



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.04.75 (P. 179257)

Pierwszeństwo: 01.04.74 dla zastrz. 1.
23.08.74 dla zastrz. 2, 3
Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.76

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

MKP A01n 9/20

Int. Cl.² A01N 9/20

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG., Bazylea (Szwajcaria)

Środek szkodnikobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy zawierający jako składnik czynny związek o wzorze 1, w którym Z_1 oznacza rodnik metylowy lub atom chloru, Z_2 atom chloru lub bromu, Z_3 atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, a X atom fluoru, chloru, bromu lub jodu.

Rodnikiem alkilowym o 1—3 atomach węgla może być rodnik metylowy, etylowy, propylowy lub izopropylowy.

W opisie patentowym RFN nr 2 212 268 podano w formie ogólnej, że N-haloacylowane estry kwasów anilinoalkanokarboksylowych wykazują wybiórcze działanie chwastobójcze. Wymieniono jednak tylko kilka N-haloacetylowanych kwasów 2,6-dwualkilooanilinooctowych, przypisując im działanie chwastobójcze. Związkom tym nie przypisano działania mikrobójczego, a zwłaszcza działania na grzyby pasożytujące na roślinach.

W opisie patentowym RFN nr 2 311 897 jako środki chwastobójcze opisano dużą liczbę podstawionych fenyloamin o niezwykle zróżnicowanej strukturze chemicznej. Również w tym zgłoszeniu nie wspomina się o mikrobójczym działaniu opisanych związków. Podany w tekście opisu najbardziej zbliżony do związków według niniejszego wynalazku ester etylowy N-chloroacetylo-N-/2,6-dwu-chlorofenyloglicyny nie działa na fitopatogenne grzyby.

Związki o wzorze 1 według wynalazku nie zostały

2

dotychczas opisane, są więc związkami nowymi. Niespodziewanie związki te, w przeciwieństwie do opisanych poprzednio kwasów anilinooctowych i estrów tych kwasów według opisów patentowych RFN nr 2 311 897 i 2 212 268 wykazują silne działanie na grzyby pasożytujące na roślinach.

Tak więc wykazują one zarówno zapobiegawcze, jak i lecznicze działanie w przypadkach chorób grzybowych upraw roślin takich jak zboża, kukurydza, ryż, jarzyny, burak cukrowy, soja, orzeszki ziemne, drzewa owocowe, rośliny ozdobne, a przede wszystkim winorośl, chmiel, rośliny dyniowate (ogórki, dynie, melony), rośliny psiankowate, takie jak ziemniaki, tytoń i pomidory oraz bananowe, kakaowce i drzewa kauczukowe.

Za pomocą powyższych związków można niszczyć lub hamować rozwój grzybów na roślinach lub częściach roślin, takich jak owoce, kwiaty, listowie, łodygi, bulwy lub korzenie, przy czym chronione są również późniejsze przyrosty. Związki są czynne w stosunku do fitopatogenicznych grzybów następujących klas: Ascomycetes, Basidiomycetes, takie jak przede wszystkim rdza zbożowa, Fungi imperfecti, przede wszystkim w stosunku do należących do klasy Phycomycetes Oomycetes, takich jak Phytophthora, Peronospora, Pseudoperonospora, Pythium lub Plasmopara. Na grzyby te związki o wzorze 1 działają systemowo. Można je również stosować jako bejce materiału siewnego (owoców, bulw, ziarna) i sadzonek roślin, chroniące przed

zakazaniem grzybami, jak również przed fitopatogennymi grzybami występującymi w glebie.

Dla rozszerzenia lub zmiany spektrum aktywności, związki o wzorze 1 można mieszać z dalszymi znanymi środkami grzybobójczymi, bakterio-bójczymi, grzybobójczymi i bakterio-bójczymi, jak również środkami owadobójczymi, roztoczebójczymi, chwastobójczymi i na zasadzie ich działania systemowego, pozwalającego na wprowadzenie do gleby, również ze środkami nicieniobójczymi, mięczakobójczymi i trutkami na gryzonie, przy czym częściowo osiąga się synergistycznie zwiększoną aktywność.

Do zwalczania fotopatogenicznych grzybów ważną grupę związków o wzorze 1 stanowią te, w których Z_1 jest rodnikiem metylowym lub atomem chloru, Z_2 atomem chloru, Z_3 atomem wodoru lub rodnikiem metylowym, a X atomem chloru lub jodu.

