

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

82901

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP A01n 9/12

Zgłoszono: 29.12.1971 (P. 152560)

Pierwszeństwo: 30.12.1970 Republika
Federalna
Niemiec

Int. Cl.² A01N 9/12

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1976

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający izopropyloamid kwasu 3-[N-/fluorodwuchlorometylio/-N-/trójfluorometylo/-amino]-benzoesowego jako substancję czynną.

Wiadomo, że można stosować N-/trójchlorowcometylio/-N-/trójfluorometylo/-amino-benzamidy jako środki grzybobójcze w ochronie roślin (niemiecki opis wyłożeniowy nr 1 543 614). Związki te działają na ogół dobrze, przy czym jednak ich działanie na niektóre fitopatogenne grzyby nie jest całkowicie zadawalające przy niższych stężeniach roboczych.

Stwierdzono, że z wymienionej klasy związków szczególnie aktywny grzybobójczo jest nowy izopropyloamid kwasu 3-[N-/fluorodwuchlorometylio/-N-/trójfluorometylo/-amino]-benzoesowego o wzorze 1.

Izopropyloamid kwasu 3-[N-/fluorochlorometylio/-N-/trójfluorometylo/-amino]-benzoesowego o wzorze 1 otrzymuje się przez reakcję fluorku 3-[N-/fluorodwuchlorometylio/-N-/trójfluorometylo/-amino]-benzoilu o wzorze 2 z izopropyloaminą, w temperaturze od -20° do $+80^{\circ}\text{C}$.

Niespodziewanie związek o wzorze 1 ma bardzo dobre działanie grzybobójcze i pod tym względem przewyższa związki znane z wymienionego opisu wyłożeniowego, wzbogaca zatem stan techniki.

Przy stosowaniu wymienionego fluorku kwasowego o wzorze 2 i izopropyloaminy jako związków

2

wyjściowych, przebieg reakcji przedstawia podany na rysunku schemat.

Stosowany jako związek wyjściowy fluorek 3-[N-/fluorodwuchlorometylio/-N-/trójfluorometylo/-amino]-benzoilu o wzorze 2 można wytworzyć w znany sposób przez reakcję fluorku 3-N-trójfluorometyloaminobenzoilu i chlorku kwasu fluorodwuchlorometanosulfenowego w obecności trzeciorzędowej zasady jako akceptora chlorowodoru (niemiecki opis patentowy nr 1 293 754). Jako rozcieńczalniki można stosować oprócz wody obojętne rozpuszczalniki organiczne, np. benzen, dioksan i aceton.

Jako środki wiążące kwas można stosować wszystkie znane akceptory kwasów, korzystnie wodorotlenki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych oraz węglany metali alkalicznych. Korzystnie jako środek wiążący kwas można jednocześnie stosować wprowadzoną izopropyloaminę. Temperatura reakcji może wahać się w szerokich granicach. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze od -20°C do $+80^{\circ}\text{C}$, korzystnie $10-50^{\circ}\text{C}$.

Substancja czynna środka według wynalazku działa bardzo silnie fungitoksycznie na fitopatogenne grzyby. Znoszona jest dobrze przez organizmy ciepłokrwiste i wyższe rośliny, co umożliwia jej stosowanie w postaci środków ochrony roślin do zwalczania grzybic. Środki grzybobójcze w ochronie roślin stosuje się do zwalczania grzybic różnych klas np. Archimycetes, Phycomycetes, Asco-

mycetes, Basidiomycetes, Fungi imperfecti. Substancja czynna środka według wynalazku działa szczególnie skutecznie na patogeny chorób grzybi-cowych ziemniaków, owoców, ryżu i innych waż-nych roślin uprawnych, np. działa na *Phytophthora infestans*, *Venturia inaequalis*, *Piricularia ory-zae*, *Pellicularia sasakii*, *Colletotrichum coffeanum*, *Botrytis cinerea* oraz gatunki *Alternaria*. Ponadto substancja czynna środka według wynalazku działa fungitoksycznie na grzyby porażające rośliny z gleby i częściowo wywołujące tracheomykozy, np. *Phialophora cinerescens*, *Verticillium albo-atrum*, *Fusarium dianthi*, *Fusarium cubense*. Substancję czynną środka według wynalazku można przeprowa-dzić w zwykłe stosowane postaci np. roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty.

