



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 56474**

(45) Patentti myönnetty 11.02.1980
Patent meddelat

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁸ A 01 N 9/22

SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus — Patentansöknings 753115
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 06.11.75
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 06.11.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 10.05.76
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.10.79
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 09.11.74

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2453210.3

(71) Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(72) Paul-Ernst Frohberger, Leverkusen, Walter Gauss, Köln, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

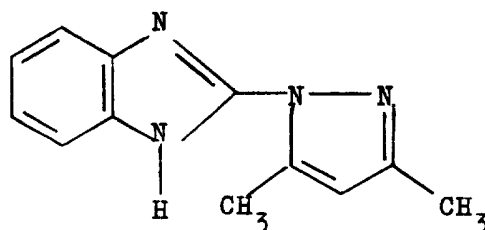
(74) Oy Kolster Ab

(54) Sienimyrkkyvalmiste - Fungicidmedel

Tämän keksinnön kohteena on tunnettua 2-[3',5'-dimetyylipyraatsolyyli-(1')]-bentsimidatsolia sisältävä sienimyrkkyvalmiste Helminthosporium-suvun sienien torjuntaa.

On jo tullut tunnetuksi, että 2-[pyraatsolyyli-(1')]-bentsimidatsoleilla yleensä on hyvä sieniä ja bakteereja tuhoava vaikutus (vrt. saksalaiseen patenttijulkaisuun 2 130 030). Tämän yhdisteluokan vaikutuksesta erityisesti Helminthosporium-suvun kasvitauteja aiheuttavia sieniä vastaan ei ole vielä kuitenkaan esiintynyt mitään tietoja.

Nyt on keksitty, että erityisesti 2-[3',5'-dimetyylipyraatsolyyli-(1')]-bentsimidatsolilla, joka vastaa kaavaa



(I)

on voimakas sienimyrkkyvaikutus Helminthosporium-suvun sieniä vastaan. Keksinnön mukaisesti käytettävällä yhdisteellä on yllättäen huomioon otettava sienimyrkkyvaikutus erityisesti Helminthosporium-lajeja vastaan ja tämä vaikutus on voimakkaampi kuin kaikilla tunnetuilla 2-pyratsolyyli-bentsimidatsoli-luokan yhdisteillä.

Helminthosporium-suvun kasvitauteja aiheuttavien sienien torjunta on maataloudessa merkittävä ongelma. Siten Helminthosporium gramineum-sieni, ohran juovataudin kehittäjä, aiheuttaa melkoista tuotannon alentumista. Sen menetyksellinen torjunta merkitsee sen vuoksi huomattavaa teknillistä edistysaskelta.

Keksinnön mukaisesti käytettävä yhdiste on jo tunnettu yhdiste (vrt. saksalaiseen patenttijulkaisuun 2 130 030 tai vastaavaan englantilaiseen patenttijulkaisuun 1 334 348). Sitä valmistetaan antamalla 2-hydratsiini-bentsimidatsolin reagoida asetyyliasetonin kanssa (vrt. valmistusesimerkkiin).

Kuten edellä on mainittu keksinnön mukaisesti käytettävällä vaikutusaineella on erittäin hyvä vaikutus Helminthosporium-lajeja, erityisesti Helminthosporium gramineum-lajia, ohran juovataudin aiheuttajaa vastaan. Sen vuoksi sitä voidaan käyttää erityisesti siemenen käsittelyyn (siemenen peittäus).

Kasvit sietävät hyvin keksinnön mukaisesti käytettävää vaikutusainetta. Sen myrkyllisyys lämminveristen eläinten suhteen on vain vähäinen ja hajuttomuutensa ja sen vuoksi, että ihmisen iho sietää sitä hyvin, sitä ei ole epämiellyttävää käsitellä.