Ważną podgrupę związków o wzorze 1 stanowią te, w których Z_1 jest rodnikiem metylowym, Z_2 atomem chloru lub bromu, Z_3 atomem wodoru, a X atomem chloru lub bromu.

Inną ważną podgrupę związków o wzorze 1 stanowią te, w których Z_1 jest rodnikiem metylowym, Z_2 atomem chloru lub bromu, Z_3 atomem wodoru, a X atomem fluoru lub jodu.

Dalszą ważną podgrupę związków o wzorze 1 stanowią te, w których Z_1 i Z_2 są atomami chloru, Z_3 atomem wodoru, a X atomem fluoru, chloru, bromu lub jodu.

Związki o wzorze 1 posiadają asymetryczny atom węgla i zwykłymi sposobami mogą być rozdzielone na optyczne antypody. Postać enancjomeryczna D wykazuje silniejsze działanie mikrobójcze niż po-

stać L. Korzystne są dlatego enancjomery D związków o wzorze 1, a wśród nich związki o wzorze 1, wymienione powyżej w pierwszej ważnej grupie związków.

Związki o wzorze 1 stanowiące substancje czynne środka szkodnikobójczego zestawiono w tablicy I. Są to mieszaniny racemiczne D,L. Z_1 jest podstawnikiem w pozycji 2. Temperaturę podano w stopniach Celsjusza.

Poniżej przedstawiono charakterystykę postaci D związków nr 1 i 10.

Związek nr 1a: temperatura topnienia 88–90°

$[\alpha]_D^{20} = -28,4 \pm 0,5^\circ$, $c = 1,63\%$ objęt. w acetonie

Związek nr 10a: temperatura topnienia 97–99°

$[\alpha]_D^{20} = -18,7 \pm 0,3^\circ$, $c = 1,94\%$ objęt. w acetonie

Dla rozszerzenia spektrum aktywności, związki o wzorze 1 można stosować łącznie z innymi odpowiednimi pestycydami lub związkami oddziałującymi na wzrost roślin.

Związki o wzorze 1 można stosować w postaci czystej lub zmieszane z odpowiednimi nośnikami i/lub innymi dodatkami. Odpowiednie nośniki i składniki dodatkowe mogą mieć konsystencję stałą lub ciekłą i odpowiadają zwykłemu materiałom stosowanym w technice formowania, takim jak naturalne lub regenerowane materiały nieorganiczne, rozpuszczalniki, środki rozpraszające, sieciujące, zwiększające przyczepność, zwiększające gęstość, wiążące i nawozy sztuczne.

Zawartość składnika czynnego w preparatach handlowych wynosi 0,1 do 90%.

Związki o wzorze 1 można stosować w następujących postaciach (w nawiasach podano korzystną zawartość związku czynnego w procentach wagowych):

Preparaty stałe: środki do rozpylania i rozsypy-

Tablica I

Związek nr	Z_1	Z_2	Z_3	X	Stałe fizyczne
1	CH ₃	Cl	H	Cl	temp. topn. 75–78°
2	CH ₃	Br	H	Cl	temp. topn. 83–85°
3	CH ₃	Cl	H	Br	temp. topn. 70–72°
4	CH ₃	Br	H	Br	temp. topn. 78–80°
5	CH ₃	Cl	H	F	temp. topn. 101–103°
6	CH ₃	Br	H	F	temp. topn. 108–111°
7	CH ₃	Cl	H	J	temp. topn. 75–78°
8	CH ₃	Br	H	J	temp. topn. 84–87°
9	Cl	Cl	H	F	temp. topn. 139–142°
10	Cl	Cl	H	Cl	temp. topn. 82–85°
11	Cl	Cl	H	Br	temp. topn. 68–70°
12	Cl	Cl	H	J	temp. topn. 57–59°
13	CH ₃	Cl	3–CH ₃	Cl	temp. topn. 80–81°
14	CH ₃	Cl	5–CH ₃	Cl	$n_D^{20} 1.5380$
15	Cl	Cl	3–CH ₃	Cl	temp. wrz. 158–159°/0.1 mm Hg
16	CH ₃	Cl	4–CH ₃	Cl	temp. topn. 86–89°
17	Cl	Cl	4–C ₂ H ₅	Cl	temp. topn. 88–92°
18	Cl	Cl	4–isoC ₂ H ₅	Cl	temp. topn. 104–106°
19	CH ₃	Cl	3–CH ₃	Br	temp. topn. 32–33°
20	CH ₃	Cl	3–CH ₃	J	ciemny olej (część. rozkład podczas destylacji)
21	Cl	Cl	3–CH ₃	Br	temp. wrz. 132–137°/0.01 mm Hg
22	Cl	Cl	3–CH ₃	J	temp. topn. 36–38°

wania (do 10%), granulaty z otoczką, impregnowane i homogeniczne (1 do 80%).

