

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61406

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.V.1967 (P 120 350)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.XI.1970

Kl. 45 1, 9/00

MKP A 01 n, 9/00

UKD 632.951.2:547

Właściciel patentu: Eli Lilly and Company, Indianapolis
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy, który jako substancję czynną zawiera co najmniej jedną alifatyczną pochodną hydrazyny o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 12—24 atomach węgla, alkenylowy o 12—24 atomach węgla lub alkadienylowy o 12—24 atomach węgla, R¹ i R² oznaczają rodniki alkilowe o 1—24 atomach węgla, alkenylowe o 2—24 atomach węgla, alkadienylowe o 4—24 atomach węgla lub niższe hydroksyalkilowe, a X oznacza jon chlorkowy, bromkowy, jodkowy, octanowy, fosforanowy, siarczanowy lub arylosulfonianowy.

Niższy hydroksyalkil może oznaczać: hydroksymetyl, 2-hydroksyetyl, 2-hydroksypropyl, 3-hydroksypropyl.

Jest rzeczą dobrze znaną, że grzyby wywołujące choroby roślin mogą powodować znaczne straty w zbiorach rolnych i sadowniczych. W celu zmniejszenia tych strat stosuje się obecnie wiele substancji, które w żadnym przypadku nie odpowiadają całkowicie właściwym wymogom dla większości różnorodnych zbiorów i odmian chorobotwórczych grzybów.

Środek według wynalazku znajduje pełne zastosowanie do zwalczania następujących grzybów atakujących rośliny jadalne i ozdobne:

„Venturia inaequalis” — drobnoustrój, powodujący sparszywienie jabłek,

2

„Alternaria solani” — drobnoustrój, powodujący wczesne więdnienie liści pomidorów,

„Erysiphe polygoni” — drobnoustrój, powodujący pleśnienie i kruszenie bobu,

5 „Phytophthora infestans” — drobnoustrój, powodujący więdnienie liści pomidorów i kartofli w późnej porze roku,

„Mycosphaerella fragariae” — drobnoustrój, wywołujący plamki na liściach truskawek.

10 „Diplocarpon rosae” — drobnoustrój, wywołujący czarne plamki na liściach róży.

W przypadku, gdy we wzorze ogólnym podanym na rysunku X jest chlorowcem a R, R¹ i R² oznaczają podstawniki, związane z atomem azotu aminy trzeciorzędowej, związki te wytwarza się zgodnie ze sposobem Rudner'a i innych podanym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 929 847.

20 Przykładowo związkami o podanym wzorze ogólnym są:

jodek 1-n-heksadecylo-1, 1-dwumetylohydrazoniowy, chlorek 1-oktadecylo-1,1-bis(2-hydroksyetylo)hydrazoniowy, chlorek 1-etylo-1-heksadecylo-1-metylohydrazoniowy, chlorek 1-(7-oktadecenilo)-1,1-dwuetilohydrazoniowy, chlorek 1-etylo-1-bis-(7,10-oktadekadienilo)hydrazoniowy, fosforan 1-n-heksadecylo-1,1-dwuetilohydrazoniowy, chlorek 1-n-heksadecylo-1,1-dwu-(n-butylo)hydrazoniowy, chlorek 1-dodecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowy, chlorek 1-oktadecylo-1,1-dwuetilohydrazoniowy, siarczan 1-n-hek-

sadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowy, octan 1-n-heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowy, oraz odpowiedni chlorek 1,1-dwumetylohydrazoniowy aminy o wzorze ogólnym $RN(CH_3)_2$, w którym R oznacza mieszane rodniki alkilowe i alkenyloze wywodzące się z kwasów alifatycznych oleju sojowego składającego się w 20% z heksadecyłu, w 17% z oktadecyłu, w 26% z oktadecenylu i w 37% z oktadekadienylu, określonej „Soya”, dalej odpowiedni chlorek 1,1-dwumetylohydrazoniowy pochodzący z kwasu brazydynowego, określonej „Brassidy”, następnie odpowiedni chlorek 1,1-dwumetylohydrazoniowy mieszaniny trzeciorzędowych amin o wzorze ogólnym $RN(CH_3)_2$, w którym R oznacza 8% aktylu, 9% decyłu, 47% dodecyłu, 18% tetradecyłu, 8% heksadecyłu, 5% oktadecyłu i 5% oktadecenylu, otrzymanej przez przeprowadzenie mieszanych kwasów alifatycznych oleju kokosowego w mieszaninie amidów, katalityczne odwodnienie amidów do nityryli i uwodornienie nityryli do mieszaniny amin, określonej „Coco” i odpowiedni chlorek 1,1-dwumetylohydrazoniowy aminy zawierającej 86% związku o wzorze R_2NCH_3 i 6% związku o wzorze R_3N , w którym R oznacza łańcuch węglowodorowy wywodzący się od uwodornionych kwasów alifatycznych oleju, stanowiący w 30% rodnik heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowy, aminy określonej „Hydrotallow”.

