



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

244842

(11) (B3)

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 47/34

/22/ Přihlášeno 28 03 84

/21/ PV 8731-84

/32//31//33/ Právo přednosti od 29 03 83
/1059/83/ Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 14 08 87

(72) Autor vynálezu

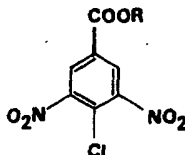
(73) Majitel patentu

BIHARI FERENC dr., KERTÉSZ MARIANNA, NAGY MIHÁLY, BUDAPEST;
MAGYARI ISTVÁN dr., GÖDÖLLŐ; INCZÉDY PÉTER dr.; WOHL LÁSZLÓ;
BOHUS PÉTER dr., BUDAPEST; EIFERT GYULA, DUNAHARASZTI; KÜRONYA ISTVÁN;
STANEK JÓSEF; HALÁSZ EDIT, BUDAPEST /MLR/

BUDAPESTI VEGYIMŰVEK, BUDAPEST /MLR/

(54) Synergicky působící fungicidní prostředek

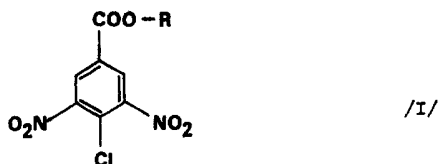
Synergicky působící fungicidní prostředek obsahující na svoji celkovou hmotnost hmotnostně 5 až 85 % účinné látky sestávající z derivátu 3,5-dinitro-4-chlorbenzoové kyseliny obecného vzorce



kde znamená R alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a z dimethyl- [N,N'-/1,2-fenylen-bis/thiokarbamoyl/ /bis/karbamátu/] ve hmotnostním poměru 1 : 2 až 14 : 1.

Prostředek obohacuje sortiment pesticidů o nový, vysoce účinný prostředek chránící široké spektrum rostlin a znečišťující biosféru méně než známé prostředky, jelikož se ho může v důsledku synergického působení složek používat v menším množství.

Vynález se týká fungicidního prostředku obsahujícího derivát 3,5-dinitro-4-chlorbenzoové kyseliny obecného vzorce I



kde R znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, jakožto jednu účinnou látku a jakožto další účinnou látku, která tvoří s účinnou látkou obecného vzorce I synergickou směs, dimethyl- [N,N'-/ 1,2-fenylen-bis/thiokarbanoyl/ /bis/karbamát/].

Prostředek podle vynálezu se hodí pro ošetřování různých rostlinných kultur proti četným houbovým onemocněním, například pro moření setových semen nebo pro ošetřování částí rostlin.

Jeden typ účinné složky fungicidního prostředku podle vynálezu, methyl-3,5-dinitro-4-chlorbenzoát a isopropyl-3,5-dinitro-4-chlorbenzoát a jejich účinnost proti houbám *Alternaria cleraceae* a *Sclerotinia fructicola* jsou známy z amerického patentového spisu číslo 2 841 522. Fungicidní působení dimethyl- [N,N'-/ 1,2-fenylen-bis/thiokarbanoyl/ /karbamátu/] je popsáno v maďarském patentovém spise číslo 169 823.

Kontaktní působení esterů 3,5-dinitro-4-chlorbenzoové kyseliny na různých místech se v praxi vůbec nevyužívá, ačkoliv jde o známé sloučeniny. Hlavním důvodem je pravděpodobně skutečnost, že jakkoliv jsou tyto sloučeniny velmi účinné v polních podmínkách, poškozují chráněnou rostlinu, jestliže se jich použije v optimálních dávkách.

Proto se při jejich použití musí brát zřetel na značné nebezpečí fyto toxicity. Problémy jsou také při použití systémových fungicidů, které mají specifická místa působení. Dimethyl- [N,N'-/ 1,2-fenylen-bis/thiokarbanoyl/ /bis/karbamát/] metabolizující methyl- /1H/-benzimidazol-2-yl-karbamát, má od počátku vynikající fungicidní působení. Avšak po roce 1960 se v literatuře stále více a více poukazuje na odolnost hub proti této sloučenině, která se vyvíjí po opakovaném používání.