Keksinnön mukainen vaikutusaine voidaan muuttaa tavanomaisiksi valmis- teiksi kuten liuoksiksi, emulsioiksi, suspensioiksi, jauheiksi, pastoiksi ja rakeiksi. Näitä valmistetaan tunnetulla tavalla, esim. sekoittamalla vaikutusainetta laimentimien, siis nestemäisten liuottimien kanssa, paineen alaisina olevien nesteytettyjen kaasujen ja/tai kiinteiden kantajien kanssa käyttämällä tarvittaessa pinta-aktiivisia aineita, siis emulgaatoreita ja/tai dispergointiaineita ja/tai vaahtoa muodostavia aineita. Käytettäessä laimentimena vettä, apuliuottimina voidaan käyttää myös esim. orgaanisia liuottimia. Nestemäisinä liuottimina tulevat pääasiallisesti kysymykseen aromaattiset yhdisteet kuten ksyleeni, tolueeni, bentseeni tai alkyylinaftaliinit, klooratut aromaattiset yhdisteet tai klooratut alifaattiset hiilivedyt, kuten klooribentseenit, kloorietyleenit tai metyleenikloridi, alifaattiset hiilivedyt kuten sykloheksaani tai paraffiinit, esim. vuoriöljyfraktiot, alkoholit, kuten butanoli tai glykoli sekä niiden eetterit ja esterit, ketonit, kuten asetoni, metyylietyyliketoni, metyyli-isobutylyliketoni tai sykloheksanoni, vahvasti polaariset

liuottimet kuten dimetyyliformamidi ja dimetyylisulfoksidi, sekä vesi; nesteytetyillä kaasumaisilla laimentimilla tai kantajilla tarkoitetaan nesteitä, jotka normaalilämpötilassa ja normaalipaineessa ovat kaasumaisia, esim. aerosoli-ponnekaasut, kuten halogeenihiilivedyt; kiinteillä kantajilla tarkoitetaan luonnosta saatavia kivijauheita, kuten kaoliineja, savimaita, talkkia, liitua, kvartsia, attapulgiittia, montmorillonittia ja piimaata, ja synteettisiä epäorgaanisia jauheita kuten erittäin hienojakoista piihappoa, alumiinoksidia ja silikaatteja; emulgaattoreita ja/tai vaahtoamuoostavia aineita ovat ionittomat ja anioniset emulgaattorit kuten polyoksietyleeni-rasvahappoesterit, polyoksietyleeni-rasva-alkoholi-eetterit, esim. alkyliaryylipolyglykoli-eetterit, alkyylisulfonaatit, alkyylisulfaatit, aryylisulfonaatit, sekä valkuaisainehydrolysaatit; dispergointiaineita ovat esim. ligniini, sulfiittijäteliukset ja metyyliiselluloosa.

Keksinnön mukaisesti käytettävä vaikutusaine voi olla seoksina muiden tunnettujen vaikutusaineiden kuten sienimyrkkyjen, hyönteismyrkkyjen, punkkimyrkkyjen, sukkulamatomyrkkyjen, kasvimyrkkyjen, lintujen ruokahalua estävien suoja-aineiden, kasuvaineiden, kasviravintoaineiden ja maaperän rakennetta parantavien aineiden kanssa.

Seokset sisältävät yleensä 0,1 - 95 painoprosenttia vaikutusainetta, lähinnä 0,5 - 90 %.

Vaikutusainetta voidaan käyttää sellaisenaan, seoksinaan tai siitä edelleen laimentamalla valmistettuina käyttömuotoina kuten käyttövalmiina liuksina, emulsioina, suspensioina, jauheina, pastoina ja rakeina. Niitä käytetään tavalliseen tapaan, esim. kuivapeittaamalla, märkäpeittaamalla, kostepeittausta käyttäen, lietepeittaamalla tai kuorruttamalla.

Siemenen käsittelyyn vaikutusainetta tarvitaan yleensä 0,01 - 50 g siemenkiloa kohden, lähinnä 0,5 - 5 g.

Käyttömahdollisuus ilmenee seuraavasta esimerkistä.

Esimerkki A

Siemenpeittäusaine-koe/ohran juovasairaustauti (siemensyntyinen sienitauti)

Tarkoituksenmukaisen kuivapeittäusaineen valmistamiseksi vaikutusaine laimennetaan seoksella, jossa on yhtäsuuret paino-osat talkkia ja piimaata, hienojakoiseksi jauheseokseksi, jonka vaikutusainekonsentraatio on halutunlainen.

