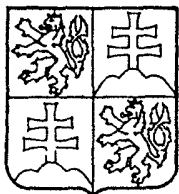


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

268 546

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 47/20

(21) PV 74-88.T
(22) Přihlášeno 04 01 88
(30) Právo přednosti 05 01 87 US /000607/

(40) Zveřejněno 13 06 89
(45) Vydáno 04 12 90

(72) Autor vynálezu

BAKER DON ROBERT, ORINDA
BROWNELL KEITH HARVEY, SAN JOSE
KEZERIAN CHARLES, ORINDA /US/

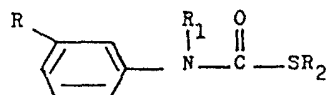
(73) Majitel patentu

STAUFFER AGRICULTURAL CHEMICALS COMPANY,
Inc., WILMINGTON /US/

(54)

Fungicidní prostředek

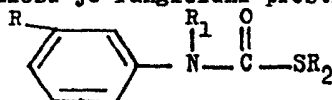
(57) Fungicidní prostředek, obsahující jako účinnou složku karbaniláty obecného vzorce I, kde R je methoxy- nebo allyloxyskupina, R₁ je vybráno ze skupiny sestávající z vodíku, C₂-C₄alkoxyalkylu a formylu a R₂ je C₁-C₆alkyl.



/I/

Vynález se týká fungicidního prostředku. Růst hub na zemědělsky významných plodinách, jako je ječmen, rýže, rajčata, pšenice, fazele, růže, hrozny a jiné, může způsobit těžké ztráty jak kvality, tak kvantity zemědělských produktů. Je proto velmi žádoucí získat prostředek pro prevenci, potlačení nebo vyloučení růstu hub. K prevenci výskytu a růstu hub na zemědělsky významných plodinách se provádějí časté postřiky komerčními fungicidy.

Předmětem vynálezu je fungicidní prostředek, jehož účinnou složkou jsou karbaniláty obecného vzorce



kde R je methoxy- nebo allylexyskupina, R_1 je vybráno ze skupiny sestávající z vodíku, C_2-C_4 alkoxyalkylu a ferlylu a R_2 je C_1-C_6 alkyl, výhodně C_2-C_3 alkyl.

Termín "alkyl" přitom zahrnuje skupinu jak s přímým, tak s rozvětveným řetězcem.

Uvedené karbaniláty jsou vysoce účinnými fungicidy. Termín "fungicid" zde znamená sloučeninu, která zabíjí, ničí nebo zpomaluje růst hub.

Sloučeniny typu, kde R_1 je vodík, se připravují reakcí příslušného chlerthiofermiátu s příslušným anilinem a inertním rozpouštědlem s kyselým vazebním prostředkem, jako je pyridin, triethylamin, dimethylanilin, hydroxid nebo karbonát sodný nebo draselný.

Sloučeniny typu, kde R_1 je alkoxyalkyl, se připravují reakcí sloučenin, popsaných výše, kde R_1 je vodík, s alkoxyalkylhalogenidem v přítomnosti příslušného kyselého vazebního prostředku, jako je hydrid sodný, v inertním rozpouštědlem, jako je ether nebo tetrahydrofuran.

Sloučeniny typu, kde R_1 je feryl, se připravují reakcí příslušného chlerthiofermiátu s N-silylfermanilidem v inertním rozpouštědlem, jako je methylenchlerid, chloreform, benzen nebo teluen apod., při teplotě místnosti nebo až při přibližně 60 °C.

Intermediární N-silylfermanilid se připravuje z příslušného fermanilidu a silylchleridu s kyselým vazebním prostředkem, jako je triethylamin, v inertním rozpouštědlem, jako je benzen.

Příklad 1

Příprava S-ethyl-3-allyloxythiolkarbanilátu

Ethylchlerthiofermiát /4,4 ml, 0,042 mol/ se po dobu 2 min přidává k roztoku 3-allyloxyanilinu /6,2 g, 0,0416 mol/, methylenchleridu /100 ml/ a piperidinu /4,0 ml, 0,05 mol/. Teplota se chlazením udržuje na 20 až 25 °C. Získaný roztok se nechá stát přes noc a pak se promyje ve vodě /100 ml/, 5% roztokem kyseliny chlorevedíkové /50 ml/ a ve vodě /100 ml/. Tente promytý roztok se suší nad bezvodým síranem heřečnatým, zfiltruje a odpaří ve vakuu na pevnou látku, která se rezetře s hexanem za vzniku 8,8 g požadovaného produktu, t.t. 75 až 79 °C.

