

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

262428
(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 27 02 86

(21) (PV 1346-86.R)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 02 85
(37701) a od 08 03 85 (44698) Japonsko

(40) Zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 15 07 89

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 41/06

(72)
Autor vynálezu

YOSHIMOTO TAKEO, YOKOHAMA, UMEMOTO MITSUMASA, OHMUTA,
IGARASHI KEIICHI, MUSASHINO, KUBOTA YUTAKA, YAMAZAKI HIDEO,
ENOMOTO YUJI, YOKOHAMA, YANAGITA HIROHISA, CHIGASAKI
[Japonsko]

(73)
Majitel patentu

MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED, TOKIO [Japonsko]

(54) Fungicidní prostředek pro použití v zemědělství a způsob výroby jeho účinné složky

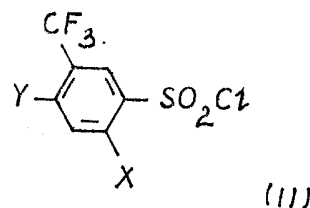
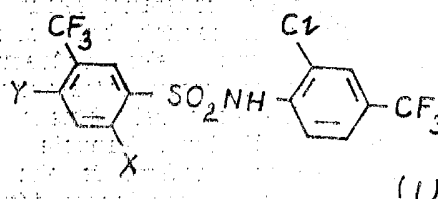
1

Fungicidní prostředek pro použití v zemědělství proti chorobám rostlin přenášeným z půdy, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje derivát N-(2-chlor-4-trifluormethylfenyl)-3-trifluormethylbenzensulfonamidu obecného vzorce I, ve kterém každý ze symbolů X a Y znamená nezávisle na druhém atom vodíku nebo atom chloru.

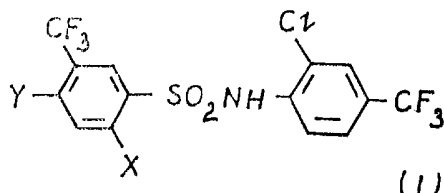
Způsob výroby účinné složky obecného vzorce I výše uvedeného fungicidního prostředku spočívá v tom, že se nechá derivát 3-trifluormethylbenzensulfonylchloridu obecného vzorce II, ve kterém X a Y mají výše uvedený význam, reagovat s 2-chlor-4-trifluormethylanilinem v přítomnosti zásady.

Fungicidní prostředek obsahující jako účinnou složku derivát výše uvedeného obecného vzorce I je vhodný pro použití v zemědělství proti chorobám rostlin přenášeným z půdy, jako jsou například nádorovitost košťálových druhů zeleniny, strupovitost obecná a strupovitost prašná u brambor a jiné choroby rostlin přenášené z půdy a vyvolané různými houbami rodu *Aphanomyces*. Mají široké spektrum účinnosti a vykazují vyšší účinky a jsou tudíž účinné v nižších apalikačních dávkách, takže méně znečišťují okolní prostředí.

2



Vynález se týká fungicidního prostředku pro použití v zemědělství a způsobu výroby jeho účinné složky. Účinnou složkou fungicidního prostředku podle vynálezu jsou deriváty N-(2-chlor-4-trifluormethylfenyl)-3-trifluormethylbenzensulfonamidu obecného vzorce I



ve kterém

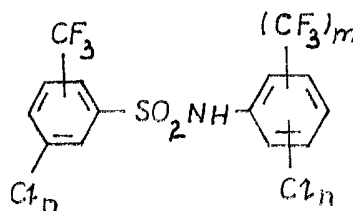
každý ze symbolů X a Y znamená nezávisle na druhém atom vodíku nebo atom chloru.

Sloučeniny obecného vzorce I, připravené způsobem podle vynálezu, jsou účinným půdním fungicidem vhodným pro použití v zemědělství.

Nemoci kulturních plodin zůstávají stále jedním z vážných problémů při pěstování kulturních plodin. Z těchto nemocí jsou nemoci přenášeny z půdy pathogenními houbami (v dalším pouze „z půdy přenášené nemoci“) jedním z problémů, jehož zvládnutí je obzvláště obtížné. V poslední době se stále zesilují tendence, aby oblasti pro pěstování zeleniny byly omezeny na určité okrasky a aby na nich byly pěstovány stále tytéž plodiny. Vzhledem k těmto tendencím je nutnost boje proti takovým z půdy přenášeným nemocem stále důležitější. Avšak kontrola z půdy přenášených nemocí je vzhledem k jejich povaze velmi obtížná. Proto způsobují stále vzrůstající škody. Například v některých zemích bylo použito pentachlornitrobenzenu jako průrazného fungicidu proti nádorovitosti košťálovité zeleniny, jako je hlávkové zelí, čínské zelí, vodnice, květák, růžičková kapusta apod. Používá se v takovém množství, že jeho aplikační dávky jsou prý ekvivalentní dávkám strojených hnojiv. Na polích, kde se křížaté druhy zeleniny pěstují nepřetržitě, není standardní aplikační dávka pentachlornitrobenzenu dostatečně velká, aby se jeho účinky uplatnily v uspokojivé míře, a stalo se proto běžnou praxí, aplikovat pentachlornitrobenzen v mnohem větších množstvích. Na druhé straně však znečištění okolního prostředí zemědělskými chemikáliemi vzrostlo tak, že se stalo společenským problémem a použití chemikálií, které se aplikují v tak velkých množstvích jako pentachlornitrobenzen, už nebude napříště povolováno. Existuje proto značná poptávka po chemikáliích, které jsou účinné v nižším aplikačním množství. Dosáhnout dokonalého zvládnutí z půdy přenášených nemocí, jako jsou

například strupovitost prašná a strupovitost obecná u brambor, rhizomania cukrové řepy, virové nemoci malých semen přenášeny bacilem **Polymyxa**, žilkovitost salátu, z půdy přenášené nemoci ředkve, vodnice, cukrové řepy, hrachu apod., způsobované různými houbami druhu *Aphanomyces*, chemickými prostředky bylo pokládáno za prakticky velmi obtížné. Po mnoho let byly syntetizovány četné sloučeniny sulfonamidového typu a bylo vykonáno mnoho výzkumných prací zabývajících se jejich fyziologickými účinky. V oblasti zemědělského výzkumu byly konány pokusy s jejich použitím, jakožto insekticidy, jakož i jako herbicidy a fungicidy. Například v souvislosti s jejich použitím jako herbicidy je možno uvést japonské patentové spisy 29571/1964 a 19199/1965. Pokud jde o jejich použití jako fungicidy, lze uvést japonské patentové spisy 9304/1969, 6836/1970, 6797/1971 a 15119/1972, japonský zveřejňovací spis 31655/1982, patentové spisy USA 4 497 828 a 4 551 478 atd. V patentovém spisu USA 3 034 955 je popsáno jejich použití jako insekticidy.

Sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

m znamená 1 nebo 2 a

n znamená 1 nebo 2,

jsou popsány v patentovém spisu USA č. 3 034 955.

Dále uvedené sloučeniny jsou příklady sloučenin spadajících pod výše uvedený obecný vzorec:

2',4'-dichlor-5'-trifluormethylanilid kyseliny
3-trifluormethyl-4-chlorbenzensulfonové,

3',5'-bis-(trifluormethyl)-anilid kyseliny
3-trifluormethyl-4-chlorbenzensulfonové,

2'-trifluormethyl-4'-chloranilid kyseliny
3-trifluormethyl-4-chlorbenzensulfonové,

2',5'-dichlor-4'-trifluormethylanilid kyseliny
3-trifluormethyl-4-chlorbenzensulfonové a

3'-trifluormethyl-4'-chloranilid kyseliny
3-trifluormethyl-4-chlorbenzensulfonové.

Ačkoliv sloučeniny, vyrobené způsobem podle vynálezu, jsou zahrnuty výše uvedeným obecným vzorcem z publikace patřící

k dosavadnímu stavu techniky, nejsou obsaženy v souboru sloučenin doložených příklady v této publikaci. Vskutku, tato známá publikace neobsahuje žádnou zmínku o sloučeninách připravených způsobem podle vynálezu. Ve výše uvedené známé publikaci je uváděno mnoho příkladů jakožto derivátů 4-chlor-3-trifluormethylbenzensulfonamidu, z nichž některé jsou uvedeny výše, jakožto příklady. Avšak sloučeniny připravené způsobem podle vynálezu, totiž 2-chlor-4-trifluormethylanilidové deriváty, nejsou ve zmíněné publikaci popsány. Jakožto sloučenina mající substituenty v týchž polohách jako sloučeniny připravené způsobem podle vynálezu je možno uvést 2-trifluormethyl-4-chloranilidový derivát.

Kontrolující účinky těchto sloučenin na nádorovitost košťálových zelenin jsou zřetelně horší než účinky sloučenin připravených způsobem podle vynálezu, jak bude v dalším ukázáno. Je známo, že u sloučenin téhož typu mají i nejmenší změny ve struktuře za následek významné rozdíly ve fyziologické účinnosti. Tam, kde jsou obsaženy zcela různé substituenty, není snadné předvídat fyziologickou účinnost substituované sloučeniny. Ve výše zmíněné známé publikaci se uvádí, že výše popsané sloučeniny mají insekticidní účinnost, avšak o jejich účincích jakožto fungicidů není v ní vůbec žádná zmínka.

V patentových spisech USA 4 497 828 a 4 551 478 jsou popsány kontrolující účinky určitých derivátů sulfonamidu na nádorovitost košťálových zelenin. Avšak všechny ze sloučenin popisovaných v těchto patentových spisech USA se omezují na deriváty 3-nitrobenzensulfonamidu, kdežto sloučeniny připravené způsobem podle vynálezu v nich nejsou vůbec popsány. V žádné z výše uvedených známých publikací se ani nepopisuje, ani nenaznačuje použití sloučenin připravených podle vynálezu jakožto půdních fungicidů.

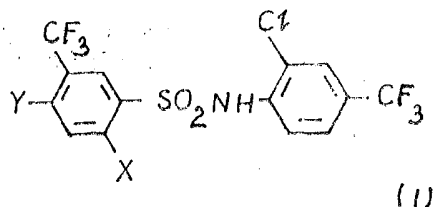
Účelem vynálezu je poskytnout fungicidní prostředek pro použití v zemědělství, obsahující jako účinnou složku uvedenou fungicidní sloučeninu.

Dalším účelem vynálezu je poskytnout způsob výroby fungicidní sloučeniny pro použití v zemědělství proti nemocem přenášeným z půdy, kterážto sloučenina má ve srovnání s běžně známými fungicidy proti nemocem přenášeným z půdy širší spektrum účinnosti vůči nemocem přenášeným z půdy, vykazuje vyšší účinnost a tudíž je účinná v nižších aplikačních dávkách a méně znečišťuje okolní prostředí.

Se zřetelem k dosažení výše uvedených účelů byla věnována velká pozornost okolnosti, že deriváty sulfonamidu mají různé fyziologické účinky. Byl proto proveden rozsáhlý výzkum derivátů sulfonamidu. Výsledkem těchto rozsáhlých výzkumných prací bylo objevení sloučenin majících široká spektra účinnosti pro různé nemoci rostlin,

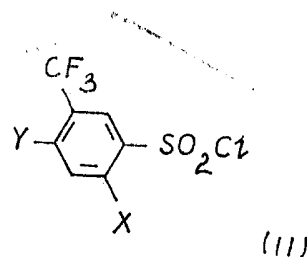
zejména pro nemoci přenášené z půdy, proti nimž nebyly až dosud objeveny žádné sloučeniny s vyhovujícím kontrolujícím účinkem. Jejich spektra účinnosti jsou tak široká, že nemohla být nijak předvídána z žádné ze známých publikací. Mají rovněž velmi vysokou fungicidní účinnost na nemoci rostlin přenášené z půdy.

Způsob podle vynálezu k výrobě nových derivátů N-(2-chlor-4-trifluormethylfenyl)-3-trifluormethylbenzensulfonamidu obecného vzorce I



ve kterém

každý ze symbolů X a Y znamená nezávisle na druhém atom vodíku nebo atom chloru, spočívá v tom, že se derivát 3-trifluormethylbenzensulfonylchloridu obecného vzorce II



ve kterém

X a Y mají výše uvedený význam, nechá reagovat s 2-chlor-4-trifluormethylanilinem v přítomnosti zásady.

Předmětem vynálezu je též fungicidní prostředek pro použití v zemědělství, obsahující jako účinnou složku N-(2-chlor-4-trifluormethylfenyl)-3-trifluormethylbenzensulfonamidový derivát výše uvedeného obecného vzorce I.

