

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

98236

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.10.73 (P. 184 529)

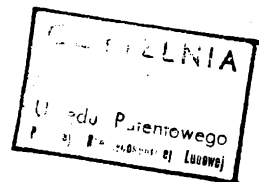
Pierwszeństwo: 18.06.73 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 02.10.74

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

MKP A01n 9/14

Int. Cl.² A01N 9/14



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Stauffer Chemical Company Westport (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy o wysokiej aktywności zawierający jako substancję czynną nowe sulfotlenkowe i/lub sulfonowe pochodne tiokarbaminianu.

Z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr. nr. 2913327, 2983747, 3133947 i 3185720 znane są środki chwastobójcze zawierające jako substancję czynne tiokarbaminiany. Środki te charakteryzują się mniejszą aktywnością niż środek według wynalazku, co wynika z następujących danych porównawczych zamieszczonych w tablicy I i II.

W tablicy I zestawiono aktywność dostępnej w handlu substancji czynnej znanego środka, czyli

2

S-etylo-1H-sześciowodorooazepinokarbotionianu i odpowiadającego mu sulfotlenku stanowiącego substancję czynną środka według wynalazku. Większa aktywność środka według wynalazku zawierającego sulfotlenek jako substancję czynną niż środka zawierającego tiokarbaminian jest najbardziej widoczna w odniesieniu do chwastów szerokolistnych, takich jak gorczyca i szczaw kędzierzawy.

Środek chwastobójczy według wynalazku zawiera jako substancję czynną nowe sulfotlenkowe i/lub sulfonowe pochodne tiokarbaminianu o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę 1 lub 2, R oznacza niższą grupę alkilową, zwłaszcza grupę zawierającą

Tablica I

Substancja czynna	Aktywność chwastobójcza przed wzejściem przy dawce 0,22 g/m ² (0,9 kg/ha) w przeliczeniu na substancję czynną							
	Pa- lusz- nik krwawy	Wy- czyniec	Trawa wodna	Owies purpu- rowy	Komosa biała	Gor- czyca	Szczaw kędzie- rzawy	Średni % znisz- czenia chwas- tów
Dostępny w handlu C ₂ H ₅ SCON(CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂	97	95	95	100	90	0	0	
Według wynalazku C ₂ H ₅ SOCON(CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂	100	100	100	80	100	50	97	

Tablica II

Substancja czynna	Aktywność chwastobójcza przed wzejściem przy dawce 0,22 g/m ² w przeliczeniu na substancję czynną							Średni % znisz- czenia chwas- tów
	Palusz- nik krwawy	Wy- czyniec	Trawa wodna	Owies purpu- rowy	Komosa biała	Gor- czyca	Szczaw kędzie- rzawy	
tiokarbaminian S-etylodwupropylu (dostępny w handlu)	99	100	97	100	80	20	0	71
sulfotlenek tiokarbaminianu S-etylodwupropylu (1)*	100	100	100	100	100	95	100	99
tiokarbaminian S-propylobutyloetylu (dostępny w handlu)	brak danych							
sulfotlenek tiokarbaminianu S-propylobutyloetylu (5)*	100	100	100	100	100	90	90	97
tiokarbaminian S-etylocykloheksyloetylu (dostępny w handlu)	100	99	97	10	97	0	0	58
sulfotlenek tiokarbaminianu S-etylocykloheksyloetylu (7)*	100	100	100	99	100	97	100	99
tiokarbaminian S-propylodwupropylu (dostępny w handlu)	99	75	97	100	100	40	20	76
sulfotlenek tiokarbaminianu S-propylodwupropylu (9)*	100	100	100	100	100	98	100	99,7
tiokarbaminian S-etylodwuizobutyli (dostępny w handlu)	90	60	95	100	97	10	0	65
sulfotlenek tiokarbaminianu S-etylodwuizobutyli (2)*	100	100	100	100	100	80	100	97

*) w nawiasach podano numery związków odpowiadające numerom podanym w tablicy 3.