Preparaty ciekłe:

a) rozpraszalne w wodzie koncentraty składnika czynnego: zwilżone proszki i pasty (25—90% w opakowaniach handlowych, 0,01—15% w roztworach gotowych do użycia), emulsje i koncentraty roztworów (10 do 50%, 0,01 do 15% w roztworach gotowych do użycia).

b) roztwory (0,1 do 20%)

Składniki czynne o wzorze 1 według wynalazku można przykładowo formować w następującej postaci:

Proszek do rozpylania. Do sporządzania proszków o a) 5% i b) 2% zawartości składnika czynnego stosuje się następujące składniki:

a) 5 części składnika czynnego, 95 części talku

b) 2 części składnika czynnego, 1 część kwasu krzemowego o wysokim stopniu rozdrobnienia, 97 części talku.

Składniki czynne mieszane z nośnikami i zmiełone nadają się do rozpylania.

Granulat. Do sporządzenia 5% granulatu stosuje się następujące składniki: 5 części składnika czynnego, 0,25 części epichlorohydryny, 0,25 części eteru cetylopoglikolowego, 3,59 części polietylenoglikolu, 91 części kaolinu (wielkość ziarna 0,3—0,8 mm).

Substancję aktywną miesza się z epichlorohydryną i rozpuszcza w 6 częściach acetonu, a następnie dodaje polietylenoglikolu i eteru cetylopoglikolowego. Tak otrzymany roztwór napyla się na kaolin, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem odparowuje aceton. Taki mikrogranulat szczególnie nadaje się do zwalczania grzybów glebowych.

Zwilżalny proszek. Do sporządzania zwilżalnych proszków a) 70%, b) 40%, c) i d) 25% i e) 10% zawartości składnika czynnego stosuje się następujące składniki:

a) 70 części składnika czynnego, 5 części dwubutylnaftalenosulfonianu sodu, 3 części kondensatu kwasu naftalenosulfonowego i fenolosulfonowego z formaldehydem w stosunku 3:2:1, 10 części kaolinu, 12 części kredy Champagne.

b) 40 części składnika czynnego, 5 części lignosulfonianu sodu, 1 część dwubutylnaftalenosulfonianu sodu, 54 części kwasu krzemowego.

c) 25 części składnika czynnego, 4,5 części lignosulfonianu wapnia, 1,9 części mieszaniny 1:1 kredy Champagne z hydroksyetylocelulozą, 1,5 części dwubutylnaftalenosulfonianu sodu, 19,5 części kwasu krzemowego, 19,5 części kredy Champagne, 28,1 części kaolinu.

d) 25 części składnika czynnego, 2,5 części izo-oktylofenoksy-polihydroksyetylenoetanolu, 1,7 części mieszaniny 1:1 kredy Champagne z hydroksyetylocelulozą, 8,3 części glinokrzemianu sodu, 16,5 części ziemi okrzemkowej, 46 części kaolinu.

e) 10 części składnika czynnego, 3 części mieszaniny soli sodowych kwasów alkilosulfonowych, 5 części kondensatu kwasu naftalenosulfonowego z formaldehydem, 82 części kaolinu.

W odpowiednich mieszalnikach miesza się składniki czynne z dodatkami, a następnie mieszaninę przemiela się na odpowiednich młynach i walcach. Otrzymuje się zwilżalne proszki o doskonałej zwil-

żalności i zdolności tworzenia trwałych zawiesin które można stosować do sporządzania zawiesin wodnych o każdym żądanym stężeniu, nadające się szczególnie do spryskiwania listowia.

Emulgowane koncentraty. Do sporządzania 25% emulgowanego koncentratu stosuje się następujące składniki: 25 części składnika czynnego, 2,5 części epoksydowanego oleju roślinnego, 10 części mieszaniny alkiloarylosulfonianu z poliglikolem zetyfikowanym alifatycznym alkoholem, 5 części dwumetyloformamidu, 57,5 części ksylenu.

Z takich koncentratów można przez rozcieńczenie wodą sporządzać emulsje o każdym żądanym stężeniu, nadające się szczególnie do spryskiwania listowia.