N-(2-chlor-4-trifluormethylfenyl)-3-trifluormethylbenzensulfonamidový derivát obecného vzorce I, připravený způsobem podle vynálezu, vykazuje vynikající kontrolující účinky proti nádorovitosti košťálových zelenin, jako jsou hlávkové zelí, čínské zelí, vodnice, květák, růžičková kapusta apod., strupovitosti obecné a prašné u brambor a jiným nemocem přenášeným z půdy, způsobeným různými houbami rodu *Aphanomyces*. Dobré chemikálie pro boj s těmito nemocemi přenášenými z půdy nebyly až dosud k dispozici, a proto tyto nemoci představovaly vážný problém vzhledem k obtížím spojeným s jejich zvládnutím. Na trhu je několik chemických prostředků, avšak

jejich účinky jsou zřetelně horší než účinky sloučenin připravených způsobem podle vynálezu. Jsou proto sloučeniny podle vynálezu velmi vhodné jako půdní fungicidy.

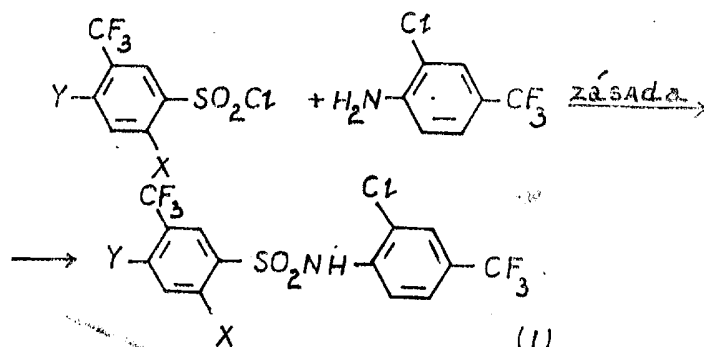
Kromě toho lze rovněž očekávat, že sloučeniny podle vynálezu budou účinné proti nemocem přenášeným z půdy, jako jsou rhizomania cukrové řepy, virové nemoci malých semen přenášené bacilem **Polymyxa**, apod.

Výše uvedené a další účely, význaky a výhody vynálezu budou zřejmé z následného popisu a připojené definice předmětu vynálezu.

Struktura sloučenin připravených způsobem podle vynálezu se zřetelně liší od struk-

tury sloučenin popsaných v patentových spisech USA 4 497 828 a 4 551 478. Jak vyplývá rovněž z výše uvedeného popisu dosavadního stavu techniky, deriváty sulfonamidu vykazují různé od sebe odlišné fyziologické účinky podle rozdílů ve své struktuře. Bylo naprosto nemožné předpovědět z výše popsaného dosavadního stavu techniky, že sloučeniny připravené způsobem podle vynálezu budou mít široké spektrum účinnosti a budou vykazovat vysoce účinné kontrolující účinky na nemoci rostlin přenášené z půdy.

Sloučeniny podle vynálezu se mohou získat způsobem podle vynálezu, který lze znázornit tímto reakčním schématem:



kde každý ze symbolů X a Y znamená nezávisle na druhém atom vodíku nebo atom chloru.

Jako příklady zásad vhodných pro použití při výše zmíněné reakci je možno uvést pyridin, triethylamin, trimethylamin apod., přičemž pyridin je nejvhodnější. Jako rozpouštědla při uvedené reakci je možno použít inertního organického rozpouštědla, například aromatického uhlovodíku, jako jsou toluen, xylen, chlorbenzen, dichlorbenzen apod. Z těchto jsou velmi vhodná ta rozpouštědla, jejichž teplota varu je vyšší než 110 °C. Reakční teplota a trvání reakce se mění podle použitého rozpouštědla. Je však žádoucí, provádět reakci při teplotě v rozmezí 110 až 180 °C po dobu 5 až 15 hodin.

Sloučeniny připravené způsobem podle vynálezu vykazují fungicidní účinnost a inhibiční účinky proti různým pathogenním houbám a lze jich použít v širokém rozsahu proti nemocem rostlin. Vykazují vynikající účinky, zejména proti z půdy přenášeným nemocem různých kulturních plodin, pro jejichž zvládnutí nebyly až dosud nalezeny účinné chemické prostředky. Sloučeniny podle vynálezu vykazují například vynikající účinky proti nádorovitosti košťálových druhů zeleniny, jako jsou hlávkové zelí, čínské zelí, vodnice, květák, růžičková kapusta apod., strupovitosti obecné a prašné u brambor, rhizomani cukrové řepy, virovým nemocem malých semen přenášeným bacilem

Polymyxa, z půdy přenášeným nemocem cukrové řepy, tuřínu, ředkve, vodnice, hrachu apod., způsobeným různými druhy **Aphanomyces**, proti žilkovitosti salátu apod. Sloučeniny podle vynálezu mají též antibakteriální účinky, zejména proti gram-pozitivním bakteriím.

Když se sloučenin vyrobených způsobem podle vynálezu použije jako prostředků k ošetření půdy, jsou účinné v aplikačních množstvích průměrně 0,2 až 40 kg na 1 ha, výhodně 0,5 až 20 kg na 1 ha, ačkoliv jejich aplikační dávky velmi kolísají podle typu nemoci, proti níž je jejich použití zaměřeno, a podle jiných podmínek, například půdních (pH, obsah vody, obsah organické hmoty atd.) a povětrnostních podmínek.

Sloučeniny připravené způsobem podle vynálezu se mohou používat samotné, obvykle se však přidávají a mísí s nosičem a popřípadě s alespoň jednou přísadou, načež se zpracují v aplikační prostředek, jako jsou například popraše, smáčitelné prášky, granuláty, sypné prostředky apod. Jako příklady nosičů je možno uvést anorganické látky, jako jsou hlínky, mastek, bentonit, uhličitán vápenatý, rozsívková zemina, zeolit a anhydrid kyseliny křemičité, organické materiály rostlinného původu, jako jsou pšeničná mouka, sójová moučka, škrob a krystalická celulóza, vysokomolekulární sloučeniny, například ropné pryskyřice, po-

lyvinylchlorid a polyalkylenglykoly, močovina, vosky atd.

Popřípadě je též možno použít přísad, kterých je třeba pro přípravu aplikovatelných prostředků, jako jsou například smáčedla, disperzanty, adhezni činidla, činidla napomáhající rozptylování apod. Mohou být vhodně použity buď samotné, nebo v kombinaci. Jako přísady vhodné pro smáčení, rozptýlení, roztroušení, stabilizování složek a/nebo k zabránění rezavění je možno uvést různé povrchově aktivní látky, vysokomolekulární sloučeniny, jako je želatina, albumin, alginát sodný, methylcelulóza, karboxymethylcelulóza, polyvinylalkohol a xanthanová pryskyřice, a jiné přísady. Příklady povrchově aktivních látek mohou zahrnovat neliontové povrchově aktivní látky, jako jsou polymerační produkty alkylfenolů, vyšších alkoholů, alkyl-naftolů, vyšších mastných kyselin, esterů mastných kyselin, amidů dialkylfosfonové kyseliny apod. s ethylenoxidem nebo s ethylenoxidem a propylenoxidem, dále aniontové povrchově aktivní látky, jako jsou alkylsulfáty, například laurylsulfát sodný, alkylsulfonáty, například 2-ethylhexylsulfonát sodný, a arylsulfonáty, jako je lignosulfonát sodný a dodecylbenzensulfonát sodný, a různé kationtové a amfoterní povrchově aktivní látky.

