



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 451,9/22

Zgłoszono: 02.XII.1968 (P 130 470)

Pierwszeństwo: 01.XII.1967 Japonia

MKP A01n 9/22

Opublikowano: 19.VII.1973

UKD

Właściciel patentu: Sumitomo Chemical Co. Ltd., Osaka (Japonia)
Hokko Chemical Industry Co. Ltd., Tokio (Japonia)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający jako składnik nowe pochodne 3-(3, 5-dwuchlorofenilo)-2,4-dwuketooksazolidyny.

Dotychczas znane dwuketooksazolidyny wykazują tak niską aktywność grzybobójczą, że nie brano pod uwagę możliwości praktycznego wykorzystania tych związków jako substancji grzybobójczych.

Obecnie stwierdzono, że nowe pochodne oksazolidyny o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym R_1 i R_2 oznaczają atom wodoru albo niższy rodnik alkilowy jak metylowy, etylowy, propylowy wykazują nieoczekiwanie wysoką aktywność wobec różnych rodzajów grzybów wywołujących choroby roślin.

W niniejszym opisie określenie „niższy” w odniesieniu do grupy alkilowej oznacza rodnik alkilowy zawierający do 5 atomów węgla.

Jednocześnie okazało się, że środek grzybobójczy według wynalazku nie wykazuje działania fitotoksycznego w stosunku do roślin uprawnych o ile stosowany jest w ilościach odpowiednich dla uzyskania efektu grzybobójczego. Jednocześnie środek według wynalazku jest mało toksyczny dla ssaków i ryb.

Środek grzybobójczy według wynalazku, zawierający nowe pochodne dwuketooksazolidyny o wzorze ogólnym podanym na rysunku odznacza się silnym działaniem grzybobójczym w stosunku do takich grzybów powodujących choroby roślin, jak np. Sclerotinia sclerotiorum, Rhizoctonia solani,

2

Botrytis cinera, Piricularia oryzae, Cochliobolus miyabeanus i Pellicularia sasaki.

Środek grzybobójczy według wynalazku zawiera co najmniej jeden związek o wzorze podanym na rysunku 1 ewentualnie z dodatkiem jednego lub kilku nośników gazowych, stałych lub ciekłych. Oprócz dwuketooksazolidyn o wzorze podanym na rysunku 1 środek grzybobójczy według wynalazku może również zawierać jeden lub kilka znanych środków grzybobójczych i owadobójczych, np. Blasticidin S, Kasuga-mycin, ester 0,0-dwumetylowy-S-benzylowy kwasu tiolofosforowego, ester 0-etylowy-S, S-dwufenylowy kwasu dwutiolofosforowego, ester 0-n-butyłowy-S-etylowy-S-benzylowy kwasu dwutiolofosforowego, ester 0,0-dwuizopropylowy-S-benzylowy kwasu tiolofosforowego, ester 0-etylowy-S-benzylowy kwasu fenyltiofosforowego, pięciochlorobenzaldoksym, alkohol pięciochlorobenzylowy, nitryl kwasu pięciochloromigdałowego, octan pięciochlorofenylu, metyloarsonian żelaza, Zineb, Maneb, BHC Malathion, Dimet, EPN, N-metylokarbaminian 1-naftyłu, N-metylokarbaminian 3,4-dwumetylofenylu Sumithion, nitryl kwasu czterochloroizoftalowego, poli-dwusiarczek dwumetylodwutiokarbamylo-polietyleno-bis - tiokarbamylocynkowy. Preparaty te mogą zawierać także jedną lub więcej substancji spośród znanych środków owadobójczych, nicieniobójczych, roztoczobójczych, chwastobójczych, jak i nawozy sztuczne, sub-

stancje do kondycjonowania gleby oraz regulatory wzrostu roślin.

Środek według wynalazku stosuje się w postaci typowych preparatów grzybobójczych, takich jak: proszki otrzymywane przez rozproszenie jako składnika czynnego w środowisku obojętnego nośnika, talku, ziemi okrzemkowej, mączki drzewnej, glinu. Stężenie składnika czynnego w preparacie wynosi 0,1–30% wagowych.

Proszki zwilżalne otrzymywane przez rozproszenie składnika czynnego, w obojętnym sorpcyjnym nośniku, np. ziemi okrzemkowej wraz z substancją zwilżającą lub dyspergującą, np. solami metali alkalicznych kwasów alkilosulfonowych, częściowo zneutralizowanymi pochodnymi sulfonowymi oleju naftowego albo naturalnych glicerydów, albo też produktami kondensacji tlenu alkilenu z kwasem organicznym. Stężenie substancji czynnej w preparacie wynosiło 0,2 – 80% wagowych.

Koncentraty samoemulgujące otrzymane przez rozproszenie substancji czynnej w organicznym rozpuszczalniku, np. sulfotlenku dwumetylu zawierającym dodatek środka zwilżalnego i/lub środka dyspergującego, np. soli metalu alkalicznego kwasu alkilosulfonowego o długim łańcuchu, częściowo zneutralizowanej sulfonowej pochodnej oleju naftowego albo naturalnego glicerydy, bądź produktu kondensacji tlenu alkilenu z kwasem organicznym ponadto jako proszki i aerozole otrzymane w zwykły sposób.

