

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 985

Patent. dodatkowy
do patentu

Kl. 451,9/20

Zgłoszono: 28.XI.1968 (P 130 291)

Pierwszeństwo: 29.XI.1967 Szwajcaria

MKP A01n-9/20

Opublikowano: 4.VII.1973

UKD

Właściciel patentu: Ciba Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, który jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1 oraz ewentualnie jeden lub kilka dodatków takich jak rozpuszczalniki, rozcieńczalniki, dyspergatory, emulgatory, środki zwiększające przyczepność, środki zagęszczające jak również inne znane środki chwastobójcze.

Środek według wynalazku stosowany w większych ilościach powoduje całkowite wyniszczenie chwastów, natomiast użyty w małych ilościach wykazuje działanie selektywne. Należy przy tym podkreślić, iż cenną zaletą nowego środka jest to, że niszczy on chwasty trawiaste, nie wywierając ujemnego wpływu na bawełnę, zboża, kukurydzę i soję. Środek według wynalazku oddziałuje również na rośliny w pewien swoisty sposób, tak, że można go stosować np. do przyspieszania dojrzewania, gdyż powoduje wcześniejsze usychanie roślin np. pędów ziemniaczanych, jak również zapobiega tworzeniu się zawiązków owoców, opóźnia kwitnienie, przedłuża trwałość produktów żniwnych w okresie składowania i w innych podobnych przypadkach. Środek chwastobójczy według wynalazku może powodować podniesienie wydajności nie tylko przez hamowanie rozwoju chwastów lecz również przez przeciwdziałanie czynnikom stymulującym niewłaściwy wzrost roślin uprawnych takim jak np. wysoka temperatura lub za obfite nawożenie. Ponadto nowy środek chwastobójczy można stosować do niszczenia uporczywych chwastów na dłuższy okres czasu, zwłaszcza w zastępstwie innych środków,

2

których selektywność nie wystarcza aby przeciwdziałać zmniejszaniu plonów roślin uprawnych w czasie niszczenia chwastów.

Substancja czynna o wzorze 1 działa również niszcząco na mięczaki zwłaszcza Gastropoda, na szkodniki żyjące w wodach, jak algi, bruzdownice pędówki, pasożytnicze rośliny wodne, bakterie śluzowe i tym podobne.

Środek według wynalazku stosowany w stężeniu nie powodującym żadnego ubocznego działania fitotoksycznego może być używany również do zwalczania fitopatologicznych bakterii i grzybów.

Substancje czynne o wzorze 1 można również stosować jako składniki środków do zwalczania fitopatologicznych nicieni (Turbatrix aceti, Meloidogyne aremaria, Meloidogyne javanica, Heterodera achachtir, Hiphinema index i innych), przy czym w tych przypadkach można stosować znacznie mniejsze ilości substancji aktywnej niż w przypadku zwalczania chwastów.

Środek według wynalazku użyty jako regulator wzrostu roślin lub do zwalczania chwastów można stosować w postaci roztworów, emulsji, zawiesin, granulatów lub preparatów pylistych.

Formy użytkowe dobiera się zależnie od przeznaczenia tych środków. Wszystkie formy użytkowe muszą gwarantować możliwość dokładnego rozprzeczania substancji czynnej. Biologiczną aktywność środka według wynalazku można znacznie zwiększyć i to zarówno w zakresie całkowitego wyniszczania

chwastów jak i wcześniejszego usychania liści lub odliściania, jeśli do formowania preparatów użytkowych zastosuje się fitotoksyczne substancje nośnikowe jak np. wysoko wrzące frakcje olejów mineralnych lub chloropochodne węglowodorów. Należy jednak podkreślić iż bardziej istotna jest selektywność środka uzyskiwana przy stosowaniu nośników obojętnych w stosunku do roślin przy zwalczaniu chwastów.

Do otrzymywania roztworów odpowiednie są rozpuszczalniki, zwłaszcza alkohole, np. etylowy lub izopropylowy, ketony jak aceton lub cykloheksanon, węglowodory alifatyczne jak kerosen i węglowodory cykliczne jak benzen, taluen, ksylen, czterowodronaftalen, alkilopochodne naftalenu, chloropochodne węglowodorów jak czterochloroetan, chlorek etylenu jak również oleje mineralne i roślinne oraz mieszaniny wyżej wymienionych substancji.