Použije-li se sloučenin vyrobených způsobem podle vynálezu jako fungicidů, je možno je upravit do aplikovatelných formulací spolu s jinými agrotechnickými chemikáliemi, jako jsou například insekticidy, fungicidy, akaricidy, nematocidy, protivirové prostředky, herbicidy, regulátory růstu rostlin a/nebo atraktanty, látky pro úpravu půdy, jako je vápno a/nebo strojená hnojiva, popřípadě je aplikovat alespoň jednou z výše zmíněných zemědělských chemikálií, látek pro úpravu půdy a strojených hnojiv.

Různé použitelné formulace, jako postřiky nebo popraše, které obsahují sloučeniny vyrobené způsobem podle vynálezu, je možno aplikovat známými metodami. Tyto prostředky je možno aplikovat například postřikem nebo poprášením, rozhozem granulátu, rozstříkáváním kapalných formulací, aplikovat na povrch půdy nebo vpracovat do půdy, dále nanesením na povrch (například v podobě povlaku, poprášením, pokrytím), namáčením semen, poprášením kořenů rostlin, máčením kořenů atd. Vhodný obsah účinné složky v jednotlivých aplikacích formách bývá zpravidla 0,1 až 10 % hmotnosti u poprašků, 5 až 90 % hmotnosti u smáčitelných prášků, 0,1 až 10 % hmotnosti v granulích a 20 až 90 % hmotnosti u sypkého prostředku.

Příklady

Způsob přípravy sloučenin podle vynálezu je v dalším podrobně objasněn uvedením příkladů syntézy těchto sloučenin. V tabulce I jsou pak uvedeny specifické příklady sloučenin vyrobených způsobem podle vynálezu a jejich fyzikální konstanty.

Syntézní příklad 1

Syntéza N-(2-chlor-4-trifluormethylfenyl)-3-trifluormethylbenzensulfonamidu (sloučenina 1)

Do baňky o objemu 400 ml se vnese 200 mililitrů o-dichlorbenzenu, 1 ml pyridinu a 2,0 g (0,01 molu) 2-chlor-4-trifluormethylanilinu. Za míchání obsahu baňky při teplotě místnosti se během 5 minut postupně přidá 2,5 g (0,01 molu) 3-trifluormethylbenzensulfonylchloridu. Pak se reakční směs za míchání zahřívá 6 hodin pod zpětným chladičem při teplotě 175 až 180 °C do skončení reakce. Pak se reakční směs ochladí na teplotu místnosti a důkladně promyje nejprve zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a pak vodou. Po vysušení bezvodým síranem sodným se oddestiluje o-dichlorbenzen za sníženého tlaku. Zbytek se chromatografuje na silikagelu (eluční činidlo: benzen), čímž se ve výtěžku 2,2 g (55 %) izoluje v záhlaví uvedená sloučenina o teplotě tání 121 až 123 °C.

Syntézní příklad 2

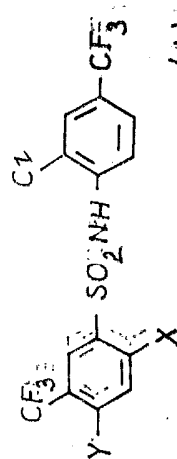
Syntéza N-(2-chlor-4-trifluormethylfenyl)-2-chlor-5-trifluormethylbenzensulfonamidu (sloučenina 2)

Do baňky o objemu 400 ml se vnese 200 mililitrů o-dichlorbenzenu, 1 ml pyridinu a 2,0 g (0,01 molu) 2-chlor-4-trifluormethylanilinu. Za míchání obsahu baňky se během 5 minut přikape při teplotě místnosti 2,8 g (0,01 molu) 2-chlor-5-trifluormethylbenzen-sulfonylchloridu. Pak se reakční směs za míchání zahřívá 8 hodin pod zpětným chladičem při teplotě 175 až 180 °C. Po ochlazení reakční směsi na teplotu místnosti se tato důkladně promyje nejprve zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, pak vodou. Po vysušení bezvodým síranem sodným se o-dichlorbenzen oddestiluje za sníženého tlaku. Zbytek se chromatografuje na silikagelu (eluční činidlo: benzen), čímž se ve výtěžku 2,2 g (50 %) izoluje v záhlaví uvedená sloučenina o teplotě tání 122 až 123 °C.

Výše popsáním postupem se též syntetizuje několik dalších sloučenin.

TABULKA 1

Deriváty N-(2-chlor-4-trifluormethylfenyl)-3-trifluormethylbenzensulfonamidu



sloučenina č.	X	Y	elementární analýza (%)			nalezeno/(vypočteno)		teplota tání (°C)	IČ absorpční spektrum vln. (cm ⁻¹)	
			C	H	Cl	F	N			
1	H	H	41,57 (41,84)	1,95 (1,98)	8,85 (8,80)	28,30 (28,25)	3,43 (3,47)	121— 123	3 270 (—NH—)	
2	Cl	H	36,40 (36,36)	1,64 (1,60)	16,29 (16,21)	26,10 (26,03)	3,18 (3,20)	122— 123	3 260 (—NH—)	
3	H	Cl	38,41 (38,36)	1,62 (1,60)	16,25 (16,21)	26,08 (26,03)	3,22 (3,20)	127— 129	3 260 (—NH—)	
4	Cl	Cl	35,81 (35,58)	1,27 (1,28)	23,00 (22,50)	24,10 (24,12)	2,84 (2,96)	103— 104	3 350 (—NH—)	

262428

V následných formulačních příkladech jsou popsány příklady fungicidních prostředků obsahujících jako účinnou složku sloučeniny vyrobené způsobem podle vynálezu. Je však třeba poznamenat, že druhy a množství přísad nejsou omezeny na druhy a množství uvedené v následujících formulačních příkladech.

Formulační příklad 1
(práškový prostředek)

Práškový prostředek obsahující sloučeninu 1 v hmotnostním množství 3 % jako účinnou složku se získá smísením a semletím 3 hmotnostních dílů sloučeniny 1, 10 hmotnostních dílů „Carpexu 80“ (obchodní označení pro oxid křemičitý, výrobek firmy Shionogi and spol.) a 87 hmotnostních dílů hlínky.