1—6 atomów węgla lub grupę chlorowcoalkilową, a R₁ i R₂ razem tworzą pierścień heterocykliczny o 2—10 atomach węgla ewentualnie podstawiony grupą alkilową, zwłaszcza grupą zawierającą 1—4 atomów węgla, przy czym pierścień heterocykliczny może zawierać wiązanie poprzeczne.

Substancję czynną środka według wynalazku o wzorze 1 wytwarza się na drodze reakcji środka utleniającego, takiego jak kwas nadoctowy lub m-chloronadbenzoesowy, z tiokarbaminianem o wzorze 2, w którym R, R₁ i R₂ mają znaczenie określone powyżej. Reakcję prowadzi się w obecności rozpuszczalnika, takiego jak chloroform, chlorek metylenu, benzen lub toluen i w obniżonej temperaturze od —15 do 60°C.

W celu otrzymania pochodnej sulfotlenkowej do reakcji używa się co najmniej jednego równoważnika molowego środka utleniającego, a w celu otrzymania pochodnej sulfonowej co najmniej dwu równoważników tego środka na równoważnik tiokarbaminianu o wzorze 2.

Sposoby wytwarzania tiokarbaminianów i ich właściwości chwastobójcze są jak wspomniano poprzednio znane na przykład z następujących opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2913327, 2983747, 3133947, 3175897 i 3185720.

Jednakże zastosowanie tych związków jako substancji wyjściowych do wytwarzania innych związków o właściwościach chwastobójczych nie jest znane.

W tablicy III ustawiono związki o wzorze 1, które otrzymuje się w opisany sposób.

Środek chwastobójczy według wynalazku ma korzystne właściwości ograniczenia rozwoju różnych gatunków roślin. Chwastobójcze działanie środka sprawdzono drogą prób.

Próby działania chwastobójczego przed wzejściem roślin przeprowadzono następująco.

Na wadze analitycznej odważa się na kawałku celofanu 20 mg substancji czynnej. Celofan wraz z zawartością umieszcza się w naczyniu o pojemności 30 ml i dodaje 3 ml acetonu zawierającego 1% Tween 20 w celu rozpuszczenia substancji czynnej. Jeśli substancja czynna środka według wynalazku nie rozpuszcza się w acetonie, stosuje się inny rozpuszczalnik taki jak woda, alkohol lub dwumetyloformamid. Dwumetyloformamid stosuje się w ilości 0,5 ml lub mniejszej, a następnie dodaje się innego rozpuszczalnika, tak aby objętość roztworu wynosiła 3 ml.

W drugim dniu po zasadzeniu nasion w ziemi, którą napełnione są małe płaskie miski z polisty-

Tablica III
wzór 1

Nr związku	R	R ₁ i R ₂	n
1	-C ₂ H ₅	wzór 3	1
2	-C ₂ H ₅	wzór 3	2
3	-n-C ₃ H ₇	wzór 4	1
4	-n-C ₃ H ₇	wzór 4	2
5	izo-C ₃ H ₇	wzór 5	1
6	izo-C ₃ H ₇	wzór 5	2
7	-C ₃ H ₆ -Cl	wzór 6	1
8	-C ₃ H ₆ -Cl	wzór 6	2
9	n-C ₄ H ₉	wzór 7	1
10	izo-C ₃ H ₇	wzór 3	1
11	-C ₂ H ₅	wzór 8	1
12	-n-C ₃ H ₇	wzór 8	1
13	-n-C ₃ H ₇	wzór 3	1
14	-n-C ₄ H ₉	wzór 3	1
15	izo-C ₄ H ₉	wzór 3	1
16	-n-C ₃ H ₆ -Cl	wzór 9	1
17	-C ₂ H ₅	wzór 9	1
18	-CH ₃	wzór 5	1
19	-C ₂ H ₅	wzór 5	1
20	-n-C ₃ H ₇	wzór 5	1
21	-n-C ₄ H ₉	wzór 5	1
22	-izo-C ₄ H ₉	wzór 5	1
23	-Iirz-C ₄ H ₉	wzór 5	1

