



Patent dodatkowy
do patentu

nr 50 384

Zgłoszono: 06. X. 1962 (P 99 796)

Pierwszeństwo: 10. X. 1961 Włochy

Opublikowano: 31. VIII. 1966

Kl. 45 I, 9/24

MKP A 01 n

9/24

UKD 632.951.2:
:547

Współtwórcy wynalazku: Giovanni Pellegrini, Araldo Bugiano

Właściciel patentu: Montecatini Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)



Środek pasożyto-bójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek pasożyto-bójczy wykazujący aktywność zapobiegawczą i leczniczą wobec pleśniaków i grzybów o charakterze pasożytów wewnętrznych.

W patencie głównym (nr 50 384) opisane są związki o wzorze ogólnym:



w którym A oznacza prosty lub podstawiony rodnik fenyłowy, naftylowy lub antranilowy a Y oznacza grupę aminową, ewentualnie podstawioną rodnikami alkilowymi zawierającymi 1—6 atomów węgla lub stanowiącą część pierścienia heterocyklicznego. Związki te, jak też ich sole oznaczają się aktywnością grzybobójczą lub endofitoterapeutyczną i uodporniającą i (albo) niszczącą zarodniki, przez zetknięcie i odymianie.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że niektóre sole beta-aminoetylo-aryloketonów, mianowicie bardzo mało rozpuszczalne w wodzie pikryniany, wykazują nie tylko działanie niszczące zarodniki i grzybobójcze przez zetknięcie i odymianie, ale również bardzo dużą aktywność przy zwalczaniu pleśniaków. Z soli tych wysoką aktywność wykazują pikryniany beta-dwuetyloamino-9-antraniloketonu, beta-dwupropyloamino-1-naftyletyloketonu oraz pikryniany beta-morfolino-9-antraniloetylo-ketonu, ewentualnie w mieszaninie z innymi środkami grzybobójczymi.

Dotychczas wiadomo było, że związki przeciw-działające pleśniakom są bardzo specyficzne i żąd-

2

ne ze znanych związków działających na rośliny skrytopłciowe, odmienne od pleśniaków, nie są jednocześnie aktywne wobec tych ostatnich, ponieważ te grupy pasożytów z punktu widzenia fizjologicznego należą do zasadniczo różnych typów (pleśniaki — do pasożytów zewnętrznych — inne do pasożytów wewnętrznych).

Schorzeniom roślin spowodowanych przez pasożyty wewnętrzne zapobiega się niszcząc zarodniki, natomiast w przypadku pleśniaków muszą być zniszczone nie tylko zarodniki, lecz również i grzybnia.

Dlatego nie było do przewidzenia, że grupa nowych pestycydów, która działa skutecznie wobec najbardziej rozpowszechnionych schorzeń roślin spowodowanych przez pasożyty wewnętrzne (jak to wykazano w patencie głównym) może działać również skutecznie przeciw pleśniakom.

Zwalczanie chorób spowodowanych przez dwie wyżej wymienione grupy organizmów za pomocą tych samych środków upraszcza sposób postępowania, ponieważ za pomocą jednego produktu można działać na przykład na Plasmopara viticola, Oidium tuckeri, Venturia inaequalis, Oidium farinosum itd.

W tablicy 1 podane są związki tej grupy, które stwierdzono, że są najbardziej interesujące ze względu na swe działanie, oraz przyjęty dla nich symbol.

Tablica 1

Symbol	Nazwa chemiczna	Stan fizyczny
S. 558	Pikrynian beta-dwumetyloamino-9-antraniloetyloketonu	krystaliczny
S. 560	pikrynian beta-morfolino-4-chloro-1-naftyloetyloketonu	
S. 565	pikrynian beta-dwupropyloamino-1-naftyloetyloketonu	
S. 628	pikrynian beta-morfolino-9-antraniloetyloketonu	

Związki te otrzymuje się przez wytrącenie kwasem pikrynowym z roztworów zawierających chlorowodorek odpowiedniej aminy i stosuje w postaci preparatów olejowych do zwalczania niektórych gatunków pleśniaków.

Przykład I. Skład preparatu:

substancja czynna	30%
olej mineralny Esso 54/20	60%
emulgator	10%

5 Preparat otrzymuje się w ten sposób, że substancję czynną rozdrabnia się do mikrocząsteczek w obecności oleju i emulgatora.

