

2

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

67921

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.I.1969 (P 131 186)

Pierwszeństwo: 15.I.1968 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 20.XII.1973

Kl. 451,21/00

MKP A01n 21/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Paul-Ernst Frohberger, Engelbert Kühle,
Ewald Urbschat

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen (Niemiecka Republika Federalna)

Srodek do zaprawiania ziarna siewnego

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zaprawiania ziarna siewnego zawierający jako substancję czynną częściowo znane sole kwasu benzhydroksamowego. Do tego czasu nie znano właściwości owadobójczych znanych soli kwasu benzhydroksamowego, natomiast stosowano już wolny kwas benzhydroksamowy jako substancję czynną środka do zaprawiania ziarna siewnego, zwłaszcza do zwalczania głównej pyłkowej (Ustilago). Wadą kwasu benzhydroksamowego jest działanie drażniące na skórę i błony śluzowe ludzi i zwierząt przy dłuższym kontakcie. Ta wada substancji czynnej jest bardzo istotna w przypadku stosowania jej jako środka do zaprawiania ziarna siewnego. Środek taki powinien być równomiernie rozprowadzony w małych ilościach na dużej powierzchni ziarna siewnego i dlatego musi być zmieszany z ziarnem siewnym w postaci bardzo drobnego proszku lub mgły. Pracownicy obsługujący urządzenia do zaprawiania ziarna w czasie sezonu, który na ogół trwa dwukrotnie w ciągu roku przez kilka miesięcy, stykają się przez dłuższy czas z drobnoziarnistymi substancjami czynnymi, którym w związku z tym stawia się najwyższe wymagania odnośnie ich oddziaływania na skórę i błony śluzowe. Dotyczy to szczególnie siewu ręcznego lub siewu maszynowego, przy którym pracownik obsługujący maszynę jest narażony na działanie pyłu pochodzącego z zaprawionego ziarna.

Stwierdzono, że częściowo znane sole kwasu benz-

2

hydroksamowego o ogólnym wzorze 1, w którym M oznacza równoważnik metalu alkalicznego, metalu ziem alkalicznych lub metalu ciężkiego, jon amoniowy lub ewentualnie podstawiony jon alkiloamoniowy, wykazują wysoką skuteczność przeciwko fitopatogennym grzybom, znajdującym się w ziarnie siewnym. Stwierdzono niespodziewanie, że podane sole kwasu benzhydroksamowego w porównaniu z kwasem benzhydroksamowym, przy co najmniej równej skuteczności grzybobójczej, nie drażnią skóry i błony śluzowej ludzi i zwierząt.

We wzorze 1, M oznacza korzystnie atom sodu, potasu, wapnia, magnezu, cynku, miedzi, żelaza, manganu lub niklu, ponadto oznacza korzystnie jon amoniowy lub alkiloamoniowy, w którym rodniki alkilowe zawierają 1—12 atomów węgla i mogą być podstawione grupami hydroksylowymi. Jako niemetaliczne związki dające sole stosuje się zasadniczo amoniak lub metylo-, butylo-, dodecylo-, etanolo-, dwuetylo-, dwubutylo-, dwuetanolo-, trójetanolo-, dwumetylododecylo-aminę. Niektóre sole kwasów benzhydroksamowych są już znane. Nowe sole można wytworzyć znanym prostym sposobem stosowanym przy wytwarzaniu soli kwasów organicznych. Wytwarzanie rozpuszczalnych w wodzie soli metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych i soli amoniowych prowadzi się korzystnie przez reakcję kwasu benzhydroksamowego z równoważną ilością wodorotlenku metalu alkalicznego lub wodorotlenku metalu ziem alkalicznych lub

aminy w wodnym lub alkoholowym roztworze i następne częściowe lub całkowite odparowanie rozpuszczalnika.

Nierozpuszczalne w wodzie sole metali ciężkich wytwarza się korzystnie przez zmieszanie wodnego roztworu rozpuszczalnej w wodzie soli kwasu benzhydroksamowego, np. soli sodowej, z wodnym roztworem rozpuszczalnej w wodzie soli metalu ciężkiego przy czym wytrąca się trudnorozpuszczalna sól kwasu benzhydroksamowego. Niżej podano przykłady wytwarzania soli kwasu benzhydroksamowego.

Przykład I. 700 g kwasu benzhydroksamowego rozpuszczono w roztworze 180 g NaOH w 700 ml wody, po czym większość wody odparowano a wytrąconą sól odsączono i wysuszono. Otrzymano sól sodową kwasu benzhydroksamowego, która rozkłada się przy ogrzewaniu.

Przykład II. 9 g kwasu benzhydroksamowego rozpuszczono na gorąco w 100 ml metanolu i zadano 10 g trójetiloaminy. Zateżono pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymano jako stałą pozostałość sól trójetiloamoniową kwasu benzhydroksamowego, która rozkłada się przy ogrzewaniu.

