



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

256396

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 27 02 86
(21) PV 1347-86.T
(32) (31)(33) Právo přednosti od 27 02 85
(36532) a od 01 03 85 (38793) Japonsko

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 41/06

(40) Zveřejněno 13 08 87

(45) Vydáno 15 02 89

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

(72) Autor vynálezu

(73) Majitel patentu

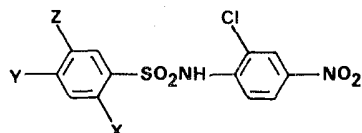
mitsui toatsu chemicals, incorporated, TOKIO (Japonsko)

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

1

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-nitro-fenyl)-benzensulfonamidu obecného vzorce I



(I),

ve kterém

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

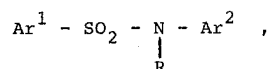
Z znamená atom chloru nebo trifluormethylovou skupinu.

Tyto sloučeniny, 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 patogenními houbami (v dalším pouze "z půdy přenášené nemoci") jedním z problémů, jehož zvládnutí je obzvláště obtížné. V poslední době stále zesilují tendence, aby oblasti pro pěstování zeleniny byly omezeny na určité okrsky

a aby na nich byly pěstovány stále stejné plodiny. Vzhledem k těmto tendencím je nutnost boje proti takovým z půdy přenášeným nemocem stále důležitější. Avšak vzládnutí z půdy přenášených nemocí je vzhledem k jejich povaze velmi obtížné. Proto tyto nemoce způsobují stále vzrůstající škody. Například v některých zemích bylo použito pentachlornitrobenzenu jako převratného fungicidu proti nádorovitosti košťálové zeleniny, jako je hlávkové zelí, čínské zelí, vodnice, kvěťák, 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 bez přestávky, 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 na příště 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 přenášené 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 insekticidů, jakož i jako herbicidů a fungicidů. Například v souvislosti s jejich použitím jako herbicidů je možno uvést japonské patentové spisy 29 571/1964 a 19 199/1965. Pokud jde o jejich použití jako fungicidy, lze uvést japonské patentové spisy 9 304/1969, 6 836/1970, 6 797/1971 a 15 119/1972, japonský zveřejňovací spis 31 655/1982, patentové spisy US 4 497 828 a 4 551 478 atd. V patentovém spisu US 3,034,955 je popsáno jejich použití jako insekticidů.

V patentovém spisu US 3 034 955 jsou popsány sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

každý ze symbolů Ar^1 a Ar^2 znamená nezávisle na druhém fenylovou skupinu substituovanou alespoň jedním substituentem ze skupiny zahrnující atom vodíku, atom halogenu, trifluormethylovou skupinu, nitroskupinu, alkylovou skupinu a alkoxykupinu.

Avšak ze sloučenin vyrobených způsobem podle vynálezu není žádná zahrnuta v příkladech specifických sloučenin popsaných ve výše uvedeném patentovém spise US. Kromě toho se tato známá publikace zmiňuje pouze o insekticidní účinnosti těchto sloučenin a neobsahuje žádný údaj o jejich použití jako fungicidů. Ačkoliv sloučeniny vyrobené způsobem podle vynálezu spadají do druhého souboru definovaného uvedeným obecným vzorcem v patentovém spise US 3 034 955, je tento vynález omezen výslovně na deriváty N-(2-chlor-4-nitrofenyl)-benzensulfonamidu, mající specifickou strukturu popsanou výše uvedeným obecným vzorcem I. Ve výše zmíněné známé publikaci se uvádí 2'-nitro-4'-trifluormethylanilid kyseliny 3-trifluormethyl-4-chlor-benzensulfonové [N-(2-nitro-4-trifluormethylfenyl)-4-chlor-3-trifluormethylbenzensulfonamid] jakožto sloučenina obsahující nitroskupinu. Tato sloučenina se však zřetelně liší od sloučenin připravených způsobem podle vynálezu.

V patentových spisech US 4 497 828 a 4 551 478 jsou popsány kontrolující účinky určitých derivátů sulfonamidu na nádorovitost košťálových zelenin. Avšak sloučeniny popisované v těchto patentových spisech US jsou všechny omezeny na deriváty 3-nitrobenzensulfonamidu, kdežto sloučeniny vyrobené způsobem podle vynálezu v nich nejsou vůbec popsány. Kromě toho, sloučeniny připravené způsobem podle vynálezu daleko předčí sloučeniny popsané ve výše zmíněných patentových spisech US svými účinky proti nádorovitosti.

Ve zbývajících výše uvedených známých publikacích se v žádné ani nepopisuje, ani nenaznačuje použití sloučenin připravených způsobem podle vynálezu jako půdních fungicidů.

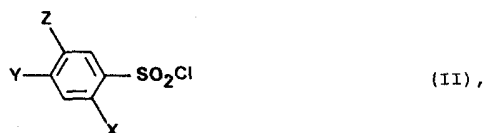
Účelem vynálezu je poskytnout fungicidní prostředek pro použití v zemědělství, obsahující jako účinnou složku uvedenou fungicidní sloučeninu.