Helminthosporium gramineum-lajilla luonnollisella tavalla saastuneen ohransiemenen peittäämiseksi sitä ravistellaan peittäusaineen kanssa suljetussa lasipullossa. Siemen pannaan kosteille suodatinpaperilevyille

56474

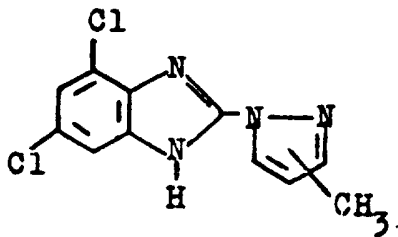
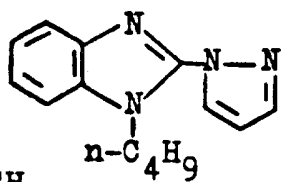
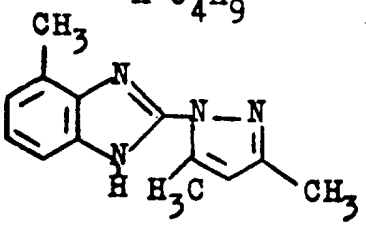
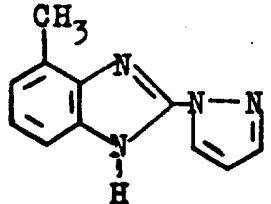
sijoitettuna suljetuissa petrimaljoissa 10 päivän ajaksi jääkaappiin, jonka lämpötila on 4°C. Tällöin alkaa ohran ja mahdollisesti myös sienien itiöiden itäminen. Sen jälkeen esi-idätetty ohra, 2 x 50 jyvää, istutetaan 2 cm:n syvyyteen lavaturpeiseen normaaliin maaperään ja viljellään kasvihuoneessa noin 18°C:ssa kylvölaatikoissa, joihin päästetään valoa päivittäin 16 tunnin ajan. 3 - 4 viikon aikana kehittyvät tyypilliset juovataudin oireet.

Tämän ajan kuluttua määritetään sairaiden kasvien määrä prosentteina kaikkien taimelle nousseiden kasvien määrästä. Vaikutusaine on sitä tehokkaampi, mitä vähemmän kasveista on sairastunut.

Vaikutusaineet, peittäusaineen vaikutusainekonsentraatiot, peittäusaineen kulutukset ja sairastuneiden kasvien lukumäärät ilmenevät seuraavasta taulukosta:

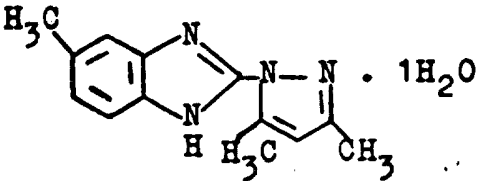
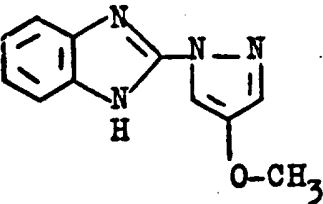
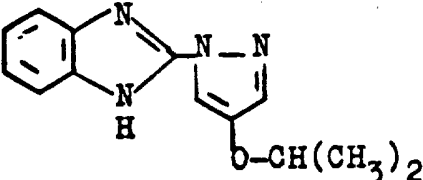
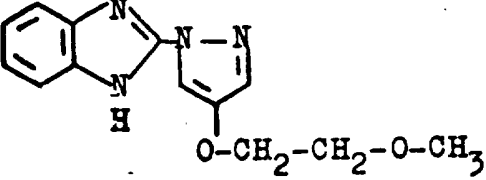
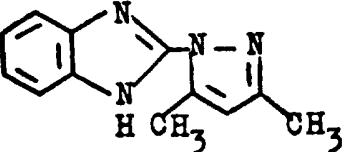
Taulukko

