

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63853

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 15.XII.1967 (P 124 123)

Pierwszeństwo: 17.XII.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 20.XI.1971

Kl. 45 1, 9/20

MKP A 01 n, 9/20

UKD 632.951.2:
:547.23

Właściciel patentu: Schering Aktiengesellschaft, Bergkamen (Niemiecka Republika
Federalna) i Berlin Zachodni

Srodek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający jako substancję czynną N-(dwualkiloaminoalkilo)-karbaminiany albo też N-(dwualkiloaminoalkilo)-tiokarbaminiany.

Stwierdzono, że związki o ogólnym wzorze $(CH_3)_2-N-(CH_2)_n-NH-CO-X-R$, w którym R oznacza alifatyczny rodnik węglowodorowy, korzystnie o 1—8 atomach węgla, X oznacza atom tlenu albo siarki, a n oznacza liczbę całkowitą 1—5, wykazują działanie grzybobójcze i grzybobójcze, dzięki czemu nadają się przede wszystkim do zwalczania fitopatogenicznych grzybów.

Szczególnie dobrym działaniem wyróżniają się takie związki o podanym ogólnym wzorze, w którym R oznacza nasycony albo nienasycony rodnik węglowodorowy o łańcuchu prostym albo rozgałęzionym o 1—8 atomach węgla, jak na przykład rodnik metylowy, etylowy, propylowy, butylowy, pentylowy, heksylowy, oktylowy, izopropylowy, izobutylowy, III-rzęd. butylowy, allilowy, propargilowy albo butyn-1-ylowy-3.

Środek według wynalazku odznacza się nadspodziewanie doskonałym działaniem przeciwko *Pythium ultimum*, przy czym działanie tego środka przewyższa działanie środków znanych. Działanie środka jako zaprawy w celu przyspieszenia wzejścia nasion jest również godne uwagi i lepsze niż znanych środków.

Środek według wynalazku, który zawiera jeden albo więcej wymienionych związków może zatem znaleźć za-

2

stosowanie w rolnictwie albo ogrodnictwie jako zaprawa do nasion, do siewów rzędowych albo do ogólnego traktowania gleby.

Pewne związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku można wytworzyć znanymi metodami (Chemical Abstracts 58, 11253 1963). Na przykład dwumetyloaminometylokarbaminiany o $n = 1$ otrzymuje się przez reakcję odpowiednich karbaminianów z formaldehydem i dwumetyloaminą w środowisku wodnym w temperaturze pokojowej albo podwyższonej. Inne estry $n = 2—5$ otrzymuje się np. przez reakcję dwumetyloaminoalkiloaminy z chloromrówczanem albo też z chlorotiomrówczanem w rozpuszczalniku ewentualnie w obecności akceptora kwasu.

Jako rozpuszczalniki mogą służyć np. obojętne ciecz organiczne jak etery albo węglowodany. Jako akceptory kwasu nadają się np. trzeciorzędowe aminy organiczne, jak np. trójetyloamina albo pirydyna, nieorganiczne zasady takie jak wodorotlenki metali alkalicznych albo węglany metali alkalicznych itp. Reakcja przebiega łatwo w temperaturze 0—100°C, może jednak także być przeprowadzona w wyższej albo w niższej temperaturze. Reakcję można przeprowadzić jednofazowo albo dwufazowo, przy czym ta ostatnia ma miejsce przy użyciu nie mieszających się cieczy, np. wody i organicznego rozpuszczalnika.

Następujące związki mogą stanowić substancję czynną środka według wynalazku:

5
cd. tabeli

Substancja czynna	Ilość substancji czynnej w mg na 1 litr ziemi	Ilość roślin zdrowego grochu	Ocena korzeni	Ciężar świeżej rośliny w g
N-(γ-dwumetyloamino- propylo)-karbaminian butyn-1-ylu-3	50	9	1	4
	100	12	1	6
	200	20	2	17
Captan	50	5	1	2
	100	10	1	5
	200	18	1	10
Parowana gleba (3 próby kontrolne)	A	21	4	16
	B	24	4	16
	C	24	4	17
Gleba nie parowana (3 próby kontrolne)	A	0	—	—
	B	2	1	—
	C	1	1	—

Ocena korzeni:

- 4 — korzenie białe bez nekrozy grzybowej
 3 — korzenie białe, nekroza grzybowa nie-
 znaczna
 2 — korzenie brązowe, nekroza grzybowa zazna-
 czona silniej
 1 — silna nekroza grzybowa, korzenie spróchn-
 iałe.