Dalším účelem vynálezu je poskytnout způsob výroby fungicidní sloučeniny proti nemocem přenášeným z půdy, kterážto sloučenina má v porovnání s běžně známými fungicidy proti nemocem přenášeným z půdy širší spektrum účinnosti vůči nemocem přenášeným z půdy, vykazuje vyšší účinnost při 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 výzkumných prací bylo objevení sloučenin majících široká spektra účinnosti proti různým nemocem rostlin, zejména proti nemocem přenášeným 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 nemoce rostlin přenášené z půdy.

Je tedy předmětem vynálezu fungicidní prostředek pro použití v zemědělství, zejména proti nemocem přenášeným z půdy, který jako účinnou složku obsahuje derivát sulfonamidu obecného vzorce I.

Dalším předmětem vynálezu je způsob výroby nových derivátů N-(2-chlor-4-nitrofenyl)-benzensulfonamidu obecného vzorce I, jak byl výše uveden, kterýžto způsob spočívá v tom, že se derivát benzensulfonylchloridu obecného vzorce II



ve kterém

X, Y a Z mají výše uvedený význam,

nechá reagovat s 2-chlor-4-nitroanilinem v přítomnosti zásady.

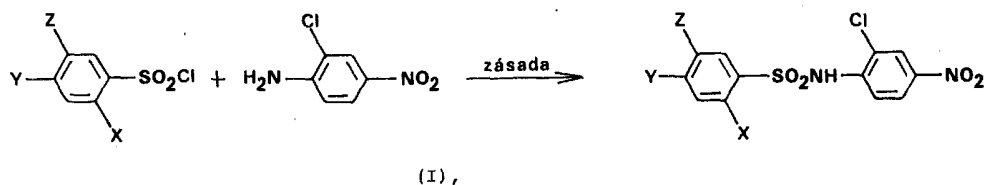
Derivát N-(2-chlor-4-nitrofenyl)-benzensulfonamidu obecného vzorce I, vyrobený způsobem podle vynálezu, vykazuje vynikající kontrolující účinky proti nádorovitosti košťálových zelenin, jako jsou hlávkové zelí, čínské zelí, vodnice, květák, růžičková kapusta apod., strupovitosti obecné a prašné u brambor a proti 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 nemoce 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. Proto jsou sloučeniny podle vynálezu velmi vhodné jako půdní fungicidy.

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

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

Struktura sloučenin připravených způsobem podle vynálezu se zřetelně liší od struktury sloučenin popsáných v patentových spisech US 4 497 828 a 4 551 478. Jak je zřejmé rovněž z výše uvedeného popisu dosavadního stavu techniky, vykazují deriváty sulfonamidu různé od sebe odlišné fyziologické účinky podle rozdílů ve své struktuře. Je naprosto nemožné předpovědět z výše popsaného stavu techniky, že sloučeniny připravené způsobem podle vynálezu budou mít široké spektrum účinnosti a budou vykazovat vysoce účinné kontrolující účinky proti nemocem přenášeným z půdy.

Způsob podle vynálezu k výrobě sloučenin obecného vzorce I je možno znázornit tímto reakčním schématem:



ve kterém

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

Z znamená atom chloru nebo trifluormethylovou skupinu.

Jako příklady zásad vhodných pro použití při výše popsané 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 je toluen, xylen, chlorbenzen, dichlorbenzen a pod. 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 vyrobené 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 k dispozici účinné chemické prostředky. Sloučeniny podle vynálezu mají například vynikající účinky proti nádorovitosti košťálových druhů zeleniny, jako je hlávkové zelí, čínské zelí, vodnice, květák, růžičková kapusta apod., strupovitosti obecné a prašné u brambor, proti rhizomanii cukrové řepy, virovým nemocem malých semen přenášených bacilem *Polymyxa*, proti z půdy přenášeným nemocem cukrové řepy, tuřínu, ředkve, vodnice, hrachu apod., vyvolaným různými druhy *Aphanomyces*, proti žilkovitosti salátu apod. Sloučeniny podle vynálezu mají též antibakteriální účinky, zejména proti gram-pozitivním bakteriím.

Když se sloučeniny vyrobené způsobem podle vynálezu použije jako prostředků k ošetření půdy, jsou účinné v aplikačních dávkách 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, sypané prostředky apod. Jako příklady nosičů je možno uvést anorganické látky, jako jsou hlinky, mastek, bentonit, uhlíkatý vápenatý, rozsívková zemina, zeolit a anhydrid kyseliny křemičité, organické materiály rostlinného původu, jako

materiály rostlinné původu, jako jsou pšeničná mouka, sojová moučka, škrob a krystalická celulóza, vysokomolekulární sloučeniny, například ropné pryskyřice, polyvinylchlorid a polyakrylní glykoly, močovina, vosky atd.