Vývoj mutační odolnosti proti působení systémových fungicidů majících určitá specifická působení je z literatury znám. Například v publikaci S. G. Georopoulos: *Antifungal Compounds* a v publikaci Sisler: *Development of Fungal Resistance to Fungicides* /Vývoj odolnosti hub proti fungicidům/, New York 1977 se poukazuje na různou literaturu týkající se tohoto problému.

Jestliže se uváží, bez zřetele na možnosti určité odolnosti, že použití systémových fungicidů systémových má při boji proti houbám některé přednosti, nebylo by rozumné vyloučit je z praxe ochrany rostlin.

To podpírá skutečnost, že použití těchto fungicidů v současné době i v budoucnosti je pod stálou kontrolou odborníků. Mimořádné přednosti, vyplývající ze systémových vlastností nemohou být opominuty. Proto je výzkum vyřešení problémů resistance proti těmto fungicidům stále intenzivnější.

Toto výzkumné úsilí je zaměřeno na tyto problémy: zabránit vývoji genů s vyšší odolností; zmírnění změn při kombinaci kmenů s patogenní populací a zmírnit vzrůst odolnosti kmenů současné populace. Z možných cest se zdá slibnou zjišťování a přizpůsobování pro technologii pěstování rostlin směsí fungicidů založených na fungicidech s určitými specifickými způsoby působení.

Výsledkem tohoto úsilí jsou kombinované fungicidní prostředky výrobců pro ochranu rost-

lin, například Epidor^R společnosti Rhom and Haas Co. /obsahující hmotnostně 10 % benomylu a 62 % mandozebu/ nebo Trimidal^R společnosti Eli and Lilly Co. /obsahující hmotnostně 8 % nuarimolu a 32 % manebu/ a další podobné prostředky.

Maďarský patentový spis číslo 158 608 se také týká prostředku obsahujícího 2,3-dihydro-6-methyl-1,4-oxathiin-6-karboxanilid, který má specifické působení ve směsi s 8-hydroxychinolinem nebo s jeho kovovou solí; tento prostředek má různá specifická působení.

V průběhu výzkumu v souvislosti s tímto vynálezem se nejdříve zkoumala účinnost sloučenin obecného vzorce I a potom směsí účinných látek. Záměrem tohoto výzkumu bylo stanovit užitečnost sloučeniny obecného vzorce I spolu se známými systémovými fungicidy.

Účinnost sloučenin obecného vzorce I se zkoumala v kapalném prostředí se zřetelem na na sedm druhů hub při koncentraci 0,1 až 1 000 ppm účinné látky. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

T a b u l k a 1

	Alternaria solani	Helmintho- sporium turcicum	Asper- gillus- niger	Colleto- trichum lindom- thianum
Methyl-3,5-dinitro-4- -chlor benzoát	10-1	10-1	1-0,1	10-1
Ethyl-3,5-dinitro-4- -chlor benzoát	1-0,1	10-1	1-0,1	10-1
<u>n</u> -Propyl-3,5-dinitro-4- -chlor benzoát	1-0,1	100-10	1-0,1	10-1
Isopropyl-3,5-dinitro- -4-chlor benzoát	10-1	100-10	10-1	100-1
<u>terc</u> -Butyl-3,5-dinitro- -4-chlor benzoát	100-10	100-10	10-1	1 000-100
<u>n</u> -Amyl-3,5-dinitro-4- -chlor benzoát	1 000-100	1 000-100	100-10	> 1 000
<u>n</u> -Oktyl-3,5-dinitro-4- -chlor benzoát +	> 1 000	> 1 000	> 1 000	> 1 000

pokračování tabulky 1

Tricho- thecium roseum	Helmintho- sporum carbonum	Fusarium graminea- rum
10-1	100-10	10-1
10-1	100-10	100-10
1-0,1	100-10	100-10
10-1	1 000-100	1 000-100
100-10	1 000-100	100-10
1 000-100	> 1 000	> 1 000
> 1 000	> 1 000	> 1 000

+ Poznámka: Oktylester nebyl dále studován, jelikož jeho účinnost byla nedostačující

Další průzkum se prováděl za účelem stanovení optimálního hmotnostního průměru účinných látek ve fungicidním prostředku podle vynálezu za účelem stanovení užitečné dávky tohoto fungicidního prostředku. S překvapením se zjistilo, že se synergické působení projevuje při jasně vymezeném hmotnostním poměru účinných látek.