Formulační příklad 2
(práškový prostředek)

Práškový prostředek obsahující sloučeninu 1 v hmotnostním množství 0,5 % jako účinnou složku se získá smísením a semletím 0,5 hmotnostního dílu sloučeniny 1, 49,5 hmotnostního dílu uhličitanu vápenatého a 50 hmotnostních dílů hlínky.

Formulační příklad 3
(práškový prostředek)

Práškový prostředek obsahující sloučeninu 1 v hmotnostním množství 1 % jako účinnou složku se připraví smísením a semletím 1 hmotnostního dílu sloučeniny 1, 5 hmotnostních dílů „Adeka Estol EX-1303“ (obchodní označení směsi esterů mastných kyselin; inhibitor tvoření shluků; výrobek firmy Asahi Denka Kogyo K. K.), 44 hmotnostních dílů uhličitanu vápenatého a 50 hmotnostních dílů hlínky.

Formulační příklad 4
(smáččitelný prášek)

Smáččitelný prášek obsahující jako účinnou složku sloučeninu 1 v hmotnostním množství 50 % se připraví důkladným smísením a semletím 50 hmotnostních dílů sloučeniny 1, 5 hmotnostních dílů „Sorpolu“ (obchodní označení pro povrchově aktivní látku; výrobek firmy Toho Chemical Industry Co., Ltd.) a 45 hmotnostních dílů „Radiolite“ (obchodní označení kalcinované rozsivkové zeminy; výrobek firmy Showa Chemicals Inc.).

Formulační příklad 5
(smáččitelný prášek)

Smáččitelný prášek obsahující jako účinnou složku sloučeninu 1 v hmotnostním množství 10 % se připraví důkladným semletím a promísením 10 hmotnostních dílů sloučeniny 1, 10 hmotnostních dílů „Car-

plexu 80“ (obchodní označení oxidu křemičitého; výrobek firmy Shionogi and Co., Ltd.), 3 hmotnostních dílů „Emalu 10“ (obchodní označení pro povrchově aktivní látku; výrobek firmy Kao Corporation) a 77 hmotnostních dílů hlínky.

Formulační příklad 6
(granule)

Granule obsahující jako účinnou složku sloučeninu 1 v hmotnostním množství 1 % se získají důkladným promísením 1 hmotnostního dílu sloučeniny 1, 2 hmotnostních dílů dodecylbenzensulfonátu sodného, 1 hmotnostního dílu lignosulfonátu sodného, 25 hmotnostních dílů mastku a 71 hmotnostního dílu bentonitu, přidáním vody k získané směsi a hnětením výsledné hmoty s následným granulováním takto prohnětené hmoty pomocí vytlačovacího granulačního stroje a vysušením vzniklých granulí.

Formulační příklad 7
(granule)

Granule obsahující jako účinnou složku sloučeninu 1 v hmotnostním množství 3 % se připraví důkladným promísením 96 hmotnostních dílů zrnitého uhličitanu vápenatého s 1 hmotnostním dílem „Adeka Estol EX-1303“ (obchodní označení směsi esterů vyšších mastných kyselin; inhibitor shlukování; výrobek firmy Asahi Denka Kogyo K. K.) s následným přidáním 3 dílů rozemleté sloučeniny 1 a opětným promísením vzniklé směsi.

Formulační příklad 8
(směsné granule se strojeným hnojivem)

Směsné granule se strojeným hnojivem, obsahující jako účinnou složku sloučeninu 1 v hmotnostním množství 2 %, se připraví důkladným promísením 97 hmotnostních dílů granulovaného strojeného hnojiva s 1 hmotnostním dílem „Driless A“ (obchodní označení směsi esterů vyšších mastných kyselin; inhibitor shlukování; výrobek firmy Sankyo Co., Ltd.) s následným přidáním a promísením se 2 hmotnostními díly sloučeniny 1.

Formulační příklad 9
(směsné granule se strojeným hnojivem)

Směsné granule se strojeným hnojivem, obsahující jako účinnou složku sloučeninu 1 v hmotnostním množství 6 %, se připraví důkladným promísením 92 hmotnostních dílů granulovaného strojeného hnojiva se 2 hmotnostními díly „Adeka Estol EX-1303“ (obchodní označení směsi esterů vyšších mastných kyselin; inhibitor shlukování; výrobek firmy Asahi Denka Kogyo K. K.) a následným přidáním a promísením se 6 hmotnostními díly sloučeniny 1.

Formulační příklad 10 (sytný prostředek)

Sytný prostředek obsahující jako účinnou složku sloučeninu 1 v hmotnostním množství 40 % se získá přidáním 50 hmotnostních dílů vody ke směsi, sestávající z 50 hmotnostních dílů sloučeniny 1, 9 hmotnostních dílů lignosulfonátu sodného a 1 hmotnostního dílu arabské gumy, a následným mísením a jemným semletím v pískovém mlýně.

Formulační příklad 11 (popraše)

Popraše obsahující jako účinnou složku sloučeninu 2, 3, resp. 4 v hmotnostním množství vždy 3 % se připraví postupem popsaným ve formulačním příkladu 1, za použití příslušných sloučenin.

Formulační příklad 12 (popraše)

Popraše obsahující jako účinnou složku sloučeninu 2, 3, resp. 4 v hmotnostním množství vždy 0,5 % se získají postupem popsaným ve formulačním příkladu 2 za použití příslušných sloučenin.

Formulační příklad 13 (popraše)

Popraše obsahující jako účinnou složku sloučeninu 2, 3, resp. 4 v hmotnostním množství vždy 1 % se získají formulováním vždy 1 hmotnostního dílu příslušné sloučeniny postupem popsaným ve formulačním příkladu 3.

Formulační příklad 14 (smáčitelné prášky)

Smáčitelné prášky obsahující jako účinnou složku sloučeninu 2, 3, resp. 4 v hmotnostním množství vždy 50 % se získají formulováním 50 hmotnostních dílů příslušné sloučeniny postupem popsaným ve formulačním příkladu 4.

Formulační příklad 15 (smáčitelné prášky)

Smáčitelné prášky obsahující jako účinnou složku sloučeninu 2, 3, resp. 4 v hmotnostním množství vždy 10 % se připraví formulováním 10 hmotnostních dílů příslušné sloučeniny postupem popsaným ve formulačním příkladu 5.

Formulační příklad 16 (granule)

Granule obsahující jako účinnou složku sloučeninu 2, 3, resp. 4 v hmotnostním množství vždy 1 % se připraví formulováním 1

hmotnostního dílu příslušné sloučeniny postupem podle formulačního příkladu 6.