Poniżej, w przykładach I–III zilustrowano sposób wytwarzania preparatów grzybobójczych, według wynalazku, a w przykładach IV–VIII wyniki badania aktywności wytworzonych związków.

Przykład I. 50 części wagowych 3-(3', 5'-dwuchlorofenylo-)-5-metylo-2,4-dwuketooksazolidyny i 5 części wagowych alkilobenzenosulfonianu jako środka zwilżalnego oraz 45 części wagowych ziemi okrzemkowej miele się i dobrze miesza, otrzymując proszek zwilżalny, zawierający 50% wagowych składnika czynnego. Proszek zwilżalny stosuje się w środowisku wodnym.

Przykład II. 3 części wagowe 3-(3', 5'-dwuchlorofenylo-)-5, 5-dwumetylo-2,4-dwuketooksazolidyny i 97 części wagowych glinki miele się i dobrze miesza, otrzymując proszek zawierający 3% wagowych składnika czynnego. Proszek ten nadaje się do bezpośredniego stosowania.

Przykład III. 3 części wagowe 3-(3', 5'-dwuchlorofenylo-)-5-metylo-2,4-dwuketooksazolidyny, 15 części wagowych sproszkowanego bentonitu, 1 część wagową karboksymetylocelulozy i 81 części wagowych sproszkowanej glinki miesza się dobrze i dodaje 20 części wagowych wody, otrzymując jednorodną pastę.

Otrzymaną mieszaninę granuluje się i suszy, otrzymując preparat w postaci granulek o zawartości 3% wagowych składnika czynnego. Preparat nadaje się do bezpośredniego stosowania.

Przykład IV. Badany związek w postaci proszku do opylania zastosowano na ryż w stadium rozwojowym 3 liścia, w doniczkach o średnicy 9 cm, w dawce po 100 mg związku na doniczkę. Zabieg przeprowadzono za pomocą aparatu do opylania. Po upływie 1 dnia rośliny w celu zakażenia

spryskiwano, zawiesiną zarodników *Piricularia oryzae*, a następnie — po dalszych 5 dniach — obliczono plamy na liściach.

Wyniki podano w tablicy 1.

Tablica 1

Badany związek	Stężenie %	Liczba plam na 1 liściu	Fito-toksyczność
3-(3, 5-dwuchlorofenylo-)-5-metylo-2, 4-dwuketooksazolidyna	3,0	0,6	nie występuje
3-(3, 5-dwuchlorofenylo-)-5, 5-dwumetylo-2, 4-dwuketooksazolidyna	3,0	0,9	nie występuje
Octan fenylortęciowy	0,29	1,0	nie występuje
Kontrola	—	18,7	nie występuje

Przykład V. Badany związek w postaci proszku zwilżalnego stosowano w środowisku wodnym na ryż w stadium rozwojowym 4 liścia, w doniczkach o średnicy 9 cm, w dawce 7 ml na doniczkę. Po upływie 1 dnia rośliny, w celu zakażenia, spryskiwano zawiesiną zarodników *Cochliobolus*, a następnie — po upływie dalszych 4 dni — obliczano ilość plam na liściu, powstałych w wyniku infekcji.

Wyniki podano w tablicy 2.

Tablica 2

Badany związek	Stężenie ppm	Liczba plam na liściu
3-(3, 5-dwuchlorofenylo-)-5-metylo-2, 4-dwuketooksazolidyna	500	0,5
3-(3, 5-dwuchlorofenylo-)-5, 5-dwumetylo-2, 4-dwuketooksazolidyna	500	0,7
3-(3-chlorofenylo-)-4-imino-5, 5-dwumetylo-2-ketooksazolidyna	500	48,2
3-(4-chlorofenylo-)-5-metylo-2, 4-dwuketooksazolidyna	500	45,3
Octan fenylortęciowy	15	3,6
Kontrola	—	61,4

Przykład VI. Badany związek w postaci proszku zwilżalnego w środowisku wodnym stosowano na fasolę szparagową pieszą w stadium rozwojowym 2 liścia, w doniczkach o średnicy 15 cm, w dawce 7 ml na doniczkę. Po upływie 1 dnia liście zakażono *Sclerotinia sclerotiorum* na podłożu agaru ziemniaczanego (krążek o średnicy 6 mm). Stan zakażenia obserwowano po upływie dalszych 4 dni.

Wyniki podano w tablicy 3; stopień zakażenia określano za pomocą wzoru:

$$\text{Stopień zakażenia} = \frac{0x n_0 + 1x n_1 + 2x n_2 + 3x n_3 + 4x n_4 + 5x n_5}{n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}$$

w którym: n_0, n_1, n_2, n_3, n_4 i n_5 oznaczają odpowiednią liczbę liści o wskaźniku zakaźności, odpowiadającym następującym, niżej podanym wartościom.