Příklad 2

Příprava S-ethyl-3-methoxythiolkarbanilátu

Připraví se roztok z 3-methoxyanilinu /15,0 g, 0,17 mol/, methylenchleridu /100 ml/ a pyridinu /9,5 g, 0,17 mol/. Tente roztok se pod dusíkem ochladí na přibližně 5 °C a po kapkách se k němu přidá ethylchlerthiofermiát /21,2 g, 0,17 mol/. Teplota se udržuje na přibližně 13 až 15 °C. Reakční směs se přes noc míchá a promyje se ve vodě /2krát 100 ml/, vysuší nad bezvodým síranem heřečnatým, zfiltruje a odpaří ve vakuu za vzniku 33,5 g požadovaného pevného produktu /t.t. 39 až 41 °C/.

Příklad 3

Příprava N-ethylthiokarbonyl-3-methoxyfermanilidu

Trimethylsilylchlerid /21,6 g, 0,20 mol/ se při 10 °C v atmosféře suchého argonu přidává k roztoku 3-methoxyfermanilidu /22 g, 0,146 mol/ v benzenu /200 ml/. K tomuto roztoku se po dobu 30 min přidává roztok triethylaminu /20 g, 0,20 mol/ a benzenu /50 ml/. Reakční směs se 30 min míchá při teplotě místnosti a zfiltruje se. Filtrační koláč se promyje benzenem /2krát po 100 ml/. Spojené filtráty se předestilují a frakce vrací při 102 až 104 °C za tlaku 0,033 kPa se jímá za vzniku 29 g požadovaného N-trimethylsilyl-3-methoxyfermanilidu.

N-trimethylsilyl-3-methoxyfermanilid /4,46 g, 0,02 mol/ se přidá k roztoku ethylchlerthiofermiátu /3 g/, rozpouštěného v methylenchleridu /25 ml/. Reakční směs se nechá stát přes noc

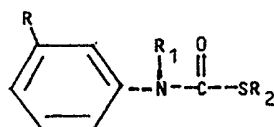
při teplotě místnosti a odpaří se ve vakuu za vzniku zbytku 5,2 g. Ten se dekantací promyje hexanem /100 ml/ za vzniku 3,5 g požadovaného produktu ve formě čirého sirupu, který ztuhl a měl teplotu tání 42 až 45 °C.

Příklad 4

Příprava S-ethyl-N-ethoxymethyl-3-allyloxythiolkarbanilátu

Produkt příkladu 1 /3,6 g, 0,015 mol/ se rozpustí v suchém tetrahydrofuranu /50 ml/ a k tomuto roztoku se za míchání po dobu 1 h v atmosféře suchého dusíku přidává hydrid sodný 0,38 g, 0,016 mol/. Reakce je exothermní a vyvíjí se plynný vodík. K tomuto roztoku se přidává chlormethylethylether /1,38 ml, 0,015 mol/ a výsledná reakce je exothermní do 36 °C. Tato směs se 2 h míchá, dokud zdanlivé pH reakční směsi neklesne na pH 6. Reakční směs se zředí etherem /100 ml/ a methanolem /5 ml/, promyje vodou /3 x 100 ml/, vysuší nad bezvodým síranem hořečnatým a odpaří ve vakuu za vzniku 3,9 g požadovaného produktu ve formě oleje.

Tabulka I



číslo

n_D^{30} nebo

sloučeniny	R	R ₁	R ₂	teplota tání °C
1	-OCH ₂ -CH=CH ₂	-H	-C ₂ H ₅	75,0 - 79,0
2	-OCH ₂ -CH=CH ₂	-H	-CH/CH ₃ /2	34,0 - 36,0
3	-OCH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	hnědý olej
4	-OCH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ OC ₂ H ₅	-CH/CH ₃ /2	hnědý olej
5	-OCH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1,5452
6	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH} \end{array}$	-C ₂ H ₅	42,0 - 45,0
7	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH} \end{array}$	-CH ₃	57,0 - 59,0
8	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH} \end{array}$	-C ₃ H ₇	41,0 - 43,0
9	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH} \end{array}$	-C ₄ H ₉	1,5680
10	-OCH ₃	-H	-C ₂ H ₅	39,0 - 41,0