Popřípadě je též možno použít přísad, které jsou vhodné pro přípravu aplikovatelných prostředků, jako jsou například smáčedla, disperzní činidla, adhezivní činidla, činidla napomáhající rozptýlování 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 neiontové povrchově aktivní látky, jako jsou polymerační produkty alkylfenolů, vyšších alkoholů, alkylnaftolů, 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 strojenná 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 připravené způsobem podle vynálezu, je možno aplikovat známými metodami. Tyto prostředky lze aplikovat například postřikem nebo poprášením, rozhozem granulátu, rozstřikováním kapalných formulací, aplikovat na povrch půdy nebo vpracovat do půdy, nebo nanesením na povrch (například jako povlak, poprášení, pokrytí), namáčením semen, poprášením kořenů rostlin, máčením kořenů atd. Vhodný obsah účinné složky v jednotlivých aplikačních formách bývá zpravidla 0,1 až 10 % hmotnosti u poprašů, 5 až 90 % hmotnosti u smáčitelných prášků, 0,1 až 10 % hmotnosti u granulátu a 20 až 90 % hmotnosti u sypaného prostředku.

Příklady

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

Syntézní příklad 1

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

Do baňky o objemu 400 ml se vnese 200 ml o-dichlorbenzenu, 1 ml pyridinu a 1,7 g (0,01 mol) 2-chlor-4-nitroanilinu. Za míchání obsahu baňky při teplotě místnosti se během 30 minut postupně přidá 2,5 g (0,01 mol) 3-trifluormethylbenzensulfonylchloridu. Pak se reakční směs za míchání zahřívá 8 hodin pod zpětným chladičem při teplotě 175 až 180 °C. Po skončení reakce se reakční směs ochladí na teplotu místnosti a důkladně promyje nejprve zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a pak vodou. Po vysušení bezvodým síranem sodným se o-dichlorbenzen oddestiluje za sníženého tlaku. Zbytek se chromatografuje na silikagelu (eluční činidlo: benzen), čímž se získá 1,9 g (výtěžek 50 %) v záhlaví uvedené sloučeniny o teplotě tání 126 až 127 °C.

Syntézní příklad 2

Syntéza N-(2-chlor-4-nitrofenyl)-4-chlor-3-trifluormethylbenzensulfonamidu (sloučenina 3)

Do baňky o objemu 400 ml se vnese 200 ml o-xyleny, 1 ml pyridinu a 1,7 g (0,01 mol) 2-chlor-4-nitroanilinu. Za míchání obsahu baňky při teplotě místnosti se během 30 minut přikape při teplotě místnosti 2,8 g (0,01 mol) 4-chlor-3-trifluormethylbenzensulfonylchloridu. Pak se reakční směs za míchání zahřívá 10 hodin pod zpětným chladičem při teplotě 140 až 145 °C. Po ochlazení reakční směsi na teplotu místnosti se tato důkladně promyje nejprve zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, pak vodou. Po vysušení reakční směsi bezvodým síranem sodným se o-xylen oddestiluje za sníženého tlaku. Zbytek se chromatografuje na silikagelu (eluční činidlo: benzen), čímž se získá 2,3 g (výtěžek 55 %) v záhlaví uvedené sloučeniny o teplotě tání 156 až 158 °C.

Syntézní příklad 3

Syntéza N-(2-chlor-4-nitrofenyl)-3,4-dichlorbenzensulfonamidu (sloučenina 5)

Postupem podle syntézního příkladu 2 se použitím 1,7 g (0,01 mol) 2-chlor-4-nitroanilinu a 2,5 g (0,01 mol) 3,4-dichlorbenzensulfonylchloridu připraví v záhlaví uvedená sloučenina 5. Její přečištění se však provádí překrystalováním z kyseliny octové. Výtěžek je 3,0 g (79 %), teplota tání 199 až 201 °C.

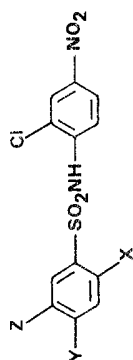
Syntézní příklad 4

Syntéza N-(2-chlor-4-nitrofenyl)-2,4,5-trichlorbenzensulfonamidu (sloučenina 6)

Postupem podle syntézního příkladu 1 se za použití 1,7 g (0,01 mol) 2-chlor-4-nitroanilinu a 2,8 g (0,01 mol) 2,4,5-trichlorbenzensulfonylchloridu získá v záhlaví uvedená sloučenina 6. Její přečištění se však provádí překrystalováním z ethanolu. Výtěžek činí 3,5 g (84 %) teplota tání 177 až 179 °C.

Výše popsanými postupy se syntetizuje též několik dalších sloučenin.