Vynález se tedy týká synergicky působícího fungicidního prostředku, který obsahuje vedle derivátu 3,5-dinitro-4-chlorbenzoové kyseliny obecného vzorce I, kde R znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, dimethyl- [N,N'-/ 1,2-fenylen-bis/thiokarbamoyl/ /bis/karbamat/] ve hmotnostním poměru 1 : 2 až 14 : 1.

Deriváty kyseliny 3,5-dinitro-4-chlorbenzoové obecného vzorce I, jedna z účinných složek synergicky působícího fungicidního prostředku podle vynálezu, jsou estery, ve kterých znamená R alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, s výhodou s 1 až 4 atomy uhlíku a především methylovou nebo ethylovou skupinu.

Výhodným je hmotnostní poměr sloučeniny obecného vzorce I k dimethyl- [N,N'-/ 1,2-fenylen-bis/thiokarbamoyl/ /bis/karbamátu/] 1 : 3 až 3 : 1.

Aplikační forma prostředku podle vynálezu se může upravit podle toho, na jaký substrát se fungicidní prostředek podle vynálezu nanáší a podle požadavku použití. Může to být mořidlo ve formě prášku nebo suspenze; pevný nebo kapalný prostředek nanášený stříkáním na rostlinu; emulgovatelný koncentrát, prášek a podobné formy.

Pro přípravu fungicidního prostředku podle vynálezu se může používat kapalných a/nebo pevných nosičů, pomocných prostředků a jiných přísad podle formulačních požadavků a používaných obecně při výrobě prostředků k ochraně rostlin. Celkový obsah účinné látky v prostředku může být hmotnostně 5 až 85 %.

Mimořádnou výhodou prostředku podle vynálezu je, že při výrobě a při použití obohacuje sortiment pesticidů o nový, vysoce účinný prostředek chránící široké spektrum rostlin, znečišťující biosféru méně, než prostředky známé ze stavu techniky, jelikož se může v důsledku synergického působení složek používat v menším množství.

Další předností je skutečnost, že se zemědělci nemusejí vzdávat dobře známých systémových fungicidních prostředků, které by pomalu museli opouštět pro odolnost hub proti těmto prostředkům pomalu se vyvíjející.

Fungicidní prostředek podle vynálezu a jeho působení fungicidní objasňuje následující příklad praktického provedení, který však vynález nijak neomezuje. Procenta jsou míněna vždy hmotnostně.

P ř í k l a d 1

Pro výzkum účinnosti v laboratoři proti poškození výhonků hrachu houbami *Botrytis cinerea*, *Fusarium graminearum*, *Rhizoctonia solani* a *Trichothecium roseum*, jakož také pro výzkum vlivu na vzejití hrachu ve skleníkových podmínkách a v polních podmínkách se připraví disperzní mořidlo, obsahující celkem hmotnostně 30 % účinných látek za použití ethyl-3,5-dinitro-4-chlor-benzoátu /DNCB-Et/ spolu s dimethyl-N,N'-[1,2-fenylen-bis-/thiocarbamoyl/ /-bis/-karbamátem]/thiophanát-methyl/.

Obsah složek je uveden v tabulce 2, hmotnostní poměry studovaných účinných látek jsou uvedeny v tabulce 3, 4, 5 a 6. Hrách BR-52 se moří fungicidními prostředky o sobě známým způsobem.