Příklad 5

Postupy hodnocení preventivních postřiků

Padlí ječmene /BPM/

Semena ječmene Northrup King Sunbar 401 se sedm dní před pokusem zasadí do písčitéhlinité půdy /12 semen/hrnek 5,08 cm/. Zkoušená sloučenina se zředí roztokem aceton/voda 50/50, tak, aby vytvořila koncentrace klesající od 750 ppm. Na rostliny ječmene se rozprašovacími postřikovači rozpráší 12 ml zkušebního roztoku.

Po 24 h se zkušební rostliny umístí do inkubačního truhlíku s etečným ventilátorem. Rostliny s těžkým postižením sperulující Erysiphe graminis se umístí před ventilátor, aby došlo k oddělení a rozptýlení sper. Po 2 min se ventilátor vypne a komora se nechá 5 min uzavřena, aby se spory usadily. Inkulované rostliny se pak umístí na lavici skleníku s automatickou podzemní závlahou.

Po 7 dnech od inkulace se zaznamenají výsledky jako procento potlačení choroby na základě procenta zmenšení plochy postižení ve srovnání s neošetřenými kontrolními rostlinami. Z křívek dávka/zředění se stanoví ty koncentrace sloučenin, které způsobují 90 % potlačení choroby /EC 90/.

Skvrnitost listů /LR/

12 dní před pokusem se do písčitéhlinité půdy v hrncích 5,08 cm zasadí sedm semen pšenice

Anza. Zkoušená sloučenina se zředí roztokem aceten/veďa 50/50 za vzniku koncentrací klesajících od 750 ppm. Pomocí rozprašovacího postřikovače se na rostliny pšenice rozpráší 12 ml zkušebního roztoku.

Suspenze urediniesper Puccinia recondita se připraví zpracováním sper z listů pšenice ve vakuu s pustulami rzi a suspenzováním 10^5 sper/ml v deionizované veďe s přísávkem 0,5 % Tweenu[®] 20. 24 h po ošetření se rostliny inekulují postřikáním suspenzí sper až do přetečení, necháním zaschnout na listech, opětovým postřikáním do přetečení a pak umístěním rostlin do temné mlžné komory. Po 48 h v mlze se rostliny přemístí na lavici skleníku s podzemní závlahou.

10 dní po inekulaci se zaznamenají výsledky jako procento potlačení choroby na základě procenta redukce plochy poškození ve srovnání s neošetřenými kontrolními rostlinami. Ze křivek dávka/zředění se stanoví koncentrace sloučenin, která působí 90 % potlačení choroby.

Plíseň růží /RM/

Do Petriho misky vyležené vlhkým filtračním papírem se umístí dva bílé kerunní plátky růže. Zkoušená sloučenina se zředí roztokem aceten/veďa 50/50 za vzniku koncentrací klesajících od 750 ppm. Na kerunní plátky se rozpráší 0,5 ml zkušebního roztoku a nechá se vyschnout.

Inekulum se připraví přidáním dvou 5 mm válečků z dva týdny staré kultury Betrytis cinerea, vypěstované na Ellietově agaru V-8, k 10 ml sterilní destilované veďe s přísávkem 0,5 % hrozenové šťávy. Na každý ekvětní plátek se umístí 20 μ l kapka této suspenze inekula. Petriho misky s inekulevanými ekvětními plátky se k udržení nasycené vlhkosti uchovávají v zapečetěných plastických zásobnících.

4 dny po inekulaci se odečtou výsledky jako procento snížení nekrotické oblasti ve srovnání s kontrolními vzorky aceten/veďa. Z křivek dávka/zředění se stanoví koncentrace sloučenin, které způsobují 90 % potlačení choroby. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II. Potlačení choroby je uvedeno jako přibližné EC 90 v ppm.