Preparaty te otrzymuje się w znany sposób np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczal-nikami, to jest ciekłymi rozpuszczalnikami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie stosując jednocześ-nie substancje powierzchniowo czynne, np. emul-gatory i/lub dyspersory, przy czym w przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można ewen-tualnie stosować rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpusz-czalniki stosuje się zasadniczo związki aromatyczne np. ksylen i benzen, chlorowane związki aroma-tyczne np. chlorobenzeny, parafiny, np. frakcje ro-py naftowej, alkohole, np. metanol i butanol, roz-puszczalniki o dużej polarności, np. dwumetylo-formamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz wodę; jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mi-neralne, np. kaoliny, tlenki glinu, talk, kredę i syn-tetyczne mączki nieorganiczne, np. kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia i krzemiany; ja-ko emulgatory stosuje się emulgatory niejonotwór-cze i anionowe, np. estry politlenku etylenu i kwa-sów tłuszczowych, etery politlenku etylenu i alko-holi tłuszczowych, np. eter alkiloarylowopoligliko-łowy, alkilosulfoniany i arylosulfoniany; jako dys-persory stosuje się np. ligninę, ługi posiarczyno-we i metylocelulozę.

Zestawy substancji czynnej środka według wy-nalazku mogą zawierać inne nieorganiczne i orga-niczne fungicydy, środki bakteriobójcze, insekty-cydy, akarycydy i/lub herbicydy. Zestawy zawie-rają na ogół 0,1–95% substancji czynnej, korzystnie 0,5–90% substancji czynnej. Substancję czyn-ną można stosować samą lub w postaci koncen-tratów lub przygotowanych z nich preparatów ro-boczych, takich jak gotowe do użycia roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty granulaty.

Stosowanie odbywa się w znany sposób, np. przez opylanie, opryskiwanie, podlewanie lub rozsiewa-nie. Robocze stężenia mogą wahać się w szerokich granicach. Na ogół wynoszą około 0,00001–2%, ko-rzystnie 0,0001–1%. Substancje czynne można rów-nież nanosić sposobem Ultra-Low-Volume (ULV), w którym koncentraty zawierają 10–80% substan-cji czynnej, korzystnie 20–60% substancji czynnej. Zakres stosowania środka przedstawiają ni-żej podane przykłady.

Przykład I. Testowanie *Phytophthora*.

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu,

dyspersator: 0,3 części wagowych eteru alkiloary-lowopoliglikolowego; 95 części wagowych wody.

Substancję czynną w ilości potrzebnej do uzys-kania żadanego stężenia w cieczy do opryskiwania miesza się z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wo-dy zawierającej wymienione dodatki. Otrzymaną cieczą do opryskiwania opryskuje się do orosienia młode siewki pomidorów (*Bonny best*) o 2–6 liś-ciach asymilacyjnych. Rośliny pozostawia się w szklarni w ciągu 24 godzin w temperaturze 20°C przy względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Następnie siewki pomidorów inokuluje się zawiesiną wodną zarodników *Phytophthora infes-tans*. Rośliny umieszcza się w komorze wilgotnej o względnej wilgotności powietrza 100% i tempe-raturze 18–20°C. Po upływie 5 dni określa się po-rażenie siewek pomidorów w stosunku procento-wym do porażenia inokulowanych i nietraktowa-nych siewek kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100% oznacza, że porażenie jest dokładnie takie, jak roślin kontrolnych.

W tablicy 1 podaje się substancje czynne, stę-żenia substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 1
Testowanie *Phytophthora*

Substancja czynna	Porażenie w % pora-żenia nietraktowanych siewek kontrolnych przy stężeniu substan-cji czynnej	
	0,0062%	0,0031%
Związek o wzorze 3 (znany produkt handlowy)	23	41
Związek o wzorze 4 (znany z niemieckie-go opisu wyłożenio-wego nr 1543 614)	14	43
Związek o wzorze 5 (znany jak wyżej)	21	40
Związek o wzorze 6 (znany jak wyżej)	29	37
Związek o wzorze 1	7	21

Przykład II. Testowanie *Podosphaera* (mącz-niak jabłoniowy), działanie zapobiegawcze.

