

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 519

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 451,9/20

Zgłoszono: 02.VIII.1969 (P. 135 191)

Pierwszeństwo: 02.VIII.1968 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP A01n 9/20

Opublikowano: 15.XII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Wolfgang Rohr, Adolf Fischer

Właściciel patentu: Badische Anilin- u. Soda-Fabrik A.G., Ludwigsha-
fen (Niemiecka Republika Federalna)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający podstawione anilidy kwasowe.

Wiadomo, że dotychczas jako substancje aktywne w środkach chwastobójczych stosuje się anilid N-izopropylowy kwasu chlorooctowego albo anilid N-izobutylny kwasu chlorooctowego opisane we francuskich opisach patentowych nr 1339002 i 1507401. Ich działanie jest jednak niewystarczające.

Stwierdzono, że dobre działanie chwastobójcze wykazują podstawione anilidy kwasowe o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza grupę tiocyjanową, chlorowec (chlor, brom, fluor), grupę nitrową lub rodnik trójfluorometylowy albo alkilowy o 1—3 atomach węgla (metylowy, etylowy, propylowy) lub rodnik alkoksylowy (metoksylowy, etoksylowy), R oznacza ewentualnie podstawiony chlorowcem (chlorem, bromem, fluorem), albo grupą cyjanową rodnik alifatyczny o 1—4 atomach węgla (metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, butylowy, drugorzędowy butylowy, III-rzęd. -butylowy, allylowy, propenylowy, metylopropenylowy, chlorometylowy, dwuchlorometylowy, trójchlorometylowy, α,α -dwuchloroetylowy, α -chloroetylowy, β -chloroetylowy, α,α -dwuchlorobutylowy, α,α -dwubromobutylowy, α,α -dwumetylo- β -bromoetylowy, cyklopropylowy/ i R_1 oznacza ewentualnie podstawiony przez chlorowec [3-metylobutyn-1-yl/-3, /1-bromo-3-metylobutyn-1-yl/-3], grupę hydroksylową lub grupę cyjanową rodnik alki-

2

nylowy o 5 atomach węgla, a n oznacza 0, 1, 2 albo 3.

Anilidy stanowiące substancję czynną środka według wynalazku można wytwarzać zwykłym sposobem, na przykład przez reakcję ewentualnie podstawionym N-/3-metylobutyn-1-yl/-3-anilin z halogenkami kwasowymi.

N-/3-metylobutyn-1-yl-3-aniliny można na przykład otrzymać z 3-chloro-3-metylobutynu-1 i aniliny.

Jako aniliny można na przykład stosować między innymi: anilinę, o-, m- i p-chloroanilinę, p-fluoroanilinę, p-bromoanilinę, m-nitroanilinę, m- i p-toluidynę, 2,4-dwumetyloanilinę, 3,5-dwumetyloanilinę, p-izopropylloanilinę, m-trójfluorometyloanilinę, p-etoksyanilinę, 2,4,5-trójchloroanilinę, 2,5-dwuchloroanilinę, 3,4-dwuchloroanilinę, N-metoksymetylo-2,6-dwuetyloanilinę, N-butoksymetylo-2,6-dwumetyloanilinę.

Jako halogenki kwasowe można stosować na przykład chlorek kwasu octowego, kwasu propionowego, kwasu masłowego, kwasu izomasłowego i ich chloro- i bromopochodne.

Sposób wytwarzania związków według wynalazku objaśniono poniżej na przykładzie N-/3-metylobutyn-1-yl/-3-anilidu kwasu chlorooctowego.

Roztwór 60 części wagowych chlorku chloroacetylu w 520 częściach wagowych toluenu miesza się powoli w temperaturze -10°C z 79,5 częściami wagowymi N-/3-metylobutyn-1-yl/-3-aniliny. Po 30

minutach dodaje się powoli 64 części wagowych N,N-dwumetyloaniliny następnie ogrzewa się całość do temperatury 20—25°C i miesza się jeszcze w ciągu godziny. Następnie dodaje się rozcieńczonego kwasu solnego, rozdziela się obie warstwy i przemywa się fazę organiczną za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego i roztworu dwuwęglanu sodowego. Przez zagęszczenie wysuszonego toluenowego roztworu pod zmniejszonym ciśnieniem i przekrystalizowanie pozostałości z mieszaniny eteru naftowego i benzenu (3:1) otrzymuje się 75 części wagowych N-/3-metylobutyn-1-ylo/-3-anilidu kwasu chlorooctowego o temperaturze topnienia 85—87°C i strukturalnym wzorze 2.