Przykład II. Zwalczanie *Oidium tuckeri* na winoroślach.

10 Próbę przeprowadza się w celu stwierdzenia aktywności produktu S. 560 w stosunku do pleśniaków oraz pasożytów wewnętrznych winorośli, zwłaszcza *Plasmopara viticola*, porównując ją z aktywnością środka Aspor, który wykazuje działanie wobec *Plasmopara viticola*, a nie działa wobec pleśniaków.

15 Próby prowadzi się w oparciu o metodę przyjętą w kontrolowaniu *Plasmopara viticola*. Za pomocą środków S. 560 oraz Aspor traktuje się dwa rzędy winorośli, a trzeci przeznaczają na kontrolę każdej próby (około 120 roślin). W ciągu badania przeprowadza się 15 traktowań wymienionymi środkami.

Tablica 2

Uszkodzenie kiści winogron przez pleśniaki po 9-tym traktowaniu badanymi środkami (°)

Produkty	Dawka ‰	Ilość badanych kiści winogron	Zdrowe kiście winogron %	Podział uszkodzonych kiści winogron według stopnia uszkodzenia (°)			
				1	2	3	4
Aspor	2	227	70,1	19,4	8,8	1,3	0,4
Aspor	1	227	56,0	28,2	10,6	4,4	0,8
S. 560	2	185	100,0	0	0	0	0
S. 560	1	217	91,3	6,4	1,8	0,4	0
Próba kontrolna	—	247	63,2	14,6	12,2	6,1	4,0

(°) Oznaczenie prowadzone tylko na kiściach winogron, ponieważ w czasie próby liście nie były jeszcze uszkodzone przez organizmy skrytopielicowe.

(°°) 1 — 1/4 kiści jest uszkodzona
2 — 1/2 „ „ „ „
3 — 3/4 „ „ „ „
4 — kiście są całkowicie opanowane przez grzyb.

Tablica 3

Uszkodzenie kiści i liści winogron przez *Plasmopara viticola* po 9-tym traktowaniu

Produkty	Dawka ‰	L i ś c i e						K i ś c i e					
		Ilość badanych liści	% zdrowych liści	Procent uszkodzonych liści według stopnia uszkodzenia (°)				Ilość kiści winogron	Procent zdrowych kiści winogron	Procent uszkodzonych kiści winogron według stopnia uszkodzenia (°°)			
				1	2	3	4			1	2	3	4
Aspor	2	1,563	95,1	3,8	0,7	0,3	0,06	227	99,6	0,4	0	0	0
Aspor	1	1,530	89,6	7,2	2,1	0,8	0,19	227	99,2	0,4	0,4	0	0
S. 560	2	1,490	80,8	9,5	4,7	2,6	2,4	185	99,5	0,5	0	0	0
S. 560	1	1,430	81,2	8,1	4,1	2,3	3,7	217	91,7	6,0	1,4	0,9	0
Próba kontrolna	—	1,752	29,7	6,6	12,1	10,8	40,8	247	35,2	10,9	12,9	13,4	27,6

(°) 1 — liście z jedną plamą
2 — „ z dwoma plamami
3 — „ z trzema plamami
4 — „ z więcej niż trzema plamami

(°°) 1 — 1/4 kiści jest uszkodzona
2 — 1/2 „ „ „ „
3 — 3/4 „ „ „ „
4 — kiście całkowicie opanowane przez grzyb.

Tablica 4

Uszkodzenie kiści winogron przez *Plasmopara viticola* i pleśniaki po 13-tym traktowaniu badanymi środkami.

Produkty	Dawka ‰	Ilość badanych kiści winogron	Ilość całkowicie zdrowych kiści winogron	Pleśniaki						Plasmopara viticola					
				Zdrowe kiście ‰	Procent uszkodzonych kiści winogron według stopnia uszkodzenia (°)				Wysuszone kiście winogron ‰	Zdrowe kiście winogron ‰	Procent uszkodzonych kiści winogron zgodnie ze stopniem uszkodzenia (°)				Wysuszone kiście winogron ‰
					1	2	3	4			1	2	3	4	
Aspor	2	227	32,1	34,4	18,1	16,8	13,7	17,1	0,8	96,5	9,7	0,4	0	0,4	0,4
Aspor	1	227	25,6	25,6	26,0	18,1	18,8	11,4	0	96,5	2,7	0,8	0	0	0
S. 560	2	185	76,3	80,5	18,4	1,08	0	0	0	93,1	5,9	1,08	0	0	0
S. 560	1	219	69,3	81,5	15,7	2,7	0	0	0	85,5	11,0	1,3	0,9	1,3	0,4
Próba kontrolna	—	247	4,8	37,7	23,1	15,4	11,8	12,1	0,8	19,7	19,1	17,0	6,9	37,3	27,2

(°) 1 — 1/4 kiści jest uszkodzona
2 — 1/2 „ „ „

3 — 3/4 kiści jest całkowicie uszkodzona.
4 — kiście całkowicie opalone przez grzyb.