Rozpuszczalnik: 47 części wagowych acetonu; emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylo-wopoliglikolowego; 95 części wagowych wody.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o ża-danym stężeniu substancji czynnej miesza się po-trzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody zawierającej wymienione do-datki. Otrzymaną cieczą do opryskiwania opryskuje się do orosienia młode siewki jabłoni w stadium 4–6 części. Rośliny pozostawia się w szklarni przez 24 godziny w temperaturze 20°C przy względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Następnie zakaża się przez rozpylenie zarodników konidial-nych patogena mączniaka jabłoniowego *Podospha-*

era leucotricha Salm i wstawia się do szklarni o temperaturze 21–23°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej około 70%. Po 10 dniach od zakażenia ustala się stopień porażenia siewek w % od porażenia zakażonych, lecz nieleczonych roślin kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100%, że porażenie jest takie, jak roślin kontrolnych.

W tablicy 2 podaje się substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 2

Testowanie Podosphaera (działanie zapobiegawcze)

Substancja czynna	Porażenie w % porażenia nietraktowanych roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej w % 0,025
Związek o wzorze 5 (znany z niemieckiego opisu wyłożeniowego nr 1543 614)	100
Związek o wzorze 1	61

Przykład III. Testowanie Fusicladium (parch jabłoniowy) działanie ochronne.

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu, emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylowopoliglikolowego; 95 części wagowych wody.

Substancję czynną w ilości potrzebnej do uzyskania żadanego stężenia w cieczy do opryskiwania miesza się z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki.

Otrzymaną cieczą do opryskiwania opryskuje się do orosienia młode siewki jabłoni znajdujące się w stadium 4–6 liści. Rośliny utrzymuje się w szklarni przez 24 godziny w temperaturze 20°C przy względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Następnie inokuluje się wodną zawiesiną zarodników konidialnych parcha jabłoniowego (Fusicladium dendriticum Fuck.) i inkubuje się przez 18 godzin w komorze wilgotnej w temperaturze 18–20°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 100%. Rośliny wstawia się ponownie do szklarni na 14 dni. Po 15 dniach od momentu inokulacji oznacza się stopień porażenia siewek w % stopnia porażenia siewek kontrolnych również inokulowanych, lecz nietraktowanych, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100% oznacza, że porażenie jest takie, jak roślin kontrolnych.

W tablicy 3 podaje się substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Przykład IV. Testowanie Piricularia i Pellicularia.

Rozpuszczalnik: 4 części wagowe acetonu; dyspergator 0,05 części wagowych oleinianu sodu; woda: 95,75 części wagowych, inne dodatki: 0,2 części wagowych żelatyny.

Substancję czynną w ilości potrzebnej do uzyskania żadanego stężenia w cieczy dla opryskiwa-

Tablica 3

Testowanie Fusicladium (działanie ochronne)

Substancja czynna	Porażenie siewek w % porażenia siewek kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej 0,003%
Związek o wzorze 5 (znany z niemieckiego opisu wyłożeniowego nr 1543 614)	12
Związek o wzorze 1	0

nia miesza się z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody zawierającej podane dodatki. Otrzymaną cieczą do opryskiwania opryskuje się do orosienia 2 × 30 około 2–4 tygodniowych sadzonek ryżu. Rośliny pozostawia się do oschnięcia w szklarni w temperaturze 22–24°C i względnej wilgotności wynoszącej około 70%. Następnie część roślin inokuluje się wodną zawiesiną 100 000–200 000/ml zarodników Piricularia oryzae i stawia się do pomieszczenia o temperaturze 24–26°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 100%. Pozostałą część roślin zakaża się kulturą Pellicularia sasakii wyhodowaną na agarze słodowym i utrzymuje się w temperaturze 28–30°C i przy względnej wilgotności powietrza wynoszącej 100%. Po upływie 5–8 dni od inokulacji ustala się porażenie wszystkich liści istniejących w czasie inokulacji Piricularia oryzae w stosunku procentowym do nietraktowanych, lecz również zakażonych roślin kontrolnych. U roślin zakażonych Pellicularia sasakii ustala się uszkodzenie liści po tym samym czasie również w stosunku procentowym do nietraktowanych i zakażonych roślin kontrolnych. Wartość 0% oznacza brak porażenia, a 100% oznacza, że porażenie jest takie, jak u roślin kontrolnych.