T a b u l k a 1 - Deriváty N-(2-chlor-4-nitrofenyl)-benzensulfonamidu



Sloučenina č.	X	Y	Z	Elementární analýza (%), nalezeno/(vypočteno)						Teploota tání (°C)	IČ absorpční spektrum $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm ⁻¹)
				C	H	Cl	F	N	S		
1	H	H	CF ₃	41,35 (41,00)	2,02 (2,10)	9,23 (9,33)	14,76 (14,98)	7,30 (7,36)	8,37 (8,41)	126- 127	3 340 (-NH-)
2	Cl	H	CF ₃	37,41 (37,59)	1,54 (1,69)	17,24 (17,11)	13,81 (13,73)	6,68 (6,75)	7,69 (7,71)	167- 169	3 340 (-NH-)
3	H	Cl	CF ₃	37,64 (37,59)	1,74 (1,69)	17,05 (17,11)	13,54 (13,73)	6,80 (6,75)	7,74 (7,71)	156- 158	3 340 (-NH-)
4	Cl	H	Cl	37,78 (37,74)	1,87 (1,83)	27,87 (27,92)	- -	7,30 (7,34)	8,35 (8,39)	184- 185	3 280 (-NH-)
5	H	Cl	Cl	37,71 (37,74)	1,80 (1,83)	27,98 (27,92)	- -	7,30 (7,34)	8,31 (8,39)	199- 201	3 330 (-NH-)
6	Cl	Cl	Cl	34,48 (34,62)	1,66 (1,44)	34,04 (34,14)	- -	6,67 (6,73)	7,75 (7,69)	177- 179	3 290 (-NH-)
7	Cl	Cl	CF ₃	34,70 (34,73)	1,21 (1,35)	23,81 (23,65)	12,70 (12,68)	6,33 (6,23)	7,32 (7,13)	168- 170	3 270 (-NH-)

V dále uvedených 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 uvedená v těchto formulačních příkladech.

Formulační příklad 1 (práškový prostředek)

Práškový prostředek obsahující sloučeninu 1 v hmotnostním množství 3 % jako účinnou složku se připraví smísením a semletím 3 hmotnostních dílů sloučeniny 1, 10 hmotnostních dílů "Carplexu 80" (obchodní označení pro oxid křemičitý, výrobek firmy Shionogi and Co., Ltd.) a 87 hmotnostních dílů hlínky.

Formulační příklad 2 (práškové prostředky)

Práškové prostředky obsahující sloučeniny 2 až 7 jako účinné složky se připraví postupem popsaným ve formulačním příkladu 1 za použití uvedených množství příslušných sloučenin.

Formulační příklad 3 (práškový prostředek)

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

Formulační příklad 4 (práškové prostředky)

Práškové prostředky obsahující jako účinné složky sloučeniny 2 až 7 v hmotnostním množství 0,5 % postupem popsaným ve formulačním příkladu 1 za použití uvedených množství příslušných sloučenin.

Formulační příklad 5 (práškové prostředky)

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

Formulační příklad 6 (práškové prostředky)

Práškové prostředky obsahující jako účinné složky sloučeniny 2 až 7 v hmotnostním množství 1 % se získají postupem podle formulačního příkladu 5 za použití 1 hmotnostního dílu příslušných sloučenin.

Formulační příklad 7 (smáčitelný prášek)

Smáčitelný prášek, obsahující sloučeninu 1 v hmotnostním množství 50 % jako účinnou složku, se připraví semletím a důkladným promísením 50 hmotnostních dílů sloučeniny 1, 5 hmotnostních dílů "Sorpolu" (obchodní označení povrchově aktivní látky; výrobek firmy Toho Chemical Industry Co., Ltd.) a 45 hmotnostních dílů "Radiolite" (obchodní označení pro kalcinovanou rozsvívkovou zeminu; výrobek firmy Showa Chemicals Inc.).

Formulační příklad 8 (smáčitelný prášek)

Smáčitelné prášky, obsahující jako účinnou složku sloučeniny 2 až 7, se připraví postupem podle formulačního příkladu 7 za použití 50 hmotnostních dílů příslušné sloučeniny.

Formulační příklad 9 (smáčitelný prášek)

Smáčitelný prášek, obsahující jako účinnou složku sloučeninu 1 v hmotnostním množství 10 %, se připraví semletím a důkladným promíslením 10 hmotnostních dílů sloučeniny 1, 10 hmotnostních dílů "Carplexu 80" (obchodní označení oxidu křemičitého, výrobek firmy Shionogi and Co., Ltd.), 3 hmotnostních dílů "Emalu 10" (obchodní označení povrchově aktivní látky, výrobek firmy Kao Corporation) a 77 hmotnostních dílů hlínky.

Formulační příklad 10 (smáčitelné prášky)

Smáčitelné prášky, obsahující jako účinnou složku sloučeniny 2 až 7 v hmotnostním množství 10 %, se připraví postupem podle formulačního příkladu 9 vždy za použití 10 hmotnostních dílů příslušné sloučeniny.

Formulační příklad 11 (smáčitelný prášek)

Smáčitelný prášek, obsahující jako účinnou složku sloučeninu 1 v hmotnostním množství 50 %, se připraví semletím a důkladným promíslením 50 hmotnostních dílů sloučeniny 1, 10 hmotnostních dílů "Carplexu 80" (obchodní označení oxidu křemičitého, výrobek firmy Shionogi and Co., Ltd.), 4 hmotnostních dílů "Emalu 10" (obchodní označení povrchově aktivní látky, výrobek firmy Kao Corporation) a 36 hmotnostních dílů "Radiolitu".

