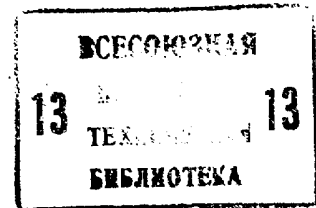




ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

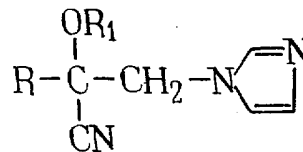


(21) 3456292/05
(22) 25.06.82
(31) P 31 25780.1
(32) 30.06.81
(33) DE

(46) 15.07.86. Бюл. № 26
(71) Шеринг АГ (DE)
(72) Дитрих Баумерт, Карло Скёч,
Хансйёрг Крэмер и Эрнст Пиро (DE)
(53) 632.952 (088.8)
(56) Патент ФРГ № 2007794,
кл. 45 е 8/22, выкл. 1971.
Патент ФРГ № 2604047,
кл. C 07 D 223/54, выкл. 1976.

(54) (57) ФУНГИЦИДНОЕ СРЕДСТВО в форме смачивающегося порошка, содержащее активный ингредиент - производное 2-фенил-3-(имидазол-1-ил)-пропионитрила, носитель - каолин, кремневая кислота, поверхностно-активное вещество - соль лигнинсульфоновой кислоты, отличающееся тем, что, с целью повышения фунгицидной активности, в качестве производного 2-фенил-3-(имидазол-1-ил)-пропи-

онитрила оно содержит соединение формулы



где R - фенил, 2- или 4-хлорфенил, 2,4-дихлорфенил, 2-метилфенил;

R₁ - н-бутил, н-гексил, аллил, бензил,

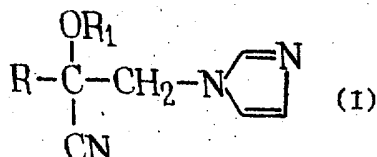
или его гидронитрат, в качестве соли лигнинсульфонокислоты - лигнинсульфонат кальция и дополнительно в качестве поверхностно-активного вещества - натриевую соль N-метил-N-олеилтаурина при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Указанный ингредиент	20
Каолин	65
Кремневая кислота	10
Лигнинсульфонат кальция	4
Натриевая соль N-метил-N-олеилтаурина	1

Изобретение относится к химическим средствам защиты растений, конкретно к фунгицидному средству на основе производного 2-фенил-3-(имидазол-1-ил)-пропионитрила.

Целью изобретения является повышение фунгицидной активности средства.

Предлагаемое фунгицидное средство получается путем простого смешивания компонентов: производного 2-фенил-3-(имидазол-1-ил)-пропионитрила формулы

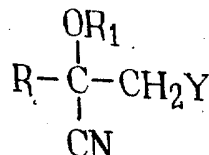


где R - фенил, 2- или 4-хлорфенил, 2,4-дихлорфенил, 2-метилфенил;

R₁ - н-бутил, н-гексил, аллил, бензил;

или его гидронитрата, каолина, кремневой кислоты, лигнинсульфоната кальция и натриевой соли N-метил-N-олеилтаурина.

Соединения (I) получают взаимодействием имидазола с пропионитрилом формулы



5 где R и R₁, имеют указанные значения, а Y - галоген, предпочтительно хлор, бром, иод; алкилсульфонилокси- или арилсульфонилокси-группа, предпочтительно, метил-, этил-, пропил- и трифторметилсульфонилоксигруппа; бензилсульфонилоксигруппа, п-толуолсульфонилоксигруппа.

10 Температуру реакции можно менять в широких пределах, предпочтительно 100-200°C. Взаимодействие осуществляют при нормальном или повышенном давлении.

15 Реакцию проводят с избытком имидазола в растворителе или в присутствии сильного основания, предпочтительно гидроксида натрия и калия.