W tablicy 4 podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 4

Testowanie Piricularia (a) i Pellicularia (b) (działanie ochronne)

Substancja czynna	Porażenie w % porażenia roślin kontrolnych przy stężeniu substancji czynnej w %	
	a	b
Związek o wzorze 4 (znany z niemieckiego opisu wyłożeniowego nr 1543 614)	0,05 0 0,025 75 0,01 29	50 75
Związek o wzorze 7 (znany jak wyżej)	0,05 0 0,01 37	44
Związek o wzorze 5 (znany jak wyżej)	0,05 0 0,01 29	83
Związek o wzorze 1	0,05 0 0,025 75 0,01 0	0 75

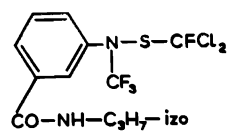
Następujący przykład wyjaśnia sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład V. Rozpuszcza się 34 g (0,1 mola) fluorku 3-[N-/fluorodwuchlorometylo/-N-/trójfluorometylo/-amino]-benzoilu w 100 ml dioksanu i w temperaturze pokojowej traktuje się 14 g (0,238 mola) izopropylaminy w 20 ml dioksanu, przy czym temperatura może wzrosnąć do 30°C. Po dodaniu lodowatej wody wykryształizowuje izo-
 10 propylamid kwasu 3-[N-/fluorodwuchlorometylo-

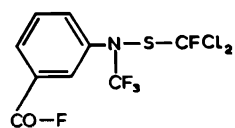
tio/-N-/trójfluorometylo/-amino]-benzoesowego o wzorze 1. Otrzymuje się 38 g tego związku o temperaturze topnienia 132—133°C.

Zastrzeżenie patentowe

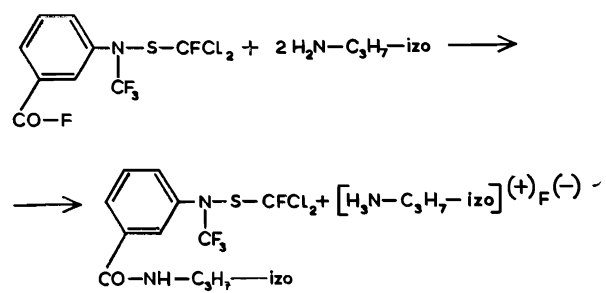
Środek grzybobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera izopropylamid kwasu 3-[N-/fluorodwuchlorometylo/-N-/trójfluorometylo/-amino]-benzoesowego o wzorze 1.



WZÓR 1

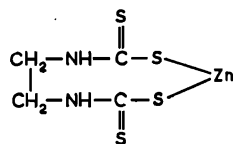


WZÓR 2

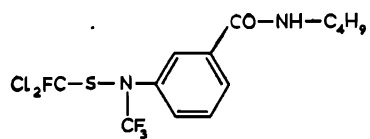


SCHEMAT

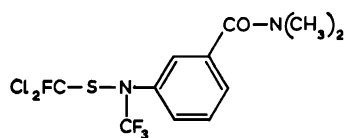
82901



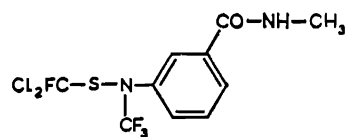
WZÓR 3



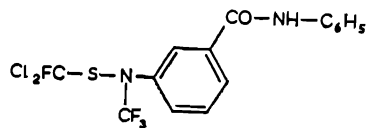
WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6



WZÓR 7