Formulační příklad 17 (granule)

Granule obsahující jako účinnou složku sloučeninu 2, 3, resp. 4 v hmotnostním množství vždy 3 % se připraví formulováním 3 hmotnostních dílů příslušné sloučeniny postupem podle formulačního příkladu 7.

Formulační příklad 18 (směsné granule se strojeným hnojivem)

Směsné granule se strojeným hnojivem, obsahující jako účinnou složku sloučeninu 2, 3, resp. 4 v hmotnostním množství vždy 2 %, se připraví formulováním 2 hmotnostních dílů příslušné sloučeniny postupem popsaným ve formulačním příkladu 8.

Formulační příklad 19 (směsné granule se strojeným hnojivem)

Směsné granule se strojeným hnojivem, obsahující jako účinnou složku sloučeninu 2, 3, resp. 4 v hmotnostním množství vždy 6 %, se připraví formulováním 6 hmotnostních dílů příslušné sloučeniny postupem podle formulačního příkladu 9.

Formulační příklad 20 (sytné prostředky)

Sytné prostředky obsahující jako účinnou složku sloučeninu 2, 3, resp. 4 v hmotnostním množství vždy 40 % se připraví formulováním 40 hmotnostních dílů příslušné sloučeniny postupem podle formulačního příkladu 10.

Účinky sloučenin připravených způsobem podle vynálezu a fungicidních prostředků pro použití v zemědělství, které tyto sloučeniny obsahují jako účinné složky, na nemoci rostlin přenášené z půdy jsou popsány v následujících testech.

Test 1

(Použití proti nádorovitosti čínské zeli)

Po smísení předepsaného množství popraše, připraveného podle formulačního příkladu 1, s 1 kg zeminy infikované mikroorganismy způsobujícími nádorovitost košťálových druhů zeleniny (*Plasmodiophora brassicae*) se takto zpracovanou půdou naplní nepolovaný kořenáč o průměru 15 centimetrů. Do této půdy se vysadí 20 sazenic čínské zeli (odrůdy Muso). Sazenice se nechají růst ve skleníku. V šestém týdnu po zasazení se zjišťuje, zda byly kořenové části rostlin napadeny nemocí. Účinky se vyjádří hodnotou stanovenou podle níže uvedeného vztahu. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách II a III,

$$\text{Kontrolní hodnota (\%)} = \frac{\text{počet nenapadených sazenic}}{\text{počet zkoumaných sazenic}} \times 100$$

TABULKA II

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 kořenáči (mg)		
	2,5	5	10
1	100 %	100 %	100 %
Kontrola A ¹⁾	0	23	51
Kontrola B ²⁾	0	15	43
Kontrola C ³⁾	0	12	33
neošetřeno	0	0	0

1) Pentachlornitrobenzen
(komerční výrobek)

2) N-(4-chlorfenyl)-3-nitrobenzensulfon-
amid (japonský zveřejňovací spis číslo
115 119/1972)

3) N-(2-chlor-5-trifluormethylfenyl)-4-
-chlor-3-trifluormethylbenzensulfon-
amid (patent US č. 3 034 955)

TABULKA III

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 kořenáči (mg)			
	2,5	5	10	20
	100 %	100 %	100 %	100 %
2	100 %	100 %	100 %	100 %
3	70	100	100	100
4	65	100	100	100
Kontrola A ¹⁾	0	0	23	51
Kontrola D ⁴⁾	60	75	100	100
Kontrola E ⁵⁾	0	0	18	40
Kontrola F ⁶⁾	0	0	26	35
neošetřeno		2		

1) Pentachlornitrobenzen
(komerční výrobek)

4) N-(2-chlor-4-nitrofenyl)-4-methyl-3-
-nitrobenzensulfonamid
(patent US č. 4 497 828)

5) N-(4-chlor-2-trifluormethylfenyl)-4-
-chlor-3-trifluormethylbenzensulfon-
amid (patent US 3 034 955)

6) N-(4-chlor-3-trifluormethylfenyl)-4-
-chlor-3-trifluormethylbenzensulfon-
amid (patent US 3 034 955)

Test 2

{Použití proti „podpaření“(*) japonské
vodnice způsobenému houbou *Aphanomyces*
raphani}

Předepsané množství práškového prostřed-
ku, připraveného postupem podle formu-
lačního příkladu 2, se přidá k 1 kg sterili-
zované zeminy. Po důkladném promíslení
práškového prostředku se zemínou se směs

vnese do nepolévaného kořenáče o průměru
15 cm. Pak se do této půdy vysadí 20 se-
men japonské vodnice (odrůdy Shinbansei
Komatsuna). Po uplynutí pěti dnů od zasa-
zení se půda zalije předem připravenou
suspenzí zoospór *Aphanomyces raphani* (50
zoospór na zorné pole při zvětšení 50×) v
množství 50 ml na 1 kořenáč, čímž se do
půdy infikuje houba *Aphanomyces raphani*.
Rostlinky japonské vodnice se nechají růst
30 dní ve skleníku, načež se jednotlivě pro-
hlédnou, aby se zjistilo, zda jednotlivé rost-
liny byly napadeny uvedenou chorobou.
Účinky byly vyjádřeny kontrolní hodnotou
definovanou v testu 1. Test byl třikrát opa-
kován.

Výsledky vyjádřené průměrnými hodno-
tami z těchto tří opakování jsou uvedeny
v tabulkách IV a V.

*) padání mladých rostlin způsobené
houbou

TABULKA IV

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 kořenáči (mg)		
	2,5	5	10
1	100 %	100 %	100 %
Kontrola A ¹⁾	0	20	40
Kontrola B ²⁾	0	18	26
Kontrola G ³⁾	0	11	18
neošetřeno		0	

1) Pentachlornitrobenzen
(komerční výrobek)

2) N-(4-chlorfenyl)-3-nitrobenzensulfon-
amid (japonský zveřejňovací spis číslo
15 119/1972)

3) N-(3,4-dichlorfenyl)-3-nitrobenzen-
sulfonamid (japonský zveřejňovací pa-
tový spis č. 15 119/1972)

TABULKA V

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 kořenáči (mg)		
	2,5	5	10
2	100 %	100 %	100 %
3	100	100	100
4	100	100	100
Kontrola A ¹⁾	0	20	40
Kontrola E ⁵⁾	0	15	31
Kontrola F ⁶⁾	0	18	26
neošetřeno		0	

1) Pentachlornitrobenzen
(komerční výrobek)

5) N-(4-chlor-2-trifluormethylfenyl)-4-
-chlor-3-trifluormethylbenzensulfon-
amid (patent US 3 034 955)