T a b u l k a 2

Složky	Obsah %/
DNCB-Et + thiophanát-methyl	
/technický, hmotnostně 96%/	31,5
Dispergační prostředek 1494	10,0
Ethylenglykol	12,0
Polyvinylalkohol Vinarol ST	8,0
Protipěnicí prostředek LO51	1,0
Thodamin BSA 1150	0,4
Demineralizovaná voda	37,1

Účinnost proti houbám studována v laboratorních podmínkách difuzní metodou na agaru:

Do Petriho misek o průměru 15 cm se vnese 32 ml vodného bramborového agarového prostředí a vnese se vždy 8 ml agarového prostředí se suspenzí spor zkoušené houby. Agarové prostředí obsahuje tři hmotnostní díly kultivačního prostředí s jedním hmotnostním dílem suspenze spor.

Koncentrace sporové suspenze se upraví na 15 až 50 spor/ml v poli se zřetelem na mikroskopickou kontrolu. Okrouhlé otvory o průměru 10 mm se vytvoří na agarových deskách ztuhlých na miskách.

Do každého otvoru se vnese 0,2 ml vodné směsi fungicidního prostředku odpipetováním, přičemž fungicidní prostředek obsahuje zkoušené účinné látky ve množství a v poměru dle tabulky. Kultury se inkubují v termostatu při teplotě 25 až 26 °C a pak se hodnotí inhibiční působení na kolony houby měřením průměru inhibiční zóny. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Z tabulky 8 je zřejmé, že při koncentraci 200, 300 a 400 ppm fungicidního prostředku obsahujícího DNCB-Et/thiophanát-methyl ve hmotnostním poměru 1 : 3 až 3 : 1 se dosahuje mnohem větší účinnosti zvláště proti *Fusarium graminearum*, *Rhizoctonia solani* a *Trichothecium soraum*, než by bylo možno očekávat se zřetelem na účinnost stejných dávek účinných látek samotných.

T a b u l k a 3

Difuzní zkouška na agaru

Poměr účinných složek DNCB-Et : thio- phanát-methyl	Celkové množství účinných látek ppm	Průměr inhibiční zóny v mm			
		<i>Botrytis cinerea</i>	<i>Fusarium graminearum</i>	<i>Rhizoctonia solani</i>	<i>Trichothecium roseum</i>
1 : 3	200	13	9	10	12
1 : 1	200	14	10	12	14
3 : 1	200	14	11	11	15
1 : 3	300	15	11	10	16
1 : 1	300	16	10	12	17
3 : 1	300	15	11	13	17
1 : 3	400	16	9	11	16
1 : 1	400	17	9	12	16
3 : 1	400	19	10	14	18
1 : 0	200	12	4	4	8
1 : 0	300	14	6	6	10
1 : 0	400	16	7	7	11
0 : 1	200	12	7	6	3
0 : 1	300	13	8	7	5
0 : 1	400	15	9	7	8

Zkoumá se také stupeň infikování mořených semen za laboratorních podmínek: Vždy 200 semen se vnese do sterilní Petriho misky na filtrační papír. Po inkubaci při teplotě 18 °C po dobu osm dní se stanoví počet infikovaných semen patogenními houbami a zárodky.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4, přičemž z této tabulky 4 je zřejmé, že účinné složky DNCB-Et a thiophanát-methyl mohou inhibovat růst patogenní infekce na semenech v průběhu inkubace, přičemž dokonale patogenních zárodků prostého stavu se dosahuje jedině v případě směsi DNCB-Et/thiophanát-methyl s poměrem účinných látek 1 : 1 až 3 : 1.

T a b u l k a 4

Dávka kg/t DNCB-Et + thiophanát-methyl		počet infikovaných semen ze 200 semen			
		<i>Alternaria</i> spp.	<i>Ascohyta</i> spp.	<i>Fusarium</i> spp.	<i>Penicillium</i> spp.
0,10	0,90	1,0	1,0	-	0,5
0,25	0,75	-	-	-	0,5
0,50	0,50	-	-	-	-
0,75	0,25	-	-	-	-
0,90	0,10	-	-	1,0	1,5
0,75	-	2,0	2,5	3,0	3,0
1,00	-	1,0	1,0	-	2,0
-	0,75	1,5	1,5	2,5	3,5
-	1,00	1,0	1,0	2,0	2,5
neošetřeno		12,0	8,0	5,0	9,0