Przykład II. Sposób traktowania w czasie siewu
 rzędogo przy wysiewie bawełny.

Miskę glinianą o pojemności 2 litrów ziemi napełnia
 się nie parowaną ziemią nawiezoną kompostem. W
 czasie siewu co 20 cm rozpyla się środek w postaci
 proszku zawierający 20% wagowych substancji biolo-
 gicznie czynnej. Potem następuje wysiew każdorazowo
 po 25 ziarn bawełny. W tablicy podano ilość wyrosłych
 zdrowych siewek bawełny i ciężar świeżych roślin po
 20 dniach trwania uprawy w temperaturze 22—24°C.
 Jako środek porównawczy został użyty Maneb (etyleno-
 bis-dwutiokarbaminian manganu).

Substancja czynna	Ilość substancji czynnej w mg/burdę 20 cm	Liczba zdrowych roślin	Ciężar świeżych roślin w g
N-(β-dwumetyloamino-etylo)- -karbaminian butylu	10	21	38
	20	19	40
	40	21	42
	80	18	40

6
cd. tabeli

Substancja czynna	Ilość substancji czynnej w mg/burdę 20 cm	Liczba zdrowych roślin	Ciężar świeżych roślin w g
N-(γ-dwumetyloaminopropylo)- -karbaminian allilu	10	22	40
	20	20	40
	40	25	50
	80	21	40
N-(γ-dwumetyloaminopropylo)- -karbaminian izobutylu	10	12	28
	20	18	38
	40	24	45
	80	23	45
Maneb	10	12	24
	20	9	22
	40	11	30
	80	18	30
Gleba parowana (2 próby kontrolne)	A	21	50
	B	17	54
Gleba nie parowana (2 próby kontrolne)	A	9	22
	B	10	23

Przykład III. Sposób traktowania w czasie siewu
 rzędogo przy wysiewie bawełny w celu zwalczania
 Pythium ultimum.

Parowaną ziemię nawiezoną kompostem zaszczenia
 się grzybnia Pythium ultimum, a następnie ziemią tą
 napełnia się miskę glinianą o pojemności 2 litrów i roz-
 pyła na głębokości 20 cm podaną ilość substancji czyn-
 nej w postaci 20% proszku. Potem następuje wysiew
 oczyszczonych nasion bawełny w ilości po 25 ziarn na
 miskę. W tablicy podano ilość wyrosłych zdrowych sie-
 wek bawełny i ciężar świeżych roślin po 25 dniach
 trwania uprawy w temperaturze 22—24°C. Użyto Cap-
 tanu jako środka porównawczego (imid kwasu N-trój-
 chlorometylotiocetowodoroftalowego).

Substancja czynna	Ilość substancji czynnej w mg/burdę 20 cm	Liczba zdrowych roślin	Ciężar świeżych roślin w g
N-(β-dwumetyloaminoetylo)- -karbaminian butylu	10	16	34
	20	23	50
	40	22	45
	80	23	49
N-(γ-dwumetyloaminopropylo)- -karbaminian propylu	10	16	34
	20	17	33
	40	21	43
	80	24	47