Wskaźnik zakaźności	Zakażona powierzchnia
0	brak objawów zakażenia
1	poniżej 1/5 całkowitej powierzchni liścia
2	1/5 — 2/5 całkowitej powierzchni liścia
3	2/5 — 3/5 całkowitej powierzchni liścia
4	3/5 — 4/5 całkowitej powierzchni liścia
5	powyżej 4/5 całkowitej powierzchni liścia

Tablica 3

Badany związek	Stężenie ppm	Stopień zakażenia
3-(3, 5-dwuchlorofenylo-)-5-metylo-2, 4-dwuketooksazolidyna	50	0,5
3-(3, 5-dwuchlorofenylo-)-5, 5-dwumetylo-2, 4-dwuketooksazolidyna	50	0
3-(3, 5-dwuchlorofenylo-)-5-etylo-2, 4-dwuketooksazolidyna	50	0
3-(3-chlorofenylo-)-4-imino-5, 5-dwumetylo-2-ketooksazolidyna	250	3,1
	50	5,0
3-(3-chlorofenylo-)-5, 5-dwumetylo-2, 4-dwuketooksazolidyna	250	2,2
	50	5,0
3-fenylo-5, 5-dwumetylo-2, 4-dwuketooksazolidyna	250	4,8
	50	5,0
2, 6-dwuchloro-4-nitroanilina	250	2,0
	50	5,0
Kontrola	—	5,0

Przykład VII. Pieszą fasolę szparagową w stadium rozwojowym pierwszego liścia przesadzono do doniczek o średnicy 28 cm. Po upływie 7 dni spryskiwano rośliny stosując do tego celu 3% roztwór otrzymany z granulowanej 3-(3, 5-dwuchlorofenylo-)-5, 5-dwumetylo-2, 4-dwuketooksazolidyny. Rośliny zakażono Sclerotinia sclerotiorum na podłożu z agaru ziemniaczanego, 7, 14 i 24 dni po opry-

skaniu. Stan zakażenia obserwowano po upływie dalszych 4 dni.

Wyniki podano w tablicy 4.

Tablica 4

Badany związek	Stężenie g/10 arów	Liczba plam na 1 liściu		
		Liczba dni, które upłynęły od oprysku do zakażenia		
		7	14	21
3-(3, 5-dwuchlorofenylo-)-5, 5-dwumetylo-2, 4-dwuketooksazolidyna	45	2,0	1,2	1,0
	90	1,7	1,0	0,9
	180	1,4	0,8	0,6
Kontrola	—	4,9	5,0	5,0

Przykład VIII. Pieszą fasolę szparagową w stadium rozwojowym pierwszego liścia przesadzoną do doniczek o średnicy 9 cm traktowaną do doniczek o średnicy 9 cm traktowaną dymem zawierającym 3-(3, 5-dwuchlorofenylo-)-5, 5-dwumetylo-2, 4-dwuketooksazolidynę, w pomieszczeniu o ścianach z folii winylowej, w ciągu 15 godzin. Po usunięciu zasłon winylowych zakażono górne lub dolne powierzchnie liści Sclerotinia sclerotiorum na podłożu z agaru ziemniaczanego. Stan zakażenia obserwowano po upływie 4 dni.

Wyniki podano w tablicy 5.

Tablica 5

Badany związek	Stężenie mg/m ³	Liczba plam na 1 liściu	
		Liście zakażone na ich górnej powierzchni	Liście zakażone na ich dolnej powierzchni
3-(3, 5-dwuchlorofenylo-)-5, 5-dwumetylo-2, 4-dwuketooksazolidyna	500	0	0
	100	0	0,4
	25	0	1,1
Kontrola	—	5,0	5,0

Z uzyskanych wyników widoczne jest, że dwuketooksazolidyny o wzorze podanym na rysunku 1 wykazują wyższą aktywność w stosunku do różnych grzybów powodujących choroby roślin niż podobne im strukturalnie związki. Z podanego względu związki te mogą być przydatne do walki z takimi chorobami roślin jak Sclerotinia, Rhizoctonia, szara pleśń Botrytis (na warzywach i zbożu) oraz zaraza i uwiąd otoczki w uprawach ryżu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy, **znamienny tym**, że jako składnik aktywny zawiera co najmniej jedną nową pochodną 3-(3, 5-dwuchlorofenylo-)-2, 4-dwuketooksazolidyny o ogólnym wzorze podanym na ry-

sunku, w którym R_1 i R_2 oznaczają atom wodoru, albo niższy rodnik alkilowy, zawierający nie więcej niż 5 atomów węgla w łańcuchu oraz ewentualnie jeden lub kilka znanych nośników, ewentualnie razem z jednym lub kilkoma znanymi związkami o działaniu grzybobójczym, owadobójczym, chwastobójczym, jak i środkami użyźniającymi glebę lub regulatorami wzrostu roślin.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 10

jako substancję czynną zawiera 3-(3, 5-dwuchlorofenylo)-5-metylo-2, 4-dwuketooksazolidynę.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 5 jako substancję czynną zawiera 3-(3, 5-dwuchlorofenylo)-5-etylo-2, 4-dwuketooksazolidynę.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek aktywny zawiera 3-(3, 5-dwuchlorofenylo)-5, 5-dwumetylo-2, 4-dwuketooksazolidynę.

