

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63429

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.VIII.1967 (P 122 222)

Pierwszeństwo: 19.VIII.1966 Holandia

Opublikowano: 5.VIII.1971

Kl. 45 1, 9/18

MKP A 01 n, 9/18

UKD 632.951.2:
:547.54

Właściciel patentu: N. V. Philips 'Gloeilampenfabrieken, Eindhoven
(Holandia)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający tiocyjaniany jako substancję czynną. Stwierdzono, że związki o ogólnym wzorze 1, w którym n stanowi wartość liczbową 1 lub 2, Alk oznacza grupę alkilenową o 1—4 atomach węgla a X oznacza 0—5 identycznych lub różnych podstawników takich jak chlorowiec, rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, alkoksylowy o 1—6 atomach węgla, grupa NO₂, CN, CF₃, COOH ewentualnie zestryfikowana alifatycznym lub aromatycznym alkoholem o 1—20 atomach węgla, grupa tioalkilowa o 1—6 atomach węgla, aminowa, acetyloaminowa, monoalkiloaminowa o 1—6 atomach węgla, dwualkiloaminowa o 2—12 atomach węgla, chlorowcowoalkilowa o 1—6 atomach węgla, aldehydowa grupa —CO—CH₃ lub SO₂—alkileno—SCN, w której grupa alkilenowa ma 1—6 atomów węgla, mają wybitne działanie grzybobójcze i jako składniki odpowiednich preparatów są skutecznymi środkami ochrony liści i nasion wielu rodzajów roślin przed zakażeniem grzybem, ponadto osłabiają lub likwidują infekcję tkanin, miazgi papierowej, malowideł i drewna wywołaną grzybem oraz hamują działanie grzyba pasożytniczego na ciele ludzkim, zwłaszcza trichophyton rubrum. Związki te są w niewielkim stopniu fitotoksyczne jak również mało toksyczne dla zwierząt ciepłokrwistych.

Szczególnie korzystnymi są związkami o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza grupę ni-

2

trową, jeden lub kilka atomów chloru, grupę metylową, trójfluorometylową, cyjanową, metoksylo-
wą lub kombinację tych grup, n stanowi wartość
liczbową 1 lub 2 a Alk oznacza grupę alkilenową
o 1—2 atomach węgla.

Na szczególną uwagę zasługują środki grzybobójcze, w których substancję czynną stanowią związki o wzorze ogólnym 1 w którym n stanowi wartość liczbową 1 lub 2, Alk oznacza grupę CH₂ lub CH₂—CH₂ a X oznacza jeden lub kilka atomów chlorowca, korzystnie chloru i/lub grupy nitrowe. Korzystne właściwości mają środki grzybobójcze, zawierające jako substancję czynną związki o wzorach 2—17. Związki te wybitnie hamują kiełkowanie zarodników takich grzybów jak Fusarium culmorum, Vanturia inaequalis, Phytophthora infestans wywołujący zarazę liści pomidorów. Cercospora beticola wywołujący chorobę buraka tak zwany chościk buraczany, Septoria apii, pasożytujący na liściach selera, Plasmopara viticola, Botrytis cinerea, pasożytujący na liściach sałaty i pasożytujący na liściach ryżu Pericularia oryzae.

Z przeprowadzonych prób wynika, że substancje w postaci dających się zwilżać proszków są odpowiednie do zapobiegania zakażeniu grzybem ziemniaków, owoców, winorośli, ryżu i buraków. Uwzględniając najczęściej spotykane warunki prowadzenia prób, najlepsze wyniki otrzymano stosując zestawy zawierające związek o wzorze 3, w którym n oznacza liczbę 1 lub 2.