Nazwa związku	Stałe fizyczne
N-(γ-dwumetyloamino-propylo)-karbaminian propylu	Temperatura wrzenia 139–141°C (18 mm Hg) $\eta_D^{20}=1,4490$
N-(γ-dwumetyloamino-propylo)-karbaminian izobutyli	Temperatura wrzenia 100–102°C (0,05 mm Hg) $\eta_D^{20}=1,4460$
N-(γ-dwumetyloamino-propylo)-karbaminian allilu	Temperatura wrzenia 136–138°C $\eta_D^{20}=1,4598$
N-(γ-dwumetyloamino-propylo)-tiokarbaminian S-etylu	Olej nie dający się destylować $\eta_D^{20}=1,4965$
N-(γ-dwumetyloamino-propylo)-tiokarbaminian S-propylu	Olej nie dający się destylować $\eta_D^{20}=1,4940$
N-(β-dwumetyloamino-etylo)-karbaminian butylu	Temperatura wrzenia (18 mm Hg) $\eta_D^{20}=1,4470$
N-(4-dwumetyloamino-butylo)-karbaminian etylu	Temperatura wrzenia (18 mm Hg) $\eta_D^{20}=1,4500$
N-(γ-dwumetyloamino-propylo)-karbaminian butyn-1-ylu-3	Temperatura wrzenia (0,35 mm Hg) $\eta_D^{20}=1,4640$

Jako substancję biologicznie czynną można stosować pojedyncze związki albo mieszaninę kilku związków. Jeśli jest to pożądane, można dodawać również inne środki grzybo-, nicieno- i chwasto- lub szkodnikobójcze lub inne zaprawy do nasion.

Środek według wynalazku może mieć różne postacie użytkowe takie jak na przykład proszki, środki do rozpylania, granulaty, roztwory, emulsje albo zawiesiny zawierające ciekłe oraz ewentualnie stałe nośniki albo rozcieńczalniki i ewentualnie środki pomocnicze takie jak środki zwilżające, zwiększające przyczepność, emulgujące lub zwiększające dyspersję.

Substancje nadające się do stosowania jako ciekłe nośniki stanowią: woda, oleje mineralne albo inne organiczne rozpuszczalniki, jak na przykład ksylen, chlorobenzen, cykloheksanol, cykloheksanon, dioksan, nitryl kwasu octowego, octan etylu, dwumetyloformamid i sulfotlenek metylowy.

Jako stałe nośniki stosuje się wapno, kaolin, kredę, talk, attaclay i inne gliny jak również naturalny albo syntetyczny kwas krzemowy. Jako substancje powierzchniowo czynne można wymienić np. sole kwasów ligninosulfonowych, sole alkilowanych kwasów benzenosulfonowych, sulfonowane amidy kwasowe i ich sole, wieloetoksylowane aminy i alkohole.

W przypadku jeśli środek według wynalazku ma być użyty jako zaprawa do materiału siewnego można do niego dodawać także barwniki, jak na przykład neofuk-

syne ażeby zaprawiony materiał siewny posiadał wyraźne widoczne zabarwienie.

Zawartość substancji czynnej w środku według wynalazku może zmieniać się w szerokich granicach, przy czym stężenie zależy od tego do czego stosuje się środek, czy do traktowania gleby, czy też do zaprawiania materiału siewnego. Na przykład środek w postaci emulsji albo suchej zaprawy zawiera około 1–80% wagowych, korzystnie 20–50% wagowych substancji czynnej i 99–20% wagowych ciekłych albo stałych nośników, jak również ewentualnie do 20% wagowych substancji powierzchniowo czynnych.

Ażeby przyspieszyć wzejście nasion środki stosuje się sposobem znanym albo przed wysiewem przez bezpośrednie traktowanie materiału siewnego albo w czasie wysiewu przez międzyrzędowe stosowanie preparatu. W czasie traktowania gleby środki umieszcza się celowo w górnych jej warstwach na głębokości około 20 cm, np. przy użyciu frezarki glebowej.

Przytoczone przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Nie parowaną nawiezioną kompostem ziemię zaszczepia się dodatkowo grzybnia Pythium ultimum. Po dokładnym wymieszaniu środka z zakażoną glebą, bez zachowania okresu karencyjnego dokonano wysiewu w ilości 25 ziarn grochu o ziarnie pomarszczonym gatunku „Wunder von Kelvedon” na 1 litr ziemi umieszczonej w glinianej misce. W tablicy podano ilość roślin wyrostłego, zdrowego grochu, ocenę korzeni (1–4) oraz ciężar świeżej rośliny po trzech tygodniach uprawiania w temperaturze 22–24°C. Jako środek porównawczy służył Captan (imid kwasu N-tróchlorometylotioceterowodoroftalowego). Preparaty stosowane w postaci proszków o zawartości 20% wagowych substancji czynnej.