renu piankowego spryskuje się ziemię równomiernie roztworem środka chwastobójczego. Spryskiwanie przeprowadza się za pomocą rozpylacza De Vilbiss'a nr 152 przy użyciu sprężonego powietrza pod ciśnieniem 0,35 atm. Środek chwastobójczy rozpyła się w ilości 0,88 g/m² czynnej substancji, a objętość roztworu wynosi 0,13 l/m². Miski z polistyrenu piankowego o długości 17,78 cm, szerokości 12,7 cm i głębokości 7 cm napełnia się do wysokości 5 cm ziemią gliniasto-piaszczystą w dniu poprzedzającym spryskiwanie. Nasiona siedmiu różnych gatunków chwastów sadi się w osobnych rzędach w poprzek szerokości miski, po jednym gatunku w każdym rzędzie. Nasiona pokrywa się ziemią tak, aby znajdowały się na głębokości 1,25 cm. Stosowano następujące gatunki chwastów: palusznik krwawy (*Digitaria sanguinalis*), włósnica żółta (*Betaria glauca*), trawa wodna (*Echinochloa crusgalli*), owies purpurowy (*Avena sativa*), szarłat (*Amaranthus retroflexus*), gorczyca indyjska (*Brassica juncea*) i szczaw kędzierzawy (*Humex crispus*).

Sadzi się taką ilość chwastów, aby po ich wejściu ilość siewek w rzędzie wynosiła 20–50 zależnie od wielkości roślin. Po spryskaniu, miski umieszcza się w cieplarni w temperaturze 21–29,5°C i podlewa przez zraszanie. Po dwóch tygodniach sprawdza się stopień uszkodzenia lub ograniczenia rozwoju roślin porównując je z kontrolnymi roślinami nie spryskiwanymi, zasadzonymi w tym samym czasie. Notuje się 0–100% uszkodzenia każdego gatunku rośliną, przy czym 0% oznacza brak uszkodzenia, a 100% oznacza całkowite zniszczenie.

Próbę działania chwastobójczego po wejściu roślin przeprowadza się w taki sam sposób.

W miskach z polistyrenu piankowego sadi się sześć gatunków roślin: palusznik krwawy, trawę wodną, owies purpurowy, gorczycę, szczaw kędzierzawy i fasolę zwykłą (*Phaseolus vulgaris*). Miski umieszcza się w cieplarni w temperaturze 21–29,5°C i podlewa codziennie zraszaczem. Po upływie 10–14 dni od zasadzenia, gdy pierwsze listki fasoli są już prawie całkowicie rozwinięte, a pierwsze trójlistki zaczynają się kształtować rośliny spryskuje się roztworem przygotowanym przez rozpuszczenie 20 mg substancji czynnej środka chwastobójczego w 5 ml acetonu zawierającego 1% Tween 20 i dodanie 5 ml wody. Do spryskiwania liści stosuje się spryskiwacz De Vilbiss'a nr 152 pod ciśnieniem powietrza 0,35 atm. Stężenie roztworu wynosi 2% substancji czynnej w ilości 0,88 g/m², a objętości roztworu 0,44 l/m².

Uzyskane w tym teście wyniki przedstawiono w tablicy IV.

Tablica IV

Aktywność chwastobójcza — wyniki ochrony przed chwastami

Nr związku	% zniszczenia chwastów przy dawce 0,88 g/m ² substancji czynnej	
	przed wejściem	po wejściu
1	91	65
2	0	26
3	91	68
4	0	69
5	99,9	77
6	0	65
7	99,7	74
8	0	67
9	99,7	83
10	92	83
11	99	71
12	99,7	79
13	95	74
14	100	78
15	99	79
16	98	89
17	98	78
18	93	71
19	99	82
20	100	83
21	100	82
22	30	0
23	100	70

Tablica V

Nr związku	% zniszczenia przy dawce 2,2 g/m ² substancji czynnej obliczony jako średni dla siedmiu roślin przed wejściem
2	12

Środek według wynalazku przygotowuje się w postaci koncentratu do emulgowania lub granulatu.