20 В качестве растворителей применяют инертные, по отношению к компонентам реакции вещества, предпочтительно полярные, апротонные растворители - диметилформалейд, диметилацетамид, метилпирролидон, бензонитрил и высококипящие ароматические и алифатические углеводороды - толуол, ксилол, хлорбензол.

25 Этим способом получают следующие соединения формулы (I), представленные в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Соединения, №	R	R ₁	Основание	Т.пл., °C или n _D
1	2	3	4	5
1	Фенил	н.Бутил	Гидронитрат	155-157 Разлагается
2	"	"		n _D ³⁹ = 1,5208
3	"	Аллил	Гидронитрат	162-164 Разлагается
4	Фенил	Аллил		n _D ³³ = 1,5402
5	4-Хлорфенил	н.Бутил	Гидронитрат	178-181 Разлагается
6	2-Хлорфенил	"	"	177-178 Разлагается
7	"	Аллил	"	153-155 Разлагается

1	2	3	4	5
8	4-Хлорфенил	"	"	152-155 Разлагается
9	"	н.Бутил		$n_D^{41} = 1,5288$
10	2-Хлорфенил	"		$n_D^{41} = 1,5329$
11	"	Аллил		$n_D^{41} = 1,5490$
12	4-Хлорфенил	"		$n_D^{41} = 1,5474$
13	Фенил	Бензил	Гидронитрат	166-168 Разлагается
14	"	"		$n_D^{40} = 1,563$
15	4-Хлорфенил	н.Гексил	Гидронитрат	152-154 Разлагается
16	"	"		$n_D^{40} = 1,5197$
17	2-Метилфенил	Аллил	Гидронитрат	160 Разлагается
18	2,4-Дихлорфенил	н.Бутил	"	148-150 Разлагается
19	"	Аллил	"	158-160 Разлагается
20	2-Метилфенил	Аллил		$n_D^{40} = 1,5333$
21	2,4-Дихлорфенил	н.Бутил		$n_D^{40} = 1,5381$
22	"	Аллил		$n_D^{40} = 1,5531$

Следующие примеры иллюстрируют высокую эффективность предлагаемого средства, имеющего следующий состав, вес. %:

Активный ингредиент	20	45
Каолин	65	
Кремневая кислота	10	
Лигнинсульфонат натрия	4	
Натриевая соль N-метил-N-олеил-таурина	1	50

В качестве активного ингредиента применялись соединения (1) и 2-бутил-3-(имидазол-1-ил)-2-фенилпропионитрил (Б) или его гидронитрат (А).⁵⁵

Пример 1. Молодые побеги риса были опрысканы веществами с концентрацией, указанной в табл.2. После высыхания нанесенного слоя обработанные растения, а также необработанные контрольные растения заражали опылением суспензией спор (около 200000 в мл) возбудителя пятен листьев *Piricularia oryzae* и выдерживали во влажном состоянии при (+25) - (+27)°С в теплице.

Через 5 дн устанавливали, какой процент поверхности листьев поражен. Из этого числа рассчитывали фунгицидную эффективность (%) по формуле

$$100 \frac{\text{Поражение обработанных растений}}{\text{Поражение необработанных растений}} \cdot 100$$

Данные представлены в табл.2.

Т а б л и ц а 2

Соединение, №	Концентрация, %	Эффективность, %
2	0,1	94,5
	0,02	70
3	0,1	95
	0,02	77,5
5	0,1	95
	0,02	65
6	0,1	92,5
	0,02	70
7	0,1	95
	0,02	80
8	0,1	95
	0,02	55
9	0,1	95
	0,02	80
10	0,1	92,5
	0,02	65
11	0,1	95
	0,02	85
A	0,1	85
(Известно)	0,02	30

Пример 2. Молодые растения томатов были опрысканы веществами, с указанными в табл.3 концентрациями. После высыхания разбрызганного слоя обработанные растения, а также необработанные растения заражали распылением суспензии спор (около 1 миллиона в 1 мл раствора фруктового сока) возбудителя серой плесени *Botrytis cinerea* и выдерживали во влажном состоянии приблизительно

при 20°C в теплице. После полного поражения необработанных растений (100% поражения) определяли степень поражения обработанных образцов. Фунгицидную эффективность рассчитывали так же, как и в примере 1. Данные представлены в табл.3.