6) N-(4-chlor-3-trifluormethylfenyl)-4-
-chlor-3-trifluormethylbenzensulfon-
amid (patent US 3 034 955)

Test 3

(Použití proti hnilobě kořenů hrachu)

K 1 kg zeminy, infikované patogenní hou-
bou *Aphanomyces euteiches* vyvolávající
hnilobu kořenů hrachu, se přidá předepsané
množství práškového prostředku příprave-
ného postupem podle formulačního pří-
kladu 3. Obě složky se pak důkladně pro-
mísí a takto upravenou zeminou se naplní

nepoléváný kořenáč o průměru 15 cm. Do
této zeminy se vyseje 10 zrněk hrachu.
Rostlinky se ponechají růst ve skleníku.
Třicátého dne po vysetí se kořeny rostlin
obnaží pro zjištění a vyhodnocení stupně
poškození. Účinky se vyjádří hodnotou po-
dle stupnice se 4 hodnotami od 0 do 3. Po-
řadí se pak vyjádří stupněm poškození sta-
noveným podle níže uvedeného vztahu.
Test se třikrát opakuje. Výsledky vyjadřu-
jící průměrné hodnoty jsou uvedeny v ta-
bulkách VI a VII.

Index poškození:

0 ... žádné známky onemocnění

1 ... mírné zhnědnutí poblíž dolního kon-
ce kořenů

2 ... intenzivní zhnědnutí poblíž dolního
konce kořenů

3 ... uhynutí nebo téměř uhynutí

$$\text{Stupeň poškození} = \frac{\sum (\text{příslušný index} \times \text{počet rostlin})}{3 \times \text{celkový počet zkoumaných rostlin}} \times 100$$

TABULKA VI

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 kořenáči (mg)		
	2,5	5	10
1	11,0	6,3	2,5
Kontrola B ¹⁾	52,3	51,0	45,3
Kontrola C ²⁾	40,6	38,3	40,1
Kontrola H ³⁾	48,3	42,0	39,6
Kontrola I ⁴⁾	43,2	40,5	36,1
neošetřeno		59,2	

1) N-(4-chlorfenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (japonský zveřejňovací spis číslo 15 119/1972)

2) N-(2-chlor-5-trifluormethylfenyl)-4-chlor-3-trifluormethylbenzensulfonamid (patent US č. 3 034 955)

3) N-(3,4-dichlorfenyl)-3,4-dichlorbenzen-sulfonamid (japonský zveřejňovací spis č. 6 797/1971)

4) Hydroxyisoxazol (komerční produkt)

TABULKA VII

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 kořenáči (mg)		
	2,5	5	10
2	13,4	10,0	3,2
3	15,4	9,7	4,5
4	14,8	10,0	3,8
Kontrola E ⁵⁾	52,0	50,3	46,4
Kontrola F ⁶⁾	41,3	38,7	40,0
Kontrola I ⁴⁾	43,2	40,5	36,1
neošetřeno		59,2	

4) Hydroxyisoxazol (komerční produkt)

5) N-(4-chlor-2-trifluormethylfenyl)-4-chlor-3-trifluormethylbenzensulfonamid (patent US 3 034 955)

6) N-(4-chlor-3-trifluormethylfenyl)-4-chlor-3-trifluormethylbenzensulfonamid (patent US 3 034 955)

Test 4

(Použití proti „podpáření“ cukrové řepy)

Předepsané množství práškového prostředku, připraveného postupem podle formulačního příkladu 2, se přidá k 1 kg sterilizované zeminy. Po důkladném promíšení

se takto upravenou půdou naplní nepolévaný kořenáč o průměru 15 cm, načež se do této půdy vyseje 20 semen cukrové řepy (odrůda: Monohill). Po třech dnech se půda infikuje předem připravenou suspenzí zoospór *Aphanomyces raphani* (50 zoospór v zorném poli, zvětšení 150×) v množství 50 ml na 1 kořenáč. Rostlinky cukrové řepy se ponechají růst ve skleníku. Desátého dne po zamoření se zjišťuje a vyhodnocuje růst mladých rostlinek. Kontrolní hodnota se vypočte podle níže uvedeného vztahu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce VIII a tabulce IX.

$$\text{Kontrolní hodnota (\%)} = \frac{\text{počet nepoškozených sazenic}}{\text{počet zkoumaných sazenic}} \times 100$$

TABULKA VIII

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 kořenáči (mg)		
	2,5	5	10
1	83,4 %	93,8 %	96,5 %
Kontrola B ¹⁾	0,0	10,3	21,3
Kontrola C ²⁾	0,0	15,2	30,1
Kontrola H ³⁾	0,0	14,2	26,3
Kontrola I ⁴⁾	20,1	70,3	80,2
neošetřeno		0,0	

- 1) N-(4-chlorfenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (japonský zveřejňovací spis číslo 15 119/1972)
 2) N-(2-chlor-5-trifluormethylfenyl)-4-chlor-3-trifluormethylbenzensulfonamid (patent US č. 3 034 955)

- 3) N-(3,4-dichlorfenyl)-3,4-dichlorbenzensulfonamid (japonský zveřejňovací spis č. 6 797/1971)
 4) Hydroxyisoxazol (komerční výrobek)

TABULKA IX

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 kořenáči (mg)		
	2,5	5	10
2	81 %	92 %	95 %
3	79	91	94
4	80	89	94
Kontrola E ⁵⁾	0	10	21
Kontrola F ⁶⁾	0	15	30
Kontrola I ⁴⁾	20	70	80
neošetřeno		0	

- 4) Hydroxyisoxazol (komerční výrobek)
 5) N-(4-chlor-2-trifluormethylfenyl)-4-chlor-3-trifluormethylbenzensulfonamid (patent US 3 034 955)
 6) N-(4-chlor-3-trifluormethylfenyl)-4-chlor-3-trifluormethylbenzensulfonamid (patent US 3 034 955)

Test 5

(Použití proti strupovitosti brambor)

Patogenní houby způsobující strupovitost brambor, které byly předem pěstovány v kapalném prostředí obsahujícím ovesnou mouku, se smísí se zemínou, čímž se připraví infikovaná půda. Předepsané množství práškového prostředku připraveného postupem podle formulačního příkladu 2 se pak přidá k 8 kg infikované zeminy. Po důkladném promíslení práškového prostředku s infikovanou zemínou se směs naplní kořenáč z plastické hmoty o průřezu 1/2 000

aru ($= 500 \text{ cm}^2$) a do této půdy se vysází brambory (odrůda: Danshaku). Brambory se nechají růst ve volné přírodě. Osmdesátého dne po vysázení se vykopají hlízy brambor, aby se zjistil stupeň poškození. Prohlídka se provádí vizuálně a výsledky se sodnotí podle stupnice o 5 stupních, od 0 do 4, na hlízách o hmotnosti alespoň 20 g. Stupeň poškození se vypočte podle níže uvedeného vztahu, aby se určil účinek použitého prostředku. Výsledky jsou uvedeny v tabulce X a tabulce XI.