Jako wodne formy użytkowe stosuje się przede wszystkim emulsje i zawiesiny. Substancje homogenizuje się w wodzie bezpośrednio lub w postaci roztworu w jednym z wyżej wymienionych rozpuszczalników a zwłaszcza za pomocą środków zwilżających lub dyspergatorów. Jako kationowe emulgatory lub dyspergatory można wymienić, np. czwartorzędowe sole amoniowe; jako anionowe — mydła, miękkie mydła, alifatyczne monoestry kwasu siarkowego o długich łańcuchach, alifatyczne i aromatyczne kwasy sulfonowe, kwasy alkoksyoctowe o długich łańcuchach; jako nie jonowe — etery glikoli polietylenowych i alkoholi tłuszczowych oraz produkty kondensacji tlenku etylenu z p-III-rzęd. alkilofenolami. Można również wytwarzać koncentraty składające się z substancji czynnej, emulgatora lub dyspergatora i ewentualnie z rozpuszczalnika, które nadają się do rozcieńczania wodą przed użyciem.

Preparaty pyliste można otrzymać przez zmieszanie lub wspólne zmielenie substancji czynnej i stałego nośnika. Jako nośnik odpowiedni jest talk, ziemia okrzemkowa, kaolin, węgiel wapniowy, kwas borowy, fosforan trójwapniowy jak również mączka drzewna, mączka korkowa, węgiel i inne materiały pochodzenia roślinnego. Substancję czynną można również nanosić na nośnik za pomocą lotnego rozpuszczalnika. Przez dodanie zwilżaczy i koloidów ochronnych można otrzymać preparaty pyliste i pasty nadające się do wytwarzania zawiesin wodnych, które można stosować do opryskiwania.

Różne formy użytkowe można w znany sposób do stosować do ich przeznaczenia przez dodanie substancji polepszających rozprowadzenie, przyczepność, odporność na deszcz i ewentualnie zdolność wnikania. Do substancji tych należą np. kwasy tłuszczowe, żywice, zwilżacze, kleje, kazeina lub alginiany. Można również rozszerzyć działanie biologiczne preparatów przez dodanie substancji wywierających działanie bakteriobójcze, grzybobójcze lub wpływających na wzrost roślin oraz przez dodanie nawozów sztucznych.

Środek według wynalazku może również zawierać substancję czynną o wzorze 1, łącznie z innymi substancjami chwastobójczymi, grzybobójczymi i nicienobójczymi. Przy wytwarzaniu środków o działaniu chwastobójczym można stosować np. następujące składniki jak N-fenilo-N', N'-dwumetylo-mocznik; N-p-chlorofenilo-N', N'-dwumetylo-mocznik; N-3,4-dwuchloro-fenilo-N', N'-dwumetylomocznik; N-3,4-

dwuchlorofenilo-N'-metoksy-N'-metylo-mocznik; N-4-bromo-3-chlorofenilo-N'-metoksy-N'-metylo-mocznik; kwas trójchlorooctowy; 2,6-dwuchloro-benzonitryl; kwas 2, 3, 6-trójchlorobenzoowy; 2,4-D; 2, 4, 5-T; MCPB; MCPFP; karbanilan izopropylu; 3-chlorokarbanilan izopropylu; ester 4-chloro-2-butynyłowy kwasu N-3-chlorofenyllokarbaminowego; kwas 2, 3, 6-trójchlorofeniloctowy i jego sole, 2-chlorodwuallilo-acetamid; 2-chloro-4,6-bis-etyloamino-a-triazyna; 2-metoksy-4,6-bis-etyloamino-s-triazyna; 2-azydo-4-metylo-tio-6-izopropylloaminotriazyna; metaboran sodowy; chloran sodowy; kwas sulfaminowy i tym podobne związki.

Substancję czynną o wzorze 1 można również stosować w postaci związków kompleksowych lub soli z kwasami chlorowcokarboksylowymi, np. zgodnie z opisem patentowym St. Zjedn. Am. nr 2 782 112 lub w postaci związków kompleksowych z kwasami sulfonowymi zgodnie z opisem patentowym St. Zjedn. Am. nr 2 801 911 dla monuronu i diuronu. Można również stosować związki kompleksowe z czterofluorkiem borowo-sodowym.

Substancja czynna o wzorze 1 jest związkiem nowym, dotychczas nieopisanym.