Środek według wynalazku może w celu nowego toksycznego działania, zawierać dodatkowo jeden lub więcej dodatków takich jak alkohole, glikole (związki zawierające grupy wodorotlenowe), frakcje ropy naftowej i inne środki dyspergujące, powierzchniowo czynne środki dyspergujące, emulgujące oraz subtelnie rozdrobnione obojętne ciała stałe. Stężenie soli hydrazonej w tym środku można zmieniać w zależności od jego przeznaczenia do bezpośredniego zastosowania na rośliny w postaci rozpylonej lub rozcieńczonej za pomocą dodatkowego obojętnego środka takiego jak woda lub koncentratu, zdolnego do emulgowania lub też w postaci zwilżalnego proszku.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku stosuje się w ilościach skutecznych, w zależności od ostrości infekcji grzybem i od innych czynników.

Zasadniczo, stwierdza się, że opryskiwanie środkiem zawierającym wodę, w którym zawartość substancji aktywnej wynosi 200–1000 części na milion jest wówczas skuteczne, kiedy prowadzi się je w szklarniach.

Jest rzeczą zrozumiałą, że w uprawach polowych należy stosować nieco wyższe stężenie środka grzybobójczego. W tym przypadku zaleca się stosowanie składnika czynnego w ilości 300–1500 części na milion.

Najbardziej skuteczne jest działanie środka uzyskanego z koncentratu płynnego lub stałego, który następnie rozcieńcza się w celu utworzenia formy użytkowej o żądanym stężeniu. Mieszanki tego rodzaju można odpowiednio przygotować, stosując rozpuszczalne w wodzie sole hydrazonej. Rozpuszczalne w wodzie sole hydrazonej można również odpowiednio spreparować. Mają one właści-

wość dłuższego przetrwania na roślinach do których są użyte.

Płynne koncentraty, zdolne do emulgowania można wytworzyć w postaci zawiesiny zawierającej 5–60% wagowych substancji grzybobójczej oraz czynnik emulgujący w odpowiedniej organicznej cieczy, nie mieszającej się z wodą. Koncentraty tego rodzaju można następnie rozcieńczyć wodą w celu utworzenia mieszanek do opryskiwania w postaci emulsji oleju w wodzie.

Tego rodzaju mieszanki do spryskiwania mogą zawierać: składnik czynny, rozpuszczalnik nie mieszający się z wodą, czynnik emulgujący oraz wodę.

Czynniki emulgujące są korzystnie typu niejonowego lub jonowego lub mieszaninami i stanowią produkty kondensacji tlenków alkilenowych z fenolem i kwasami organicznymi, polioksyetylenowe pochodne estrów sorbitu, kompleksowe etery alkoholi, jako środki jonowe związki typu aryloalkil-sulfonianu itp. Odpowiednimi cieczami organicznymi są węglowodory aromatyczne, alifatyczne, węglowodory cykloalifatyczne i mieszaniny tych węglowodorów takie jak frakcje destylacyjne ropy naftowej.

Koncentraty stałe można wytworzyć przez dodanie około 5–60% soli hydrazonej do nośnika takiego jak bentonit, ziemia foluszu, ziemia okrzemkowa, szkło wodne, mika, talk, kreda itp. Koncentraty takie mogą być dowolnie ukształtowane do bezpośredniego użycia w postaci mieszanek rozpylowych lub mogą być dowolnie rozcieńczone za pomocą dodatkowych, obojętnych stałych nośników w celu utworzenia proszku do rozpylania.

Czynniki do wytwarzania zawiesiny i zwilżające mogą być wprowadzone na stałym nośniku jednocześnie z solą hydrazonej w celu utworzenia koncentratów zwilżalnych, zawierających 1–50% wagowych soli hydrazonej, które następnie mogą być dyspergowane w wodzie lub innych nośnikach wodnych w celu utworzenia mieszanek do opryskiwania. Odpowiednimi czynnikami zwilżającymi i emulgującymi są ligninosulfonian sodu, mieszaniny skondensowanych tlenków alifatycznych, jak etylenu i propylenu zawierających grupy sulfonianowe, mieszaniny niejonizowanych sulfonianów, anionowe czynniki zwilżające itp.