Formulační příklad 12 (smáčitelné prášky)

Smáčitelné prášky, obsahující jako účinnou složku vždy jednu ze sloučenin 2 až 7 v hmotnostním množství 50 %, se připraví postupem podle formulačního příkladu 7 za použití vždy 50 hmotnostních dílů příslušné sloučeniny.

Formulační příklad 13 (granule)

Granule, obsahující jako účinnou složku sloučeninu 1 v hmotnostním množství 1 %, se připraví důkladným promíslením 1 hmotnostního dílu sloučeniny 1 se 2 hmotnostními díly dodecylbenzensulfonátu sodného, 1 hmotnostním dílem lignosulfonátu sodného, 25 hmotnostními díly masku a 71 hmotnostním dílem bentonitu, přidáním vody ke vzniklé směsi a prohnětením směsi, granulováním, takto prohnětené směsi ve vytlačovacím-granulovacím stroji a vysušením vyrobených granulí.

Formulační příklad 14 (granule)

Granule, obsahující jako účinnou složku vždy jednu ze sloučenin 2 až 7 v hmotnostním množství vždy 1 %, se připraví postupem podle formulačního příkladu 13 za použití vždy 1 hmotnostního dílu příslušné sloučeniny.

Formulační příklad 15 (granule)

Granule, obsahující jako účinnou složku sloučeninu 1 v hmotnostním množství 3 %, se připraví důkladným promíslením 96 hmotnostních dílů granulovaného uhlíčitánu vápenatého s 1 hmotnostním dílem "Adeka Estolu EX-1303" (obchodní označení směsi esterů vyšších mastných kyselin; inhibitor shlukování, výrobek firmy Asahi Denka Kogyo K.K.) a pak přidáním 3 hmotnostních dílů rozemleté sloučeniny 1 s následným promíslením vzniklé směsi.

Formulační příklad 16 (granule)

Granule, obsahující jako účinnou složku vždy jednu ze sloučenin 2 až 7 v hmotnostním množství vždy 3 %, se připraví postupem podle formulačního příkladu 15 za použití vždy 3 hmotnostních dílů příslušné sloučeniny.

Formulační příklad 17 (směsné granule se strojeným hnojivem)

Směsné granule se strojeným hnojivem, obsahující jako účinnou složku sloučeninu 1 v hmotnostním množství 2 %, se připraví důkladným promíslením 97 hmotnostních dílů granulovaného strojeného hnojiva s 1 hmotnostním dílem "Drilessu A" (obchodní označení směsi esterů vyšších mastných kyselin; inhibitor shlukování, výrobek firmy Sankyo Co., Ltd.), načež se ke vzniklé směsi přidají 2 hmotnostní díly sloučeniny 1 a důkladně se se směsí promísí.

Formulační příklad 18 (směsné granule se strojeným hnojivem)

Směsné granule se strojeným hnojivem, obsahující jako účinnou složku vždy jednu ze sloučenin 2 až 7 v hmotnostním množství vždy 2 %, se připraví postupem podle formulačního příkladu 17 za použití vždy 2 hmotnostních dílů příslušné sloučeniny.

Formulační příklad 19 (směsné granule se strojeným hnojivem)

Směsné granule se strojeným hnojivem, obsahující jako účinnou složku sloučeninu 1 v hmotnostním množství 6 %, se připraví důkladným promíslením 92 hmotnostních dílů granulovaného strojeného hnojiva se 2 hmotnostními díly "Adeka Estolu EX-1303; inhibitor shlukování, výrobek firmy Asahi Denka Kogyo K.K.), načež se ke vzniklé směsi přidá 6 hmotnostních dílů sloučeniny 1 a vše se důkladně promísí.

Formulační příklad 20 (směsné granule se strojeným hnojivem)

Směsné granule se strojeným hnojivem, obsahující jako účinnou složku vždy jednu ze sloučenin 2 až 7 v hmotnostním množství vždy 6 %, se připraví postupem podle formulačního příkladu 19 za použití vždy 6 hmotnostních dílů příslušné sloučeniny.

Formulační příklad 21 (sypný prostředek)

Sypný prostředek, obsahující jako účinnou složku sloučeninu 1 v hmotnostním množství 40 %, se připraví přidáním 50 hmotnostních dílů vody ke směsi 50 hmotnostních dílů sloučeniny 1 s 9 hmotnostními díly lignosulfonátu sodného a 1 hmotnostním dílem arabské gumy, načež se vzniklá směs důkladně promísí a jemně semele v pískovém mlýnu.

Formulační příklad 22 (sypné prostředky)

Sypné prostředky, obsahující jako účinnou složku vždy jednu ze sloučenin 2 až 7 v hmotnostním množství vždy 40 %, se připraví postupem podle formulačního příkladu 21 za použití vždy 40 hmotnostních dílů příslušné sloučeniny.