Т а б л и ц а 3

Соединение, №	Концентрация, %	Эффективность, %
15	2	0,025
	3	0,025
	12	0,025
20	13	0,025
	14	0,025
25	8	0,025
	9	0,025
30	10	0,025
	11	0,025
35	Сравнительный опыт	
	1-(4-Хлорфенокси)-3,3-диметил-1(1,2,4-триазол)-1-ил)-2-бутанон	0,025
40	A (Известно)	0,025
		5

Пример 3. Молодые виноградные лозы на стадии развития приблизительно 5-8 листьев были опрысканы каплями соединений с указанной концентрацией, после высыхания разбрызганного слоя опрыскивали обратную сторону листьев водной суспензией спор грибов (около 20000 на мл) и тотчас же инкубировали в теплице при 22-24°C в атмосфере насыщенной влажности. Со второго дня в течение 3 и 4 дн влажность воздуха поддерживали нормальной (30-70% насыщения) и затем в течение дня поддерживали атмосферу насыщенного пара. Непосред-

ственно после этого на каждом листе отмечали процентное количество поврежденных грибами пятен и определяли эффективность аналогично примеру 1. Данные представлены в табл.4.

Т а б л и ц а 4

Соединение, №	Концентрация, %	Эффективность, %
1	2	3
5	0,025	98,3
6	0,025	92,5
7	0,025	73
8	0,025	82
9	0,025	94,6

100 Поражение обработанных образцов '100
Поражение необработанных образцов

Данные представлены в табл.5. Действие фунгицида на ячмень было оценено после прорастания растений. Оценку проводили по схеме: 0 = полное уничтожение; 1 = 90%-ное уничтожение, 2 = 80%-ное уничтожение, 3 = 70%-ное уничтожение, 4 = 60%-ное уничтожение, 5 = 40%-ное уничтожение, 6 = 40%-ное уничтожение, 7 = 30%-ное уничтожение, 8 = 20%-ное уничтожение, 9 = 10%-ное уничтожение, 10 = неповрежденное.

Данные представлены в табл.5.

Т а б л и ц а 5

Соединение согласно изобретению	Эффективность, %	Совместимость
3	100	10
4	100	10
8	99	10
12	100	10
А (Известно)	100	4

Продолжение табл.4

	1	2	3
5	10	0,025	95,5
	11	0,025	65

А (Известно)
но) 0,025 50

10 П р и м е р 4. Семена ярового ячменя необработанные или протравленные при расходных нормах 100 г эффективного вещества на 100 кг
15 семян высевали в горшки с землей и проращивали в теплице при температуре около 20°C. После образования первого зеленого листа растения заражали с помощью пораженных мильдью: *Erysiphe graminis* растений. Через
20 неделю отмечали, сколько процентов поверхности листьев поражено мильдью. Фунгицидную эффективность (%) определяли, как указано в примере 1.

100 Поражение обработанных образцов '100
Поражение необработанных образцов

П р и м е р 5. 20 мл питательного раствора из виноградного сока и воды (1:1) помещали в стеклянную колбу объемом 100 мл и смешивали с порошкообразным готовым препаратом соединения (I). Непосредственно после этого опыляли спорами *Penicillium digitatum*. Затем в течение 5 дн
35 при 22-24°C оценивали развитие грибов на поверхности питательного раствора. Оценка: 0 = нет роста грибов, 1 = отдельные колонии грибов на поверхности, 2 = 5-10% поверхности покрыта грибами, 3 = 10-30% поверхности покрыта грибами, 4 = 30-60% поверхности покрыта грибами, 5 = 60-100% поверхности покрыто грибами.

45 Соединения, их концентрации в питательном растворе и результаты приведены в табл.6.