Jako substancję czynną środka według wynalazku można również wymienić na przykład: N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-m-chloroanilid kwasu chlorooctowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-p-chloroanilid kwasu chloromrówkowego o temperaturze topnienia 81—84°C, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-p-bromoanilid kwasu chlorooctowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-m-trójfliuorometyloanilid kwasu chlorooctowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-m-metyloanilid kwasu chlorooctowego o temperaturze topnienia 46—49°C, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/3-3', 5'-ksylenid kwasu chlorooctowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-p-fluoroanilid kwasu chlorooctowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-2'-chloro-3'-metyloanilid kwasu chlorooctowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-p-izopropylanilid kwasu chlorooctowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-2',4,5'-trójkloroanilid kwasu chlorooctowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-anilid kwasu dwuchlorooctowego o temperaturze topnienia 87—88°C, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-m-chloroanilid kwasu dwuchlorooctowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/3-m-metyloanilid kwasu dwuchlorooctowego o temperaturze topnienia 59—61°C, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-p-chloroanilid kwasu dwuchlorooctowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/3-2',4,5'-trójkloroanilid kwasu dwuchlorooctowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-anilid kwasu α,α -dwuchloropropionowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-anilid kwasu α -chloropropionowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-anilid kwasu trójklorooctowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-p-chloroanilid kwasu trójklorooctowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-m-metyloanilid kwasu trójklorooctowego, N-/3-metylo-butyn-1-ylo/-3-p-metyloanilid kwasu chlorooctowego o temperaturze topnienia 89—91°C, N-/1-bromo-3-metylo-butyn-1-ylo/-3-anilid kwasu chlorooctowego.

Analiza:

Obliczono: N=4,45; Cl=11,3; Br=25,45

Stwierdzono: N=4,1; CL=11,1; Br=26,9.

N-/1-bromo-3-metylo-butyn-1-ylo/-3-m-metyloanilid kwasu chlorooctowego.

Środki chwastobójcze według wynalazku można stosować w postaci roztworów, emulsji, zawiesin, środków do rozpraszania i rozpylania. Forma użytkowa uzależniona jest całkowicie od celu, w jakim zastosowano środek chwastobójczy, powinna ona jednak w każdym razie zapewniać dokładny rozdział silnie rozdrobnionej substancji czynnej.

Do wytwarzania roztworów, nadających się do

bezpośredniego rozpylania, można stosować frakcje olejów mineralnych o średniej lub wysokiej temperaturze wrzenia, na przykład nafta świetlna albo olej do silników wysokoprężnych, dalej oleje ze smoły węglowej oraz oleje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, poza tym węglowodory pierścieniowe, na przykład czterowodoronaftalen i alkilowane naftaleny.

Wodne preparaty można sporządzać jako koncentraty emulsji, pasty albo zwilżalne proszki do spryskiwania) przez dodanie wody. Do wytwarzania emulsji można same substancje, lub po rozpuszczeniu ich w rozpuszczalniku, homogenizować w wodzie za pomocą środków zwilżających albo dyspergujących, na przykład produktów addycji tlenku polietylenu. Można jednak wytwarzać koncentraty składające się z substancji czynnej, środków emulgujących lub dyspergujących i ewentualnie rozpuszczalnika, które nadają się do rozcieńczania wodą. Związki, które wykazują wystarczającą zasadowość, można po utworzeniu soli z kwasami stosować w roztworze wodnym.

Środki do spryskiwania lub rozpylania można wytwarzać przez zmieszanie lub zmielenie razem substancji czynnych ze stałym nośnikiem, na przykład z gliną, talkiem, ziemią okrzemkową lub z nawozem.

Poniższe przykłady wykazują przewagę nowych substancji czynnych środka według wynalazku w porównaniu ze znanymi substancjami czynnymi.

Przykład I. Glebę piaszczystą umieszczono w szklarni w doniczkach z tworzywa sztucznego o średnicy 8 cm i wysiano w niej nasiona kapusty warzywnej (*Brassica oleracea* var. *capitata*), buraków (*Beta vulgaris*), kukurydzy (*Zea mays*), owsa (*Avena sativa*) owsa głuchego (*Avena fatua*), wyżyźnia polnego (*Alopecurus myosuroides*), jednoroocznej wiechliny (*Poa annua*), wietrznej trawy (*Apera spica venti*), kupkówki pospolitej (*Dactylis glomerata*) i prosa japońskiego (*Echinochloa crus-galii*) i bezpośrednio potem potraktowano N-3-metylo-butyn-1/-yl/-3/-anilidem kwasu chlorooctowego (I), N-3-metylo-butyn-1/-yl/-3/-m-metyloanilidem kwasu chlorooctowego (II) i porównawczo N-izopropyl-anilidem kwasu chlorooctowego (III), N-izobutylo-anilidem kwasu chlorooctowego (IV) i N-propargilo-anilidem kwasu chlorooctowego (V) każdorazowo w ilości 3 kg substancji czynnej na hektar zdyspergowanej w 500 l wody na hektar. Wyniki badań, otrzymane po upływie 5 tygodni, podano w tablicy 1.