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

Test 1 (Použití proti nádorovitosti čínské zeli)

Po přidání a smísení předepsaného množství popraše, připraveného podle formulačního příkladu 1, s 1 kg půdy infikované mikroorganismy vyvolávajícími nádorovitost košťálové zelniny (*Plasmodiophora brassicae*) se takto upravenou půdou naplní nepolovaný hrnc o průměru 15 cm. Do této půdy se vysadí 20 semen čínské zeli (odrůdy Muso). Vzešlé rostlinky se nechají růst ve skleníku. V šestém týdnu po zasetí se zjišťuje, zda byly kořenové části rostlin napadeny chorobou. Účinky se vyjádří kontrolní hodnotou určenou podle níže uvedeného vztahu. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách II a III.

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

T a b u l k a II

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 hrnci (mg)			
	2,5	5	10	20
1	93 %	100 %	100 %	100 %
2	98	100	100	100
3	100	100	100	100
Kontrola A ¹⁾	0	0	30	45
Kontrola B ²⁾	60	75	100	100
Neošetřeno	0			

1) Pentachlornitrobenzen (komerční produkt)

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

T a b u l k a III

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 hrnci (mg)			
	2,5	5	10	20
4	90 %	100 %	100 %	100 %
5	95	100	100	100
6	88	100	100	100
7	90	100	100	100
Kontrola A ¹⁾	0	0	31	70
Kontrola B ²⁾	31	70	98	100
Neošetřeno	3			

1) Pentachlornitrobenzen (komerční produkt)

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

Test 2 (Použití proti "podpaření" ^{+) japonské vodnice způsobenému houbou *Aphanomyces raphani*)}

Předepsané množství práškového prostředku, připraveného postupem podle formulačního příkladu 2, se přidá k 1 kg sterilizované půdy. Po důkladném promísení práškového prostředku s půdou se směs vnese do nepolévaného hrnce o průměru 15 cm. Pak se do této půdy vyseje 20 semen japonské vodnice (odrůdy Shinbansei Komatsuna). Po uplynutí pěti dnů od zasetí se půda zalije předem připravenou suspenzí zoospór *Aphanomyces raphani* (50 zoospór na zorné pole při zvětšení 50x) v množství 50 ml na 1 hrnec, čímž se půda infikuje houbou *Aphanomyces raphani*. Rostlinky japonské vodnice se nechají růst 30 dní ve skleníku, načež se jednotlivě prohlédnou, aby se zjistilo, zda byly napadeny chorobou. Účinky se vyjádří kontrolní hodnotou definovanou v testu 1. Test se třikrát opakuje.

Výsledky představující průměrné hodnoty z těchto tří opakování jsou uvedeny v tabulce IV a tabulce V.

T a b u l k a IV

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 hrnci (mg)		
	2,5	5	10
1	80 %	85 %	100 %
2	75	88	100
3	90	95	100

pokračování tabulky IV

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 hrnci (mg)		
	2,5	5	10
Kontrola A ¹⁾	0	20	40
Kontrola C ²⁾	0	18	26
Kontrola D ³⁾	0	21	35
Neošetřeno	0		

1) Pentachlornitrobenzen (komerční produkt)

2) N-(4-chlorfenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (japonský zveřejňovací patentový spis č. 15 119/1972)

3) N-(3,4-dichlorfenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (japonský zveřejňovací patentový spis č. 15 119/1972)

T a b u l k a V

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 hrnci (mg)		
	2,5	5	10
4	63 %	84 %	100 %
5	52	81	100
6	58	90	100
7	60	90	100
Kontrola A ¹⁾	0	0	36
Kontrola C ²⁾	0	13	26
Kontrola E ⁴⁾	0	21	40
Neošetřeno	0		

1) Pentachlornitrobenzen (komerční produkt)

2) N-(4-chlorfenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (japonský zveřejňovací patentový spis č. 15 119/1972)

4) N-(2-chlor-4-nitrofenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (patent US č. 4 551 478)

+) padání mladých rostlin způsobené houbou

Test 3 (Použití proti hnilobě kořenů hrachu)

K 1 kg půdy infikované pathogenními houbami *Aphanomyces euteiches* vyvolávajícími hnilobu kořenů hrachu se přidá předepsané množství práškového prostředku vyrobeného postupem podle formulačního příkladu 3. Obě složky se důkladně promísí a takto upravenou půdou se naplní nepolévaný hrnec o průměru 15 cm. Do této půdy se vyseje 10 zrněk hrachu. Rostliny se ponechají růst ve skleníku. Třicátého dne po výsetí se kořeny rostlin obnaží pro zjištění a vyhodnocení stupně poškození. Účinky se vyjádří hodnotou stupnice o 4 hodnotách od 0 do 3. Pořadí se pak vyjádří stupněm poškození stanoveným podle níže uvedeného vztahu. Test se třikrát opakuje. Výsledky vyjadřující průměrné hodnoty jsou uvedeny v tabulce VI a tabulce VII.