Sól hydrazonej można włączyć do roztworów zwykłych dyspersji, aerozoli i innych ośrodków nadających się do traktowania roślin.

Środek według wynalazku zawierający jako substancję czynną sól hydrazonej zazwyczaj stosuje się do opryskiwania roślin. Przy opryskiwaniu zazwyczaj wystarcza, aby powierzchnie zainfekowane lub podatne były całkowicie zwilżone zastosowanym płynem. Dobre wyniki otrzymuje się przez zastosowanie środka w postaci emulsji lub dyspersji wodnej koncentratów stałych.

Następujące przykłady ilustrują wynalazek, lecz go nie ograniczają.

Przykład I. Skuteczność związku, w działaniu na „Venturia inaequalis”, drobnoustrój wywołujący oparzenie jabłek bada się w następujący sposób:

Zwilżanym proszkiem zawierającym jako substancję czynną 50% p-tosylanu 1-n-heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowego traktuje się przy stężeniu substancji czynnej w postaci użytkowej 1 200 części na milion grzyb rodzaju „Venturia inaequalis”. Dla porównania stosuje się 50% zwilżany proszek „Captan” przy stężeniu substancji czynnej 1 200 części na milion, jak również w zalecanych dawkach znane środki owadobójcze dwuchlorodwufenylotrójchloroetan i „malathion” — środek do opryskiwania jabłoni. Opryskano 28 drzew jabłoni odmiany McIntosh. Każdorazowo opryskując dwa drzewa przy użyciu standartowego spryskiwacza sadowniczego specjalnie dostosowanego do spryskiwania małymi objętościami, wyposażonego w belkę o trzech rozpylaczach sadowniczych. Wszystkie działające środki przeważono, dodano do małej ilości wody, zmieszano i doprowadzono do końcowej objętości, o pożądanym stężeniu składnika aktywnego. Każde drzewo opryskiwano następnie pod ciśnieniem 17,577 kG/cm² aż do momentu kiedy płyn rozpylony zaczął ściekać z drzewa na ziemię.

Dokonano prób 2, 8, 15 i 29 lipca oraz 11 i 26 sierpnia.

Każde drzewo po każdorazowym traktowaniu analizowało dwóch obserwatorów badając obrażenia, wywołane przez drobnoustrój, powodujący oparszywienie jabłek. Zastosowano do określenia przypadku schorzenia system wydajności nominalnej Baraff-Harsfall'a (Baraff R. W. i Harsfall I. G. „An improved grading system for measuring plants disease” — Connecticut Agricultural Experiment Station).

Wyniki badań zestawiono w następującej tabeli: Odsetek liści porażonych parchem jabłoniowym

Działanie	Data oceny			
	21.7	4.8	19.8	11.9
Środek owadobójczy p-tosylan 1-n-heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowy	35,1	20,1	22,4	45,1
50% WP ¹ 1 200 części na milion	0,5	1,2	1,6	2,1
Captan WP ² 20% 1 200 części na milion	0,7	1,4	1,9	3,9

WP 1) Proszek zwilżany zawierający 50% p-tosylanu przy stężeniu 1 200 ppm

WP 2) Handlowy proszek zwilżany nadający się do użytku środek grzybobójczy, zalecany do zwalczania tego schorzenia.

Podstawione sole chlorowcopochodne grupy hydrazoniowej, stosowane w nowych środkach według wynalazku wytwarza się zgodnie ze sposobem podanym przez Rudner'a i innych w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 929 847. Inne sole hydrazoniowe wytwarza się z dostępnych soli chlorowcopochodnych grupy hydrazoniowej na drodze reakcji podwójnej wymiany przez zastąpienie anionu w soli hydrazoniowej innym anionem.

Odpowiednimi anionami są anion bromkowy, siarczanowy, fosforanowy, p-toluenosulfonianowy, β-naftalenosulfonianowy, octanowy, etylenobisdwutiotkarbaminianowy.

Dla jaśniejszego zrozumienia syntezy przytoczono następujące przykłady.

Przykład II. Chlorek 1-n-heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowy.