Tabulka II

Číslo sloučeniny	BPM	LR	RM
1			30
2	250	750	50
3		500	250
4			750
5			250
6			25
7			70
8			70
9			750
10			30

Sloučeniny podle tohoto vynálezu jsou zvláště účinné proti plísni růží /Betrytis/ a zejména účinné jako preventivní listové postřiky a kurativní listové postřiky ve srovnání se standardními komerčními sloučeninami, používanými jako preventivní a kurativní postřiky proti Betrytis. Sloučeniny podle tohoto vynálezu jsou zvláště účinné proti hubám Betrytis cinerea, Erysiphe graminis a Puccinia recondita.

Sloučeniny podle tohoto vynálezu jsou vhodné jako fungicidy a mohou být aplikovány různými způsoby v různých koncentracích. V praxi se zde popisované sloučeniny formulují do fungicidních kompozic přimísením fungicidně účinného množství k přísadám a nosičům, používaným běžně k usnadnění dispergace účinných složek pro zemědělské aplikace, s ohledem na skutečnost, že formulace a způsob aplikace toxické látky může ovlivnit účinnost látek v dané aplikaci. Tyto účinné fungicidní sloučeniny tedy mohou být formulovány jako granule s relativně velkou velikostí částic, jako smáčivé prášky, jako emulgovatelné koncentráty, jako práškové prachy, jako roztoky nebo jakékoli další známé typy formulací v závislosti na požadovaném způsobu aplikace. Výhodnými formulacemi pro preventivní nebo kurativní fungicidní aplikace jsou smá-

živé prášky, emulgovatelné koncentráty a granule. Tyto formulace mohou obsahovat od pouze asi 0,5 do až asi 95 % hmotnostních nebo více účinné složky. Fungicidně účinné množství závisí na charakteru potlačované choroby a aplikovaném množství a pohybuje se od asi 0,06 do asi 28 kg/ha, výhledně od asi 0,1 do asi 11 kg/ha.

Smáčivé prášky jsou ve formě jemně rozdělených částic, které snadno dispergují ve vodě nebo v jiných disperzních prostředích. Smáčivý prášek se v konečné formě aplikuje na rostlinu nebo půdu buď jako suchý prach nebo jako disperze ve vodě nebo jiné kapalině. Typickými nosiči pro smáčivé prášky jsou například valchářská hlínka, kaolinové jíly, siliky a jiná snadno smáčivá organická nebo anorganická zředěvadla. Smáčivé prášky se obvykle připravují tak, aby obsahovaly asi 5 až asi 95 % účinné látky a obvykle také malé množství smáčedla, dispergátoru nebo emulgátoru k usnadnění smáčení a dispergace.

Sypké nebo ve vodě dispergovatelné granule jsou aglomerované smáčivé prášky, vyráběné buď granulací v koleovém mlýně nebo ve fluidním leži. Sypké granule se v konečné formě aplikují na půdu jako disperze ve vodě nebo jiné kapalině. Tyto granule jsou za sucha bezprašné a volně sypké a i při zředění ve vodě tvoří homogenní disperze. Mezi typické nosiče sypkých granulí patří valchářská hlínka, kaolinové jíly, siliky a další snadno smáčivá organická nebo anorganická zředěvadla. Sypké granule se obvykle připravují tak, aby obsahovaly asi 5 až asi 95 % účinné složky, a obvykle obsahují malé množství smáčedla, dispergátoru nebo emulgátoru k usnadnění smáčení a dispergace.

Emulgovatelné koncentráty jsou homogenní kapalná kompozice, které jsou dispergovatelné ve vodě nebo jiném disperzním prostředí, a mohou sestávat zcela z účinné sloučeniny a kapalným nebo pevným emulgátorem nebo mohou také obsahovat kapalnou nosič, jako je xylen, těžký aromatický benzín, isoferen a další netěkavá organická rozpouštědla. Pro fungicidní aplikaci se tyto koncentráty dispergují ve vodě nebo jiném kapalném nosiči a na ošetřovanou plochu se obvykle aplikují ve formě postřiku. Hmotnostní procento podstatné účinné složky se může měnit podle způsobu, jakým se má kompozice aplikovat, ale obecně obsahují asi 0,5 až asi 95 % hmotnostních účinné složky na hmotnost fungicidní kompozice.