Zestawy w skład których wchodzi środek grzybobójczy, według wynalazku przygotowuje się znanym sposobem, na przykład w postaci tak zwanych olejów mieszalnych, zwilżalnych proszków lub zapraw nasiennych. Oleje mieszalne i zwilżalne proszki są zestawami w postaci stężonej, które rozcieńcza się wodą uzyskując odpowiednio wodne emulsje i wodne zawiesiny, a te z kolei rozpyla się lub nanosi na chronione uprawy. W zasadzie zawiesiny wodne zawierają 50—500 g substancji czynnej na 100 litrów wody. Zwilżalne proszki przygotowuje się przez zmieszanie 25 części wagowych substancji czynnej z 40 częściami wagowymi środków przyczepnych, 25 częściami wagowymi koaliny, 7 częściami wagowymi lignosulfonianu sodowego i 3 częściami wagowymi oleino-N-metylotaurynianu sodowego. 100 części wagowych każdej z tak uzyskanych mieszanin dysperguje się w 100 litrach wody i uzyskaną wodną zawiesiną opryskuje się jabłonie w sadach, pola ziemniaczane i buraczane.

Opylanie prowadzi się wówczas, gdy rośliny praktycznie nie uległy jeszcze zakażeniu grzybami. Uzyskane wyniki świadczą o tym, że rośliny poddane działaniu ochronnemu nie są zakażone grzybami, podczas gdy rośliny nie poddane działaniu ochronnemu wykazują typowe objawy zakażenia grzybem. Można stąd wyciągnąć wniosek, że związki według wynalazku są użyteczne w zapobiegawczym zwalczaniu zakażenia grzybem.

Oleje mieszalne wytwarza się rozpuszczając 25 części wagowych czynnego związku z 5 częściami wagowymi mieszaniny w stosunku 1:1 eteru poliglikolowego alkilofenolu i soli wapniowej dodecyllobenzenosulfonianu w 70 częściach wagowych ksylenu.

Ponadto związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku, w celu rozszerzenia zakresu działania środka lub uzyskania efektu synergicznego, mogą być łączone z innymi środkami grzybobójczymi lub ze środkami szkodnikobójczymi, takimi jak środki chwastobójcze lub owadobójcze.

Stosuje się więc kombinacje z wodorotlenkiem lub octanem trójfenylocyny lub czterochloroizoftalonytrylokaptanem. Zestawy, w których stosuje się substancję czynną środka według wynalazku badano w stosunku do szeregu gatunków grzybów i stwierdzono ich aktywność w zwalczaniu, między innymi, *Fusarium culmorum*, *Venturia inaequalis*, *Phytophthora infestans*, *Cercospora beticola*, *Septoria apii*, *Plasmopara viticola*, *Botrytis cinerea* i *Piricularia oryzae*.

Przykładowo opisano poniżej szczegółowo badania wobec *Fusarium culmorum*, *Venturia inaequalis*, *Phytophthora infestans*, *Cercospora beticola* i *Septoria apii*.

Badanie kiełkowania zarodników *Fusarium culmorum* i *Venturia inaequalis*. Krople poszczególnych badanych zawiesin, zawierających substancję czynną w różnych stężeniach miesza się z conidea *Fusarium culmorum* i *Venturia inaequalis* i umieszcza się na szkiełkach przedmiotowych. Każde szkiełko przedmiotowe umieszcza się od-

dzielnie w zamkniętej wilgotnej przestrzeni w temperaturze 23°C.

Minimalne stężenie substancji czynnej, przy którym kiełkowanie jest wciąż jeszcze całkowicie zahamowane, określa się po upływie 24 godzin. Wyniki przedstawiono w kolumnie 1 tablicy. Wyniki te wyrażono w postaci ujemnego logarytmu wspomnianego minimalnego stężenia.

Badanie *Phytophthora infestans* na pomiarach. Ścięte liście pomidorów gatunku „Bonibest” opryskiwano zawiesinami o różnych stężeniach substancji poddawanej badaniom. 9 liści odwróconych spodnią stroną do góry, umieszczonych na bibule filtracyjnej o powierzchni 1000 cm² pokryto równomiernie za pomocą atomizera 5 ml zawiesiny. Następnie zanurzono ogonki liści w wodzie znajdującej się w kolbach. Po wyschnięciu opryskiwanych liści zakażono je za pomocą zawiesiny zawierającej 100.000 zoo-zarodników grzyba *Phytophthora infestans* w 1 milimetrze. Zoo-zarodniki otrzymano z kultury tego grzyba na ziemniakach.