Ve skleníku se zkouší působení mořidel na míru vzejití hrachu. K tomuto účelu se semena hrachu druhu BR-52 moří prostředky obsahujícími DNCE-Et spolu s thiophanát-methylem ve hmotnostních poměrech uvedených v tabulce 5, a vždy 100 mořených semen se vyseje do pěstovatelských truhlíků naplněných půdou; každá zkouška se provádí čtyřikrát. Semena se pokryjí půdou a stanoví se počet vzešlých rostlin 7., 14. a 21. den po vysetí. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

T a b u l k a 5

Dávka kg/t DNCE-Et + thio- phanát-methyl	Počet rostlin vzešlých ze 400 semen			Počet rostlin vzešlých v případě neošetřené kontroly, %
	7. den	14. den	21. den.	
0,10 0,90	168	293	299	129,4
0,25 0,75	209	307	308	133,3
0,50 0,50	262	320	320	138,5
0,75 0,25	259	316	316	136,8
0,90 0,10	263	361	277	119,9
0,75 -	156	280	280	121,2
1,00 -	218	258	281	121,6
- 0,75	138	263	271	117,3
- 1,00	162	271	277	119,9
neošetřeno	102	223	231	100,0

Jakkoliv rozdíly v počtu vzešlých rostlin ze zasetych semen jsou malé, jsou překvapivé rozdíly při použití stejných dávek prostředků ve směsi a při jejich jednotlivém použití. Směsi obsahující účinné látky ve hmotnostním poměru 1 : 3 až 3 : 1 vykazují jasně synergické působení složek.

Pro polní zkoušku se mořený hrách druhu BR-52 vyseje na pozemky o rozloze 4 m² a provádějí se vždy čtyři paralelní zkoušky. Celkem se vyseje 200 hrachů 3. dubna se vzdáleností řádek 40 cm, se vzdáleností rostlin 5 cm a do hloubky 5 cm. Vzešlé rostliny se počítají ve stadiu dvou až čtyř listů 19. května. Výsledky zkoušky jsou uvedeny v tabulce 6.

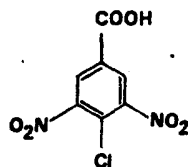
T a b u l k a 6

Dávka kg/t DNCE-Et + thiophanát- methyl	Střední počet vzešlých rost- lin kus/poselek	Procento vzešlých rostlin se zřetelem na počet zasetych semen kontrola	
		semen	kontrola
0,10 0,90	145,5	72,7	113,5
0,25 0,75	148,2	74,1	115,6
0,50 0,50	151,2	76,6	119,5
0,75 0,25	153,0	76,5	119,0
0,90 0,10	146,5	73,2	114,3
0,75 -	142,5	71,2	111,2
1,00 -	144,8	72,4	113,0
- 0,75	139,5	69,7	108,8
- 1,00	140,2	70,1	109,4
neošetřeno	128,2	64,1	100,0

Při polních zkouškách se dosáhlo nejlepších výsledků při dávce 1 kg/t DNCE-Et/thiophanát-methyl ve hmotnostním poměru obou složek 1 : 3 až 3 : 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Synergicky působící fungicidní prostředek vyznačený tím, že na svoji celkovou hmotnost obsahuje hmotnostně 5 až 85 % účinné látky sestávající z derivátu 3,5-dinitro-4-chlorbenzoové kyseliny obecného vzorce I



/I/

kde znamená

R alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku

a z dimethyl-[N,N-/ 1,2-fenylen-bis/thiokarbamoyl/ /bis/karbamátu/] ve hmotnostním poměru 1 : 2 až 14 : 1.

2. Synergicky působící fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště skupinu methylovou nebo ethylovou.

3. Synergicky působící fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R má v bodu 1 uvedený význam a dimethyl-[N,N-/ 1,2-fenylenbis/thiokarbamoyl/ /bis/karbamát/] ve hmotnostním poměru 1 : 3 až 3 : 1.