Substancja czynna	Ilość substancji czynnej w mg na 1 litr ziemi	Ilość roślin zdrowego grochu	Ocena korzeni	Ciężar świeżej rośliny w g
N-(γ-dwumetyloamino-propylo)-karbaminian propylu	50	21	4	31
	100	24	4	17
	200	25	4	18
N-(γ-dwumetyloamino-propylo)-tio-karbaminian S-etylu	50	20	4	12
	100	17	4	12
	200	20	4	14
N-(β-dwumetyloamino-etylo)-karbaminian butylu	50	19	1	20
	100	20	3	20
	200	24	4	22
N-(γ-dwumetyloamino-propylo)-karbaminian allilu	50	16	3	20
	100	21	4	25
	200	20	4	22
N-(γ-dwumetyloamino-propylo)-karbaminian izobutyli	50	18	1	19
	100	15	2	20
	200	22	2	24

Substancja czynna	Ilość substancji czynnej w mg/bruzdę 20 cm	Liczba zdrowych roślin	Ciężar świeżych roślin w g
N-(γ-dwumetyloaminopropyl)-tio-karbaminian-S-etylu	10	17	39
	20	21	45
	40	21	44
	80	14	31
Captan	10	4	6
	20	7	13
	40	15	26
	80	7	15
Gleba parowana (3 próby kontrolne)	A	18	37
	B	20	35
	C	18	34
Gleba nie parowana (3 próby kontrolne)	A	6	9
	B	4	4
	C	9	16

Przykład IV. Sposób traktowania przy zaprawianiu nasion. Nie parowaną nawiezioną kompostem ziemię szczepi się dodatkowo grzybnia Pythium ultimum. Groch gatunku „Wunder von Kelvedon” zaprawiony 50% preparatem wysiano na głębokości 2—3 cm w miskach glinianych o pojemności 0,5 litra ziemi. Stężenie wyniosło 25 ziarn. Po 14 dniach trwania uprawy w temperaturze 22—24°C obliczono ilość wyrosłego zdrowego grochu. Jako porównanie służył Maneb (etyleno-bis-dwutiokarbaminian manganu) oraz TMTD (dwusiarczek czterometyloouranu).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Substancja czynna	Ilość wyrosłych zdrowych roślin grochu przy traktowaniu	
	0,5 g substancji biologicznie czynnej na kg materiału siewnego	1,0 g substancji biologicznie czynnej na kg materiału siewnego
N-(γ-dwumetyloaminopropyl)-karbaminian propylu	25	21
N-(4-dwumetyloaminobutyl)-karbaminian etylu	22	22
N-(γ-dwumetyloaminopropyl)-karbaminian allilu	14	22
N-(γ-dwumetyloaminopropyl)-karbaminian butyn-1-ylu-3	14	21
N-(β-dwumetyloaminoetylo)-karbaminian butylu	16	17
N-(γ-dwumetyloaminopropyl)-tio-karbaminian S-propylu	20	23
Maneb	10	11
TMTD	13	10
Gleba parowana, materiał siewny bez zaprawy (4 próby kontrolne)	A 22 B 20 C 22 D 20	
Gleba nie parowana, materiał siewny bez zaprawy (4 próby kontrolne)	A 1 B 2 C 0 D 3	

Zastrzeżenie patentowe

Środek grzybobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden związek o ogólnym wzorze $(CH_3)_2N-(CH_2)_n-NH-CO-X-R$, w którym R oznacza alifatyczny rodnik węglowodorowy, korzystnie o 1—8 atomach węgla, X oznacza atom tlenu albo siarki i n oznacza liczbę całkowitą 1—5.