Granuleované formulace, kde je toxická látka nanášena na poměrně hrubých částicích, se obvykle v oblasti, kde je žádoucí potlačení choroby, aplikují bez zředění. Mezi typické nosiče pro granuleované formulace patří písek, valchářská hlínka, bentonitové jíly, vermikulit, perlit a další organické nebo anorganické materiály, které absorbují toxickou látku nebo jí mohou být povlečeny. Granuleované formulace se obvykle připravují tak, aby obsahovaly asi 5 až asi 25 % účinné složky, která může obsahovat povrchově aktivní látky, jako jsou smáčedla, dispergátory nebo emulgátory, olej, jako jsou těžké aromatické benzíny, petrolej nebo další ropné frakce nebo rostlinné oleje a/nebo lepidla, jako jsou dextriny, kliš nebo syntetické pryskyřice.

Mezi typická smáčedla, dispergátory nebo emulgátory, používané v agrochemických formulacích, patří například alkyl- a alkylaryl-sulfonáty a -sulfáty a jejich sodné soli, polyhydrexyalkoholy a další typy povrchově aktivních látek, z nichž mnohé jsou obchodně dostupné. Je-li použita povrchově aktivní látka, činí obvykle 0,1 až 15 % fungicidní kompozice.

Prachy, což jsou sypké směsi účinné složky s jemně rozdělenými pevnými látkami, jako je talek, jíly, mouky a další organické a anorganické pevné látky, které působí jako dispergátory a nosiče pro toxickou látku, jsou formulace vhodné pro aplikaci vpravením do půdy.

Pasty, což jsou homogenní suspenze jemně rozdělené pevné toxické látky v kapalném nosiči, jako je voda nebo olej, se používají pro specifické účely. Tyto formulace obvykle obsahují asi 5 až asi 95 % hmotnostních účinné složky, a mohou také obsahovat malé množství smáčedla, dispergátoru nebo emulgátoru k usnadnění dispergace. Pro aplikaci jsou pasty obvykle zředěné a aplikují se na ošetřovanou plochu jako postřik.

Příklady typických formulací:

<u>složka</u>	<u>% hmotnostní</u>
<u>olej</u>	
sloučenina 1	1
olejové rozpouštědlo - těžký aromatický benzín	99

celkem	100

emulgovatelný koncentrát

sloučenina 2	50
petrolej	45
emulgátor /směs ethoxylevaných polyetherů s dlouhým řetězcí se sulfonátem s dlouhým řetězcí/	5

celkem	100

emulgovatelný koncentrát

sloučenina 3	90
petrolej	5
emulgátor /směs ethoxylevaných polyetherů s dlouhým řetězcí se sulfonátem s dlouhým řetězcí/	5

celkem	100

prachy a/nebo prášky

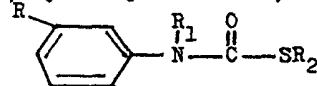
sloučenina 4	0,5	50,0	90,0
práškový jíł Attapulgate	93,5	44,0	4,0
ligninsulfonát sodný	5,0	5,0	5,0
dioktylsulfesukcinát sodný	1,0	1,0	1,0
	-----	-----	-----
celkem	100,0	100,0	100,0

Mezi další vhodné formulace pro fungicidní aplikace patří prosté roztoky účinné látky v disperzním prostředí, ve kterém je při požadované koncentraci dokonale rozpustná, jako je aceton, alkylované naftaleny, xylen a další organická rozpouštědla. Mohou být rovněž použity tlakové spreje, například aerosoly, kde je účinná látka dispergována v jemně rozdělené formě v důsledku odpaření nízkemolekulárního nosného dispergujícího rozpouštědla, jako jsou freony.

Fungicidní kompozice podle tohoto vynálezu se na rostliny aplikují běžným způsobem. Prachy a kapalná kompozice tedy mohou být na rostliny aplikovány pomocí poprašovačů, ručních postřikovačů a postřikovačů-poprašovačů. Kompozice mohou být aplikovány rovněž jako prach nebo postřik z letadel, poněvadž jsou účinné ve velmi nízkých dávkách.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce



kde R je methoxy- nebo allyloxyskupina, R_1 je vybráno ze skupiny sestávající z vodíku, C_2 - C_4 alkoxyalkylu a formylu a R_2 je C_1 - C_6 alkyl.

2. Fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že R je $-OCH_2CH=CH_2$, R_1 je $-H$ a R_2 je $-C_2H_5$.

3. Fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že R je $-OCH_3$, R_1 je $-H$ a R_2 je $-C_2H_5$.