Przykład I. Działanie przeciwko Phytophthora infestans na Solanum lycopersicum (pomidor).

1a) Działanie zapobiegawcze. Trzytygodniowe rośliny Solanum lycopersicum odmiany „Roter Gnom” opryskuje się 0,05 zawiesiną składnika czynnego (otrzymaną z preparatu w postaci zwilżalnego proszku), a po wysuszeniu zakaża zawiesiną zarodników Phytophthora infestans. Rośliny utrzymuje się w ciągu 6 dni w komorze klimatyzacyjnej w temperaturze 18 do 20° w powietrzu o wysokiej wilgotności, uzyskiwanej za pomocą sztucznie wytworzonej mgły. Po upływie tego czasu ukazują się typowe plamy na liściach. Ich liczba i wielkość są skalą oceny badanej substancji.

1b) Działanie lecznicze. Trzytygodniowe rośliny pomidora odmiany „Roter Gnom” opryskuje się zawiesiną zarodników grzyba i inkubuje w komorze w temperaturze 18—20° przy 100% nasyceniu powietrza wilgocią. Po upływie 24 godzin przerywa się nawilgocenie. Po wysuszeniu rośliny opryskuje się zawiesiną zwilżalnego proszku o 0,05% zawartości składnika czynnego. Po wysuszeniu naniesionej zawiesiny rośliny ponownie wprowadza się do komory i utrzymuje w niej w ciągu 4 dni. Liczba i wielkość występujących po upływie tego czasu plam na liściach są skalą skuteczności badanych związków.

2) Działanie zapobiegawczo-systemowe. Zawiesinę zwilżalnego proszku o stężeniu substancji czynnej 0,05% (w odniesieniu do objętości gleby) nanosi się na powierzchnię gleby, do której zaflancowano rośliny trzytygodniowe pomidora odmiany „Roter

Tablica II
do przykładu I (wartości przeciętne)

Związek nr	Stopień zaatakowania grzybem	Związek nr	Stopień zaatakowania grzybem
1	0—5%	10	0—5%
1a	0—5%	10a	0—5%
2	< 20%	12	< 20%
3	20—40%	13	0—5%
4	20—40%	14	0—5%
5	< 20%	15	0—5%
6	20—40%	16	< 20%
7	< 20%	18	< 20%
8	< 20%	20	< 20%
9	0—5%	22	< 20%

Gnom". Po upływie 3 dni dolną powierzchnię liści roślin zakaża się zawiesiną zarodników *Pythophthora infestans*. Rośliny utrzymuje się w ciągu 5 dni w komorze o temperaturze 18–20°, przy pełnej wilgotności powietrza. Po upływie tego czasu powierzchnia liści pokrywa się typowymi plamami, których liczba i wielkość stanowią miarę skuteczności badanych substancji.

W takiej samej próbie związki nr 1, 10, 13, 14 i 15 w stężeniu zaledwie 0,02% zmniejszają stopień zaatakowania grzybem do < 20%, natomiast związki 1a i 10a (konfiguracja D) tylko do 0–5%.

Przykład II. Działanie na *Plasmopara viticola* (Bart. et Curt.) (Berl. et DeToni) na winorośli.

a) Działanie zapobiegawcze. Umieszczone w cieplarni sadzonki winorośli odmiany „Chasseles” w stadium dziesiątego liścia opryskuje się zawiesiną zwilżalnego proszku o 0,05% zawartości składnika czynnego. Po wysuszeniu rośliny równomiernie zakaża się na spodniej stronie liści zawiesiną zarodników grzyba. Następnie w ciągu 8 dni prowadzi się inkubację w komorze nawilżającej. Po upływie tego czasu na roślinach kontrolnych występują wyraźne symptomy choroby. Liczba i wielkość miejsc infekcji na opryskanych roślinach stanowią miarę skuteczności badanych substancji.

b) Działanie lecznicze. Umieszczone w cieplarni sadzonki winorośli odmiany „Chasselas” w stadium dziesiątego liścia opryskuje się zawiesiną zarodników *Plasmopara viticola* na spodniej stronie liści. Rośliny utrzymuje się w ciągu 24 godzin w komorze nawilżającej, a następnie opryskuje zawiesiną zwilżalnego proszku o 0,05% zawartości składnika czynnego. Następnie rośliny utrzymuje się w komorze nawilżającej w ciągu dalszych 7 dni. Po upływie tego czasu na roślinach kontrolnych pojawiają się symptomy choroby. Liczba i wielkość miejsc infekcji na opryskanych roślinach stanowią miarę skuteczności badanych substancji.