Kolby z liśćmi umieszczono w ciemnym pomieszczeniu o wilgotności względnej 95—100% i temperaturze 15°C. Po 24 godzinach przestrzeń oświetlano fluorescencyjnymi lampami o natężeniu światła 3000—6000 luksów, upodobiąjącymi oświetlenie do światła dziennego. Temperatura pomieszczenia wzrosła do 18°C.

Po kilku dniach stwierdzono zakażenie grzybem i wyrażono je jako procent powierzchni liści zaatakowanych przez *Phytophthora infestans*. Wyniki przedstawiono w kolumnie 2 tablicy, gdzie stosowane stężenie przedstawiono w postaci ujemnego logarytmu. Należy stwierdzić, że liście nie poddane działaniu ochronnemu są całkowicie (100%) pokryte grzybem.

Badanie *Cercospora beticola* na burakach. 4—5 listne buraki gatunku „Bison” zasadzone w doniczkach, spryskano poddawane badaniu zawiesiną preparatu grzybobójczego w ilości 5 ml na 6 roślin. Kiedy płynny składnik wyparował liście zakażono subtelnie rozdrobnionym szczepem *Cercospora beticola* wyhodowanym na pożywce agarowej, w ilości około 500.000 komórek zarodników w 1 mililitrze. Rozwój grzyba prowadzono w pomieszczeniu klimatyzowanym w temperaturze 21°C, który podobnie jak w przypadku *Phytophthora infestans* oświetlano lampami po 16 godzin na dobę. Wilgotność względną doprowadzono do maksimum. Po kilku tygodniach stwierdzono zakażenie grzybem i wyrażono je jako powierzchnię liści zaatakowanych przez *Cercospora beticola*. Wyniki przedstawiono w kolumnie 3 tablicy.

Stosowane stężenie wyrażono w postaci ujemnego logarytmu. Należy podkreślić, że liście nie poddane działaniu ochronnemu są całkowicie (100%) pokryte grzybem.

Badanie *Septoria apii* na selerach. 5—6 listne selery gatunku „Balder” w doniczkach spryskano zawiesiną testową w ilości 5 ml na 6 roślin. Po odparowaniu składnika ciekłego preparatu, rośliny zakażono zarodnikami uzyskanymi ze szczepu na specjalnie zakażonych liściach, stosując zawiesinę 150.000 zarodników w 1 mililitrze.

Infekcji dokonano metodą opryskiwania. Kiełkowanie zarodników nastąpiło w pomieszczeniu klimatyzowanym w temperaturze 18°C, oświetlanym po 16 godzin na dobę. Wilgotność względna wzrosła do maximum. Po kilku tygodniach stwierdzono zakażenie grzybem i wyrażono je jako procent

powierzchni liści zaatakowanych przez grzyb w zależności od stężenia środka grzybobójczego. Liście nie poddane działaniu ochronnemu są całkowicie w 100% pokryte typowymi formami grzyba.

Wyniki badań podano w załączonych tablicach.

Związek o właściwościach grzybobójczych	Kiełkowanie zarodników		Phytophthora			Cercospora beticola			Septoria apii		
	Fusarium	Venturia	stężenie								
			3½	4½	5½	3	4	5	3	4	5
wzór 22	4,7	5,6	6	29	83	19	72	95	3	17	78
wzór 9	5,0	5,6	8	41	100	2	33	78	0	12	54
wzór 14	5,0	5,0	62	92	—	12	74	100	6	21	77
wzór 17	4,7	5,0	8	20	63	10	27	78	5	45	85
wzór 8	4,7	5,3	0	6	57	7	18	70	7	45	100
wzór 15	4,1	4,7	3	11	63	10	34	100	3	22	70
wzór 2	5,3	5,6	9	27	—	11	31	72	10	15	53