Przykład III. 180 g siarczuanu hydroksyloaminy rozpuszczono w 500 ml wody i w temperaturze poniżej 35°C zadano roztworem 88 g NaOH w 200 ml wody. Do tego wkropiono roztwór 272 g estru metylowego kwasu benzoowego w 250 ml metanolu i dodano 84 g NaOH w 500 ml wody. Po 2 godzinach osad rozpuścił się klarownie — ester uległ całkowitemu zmydleniu i utworzyła się sól sodowa kwasu benzhydroksamowego. Następnie doprowadzono roztwór 400 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ w 500 ml wody i doprowadzono do wartości pH 7 stężonym HCl. Wytrąconą sól cynkową odsączono i przemyto wodą. Po suszeniu otrzymano 307 g soli cynkowej kwasu benzhydroksamowego, która rozkłada się przy ogrzewaniu.

Substancje czynne środka według wynalazku z uwagi na ich działanie grzybobójcze i nieznaczną toksyczność nadają się do stosowania jako środek do zaprawiania ziarna siewnego służący do zwalczania fitopatogennych grzybów znajdujących się na nasionach. Szczególnie dobre wyniki otrzymuje się przy zastosowaniu przeciwko fitopatogennym grzybom gatunku *Ustilago*. Substancje czynne można przeprowadzić w znane zestawy, np. roztwory, emulsje zawiesiny, proszki, pasty, granulaty. Zestawy wytwarza się znany sposóbem, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozrzedzalnikami a więc ciekłymi rozpuszczalnikami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie przy stosowaniu środków powierzchniowoczynnych a więc emulgatorów i/lub dyspergatorów. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można również stosować rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się głównie związki aromatyczne, np. ksylen i benzen; chlorowane związki aromatyczne, np. chlorobenzeny; parafiny, np. frakcje ropy naftowej; alkohole, np. metanol, butanol; silnie polarne rozpuszczalniki np. dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz wodę. Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, np. kaoliny, tlenki glinu, talk,

krede i syntetyczne mączki nieorganiczne, np. wysokorozdrobniony kwas krzemowy, krzemiany. Jako emulgatory stosuje się niejontowocze i anionowe emulgatory, np. estry polioksyetylenu z kwasami tłuszczowymi, etery polioksyetylenu z alkoholami tłuszczowymi, np. eter alkiloarylowopoliglikolowy, alkilosulfoniany, arylosulfoniany. Jako dyspergatory stosuje się np. ligninę, ługi posiarczynowe i metylocelulozę.

Substancje czynne mogą być zawarte w środku w mieszaninie z innymi substancjami czynnymi, np. fungicydami, insektycydami, nematocydami, środkami do odstraszania ptaków, mikropożywkami i stymulantami kiełkowania.

Zestawy zawierają na ogół 0,1—95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5—90%. Substancje czynne można stosować same, w postaci zestawów lub w postaci przygotowanych z nich preparatów, np. gotowych do użycia proszków, roztworów, emulsji i zawiesin. Stosowanie przeprowadza się według znanego sposobu zaprawiania ziarna a głównie przez zaprawianie na sucho, mokro, zaprawianie przez rozpylanie mgławicowe i w zawieszynie. Stosuje się z reguły 1—50 g środka do zaprawiania ziarna na 1 kg ziarna. Jak wiadomo, szczególnie trudne jest zwalczanie głównie pyłkowego owsa (*Ustilago avenae*). Środek według wynalazku działa szczególnie dobrze przeciwko temu grzybkowi. Niżej podane wyniki prób wykazują, że substancja czynna środka według wynalazku nie podrażnia skóry i błon śluzowych tak jak kwas benzhydroksamowy. W celu ustalenia działania podrażniającego przeprowadzono próby u ludzi i królików. 50 mg badanego związku naniesiono na mały kawałek waty po czym przymocowano go za pomocą plastra na przedramieniu u ludzi lub wewnątrz małżowiny ucha u królików. Po usunięciu opatrunku poddane działaniu odcinki skóry obserwowano dokładnie w ciągu 7 dni. Przeprowadzono zarówno próby na błonach śluzowych oka. 50 mmg badanego związku wprowadzono do worka spojówkowego oka królika. Zwierzęta obserwowano w ciągu 7 dni. Ocenę wyników przeprowadzono znanym sposobem przez ustalenie czy wystąpiło słabe, wyraźne, silne lub bardzo silne działanie podrażniające (Ogólne wskazówki US Food and Drugs Administration w „Appraisal of the Safety of Chemicals in Food, Drugs and Cosmetics” The Association of Food and Drugs Officials of the USA 1950).

Tablica 1

Rodzaj badania toksykologicznego	Kwas benzhydroksamowy	Sól sodowa kwasu benzhydroksamowego	Sól cynkowa kwasu benzhydroksamowego
Próba w uchu królika	wyraźne podrażnienie	brak podrażnienia	brak podrażnienia
Próba na przedramieniu	bardzo silne podrażnienie	brak podrażnienia	brak podrażnienia
Próba w oku królika	silne uszkodzenie	brak uszkodzenia	brak uszkodzenia

Przykład IV. Próba ze środkiem do zaprawiania ziarna przeciwko głowni pyłkowej owsa.