Tablica 5

Uszkodzenie liści winogron przez pleśniaki po 15-tym traktowaniu tuż przed zbiorem

Produkty	Dawka ‰	Ilość badanych liści	Uszkodzone liście ‰
Aspor	2	1.000	55,1
Aspor	1	1.000	64,6
S. 560	2	1.000	6,0
S. 560	1	1.000	18,0
Próba kontrolna	—	500	90,4

Tablica 6

Zbiór winogron

Produkty	Dawka	Ilość badanych winogron	Cały zbiór winogron kg	Zdrowe winogrona kg	Uszkodzone winogrona kg	Zdrowe winogrona ‰
Aspor	2	72	61,2	22,0	39,2	35,9
Aspor	1	72	44,8	17,0	27,8	37,9
S. 560	2	72	75,7	73,4	2,3	96,9
S. 560	1	72	69,9	62,1	7,8	88,8
Próba kontrolna	—	36	14,2	1,1	13,1	7,8

Tablica 7

Uszkodzenie liści przez *Plasmopara viticola* po 15-tym traktowaniu

Produkty	Dawka ‰	Ilość badanych liści	Uszkodzone liście ‰
Aspor	2	1.000	12,2
Aspor	1	1.000	11,0
S. 560	2	1.000	8,4
S. 560	1	1.000	14,2
Próba kontrolna	—	500	86,2

Przykład II. Zwalczenie *Oidium farinosum* na drzewach jabłoni.

Dwie jabłonie rosnące w doniczkach w warunkach polowych traktowano każdym z następujących produktów: S. 565, S. 560, S. 558 i S. 628 w postaci preparatu olejowego.

W chwili traktowania część liści badanych roślin była już uszkodzona przez pleśniaki, wskutek czego w wyniku przeprowadzenia próby można było stwierdzić zarówno aktywność leczniczą jak i zapobiegawczą produktów po stosunkowo długim okresie czasu wynoszącym 50 dni.

Dane końcowe należy traktować jako znamienny indeks obu tych aktywności jak również trwałości efektu przeciwdziałania pleśniakom w ciągu stosunkowo długiego okresu czasu (50 dni) upływającego od momentu traktowania do oznaczenia wyników.

Badane rośliny traktowane były preparatami sporządzonymi według podanej uprzednio receptury. Rośliny kontrolne traktowane były wodą lub w ogóle nie były poddawane żadnemu traktowaniu.

Tablica 8

Uszkodzenie liści jabłoni przez pleśniaki

Produkty	Dawka %	Całkowita ilość traktowanych liści	Uszkodzone liście			Ilość uszkodzonych liści	Ilość plam z pleśniaków	Ilość plam na 100 liści
			z 1 plamą	z 2 plamami	z 3 plamami			
S. 565	2	57	4	4	1	9	15	26,3
S. 560	2	96	5	2	1	8	12	12,5
S. 558	2	143	12	0	0	12	12	8,4
S. 628	2	85	4	0	0	4	4	4,7
Próba kontrolna (preparaty)	4	164	30	18	14	62	108	65,8
Próba kontrolna (woda)	—	125	31	12	6	49	73	58,4
Próba kontrolna	—	216	49	25	9	83	126	58,3

Przykład III. Zwalczanie *Oidium tabaci* na roślinach dyni.

Rosliny dyni rosące na polu po zakażeniu przez *Oidium tabaci* tak, że cała powierzchnia liścia

pokryta została obficie zarodnikami, traktowano następującymi produktami: S. 558, S. 560, S. 565 i S. 628 w postaci preparatu olejowego. Rośliny kontrolne traktowano wodą lub nie poddawano żadnemu traktowaniu.

Tablica 9

Aktywność wobec pleśniaków badana na roślinach dyni. Oznaczenia mikroskopowe wykonywane były po 8 dniach od chwili traktowania.