Związek o właściwościach grzybobójczych	Kiełkowanie zarodników		Phytophthora			Cercospora beticola			Septoria apii		
	Fasarium	Venturia	stężenie								
			3½	4½	5½	3	4	5	3	4	5
wzór 5 n = 2	5,9	6,2	0	12	18	10	16	70	6	10	20
wzór 10	5,9	6,2	0	6	51	3	25	95	—	—	—
wzór 3 n = 1	6,2	6,5	0	14	29	14	28	74	5	9	32
wzór 6	5,6	5,9	0	9	55	9	15	65	0	20	50
wzór 7	4,1	4,7	36	79	85	—	—	—	—	—	—

Związek o właściwościach grzybobójczych	Kiełkowanie zarodników		Phytophthora			Cercospora beticola			Septoria apii		
	Fusarium	Venturia	stężenie								
			3½	4½	5½	3	4	5	3	4	5
wzór 11	5,9	6,2	18	29	38	19	25	69	—	—	—
wzór 12	3,8	5,3	13	29	53	18	99	100	3	11	40
wzór 13	5,0	5,6	17	17	57	13	35	77	9	16	38
wzór 4 n = 1	5,6	6,2	9	21	40	0	19	95	9	17	57
wzór 21	5,3	5,6	16	60	86	20	51	87	7	23	40

Związek o właściwościach grzybobójczych	Kiełkowanie zarodników		Phytophthora			Cercospora beticola			Septoria apii		
	Fusarium	Venturia	stężenie								
			3½	4½	5½	3	4	5	3	4	5
wzór 20	4,7	5,6	8	23	49	0	2	90	17	45	76
wzór 4 n = 2	6,2	6,5	9	16	43	9	35	91	7	28	60
wzór 3 n = 2	6,2	6,5	6	13	65	1	8	42	11	25	35
wzór 5 n = 1	5,6	6,2	6	20	66	—	24	93	—	29	41

Związek o właściwościach grzybobójczych	Kiełkowanie zarodników		Phytophthora			Cercospora beticola			Septoria apii		
	Fusarium	Venturia	stężenie								
			3½	4½	5½	3	4	5	3	4	5
wzór 19 n = 1	5,3	5,6	9	30	70	—	53	81	—	20	91
wzór 19 n = 2	5,3	5,6	20	25	78	—	56	84	—	18	56
wzór 16 n = 1	5,9	5,9	8	16	71	—	19	77	—	9	38
wzór 16 n = 2	5,9	5,9	6	21	70	—	23	91	—	20	23
wzór 18 n = 1	5,9	6,8	98	88	—	11	—	—	—	22	67
wzór 18 n = 2	5,9	6,2	84	94	++	9	13	72	—	11	47

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze ogólnym 1, w którym Alk oznacza grupę alkilenową o 1—4 atomach węgla, n stanowi wartość liczbową 1 lub 2 a X oznacza 0—5 identycznych lub różnych podstawników takich jak chlorowec, rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, alkoksylowy o 1—6 atomach węgla, grupa NO₂, CN, CF₃, COOH ewentualnie zestryfikowana alifatycznym lub aromatycznym alkoholem o 1—20 atomach węgla, grupa tioalkilowa o 1—6 atomach węgla, aminowa, acetyloaminowa, monoalkiloaminowa o 1—6 atomach węgla, dwualkiloaminowa o 2—12 atomach węgla, chlorowcoalkilowa o 1—6 atomach

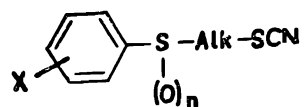
węgla, aldehydowa, grupa —COCH₃ lub SO₂—alkileno—SCN, w której grupa alkilenowa ma 1—6 atomów węgla.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 3, w którym n stanowi wartość liczbową 1 lub 2.

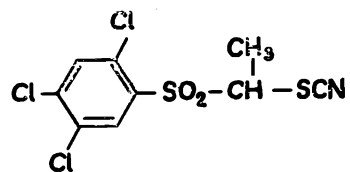
3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 4, w którym n stanowi wartość liczbową 2.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 6, w którym n stanowi wartość liczbową 2.