Przykład II. Sadzonki kapusty warzywnej (*Brassica oleracea* var. *capitata*), komosy białej (*Chenopodium album*), szariatu (*Amarantus retroflexus*), rumianku pospolitego (*Matricaria chamomilla*), kapusty francuskiej (*Galinsoga parviflora*), pokrzywy żegawki (*Urtica urens*), gwiazdnicy pospolitej (*Stellaria media*) traktuje się przy wysokości wzrostu 3—8 cm N-3-metylo-butyn-1/-yl/-3/-anilidem kwasu chlorooctowego (I), N-3-metylo-butyn-1/-yl/-3/-m-metyloanilidem kwasu chlorooctowego (II) i porównawczo N-izopropyl-anilidem kwasu chlorooctowego. Stosowano każdorazowo ilości 5 kg substancji czynnej, zdyspergowanej w 500 l wody na hektar. Po kilku dniach stwier-

Tablica 1

	Substancja czynna				
	I	II	III	IV	V
Rośliny użyteczne:					
Ryż	10	10—20	50—60	20—30	0—10
Kapusta warzywna	0	0	0	0	0
Buraki	0	0—10	30—40	20	0—10
Kukurydza	0	0	0	0	0
Owies	0	0	10	50	10
Chwasty:	I	II	III	IV	V
Owies głuchy	90	90—100	50—60	80	40
Wyczyniec polny	90—100	90—100	50	80	40—50
Jednoczarna wiechlina	100	100	60—70	90	50
Wietrzna trawa	100	90—100	50—60	90	50
Kupkówka pospolita	90—100	80—90	50	70—80	50
Proso japońskie	100	100	50—60	90	60

0 = brak uszkodzenia, 100 = całkowite zniszczenie.

dzono, że chwasty potraktowane związkami (I) i (II) wykazywały już silniejsze uszkodzenia, niż 25 rośliny potraktowane związkiem III.

W tablicy 2 podano wyniki, uzyskane po upływie 4 tygodni.

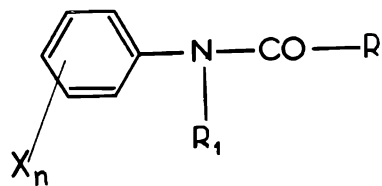
Tablica 2

	Substancja czynna		
	I	II	III
Kapusta warzywna	0	0	0
Komosa biała	90	90—100	50
Szarłat	90	90—100	40—50
Rumianek pospolity	70—80	70—80	40
Kapusta francuska	80—90	70—80	30
Pokrzywa żegawka	80—90	80—90	50
Gwiazdnica pospolita	80	80	40

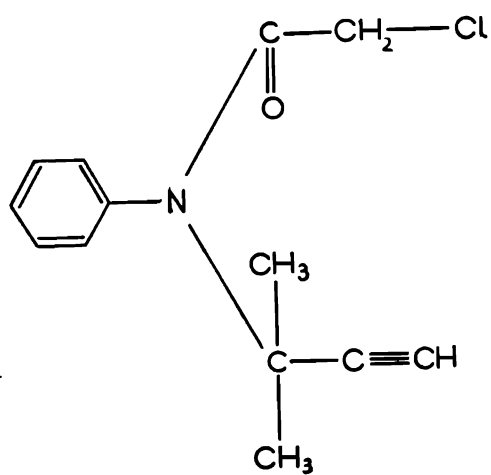
0 = brak uszkodzeń, 100 = całkowite zniszczenie.

Zastrzenie patentowe

Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 0,1—99% wagowych podstawionego anilidu kwasowego o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza grupę tiocyjanową, grupę nitrową, chlorowec albo rodnik trójfluorometylowy lub alkilowy o 1—3 atomach węgla albo rodnik alkoksylowy, R oznacza ewentualnie podstawiony chlorowcem albo grupą cyjanową rodnik alifatyczny o 1—4 atomach węgla, R₁ oznacza ewentualnie podstawiony przez chlorowec, grupę 55 hydroksylową lub cyjanową rodnik alkinyłowy o 5 atomach węgla i n oznacza 0, 1, 2 albo 3, oraz stały albo ciekły nośnik.



WZÓR 1



WZÓR 2