Związek o wzorze 1 można otrzymać przez poddanie reakcji związku o wzorze 2, ze związkiem o wzorze 3, w których to wzorach Y oznacza stan chloru lub wodoru, a X i Z — oznaczają rodniki, które przez przyłączenie lub kondensację mogą tworzyć ugrupowanie mocznika, a R oznacza rodnik metylowy lub atom wodoru. W tym ostatnim przypadku, w otrzymanej pochodnej mocznika o wzorze 4 atom wodoru podstawia się grupą metylową za pomocą środków metylujących, a jeśli Y oznacza atom wodoru wówczas podstawia się go atomem chloru za pomocą środka chloryzującego.

Substancję aktywną środka według wynalazku, można również otrzymać drogą reakcji izocyjanianu 4-chloro-3-bromofenylu z N,O-dwumetylohydroksylaminą przy czym zamiast izocyjanianu można stosować pochodne izocyjanianu, zawierające w przypadku prowadzenia reakcji drogą acylowania grupy jak o wzorach — $X = -NH - COOR^1$, $R^1 = \text{alkil, aryl, lub}$ — $X = -NH - CO - Hal$, a w przypadku przeamidowania grupę o wzorze — $X = NH-CO-NH_2$, jak i grupę o wzorze — $X = -N = C = S$, przy wytwarzaniu odpowiednich tiomoczników, które można przekształcić w odpowiedni tiomocznik przez wymianę atomu siarki na atom tlenu, np. za pomocą HgO .

Zamiast N,O-dwumetylohydroksylaminy można użyć hydroksylaminę nie zawierającą w ogóle podstawników metylowych albo posiadającą taki podstawnik przy atomie azotu lub przy atomie tlenu, a otrzymany mocznik zalkilować np. za pomocą siarczanu metylu w dość silnie alkalicznym środowisku. Metoda ta opisana jest szczegółowo w opisie patentowym NRF nr 1 196 639.

Chlorowanie można wykonywać w środowisku chlorobenzenu, mieszaniny kwasu octowego lodowatego z octanem sodu jak również w środowisku chlorku metylenu, dwuchloroetyleny, dwuchloroetanu lub innych podobnych chloropodobnych węglowodorów.

Substancję aktywną wytwarza się np. w ten sposób, że 64,5 g 3-bromo-4-chloroaniliny poddaje się reakcji z 50 g fosgeny w środowisku estru etylowego kwasu

octowego metodą opisaną w wydawnictwie Houben-Weyl'a tom VIII str. 122 (Wkraplanie roztworu fosgeny na zimno i następne podgrzewanie przy dalszym wprowadzaniu fosgeny, przez co odpędza się wytworzony chlorowodorek aminy, a chlorek kwasu karbaminowego przechodzi w izocyjanian). Otrzymane izocyjaniany oczyszcza się przez destylację, po czym 46,5 g otrzymanego izocyjanianu 3-bromo-4-chlorofenylu wkrapla się szybko do roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie 16 g 87%-wej O,N-dwumetylohydroksylaminy w 100 ml benzenu. Następnie wyodrębnia się produkt krystalizujący już w czasie silnie egzotermicznej reakcji. Związek oczyszcza się przez krystalizację z mieszaniny benzenu i eteru naftowego. Otrzymuje się 50,5 g mocznika o wzorze 1, który topi się w temperaturze 104°C.

Przykład I. Preparaty pyliste. Jednakowe ilości substancji czynnej i strącanego kwasu krzemowego miele się na drobny proszek, po czym miesza z kaolinem lub talkiem uzyskując preparat do rozpylania który powinien zawierać 1—6% substancji czynnej. Proszki do spryskiwania. W celu otrzymania proszku do spryskiwania miesza się i miele na drobny proszek składniki jak:

50 części substancji czynnej, otrzymanej metodą według wynalazku 20 części „Hisilu” (kwasu krzemowego o dużych zdolnościach absorpcyjnych)

25 części Bolus alba (kaolin)

3,5 części produktu kondensacji p-III-rzęd-oktylofenolu z tlenkiem etylu

1,5 części (soli sodowej kwasu 1-benzyl-2-stearylobenzimidazolo-6,3-dwusulfonowego).

Koncentrat emulsyjny. Dobrze rozpuszczalną substancję czynną można otrzymać również w postaci koncentratu emulsyjnego przez zmieszanie następujących składników:

20 części substancji czynnej

70 części ksylenu

10 części mieszaniny stanowiącej produkt kondensacji alkilofenolu z tlenkiem etylenu i dodecylobenzenosulfonianem wapniowym. Po rozcieńczeniu wodą dożądanego stężenia otrzymuje się emulsję nadającą się do opryskiwania.

