57,0	Nulla

*) A: 2-Nitrobenzen solfon-2,4-dicloroanilide (controllo).

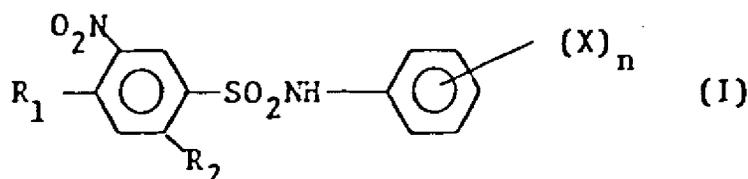
B: Polvere bagnabile fenazinica (Controllo).

Come si può osservare dalle prove di

valutazione sopra descritte, i composti della presente invenzione sono efficaci nel controllo di malattie di piante causate da batteri o funghi e, per ciò, presentano una eccellente prestazione come fungicidi per impieghi in agricoltura ed in orticoltura.

RIVENDICAZIONI

1. Derivato di 3-nitrobenzen solfonanilide avente la formula generale:

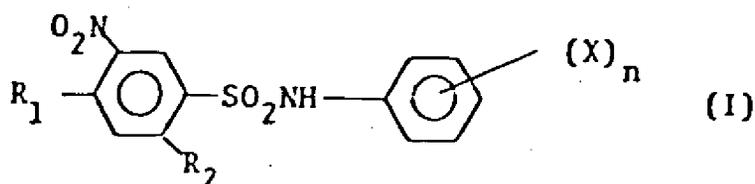


in cui R_1 ed R_2 rappresentano ciascuno un atomo di idrogeno od un radicale metile, X rappresenta un atomo di alogeno, un radicale metile, oppure un gruppo nitro, n rappresenta un numero intero compreso fra 1 e 3 e, quando n è uguale a 2 o 3, gli atomi o radicali rappresentati da X possono essere identici oppure differenti fra di loro, ma i due composti in cui R_1 ed R_2 sono entrambi atomi di idrogeno, e $(X)_n$ è 4-cloro oppure 3,4-dicloro sono esclusi.

2. Derivato di 3-nitrobenzen solfonanilide secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nella formula generale (I), R_1 rappresenta un radicale metile, R_2 e' un atomo di idrogeno, e $(X)_n$ e' 4-iodo, 2,3-dicloro, 2,4-dicloro, 2,5-dicloro, 3,5-dicloro, 2-bromo-4,5-dicloro, 4-nitro, 2-cloro-4-nitro, 2-cloro-5-nitro, 2-metil-5-nitro, 2-metil-6-nitro, oppure 2-nitro-4-metile.
3. Derivato di 3-nitrobenzen solfonanilide secondo la rivendicazione 1, in cui nella formula generale (I), R_1 rappresenta un atomo di idrogeno, R_2 e' un radicale metile, e $(X)_n$ e' 2-cloro, 4-cloro, 4-fluoro, 4-iodo, 2,4-dicloro, 2,5-dicloro, 3,5-dicloro, 2-bromo-4,5-dicloro, oppure 2-cloro-4-nitro.
4. Derivato di 3-nitrobenzen solfonanilide secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che, nella formula generale (I), R_1 ed R_2 rappresentano entrambi atomi di idrogeno e $(X)_n$ e' 2-iodo, 3-cloro, 2,4-dicloro, 2,5-dicloro, 2,4,6-tricloro, 2-cloro-4-nitro, oppure 2-cloro-5-nitro.
5. Derivato di 3-nitrobenzen solfonanilide secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal

fatto che nella formula generale (I), $(X)_n$ e' 2-cloro-4-nitro, uno di R_1 ed R_2 rappresenta un radicale metile, e l'altro e' un atomo di idrogeno.

6. Composizione fungicida contenente, in qualità di ingrediente attivo, un derivato di 3-nitrobenzen solfonanilide avente la formula generale



in cui R_1 ed R_2 rappresentano ciascuno un atomo di idrogeno od un radicale metile, X rappresenta un atomo di alogeno, un radicale metile, oppure un gruppo nitro, \underline{n} rappresenta un numero intero compreso fra 1 e 3 e, quando \underline{n} e' uguale a 2 o 3, gli atomi o radicali rappresentati da X possono essere identici oppure differenti fra di loro, ma i due composti in cui R_1 ed R_2 sono entrambi atomi di idrogeno, e $(X)_n$ e' 4-cloro oppure 3,4-dicloro sono esclusi,

ed un veicolo accettabile per impieghi agricoli.

7. Composizione fungicida secondo la rivendicazione 6, caratterizzata dal fatto che, nella formula generale (I), $(X)_n$ e' 2-cloro-4-nitro, uno di R_1 ed R_2 rappresenta un radicale metile, e l'altro e' un atomo di idrogeno.

8. Composizione fungicida secondo la rivendicazione 6, caratterizzata dal fatto che e' efficace nel controllo di malattie originate dal terreno.

9. Composizione fungicida secondo la rivendicazione 7, caratterizzata dal fatto che risulta efficace nel controllo di malattie di piante originate dal terreno.

10. Composizione fungicida secondo la rivendicazione 8, caratterizzata dal fatto che risulta efficace nel controllo della malattia nota come ernia o tubercolosi di Brassica spp.

11. Composizione fungicida secondo la rivendicazione 9, caratterizzata dal fatto che risulta efficace nel controllo della malattia nota come ernia o tubercolosi di Brassica spp.

12. Metodo per controllare la malattia nota come ernia o tubercolosi di Brassica spp., caratterizzato dal fatto che comprende, prima della pian_