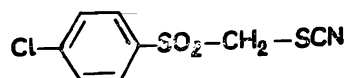
5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 5, w którym n stanowi wartość liczbową 2.



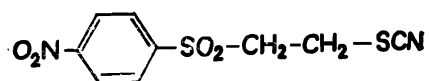
WZOR 1



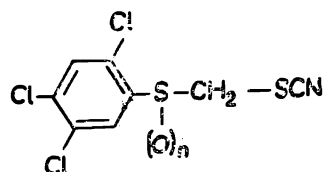
WZOR 7



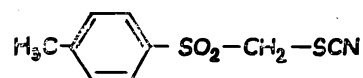
WZOR 2



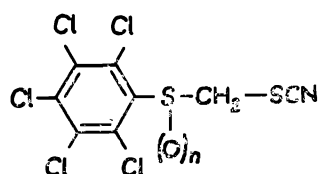
WZOR 8



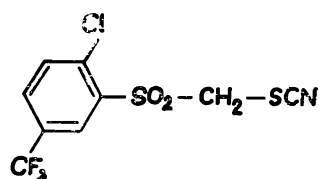
WZOR 3



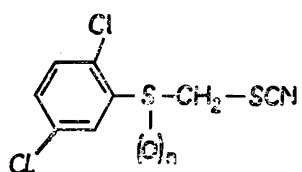
WZOR 9



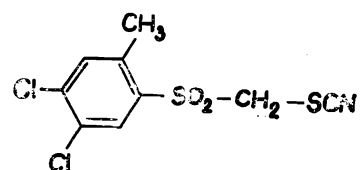
WZOR 4



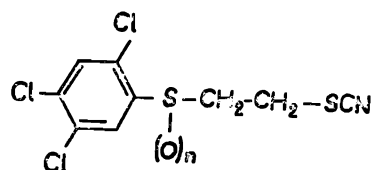
WZOR 10



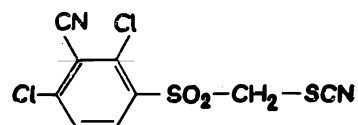
WZOR 5



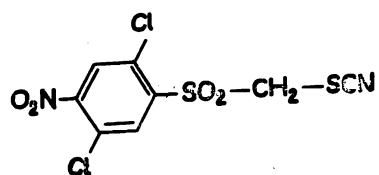
WZOR 11



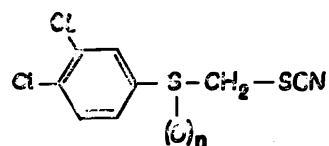
WZOR 6



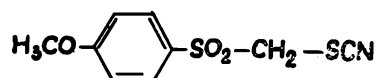
WZOR 12



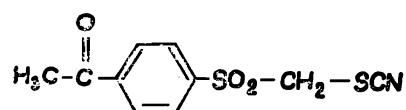
WZÓR 13



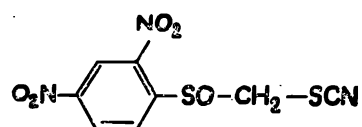
WZÓR 19



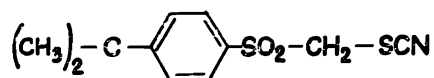
WZÓR 14



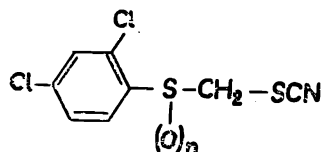
WZÓR 20



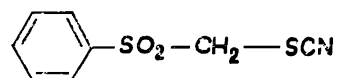
WZÓR 15



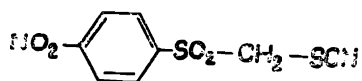
WZÓR 21



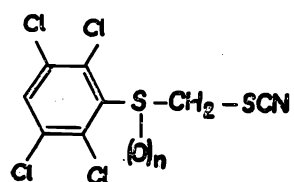
WZÓR 16



WZÓR 22



WZÓR 17



WZÓR 13