W celu otrzymania skutecznego środka do zaprawiania ziarna, mieszało substancję czynną z mieszaniną składającą się z równych części wagowych talku i ziemi okrzemkowej do uzyskania drobnoziarnistej mieszaniny o pożądanym stężeniu substancji czynnej. W celu zaprawienia wstrząsano, w zamkniętej butelce, ziarno siewne owsa, naturalnie zakażone głownią pyłkową owsa (*Ustilago avenae*), ze środkiem zaprawowym. Ziarno siewne w ilości 2×100 ziaren wysiano na głębokość 2 cm do podłoża, składającego się z 1 części objętościowej standartowej gleby „Fruhstorfer” i 1 części objętościowej piasku kwarcowego, umieszczonego w skrzynkach. Skrzynie wstawiono do szklarni w której utrzymywano temperaturę około 18°C i normalną wilgotność i naświetlano w ciągu 16 godzin dziennie. Po 10—12 tygodniach owies osiągnął etap kwitnienia i miał zarówno zdrowe jak i chore wiechy (wiechy zgorzelinowe). Po tym czasie oznaczono procentową ilość chorych wiech w stosunku do ogólnej ilości uformowanych wiech, przy czym 0% oznacza, że nie ma chorych wiech, natomiast 100% oznacza że wszystkie wiechy są chore. Substancja czynna jest tym skuteczniejsza im mniej wytworzyło się chorych wiech. W tablicy 2 podano substancje czynne, stężenie substancji czynnych w środku do zaprawiania ziarna siewnego, dawki środka oraz ilość chorych wiech.

Tablica 2

Próba ze środkiem do zaprawiania ziarna przeciwko głowni pyłkowej owsa

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w środku w % wagowych	Dawka środka w g/kg ziarna siewnego	Ilość chorych wiech w % ogólnej ilości uformowanych wiech
bez zaprawy			35,3
Związek o wzorze 2 (znany)	3	3	1,9
	10	3	0,0
	30	3	0,0
Związek o wzorze 3	3	3	1,0
	10	3	0,0
	30	3	0,0
Związek o wzorze 4	3	3	0,0
	10	3	0,0
	30	3	0,0
Związek o wzorze 5	3	3	0,0
	10	3	0,0

Przykład V. Próba polowa z głownią pyłkową owsa. W próbie przeprowadzonej w polu zaprawiono na sucho ziarno siewne przeciwko głowni pyłkowej owsa (*Ustilago avenae*) sposobem podanym w przykładzie I, przy czym ziarno było naturalnie zakażone. W pięciokrotnym powtarzaniu wysiano po 100 g ziarna siewnego na poletka po 5 m². W każdej próbie przypadło około 15 000 ziaren na 5×5 m² a więc razem na 25 m².

Wysiew przeprowadzono na początku kwietnia, liczenie zdrowych i chorych wiech w końcu lipca. Wyniki zebrano w tablicy 3.

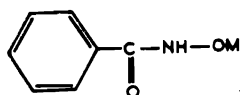
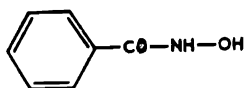
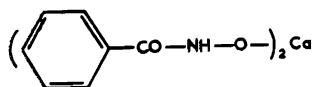
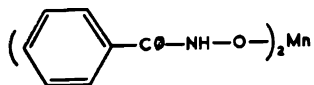
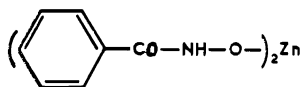
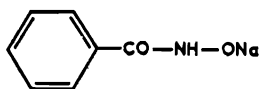
Tablica 3

Próba polowa z głownią pyłkową owsu

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w środku w % wagowych	Dawka środka do zaprawiania w g/kg ziarna siewnego	Ilość chorych wiech w % ogólnej wytworzonych wiech
bez zaprawy	—	—	18,05
Związek o wzorze 2 (znany)	10	3	0,27
	30	3	0,07
Związek o wzorze 4	3	3	0,34
	10	3	0,08
Związek o wzorze 6	3	3	0,23
	10	3	0,19
Związek o wzorze 5	3	3	0,16
	10	3	0,12
	30	3	0,02

Zastrzeżenie patentowe

Środek do zaprawiania ziarna siewnego, **znamienny tym**, że zawiera sole kwasu benzhydroksamowego o wzorze ogólnym 1, w którym M oznacza równoważnik metalu alkalicznego, metalu ziem alkalicznych lub metalu ciężkiego, albo jon amoniowy lub jon alkiloamoniowy ewentualnie podstawiony.

**WZÓR 1****WZÓR 2****WZÓR 3****WZÓR 4****WZÓR 5****WZÓR 6**