Т а б л и ц а 6

Соединение, №	Концентрация соединения в питательном растворе, %	Развитие грибов
1	2	3
3	0,0005	4
	0,001	0

Продолжение табл.6

1	2	3
4	0,0005	4
	0,001	1
11	0,0005	0
	0,001	0
13	0,0005	0
	0,001	0
14	0,0005	1
	0,001	0
15	0,0005	0
	0,001	0
16	0,0005	0
	0,001	0
17	0,0005	0
	0,001	0
18	0,0005	1
	0,001	0
19	0,0005	0
	0,001	0
20	0,0005	0
	0,001	0
21	0,0005	0
	0,001	0
22	0,0005	0
	0,001	0
А (Известно)	0,0005	5
	0,001	4
Контроль (необработано)	-	5

Пример 6. Побеги яблонь, находящиеся в росте, были опрысканы суспензией спор *Venturia inaequalis* (330000 в 1 мл) и тотчас же их укрывали полиэтиленовым мешком для поддержания до влажного состояния. Растения находились в полутени. Через 3 дн мешки снимали. Через 7 дн растения опрыскивали фунгицидным препаратом при концентрации активного ингредиента 0,1%. Через последующие 1,5 недели определяли количество яблочных струпьев на пораженной поверхности листьев в процентах, которое в случае необработанных образцов составляло 99%. Эффективность обработки рассчитывали, как в примере 1. Данные представлены в табл.7.

Таблица 7

Сединение, №	Эффективность, %
10	100
А (Известно)	90

Пример 7. Семена растений при искусственном поражении *Helminthosporium sativum* были опылены предлагаемым средством с расходной нормой 50 г эффективного вещества на 100 кг семян. В каждом опыте обработанные или необработанные семена в количестве 2 г высевали в пластмассовые горшочки 6,5×6,5 см. В качестве субстрата служил песок. Для опыта делали 2 повторения. Горшочки помещали в камеру выращивания растений при 15°C. Через 4 недели у проросших растений определяли в процентах поражение стебля. Из средних величин рассчитывали фунгицидную эффективность по формуле примера 1. Данные представлены в табл.8.

Таблица 8

Соединение согласно изобретению, №	Эффективность против <i>Helminthosporium sativum</i> , %
17	100
19	100
22	100
Б (Известно)	98,5
А (Известно)	98

Пример 8. Действие против *Pseudomonas phaseolicola* возбудителя жирных пятен у гороха *in vitro*.

Бiosолодовый агар после стерилизации нагреванием охлаждали до 45°C и затем смешивали с испытуемыми веществами до получения водных готовых препаратов и выливали в полимерную чашку Петри. После затвердевания питательной земли чашки с обработанным агаром и чашки с необработанным агаром в качестве контрольных образцов заражали суспензией возбудителя жирных пятен *Pseudomonas phaseolicola* в центре с помощью прививки. Затем чашки инкубировали при 22°C. Через 2,5 недели измеряли радиальное распространение выросших колоний бактерий. Из среднего, полученного из двух повторений на каждый опыт, рассчитывали процент тормозящего действия по формуле

$$100 - \frac{\text{Радиальный рост в обработанных}}{\text{Радиальный рост в необработанных образцах}} \cdot 100$$

Процент тормозящего действия 250 ппм эффективного вещества в агаре против *Pseudomonas phaseolicola* представлен в табл. 9.

Т а б л и ц а 9

Соединение согласно изобретению, №	Тормозящее действие, %
1	2
1	71
2	71
5	86

10 ченного из двух повторений на каждый опыт, рассчитывали процент тормозящего действия по формуле

Продолжение табл.9

	1	2
20	6	78
	9	75
	10	71
25	A (Известно)	42

30 Таким образом, предлагаемое фунгицидное средство обладает высокой фунгицидной активностью при малых концентрациях.

Редактор А.Долинич Составитель В.Максимов
Техред Л.Олейник Корректор М.Пожо

Заказ 3929/60

Тираж 679

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г.Ужгород, ул.Проектная,4