Koncentraty do emulgowania zawierają w stosunku wagowym 10—90% związku czynnego, 1—15% środka emulgującego, takiego jak na przykład 5 dostępna w handlu mieszanina dodecylobenzeno-sulfonianu wapnia z etoksylanem alkilofenolu oraz 3—90% rozpuszczalnika.

Koncentraty rozcieńcza się przed użyciem wodą w takim stosunku, aby na glebę stosować 0,56—10 9,07 kg/ha środka, w przeliczeniu na substancję czynną.

Granulat zawiera w stosunku wagowym 0,5—25% związku czynnego i 75—99,5% gliny.

Środek w postaci granulatu stosuje się również na glebę w ilości 0,56—9,07 kg/ha w przeliczeniu na substancję czynną.

W następujących przykładach podano w procentach wagowych składy preparatów omawianego typu, przy czym w skład koncentratów z przykładów I—III wchodzi wymieniony poprzednio środek emulgujący. 20

Przykład I. Koncentrat do emulgowania	
Związek Nr 1	78,65%
Środek emulgujący	6,21%
Rozpuszczalnik-ksylen	15,86%

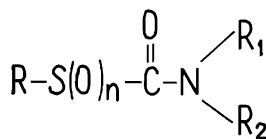
Przykład II. Koncentrat do emulgowania	
Związek Nr 1	11,04%
Środek emulgujący	6,30%
Rozpuszczalnik — ksylen	82,66%

Przykład III. Koncentrat do emulgowania	
Związek Nr 1	81,12%
Środek emulgujący	6,41%
Rozpuszczalnik — ksylen	12,47%

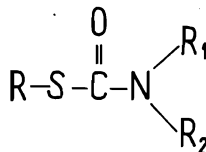
Przykład IV. Granulki	
Związek nr 1	10,57%
Glinka atapulgitowa	89,43%

Zastrzeżenie patentowe

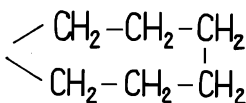
Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera nowe sulfotlenkowe i/lub sulfonowe pochodne tiokarbaminianu o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę 1 lub 2, R oznacza niższą grupę alkilową, zwłaszcza grupę zawierającą 1—6 atomów węgla lub grupę chlorow-coalitową, a R₁ i R₂ razem tworzą pierścień heterocykliczny o 2—10 atomach węgla ewentualnie podstawiony grupą alkilową, zwłaszcza grupą zawierającą 1—4 atomów węgla, przy czym pierścień heterocykliczny może posiadać wiązania poprzeczne. 25



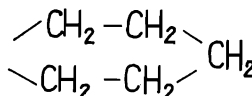
Wzór 1



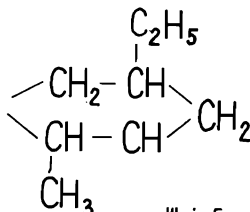
Wzór 2



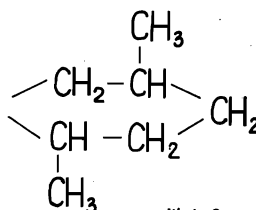
Wzór 3



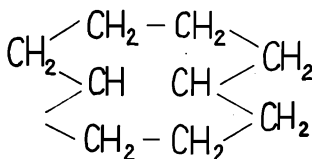
Wzór 4



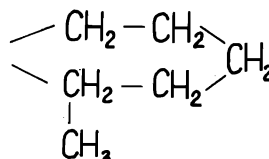
Wzór 5



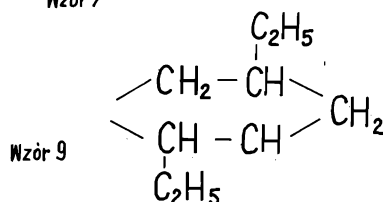
Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8



Wzór 9