Produkty	Dawka ‰	Grzybnia (°)	Zarodniki (°°)
S. 558	2	÷ ÷ ÷	÷ ÷ ÷
S. 560	2	÷ ÷ ÷	÷ ÷ ÷
S. 565	2	÷ ÷	÷ ÷
S. 628	2	÷ ÷ ÷ ÷	÷ ÷ ÷ ÷
Próba kontrolna (preparaty)	4	0	0
Próba kontrolna (woda)	—	0	0
Próba kontrolna	—	0	0

(°) ÷ ÷ ÷ ÷ — całkowicie zniszczona
 ÷ ÷ ÷ — prawie całkowicie zniszczona
 ÷ ÷ — częściowo zniszczona
 0 — obfita i w bardzo dobrym stanie wegetatywnym

(°°) ÷ ÷ ÷ ÷ — całkowicie zniszczone
 ÷ ÷ ÷ — prawie całkowicie zniszczone
 ÷ ÷ — nieznaczna ilość nieco obrzękłych zarodników
 0 — zarodniki liczne i obrzękłe

Przykład IV. Zwalczanie *Oidium erisipoides* na roślinach powoju.

Grupy roślin powoju bardzo uszkodzonych przez pleśniaki traktowano następującymi produktami: S. 558, S. 560, S. 565, S. 628 w postaci preparatu olejowego. Dla porównania zastosowano znane środki grzybobójcze, siarkę koloidalną (Tiovit) i dwunitrofenyloketonian (Karathane). Rośliny kontrolne traktowane były tylko wodą lub nie poddawane żadnemu traktowaniu.

Wyniki oznaczane były pod mikroskopem po 5 dniach od chwili traktowania.

Tablica 10

Aktywność wobec pleśniaków badana na roślinach powoju. Wyniki oznaczone pod mikroskopem po 5 dniach od chwili traktowania

Produkty	Dawka substancji aktywnej w ‰	Rozwój grzyba (°)
S. 558	2	÷ ÷
S. 558	1	÷
S. 558	0,5	0
S. 560	2	÷ ÷ ÷ ÷
S. 560	1	÷ ÷ ÷
S. 560	0,5	÷ ÷
S. 565	2	÷
S. 565	1	÷
S. 565	0,5	0
S. 628	2	÷ ÷ ÷ ÷
S. 628	1	÷ ÷ ÷ ÷
S. 628	0,5	÷ ÷ ÷
Karathane	2	÷ ÷ ÷ ÷
Karathane	1	÷ ÷ ÷ ÷
Karathane	0,5	÷ ÷ ÷
Tiovit	4	÷ ÷ ÷
Tiovit	2	÷ ÷
Tiovit	1	÷
Próba kontrolna (preparat)	4	0
Próba kontrolna (woda)	—	0
Próba kontrolna	—	0

(°) ÷ ÷ ÷ ÷ — całkowite zahamowanie rozwoju grzyba
 ÷ ÷ ÷ — prawie całkowite zahamowanie rozwoju grzyba

÷ ÷ — średnie zahamowanie rozwoju grzyba
 ÷ — bardzo małe zahamowanie rozwoju grzyba
 (°) — brak zahamowania rozwoju grzyba.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek pasożyto-bójczy zawierający jako substancję czynną beta-aminoetyloaryloketon o wzorze ogólnym $A-CO-CH_2-CH_2-Y$, w którym A oznacza prosty lub podstawiony rodnik fenylowy, naftylowy lub antranilowy, a Y oznacza grupę aminową, ewentualnie podstawioną rodnikami alkilowymi, zawierającymi 1—6 atomów węgla lub stanowiącą część pierścienia heterocyklicznego, lub jego sól, według patentu nr 50 384, **znamienny tym**, że jako substancję czynną działającą przeciwko pleśniakom zawiera trudno rozpuszczalny pikrynian beta-

5

10

15

- aminoaryloetyloketonu, ewentualnie w mieszaninie z innymi środkami grzybobójczymi.
2. Środek pasożyto-bójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera pikrynian beta-dwuetyloamino-9-antroniloetyloketonu.
3. Środek pasożyto-bójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera pikrynian beta-dwupropyloamino-1-naftyletyloketonu.
4. Środek pasożyto-bójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera pikrynian beta-morfolino-9-antraniloetyloketonu.