W obu badaniach związki o wzorze 1 wykazały silne działanie grzybobójcze. Związki Nr 1, 1a, 9, 10, 10a, 13, 14 i 15 prawie całkowicie wstrzymują rozwój grzyba (stopień zaatakowania 0–5%).

Przykład III. Działanie na *Pythium debaryanum* na *Beta vulgaris* (burak cukrowy).

a) Działanie przy wprowadzeniu do gleby. Grzyb hodowany na sterylnym ziarnie owsa wprowadza się do mieszaniny gleby z piaskiem. Tak zakażoną mieszaninę rozsypuje się do doniczek, a następnie sieje w nich ziarno buraka cukrowego. Natychmiast po wysianiu ziemię polewa się wodną zawiesiną badanych preparatów w postaci zwilżalnego proszku (w ilości 20 ppm składnika czynnego w odniesieniu do objętości gleby). Następnie doniczki utrzymuje się w ciągu 2–3 tygodni w szklarni w temperaturze 20–24°, utrzymując równomierną wilgotność gleby przez łagodne spryskiwanie wodą. Skuteczność związków ocenia się na podstawie rozwoju roślin i udziału zdrowych i chorych roślin.

b) Działanie przy bejcowaniu. Grzyb hodowany na sterylnym ziarnie owsa wprowadza się do mieszaniny gleby z piaskiem. Tak zakażoną mieszaninę rozsypuje się do doniczek, a następnie sieje w nich ziarno buraka cukrowego, bejcowane badanymi preparatami w postaci proszków do bejcowania (1000

ppm składnika czynnego w odniesieniu do wagi ziarna). Następnie doniczki utrzymuje się w ciągu 2–3 tygodni w szklarni w temperaturze 20–24°, utrzymując równomierną wilgotność gleby przez łagodne spryskiwanie wodą. Skuteczność związków ocenia się na podstawie rozwoju roślin i udziału zdrowych i chorych roślin.

W warunkach zarówno próby a) jak i próby b) po traktowaniu związkiem czynnym o wzorze 1 weszło ponad 80% roślin buraka cukrowego. Wszędzie rośliny miały równomiernie zdrowy wygląd. Przy stosowaniu związków nr 7, 8, 12, 20 i 22 liczba weszłych roślin wynosiła 90% i więcej. W próbie kontrolnej, nie traktowanej związkami czynnymi weszło mniej niż 20% roślin, przy czym część z nich wykazywała symptomy choroby.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek szkodnikobójczy zawierający substancję czynną oraz stały lub ciekły nośnik, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym Z_1 oznacza rodnik metylowy, Z_2 oznacza atom chloru lub bromu, Z_3 oznacza atom wodoru, a X oznacza atom chloru lub bromu.

2. Środek szkodnikobójczy zawierający substancję czynną oraz stały lub ciekły nośnik, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym Z_1 oznacza rodnik metylowy, Z_2 oznacza atom chloru lub bromu, Z_3 oznacza atom wodoru, a X oznacza atom fluoru lub jodu.

3. Środek szkodnikobójczy zawierający substancję czynną oraz stały lub ciekły nośnik, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym Z_1 oznacza atom chloru, Z_2 oznacza atom chloru, Z_3 oznacza atom wodoru, a X oznacza atom chloru, bromu, fluoru lub jodu.

4. Środek szkodnikobójczy zawierający substancję czynną oraz stały lub ciekły nośnik, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym Z_1 oznacza atom chloru, Z_2 oznacza atom bromu, Z_3 oznacza atom wodoru, a X oznacza atom chloru, bromu, fluoru lub jodu.

5. Środek szkodnikobójczy zawierający substancję czynną oraz stały lub ciekły nośnik, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym Z_1 oznacza rodnik metylowy lub atom chloru, Z_2 oznacza atom chloru lub bromu, Z_3 oznacza rodnik alkilowy o 1–3 atomach węgla, a X oznacza atom chloru, bromu, fluoru lub jodu.

6. Środek według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-/1-metoksykarbonyloetylo/-N-/chloroacetylo-2,3-dwumetylo-6-chloroanilinę.

7. Środek według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-/1'-metoksykarbonyloetylo/-N-/chloroacetylo-2,5-dwumetylo-6-chloroanilinę.

8. Środek według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-/1'-metoksykarbonyloetylo/-N-/chloroacetylo-2,6-dwuchloro-3-metyloanilinę.