Mieszaninę 400 g n-heksadecylo-1,1-dwumetyloaminy i 2,5 litra izopropanolu przygotowuje się w okrągłej kolbie o 3 szyjkach, wyposażonej w termometr, szeroki otwór z chłodnicą zwrotną i wlotową rurką do gazu. Mieszaninę traktuje się we współprądzie strumienia chlorku (3,5 mmola na minutę) i amoniaku (108 mmola na minutę) przy zewnętrznym chłodzeniu kolby reakcyjnej, tak, że temperaturę utrzymuje się między około 50°, a około 70°C. Reakcja przebiega w ciągu około 8 i 1/2 godziny. Gdy reakcja dobiega końca zaczyna się odbarwianie mieszaniny reakcyjnej. Podczas reakcji powstaje obfita ilość chlorku amonu i hamuje deflegmację z chłodnicy zwrotnej. Szklany pręt, sięgający ku dołowi przez chłodnicę do kolby reakcyjnej, wygięty pod prostymi kątami służy do utrzymania czystości chłodnicy zwrotnej. Gorącą mieszaninę produktu reakcji przesącza się przez gorący lejek Büchnera, nierozpuszczalny chlorek amonu dobrze przemycza się gorącym alkoholem izopropylowym. Przesącz zateża się pod próżnią do objętości około 1 litra, rozcieńcza się 2,5 litrami acetonu, chłodzi na łaźni z lodem. Odsącza się powstały biały osad. Po zważeniu otrzymuje się 268 g chlorku 1-n-heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowego.

Przykład III. p-tosylan 1-n-heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowy.

Do roztworu 268 g chlorku 1-n-heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowego w mieszaninie 5 000 ml wody i 500 ml metanolu dodaje się przy energicznym mieszanii roztworu 166 g kwasu p-toluenosulfonowego w 800 ml wody. Utworzony biały ciężki osad odsącza się przez lejek Büchnera, odsysając stałą substancję do sucha tak jak jest tylko możliwe. Stałą substancję przekrystalizowuje się z mieszaniny acetonu i etanolu, otrzymując p-tosylan 1-n-heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowy o temperaturze topnienia około 185—187°C. Wydajność 216 g.

Stosując ten sam sposób, wytworzono następujące związki: naftaleno-2-sulfonian 1-n-heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowy. Temperatura topnienia 180°C, etylenobisdwutiotkarbaminian 1-n-heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowy, zidentyfikowany na drodze standartowej analizy chemicznej.

Przykład IV. Octan 1-n-heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowy.

W przybliżeniu 300 g żywicy jonowymiennej YRA-400 miesza się w nadmiarze wodnego 5% roztworu wodorotlenku sodu, a następnie umieszcza w kolumnie szklanej. Żywicę przemycza się zdejonizowaną (destylowaną) wodą, aż do obojętne-

go odczynu próbnego papierka wskaźnikowego, takiego jak lakmusowy. Przygotowuje się roztwór 10 g chlorku 1-n-heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowego w mieszaninie 180 ml wody i 20 ml metanolu, przelewa do kolumny oraz przemywa dodatkowo zdejonizowaną wodą. Wyciek z kolumny bada się na odczyn zasadowy. Kiedy wyciek staje się zasadowy, wskazując na obecność wodorotlenku 1-n-heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowego, zbiera się ten wyciek aż do chwili, gdy przestanie wykazywać odczyn zasadowy. Frakcje zasadowe łączy się, zakwasza do pH = 4,6 lodowatym kwasem octowym i zatęża pod próżnią do sucha, otrzymując żółtawo-brunatno-białą pozostałość. Pozostałość przekrystalizowuje się z acetonu, otrzymując octan 1-n-heksadecylo-1,1-dwumetylohydrazoniowy. Produkt tworzy żel w temperaturze 40—52°C, który staje się klarowny w temperaturze 142—144°C. Identyfikuje się go metodą analizy chemicznej. Wydajność 7,0 g.

20

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy zawierający czynnik zwilżający **znamienny tym**, że jako substancję grzybobójczą zawiera pochodną hydrazyny o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym R oznacza alkil o 12—24 atomach węgla, alkenyl o 12—24 atomach węgla lub alkadienyl o 12—24 atomach węgla, R¹ i R² oznaczają alkil o 1—24 atomach węgla, alkenyl o 2—24 atomach węgla, alkadienyl o 4—24 atomach węgla lub niższy hydroksyalkil, a X oznacza jon chlorkowy, bromkowy, jodkowy, octanowy, fosforanowy, siarczanowy lub arylosulfonianowy.
2. Środek grzybobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera dodatkowo rozcieńczalnik obojętny zmieszany z substancją grzybobójczą użytą w ilości 5—60% wagowych.