Index poškození 0 žádné známky choroby
 1 mírné zhnědnutí poblíž dolního konce kořenů
 2 intenzivní zhnědnutí poblíž dolního konce kořenů
 3 uhynutí nebo téměř uhynutí

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

T a b u l k a VI

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 hrnci (mg)		
	2,5	5	10
1	20,0	3,4	3,4
2	12,3	10,0	9,0
3	20,4	5,8	4,0
Kontrola D ¹⁾	52,3	52,3	46,8
Kontrola F ²⁾	45,4	54,3	48,2
Kontrola G ³⁾	58,3	46,4	45,8
Neošetřeno	60,2		

1) N-(3,4-dichlorfenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (japonský zveřejňovací patentový spis č. 15 119/1972)

2) N-(3,4-dichlorfenyl)-3,4-dichlorbenzensulfonamid (japonský zveřejňovací patentový spis č. 6 797/1971)

3) hydroxyisoxazol (komerční produkt)

T a b u l k a VII

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 hrnci (mg)		
	2,5	5	10
4	10,8	4,3	2,1
5	11,3	5,5	3,0
6	12,7	6,0	2,8
7	11,3	5,0	2,3
Kontrola C ⁴⁾	50,3	51,4	40,8
Kontrola E ⁵⁾	60,5	54,3	43,2
Kontrola G ³⁾	49,8	51,3	45,3
Neošetřeno	58,2		

3) Hydroxyisoxazol (komerční výrobek)

4) N-(4-chlorfenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (japonský zveřejňovací patentový spis č. 15 119/1972)

5) N-(2-chlor-4-nitrofenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (patent US č. 4 551 478)

Test 4 (Použití proti "podpaření" cukrové řepy)

Předepsané množství práškového prostředku, připraveného postupem podle formulačního příkladu 2, se přidá k 1 kg sterilizované půdy. Po důkladném promísení se takto upravenou půdou naplní nepolévaný hrnec 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 150x) v množství 50 ml na 1 hrnec. 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.

$$\text{Kontrolní hdonota (\%)} = \frac{\text{počet nenapaďaných rostlinek}}{\text{počet zkoumaných rostlinek}} \times 100$$

T a b u l k a VIII

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 hrnci (mg)		
	2,5	5	10
1	60,5 %	80,0 %	85,3 %
2	58,6	79,8	90,5
3	75,0	83,0	90,8
Kontrola D ¹⁾	0,0	11,2	20,3
Kontrola F ²⁾	0,0	15,0	25,4
Kontrola G ³⁾	15,3	75,0	80,0
Neošetřeno		0,0	

1) N-(3,4-dichlorfenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (japonský zveřejňovací patentový spis č. 15 119/1972)

2) N-(3,4-dichlorfenyl)-3,4-dichlorbenzensulfonamid (japonský zveřejňovací patentový spis č. 6 797/1971)

3) Hydroxyisoxazol (komerční produkt)

T a b u l k a IX

Sloučenina	Množství účinné složky v 1 hrnci (mg)		
	2,5	5	10
4	78 %	94 %	100 %
5	85	97	100
6	82	93	100
7	80	95	100
Kontrola C ⁴⁾	2	13	21
Kontrola E ⁵⁾	0	14	24
Kontrola G ³⁾	18	70	85
Neošetřeno		0	

3) Hydroxyisoxazol (komerční výrobek)

4) N-(4-chlorfenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (japonský zveřejňovací patentový spis č. 15 119/1972)

5) N-(2-chlor-4-nitrofenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (patent US č. 4 551 478)

Test 5 (Použití proti strupovitosti brambor)

Pathogenní houby způsobující strupovitost brambor, které byly předem pěstovány v kapalném prostředí obsahujícím ovesnou mouku, se smísí s půdou, čímž se připraví infikovaná půda. K 8 kg infikované půdy se přidá předepsané množství práškového prostředku, připraveného postupem podle formulačního příkladu 2. Po důkladném promíslení práškového prostředku s infikovanou půdou se tato půda vnese do hrnce z plastické hmoty o průřezu 500 cm² a do této půdy se vysadí brambory (odrůda Denshaku). Osmdesátého dne po vysazení se vykopají hlízy brambor, aby se zjistil stupeň poškození. Prohlídka se provádí vizuálně a výsledky se hodnotí podle stupnice o 5 stupních od 0 do 4, na hlízách o hmotnosti přibližně 20 g nebo těžších. 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 místa napadení nebo napadená plocha nepřesahuje 3 %
 2 4 až 10 napadených míst nebo napadená plocha činí 4 až 13 %

- 3 11 až 20 napadených míst nebo napadená plocha činí 14 až 25 %
 4 alespoň 21 napadených míst nebo napadená plocha činí alespoň 26 %

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

T a b u l k a X

Sloučenina	Množství účinné složky (kg/ha)	Stupeň poškození
1	6	10,3
2	6	6,5
3	6	5,1
Kontrola A ¹⁾	80	20,0
Kontrola C ²⁾	6	28,3
Kontrola H ³⁾	6	36,5
Neošetřeno	-	stupeň poškození: 46,9