Przykład II. Badanie aktywności chwastobójczej. W cieplarni zasiano w glinianych naczyniach następujące rośliny:

Triticum, Hordeum, Avena, Zea, Oryza, Digitaria, Sorghum, Panicum, Poa, Alopecurus, Cyperus reg., Beta, Galium, Calendula Chrysanthemum, Linum, Brassica, Ipomea, Daucus, soję, bawełnę.

Badanie przeprowadzono na wykiełkowanych roślinach stosując 1, 2, i 3 kg substancji czynnej na ha, natomiast przed wykiełkowaniem roślin stosowano 3, 6 i 9 kg substancji czynnej na ha.

Działanie na rośliny wykiełkowane. Preparat zastosowano w 12 dni po zasianiu roślin, w różnych stadiach rozwoju roślin, t.j. od blaszki zarodkowej do liścia właściwego dla różnych gatunków. Ocenę wyników

przeprowadzono po upływie 18 dni od dnia zastosowania preparatu.

Działanie preparatu zastosowanego przed wykiełkowaniem roślin.

5 Preparat zastosowano w 1 dzień po zasianiu roślin. Ocenę wyników przeprowadzono po upływie 21 dni od dnia zastosowania preparatu. Uzyskane wyniki podano w tablicy, przy prowadzeniu oceny według niżej podanej skali:

10 0 = brak działania, t.j. taki sam brak zmian jak w próbie kontrolnej

9 = całkowite zniszczenie roślin, przy czym znak — oznacza, że badań nie prowadzono.

15 Substancja czynna o wzorze 1 zastosowana po wejściu roślin wykazuje silne działanie na chwasty trwałe i szerokolistne, podczas gdy bawełna ulega uszkodzeniu nawet w przypadku zastosowania dużej dawki w wysokości 9 kg AS/ha. Dla pszenicy, jęczmienia, owsa i kukurydzy korzystniejsze jest natomiast stosowanie preparatu po wejściu roślin.

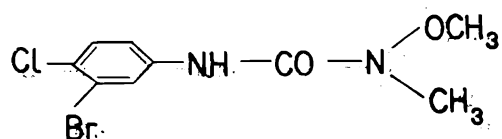
Tablica

Gatunek rośliny	Działanie preparatu na rośliny wykiełkowane		Działanie preparatu zastosowanego przed wykiełkowaniem roślin			
	kg AS/ha		kg AS/ha			
	1	2	3	3	6	9
Triticum	3	5	8	7	7	8
Hordeum	3	4	9	4	5	5
Avena	3	8	6	6	7	8
Zea	3	5	9	4	4	4
Oryza	8	9	9	5	5	8
Digitaria	9	9	9	9	9	9
Sorghum	8	9	9	9	9	9
Panicum	9	9	9	9	9	9
Poa	9	9	9	9	9	9
Alopecurus	5	8	8	7	9	9
Cyperus veg.	4	4	5	4	4	4
Cynodon veg	4	4	8	—	—	—
Beta	9	9	9	9	9	9
Galium	9	9	9	9	9	9
Calendula	9	9	9	9	9	9
Chrysanthemum	6	7	9	9	9	9
Linum	9	9	9	9	9	9
Brassica	9	9	9	9	9	9
Ipomea	6	9	9	9	9	9
Daucus	1	2	4	2	2	2
Soja hispida	8	9	9	6	7	7
Bawełna	8	9	9	2	3	3

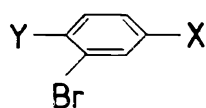
50 gdzie AS — substancja aktywna

Zastrzeżenie patentowe

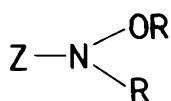
55 Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1 oraz ewentualnie jeden lub kilka dodatków takich jak rozpuszczalniki, rozcieńczalniki, dyspergatory, emulgatory, środki zwiększające przyczepność, środki zagęszczające jak również inne znane środki chwastobójcze.



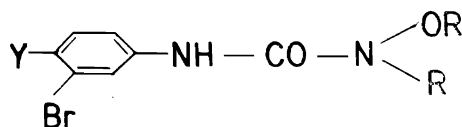
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4