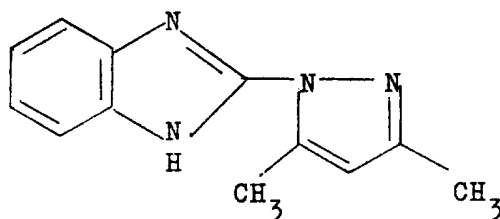
Siemenpeittausainekoe/ohran juovasairaustauti

Vaikutusaine	Peittausaineen vaikutusaine- konsentraatio paino-%:na	Peittausaineen kulutus g/kg siementä	Juovatautiin sai- rastuneiden kas- vien lukumäärä pro- sentteina taimelle nousseiden kas- vien kokonaismäk- rystä
ei peitattu	-	-	52,5
tunnetut ver- tailuun käyte- tyt yhdisteet:			
	30	2	47,9
	30	2	19,6
	30	2	41,8
	30	2	16,9

Taulukko

Siemenpeittausaine-koe/ohran juovasairaustauti

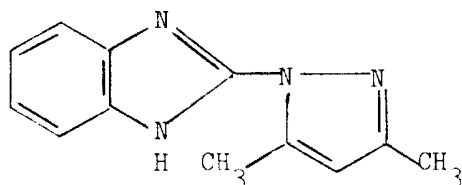
Vaikutusaine	Peittausai- neen vaiku- tusainekon- sentraatio paino-%:na	Peittausaineen kulutus g/kg siementä	Juovatautiin sai- rastuneiden kasvien lukumäärä prosent- teina taimelle nousseiden kasvien kokonaismäärästä
 · 1H ₂ O	30	2	40,8
	30	2	37,4
	30	2	20,9
	30	2	36,4
<u>Keksinnön mukainen</u>			
	30 10	2 2	0,0 3,1

Valmistusesimerkki

888 g (6 moolia) 2-hydratsiini-bentsimidatsolia liuotetaan 40°C:ssa sekoittaen 6,6 litraan 2n suolahappoa. Lisätään kerralla 720 g (7,2 moolia) asetyyliasetonia. Tällöin muodostuu heti sakkaa. Reaktion lakattua lämmitetään vielä 3 tunnin ajan 80°C:n lämpötilassa, sen jälkeen seoksen annetaan jäähtyä 65°C:een, lisätään 2,4 litraa metanolia ja neutraloidaan lisäämällä kiteistä soodaa. Erottunut reaktiotuote suodatetaan erilleen ja pestään vedellä ja puristetaan kuivaksi. Raakatuotteen nesteytymispiste on 130 - 132°C. Tätä lämmitetään sekoittaen puhdistamista varten seoksessa, jossa on 9 l vettä ja 550 ml väkevää suolahappoa kunnes aine on liuennut, selkeytetään luuhiilellä, lisätään 3 l metanolia ja neutraloidaan kiteisellä soodalla, jolloin tuote saostuu. Tuote eristetään edellä kuvatulla tavalla ja kuivataan 80°C:n lämpötilassa vakio painoiseksi. Saadaan 1150 g (sp. 90 % teoreettisesta määrästä) 2-[3',5'-dimetyylipyratsolyyli-(1')]-bentsimidatsolia, jonka nesteytymispiste on 133,5 - 135°C.

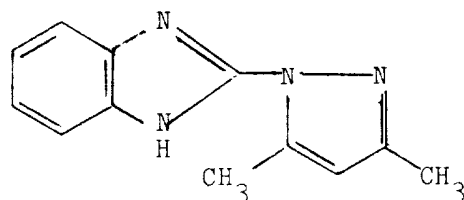
Patenttivaatimus:

Helminthosporium-sukuun kuuluvien sienien torjuntaan tarkoitettu sienien-
myrkkyvalmiste, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 2-[3',5'-dimetyyli-
pyratsolyli-(1')]-bensimidatsolia, jonka kaava on



Patentkrav:

Fungicidmedel för bekämpande av svampar av släktet Helminthosporium,
k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller 2-[3'5'-dimetylpirazolyl-(1')]-
bensimidazol med formeln:

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-