1) Pentachlornitrobenzen (komerční produkt)

2) N-(4-chlorfenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (japonský zveřejňovací patentový spis č. 15 119/1972)

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

T a b u l k a XI

Sloučenina	Množství účinné složky (kg/ha)	Stupeň poškození
4	10	5,8
5	10	6,5
6	10	4,6
7	10	5,3
Kontrola A ¹⁾	80	21,3
Kontrola C ²⁾	10	30,0
Kontrola E ⁴⁾	10	29,4
Neošetřeno	--	48,3

1) Pentachlornitrobenzen (komerční produkt)

2) N-(4-chlorfenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (japonský zveřejňovací spis č. 15 119/1972)

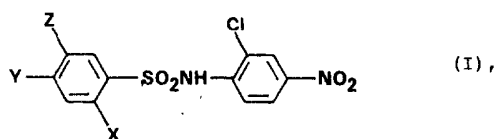
4) N-(2-chlor-4-nitrofenyl)-3-nitrobenzensulfonamid (patent US č. 4 551 478)

Z předcházejícího 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 vynikajícími 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 nepříznivě ovlivňují okolní prostředí než běžné známé fungicidy proti chorobám přenášeným z půdy.

Po přečtení podrobného popisu vynálezu bude odborníkům zřejmé, že je možno v něm provést řadu změn a úprav, aniž by se tím vybočilo z rozsahu vynálezu tak, jak byl popsán.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

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

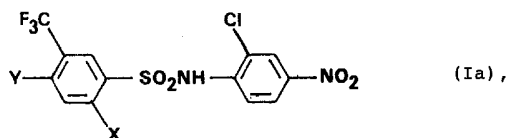


ve kterém

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

Z znamená atom chloru nebo trifluormethylovou skupinu.

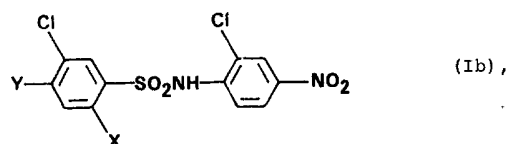
2. Fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje derivát N-(2-chlor-4-nitrofenyl)-benzensulfonamidu obecného vzorce Ia



ve kterém

symboly X a Y mají význam uvedený v bodu 1.

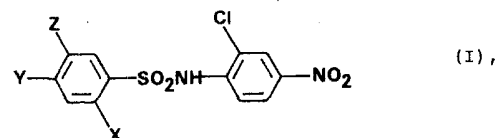
3. Fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje derivát N-(2-chlor-4-nitrofenyl)-benzensulfonamidu obecného vzorce Ib



ve kterém

symboly X a Y mají význam uvedený v bodu 1.

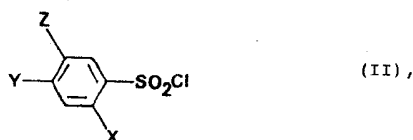
4. Způsob výroby derivátu N-(2-chlor-4-nitrofenyl)benzensulfonamidu obecného vzorce I



ve kterém

X, Y a Z mají význam uvedený v bodu 1,

obsaženého jako účinná složka ve fungicidním prostředku podle bodu 1, vyznačující se tím, že se derivát benzensulfonylchloridu obecného vzorce II

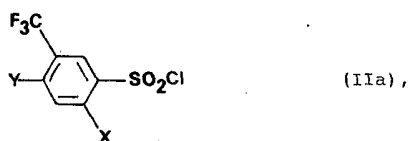


ve kterém

X, Y a Z mají výše uvedený význam,

nechá reagovat s 2-chlor-4-nitroanilinem v přítomnosti zásady.

5. Způsob výroby derivátu N-(2-chlor-4-nitrofenyl)benzensulfonamidu obecného vzorce Ia, ve kterém X a Y mají význam uvedený v bodu 1, obsaženého jako účinná složka ve fungicidním prostředku podle bodu 2, vyznačující se tím, že se derivát benzensulfonylchloridu obecného vzorce IIa

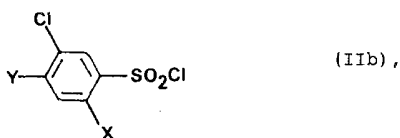


ve kterém

X a Y mají význam uvedený v bodu 1,

nechá reagovat s 2-chlor-4-nitroanilinem v přítomnosti zásady.

6. Způsob výroby derivátu N-(2-chlor-4-nitrofenyl)benzensulfonamidu obecného vzorce Ib, ve kterém X a Y mají význam uvedený v bodu 1, obsaženého jako účinná složka ve fungicidním prostředku podle bodu 3, vyznačující se tím, že se derivát benzensulfonylchloridu obecného vzorce IIb



ve kterém

X a Y mají význam uvedený v bodu 1,

nechá reagovat s 2-chlor-4-nitroanilinem v přítomnosti zásady.