Index poškození:

- 0 ... žádné poškození
 1 ... 1 až 3 poškození, nebo napadená plocha nepřesahuje 3 %
 2 ... 4 až 10 poškozených míst nebo napadená plocha činí 4 až 13 %
 3 ... 11 až 20 poškozených míst nebo napadená plocha činí 14 až 25 %
 4 ... alespoň 21 poškozených míst nebo napadená plocha činí alespoň 26 %

$$\text{Stupeň poškození} = \frac{\sum (\text{příslušný index} \times \text{počet hlíz})}{4 \times \text{celkový počet zkoumaných hlíz}} \times 100$$

TABULKA X

Sloučenina	Množství účinné složky (kg . ha ⁻¹)	Stupeň poškození
1	6	3,6
Kontrola A ¹⁾	80	20,0
Kontrola B ²⁾	6	28,3
Kontrola C ³⁾	6	21,3
neošetřeno	—	46,9

- 1) Pentachlornitrobenzen (komerční výrobek)
 2) N-(4-chlorfenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (japonský zveřejňovací spis číslo 15 119/1972)

- 3) N-(2-chlor-5-trifluormethylfenyl)-4-chlor-3-trifluormethylbenzensulfonamid (patent US 3 034 955)

TABULKA XI

Sloučenina	Množství účinné složky (kg . ha ⁻¹)	Stupeň poškození
2	6	4,8
3	6	5,2
4	6	5,0
Kontrola A ¹⁾	80	20,0
Kontrola E ⁴⁾	6	28,3
Kontrola F ⁵⁾	6	21,3
neošetřeno	—	46,9

- 1) Pentachlornitrobenzen
(komerční výrobek)
- 2) N-(3,4-dichlorfenyl)-3,4-dichlorbenzen-sulfonamid (japonský zveřejňovací spis č. 6 797/1971)
- 3) N-(4-chlor-3-trifluormethylfenyl)-4-chlor-3-trifluormethylbenzensulfonamid (patent US č. 3 034 955)

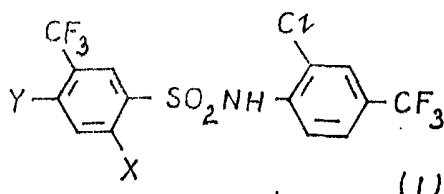
Z předchozího popisu a příkladů zřetelně vyplývá, že sloučeniny vyrobené způsobem podle vynálezu a fungicidní prostředky pro použití v zemědělství, které je obsahují jako účinnou složku, jsou vynikající-

cími fungicidními sloučeninami a prostředky proti chorobám rostlin přenášeným z půdy; mají širší spektrum účinnosti a vyšší účinnost, projevují své účinky při nižších aplikačních dávkách a tudíž méně ovlivňují okolní prostředí než běžně známé fungicidy používané proti chorobám rostlin přenášeným z půdy.

Po podrobném popsání vynálezu bude odborníkům zřejmé, že je možno v něm provést mnoho změn a úprav, aniž by se tím vybočilo z rozsahu vynálezu tak, jak byl výše popsán.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek pro použití v zemědělství, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje derivát N-(2-chlor-4-trifluormethylfenyl)-3-trifluormethylbenzensulfonamidu obecného vzorce I



ve kterém

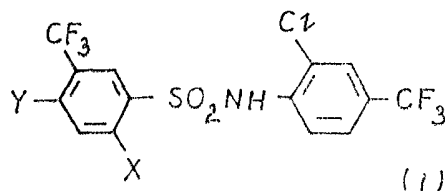
každý ze symbolů X a Y znamená nezávisle na druhém atom vodíku nebo atom chloru.

2. Fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje derivát N-(2-chlor-4-trifluormethylfenyl)-3-trifluormethylbenzensulfonamidu obecného vzorce I, ve kterém každý ze symbolů X a Y znamená atom vodíku.

3. Fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje derivát N-(2-chlor-4-trifluormethylfenyl)-3-trifluormethylbenzensulfonamidu obecného vzorce I, ve kterém každý ze symbolů X a Y znamená nezávisle na druhém atom vodíku nebo atom chloru, přičemž alespoň X nebo Y znamená atom chloru.

4. Způsob výroby derivátu N-(2-chlor-4-trifluormethylfenyl)-3-trifluormethyl-

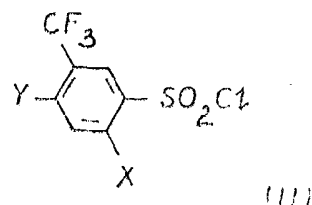
benzensulfonamidu, obsaženého jako účinná složka ve fungicidním prostředku podle bodu 1, obecného vzorce I



ve kterém

každý ze symbolů X a Y znamená nezávisle na druhém atom vodíku nebo atom chloru,

vyznačující se tím, že se 3-trifluormethylbenzensulfonylchlorid obecného vzorce II



ve kterém

X a Y mají výše uvedený význam, nechá reagovat s 2-chlor-4-trifluormethylanilinem v přítomnosti zásady.

5. Způsob výroby derivátu N-(2-chlor-4-trifluormethylbenzensulfonamidu, obsaže-

ného jako účinná látka ve fungicidním prostředku podle bodu 2, obecného vzorce I, ve kterém každý ze symbolů X a Y znamená atom vodíku, vyznačující se tím, že se 3-trifluormethylbenzensulfonylchlorid obecného vzorce II, ve kterém X a Y mají výše uvedený význam, nechá reagovat s 2-chlor-4-trifluormethylanilinem v přítomnosti zásady.

6. Způsob výroby derivátu N-(2-chlor-4-trifluormethylbenzensulfonamidu, obsaže-

ného jako účinná látka ve fungicidním prostředku podle bodu 3, obecného vzorce I, ve kterém každý ze symbolů X a Y znamená nezávisle na druhém atom vodíku nebo atom chloru, přičemž alespoň X nebo Y znamená atom chloru, vyznačující se tím, že se 3-trifluormethylbenzensulfonylchlorid obecného vzorce II, ve kterém X a Y mají výše uvedený význam, nechá reagovat s 2-chlor-4-trifluormethylanilinem v přítomnosti zásady.