POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY 145926

Patent dodatkowy do patentu nr ——

Zgłoszono: 84 09 14 /P. 249588/

Pierwszeństwo: 83 09 16 dla zastrz.1,4
83 12 27 dla zastrz.2,5
84 08 17 dla zastrz.3,6
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 85 07 02

Opis patentowy opublikowano: 89 03 31

Int. Cl.[4] C07C 49/813
A01N 35/06

CZYTELNIA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: William James Michaely, Gary Wayne Kraatz

Uprawniony z patentu: Stauffer Chemical Company, Westport /Stany Zjednoczone Ameryki/

ŚRODEK CHWASTOBÓJCZY I SPOSÓB WYTWARZANIA 2-/2-PODSTAWIONYCH-BENZOILO/- - CYKLOHEKSANODIONÓW-1,3

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy i sposób wytwarzania nowych 2-/2--podstawionych-benzoilo/-cykloheksanodionów-1,3, stanowiących składnik aktywny środka. Związki o wzorze 2, w którym X oznacza grupę alkilową, n jest równe 0,1 lub 2, a R_1 oznacza grupę fenylową lub podstawioną grupę fenylową opisano w japońskim zgłoszeniu patentowym 84 632 - 1974 jako związki pośrednie dla wytwarzania związków o własnościach chwastobójczych o wzorze 3, w którym R_1, X i n mają wyżej podane znaczenie, a R_2 oznacza grupę alkilową, alkenylową lub alkinylową. Wymieniono zwłaszcza takie związki chwastobójcze z tej grupy, w których n jest równe 2, X oznacza grupę 5,5-dwumetylową, R_2 oznacza grupę allilową, a R_1 oznacza grupę fenylową, 4-chlorofenylową lub 4-metoksyfenylową. Wyjściowe związki pośrednie dla tych trzech wyszczególnionych związków nie posiadają wcale lub prawie wcale działania chwastobójczego. W przeciwieństwie do tego, związki wytwarzane sposobem według wynalazku posiadają wyjątkowe działanie chwastobójcze. Dla uzyskania tego wyjątkowego działania chwastobójczego związki te muszą zawierać atom chloru lub bromu jako podstawnik w pozycji 2 części fenylowej tych związków. Atom chloru jest korzystnym podstawnikiem. Dokładna przyczyna dla której takie podstawienie powoduje wyjątkowe działanie chwastobójcze związku nie jest dokładnie wyjaśniona.

Środek według wynalazku jako substancję chwastobójczo-czynną zawiera nowe 2-/2-podstawione-benzoilo/-cykloheksanodiony-1,3 o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę metylową: R_1 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_2 oznacza atom chloru lub bromu, R_3 oznacza atom wodoru, chloru, grupę alkoksylową o 1-4 atomach węgla np. grupę metoksylową, etoksylową, izopropoksylową lub R_3 oznacza grupę etylotio, R_4 oznacza atom

wodoru, atom chlorowca, grupę cyjanową lub grupę o wzorze R^bSO_n, w którym R^b oznacza grupę C_1-C_4-alkilową, a n ma wartość zero lub 2, R_5 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_6 oznacza atom wodoru, R_7 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_8 oznacza atom wodoru. Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku ze względu na tautomerię mogą występować w czterech postaciach przedstawionych na schemacie 1, w którym R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 i R_8 mają wyżej podane znaczenie. Zaznaczony proton w każdym z czterech tautomerów jest dość ruchliwy. Są to protony kwasowe i mogą być usunięte za pomocą dowolnej zasady dając sól posiadającą anion o czterech formach rezonansowych przedstawionych na schemacie 2, w którym R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 i R_8 mają wyżej podane znaczenie.

Przykładami kationów w takich zasadach są nieorganiczne kationy takie jak metale alkaliczne, np. lit, sód i potas, metale ziem alkalicznych, np. bar, magnez, wapń i stront lub organiczne kationy takie jak podstawione grupy amoniowe, sulfoniowe lub fosfoniowe, w których podstawnikiem jest grupy alifatyczna lub aromatyczna. Określenie grupa alifatyczna jest tu użyte w szerokim znaczeniu obejmujące całą klasę grup organicznych charakteryzujących się pochodzeniem od niecyklicznych /o otwartym łańcuchu/ węglowodorów parafinowych, olefinowych i acetylenowych oraz ich pochodnych lub od związków alicyklicznych. Grupy alifatyczne mogą zawierać 1-10 atomów węgla.

Określenie grupa aromatyczna jest tu również użyte w szerokim znaczeniu dla odróżnienia od grupy alifatycznej i obejmuje grupy pochodzące od związków zawierających 6-20 atomów węgla i charakteryzujących się obecnością co najmniej jednego pierścienia benzenowego, obejmując węglowodory jednocykliczne, dwucykliczne i wielocykliczne oraz ich pochodne i od związków heterocyklicznych zawierających 5-19 atomów węgla, o podobnej budowie i charakteryzujących się obecnością nienasyconego pierścienia, zawierającego co najmniej jeden atom inny niż węgiel, taki jak atom azotu, siarki i tlenu oraz od pochodnych tych związków heterocyklicznych. W powyższym opisie związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku grupy alkilowe i alkoksylowe obejmują zarówno układy proste jak i rozgałęzione, na przykład grupę metylową, etylową, n-propylową, izopropylową, n-butylową, II-rz.-butylową, izobutylową i III-rz.-butylową. Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku i ich sole są aktywnymi substancjami chwastobójczymi ogólnego typu. Oznacza to, że są one skuteczne chwastobójczo wobec szerokiego zakresu gatunków roślin. Sposób niszczenia niepożądanej roślinności środkiem według wynalazku obejmuje stosowanie skutecznej chwastobójczo ilości opisanych powyżej środków na obszarze pożądanego zniszczenia.

Wytwarzanie związków o wzorze 1 sposobem według wynalazku przedstawia schemat 3. Zazwyczaj stosuje się molowe ilości dionu o wzorze 4, w którym R, R_1, R_5, R_6, R_7 i R_8 mają wyżej podane znaczenie oraz podstawionego cyjanku benzoilu o wzorze 5, w którym R_2, R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie przy niewielkim nadmiarze molowym chlorku cynku. Dwa reagenty i chlorek cynku łączy się w rozpuszczalniku takim jak chlorek metylenu. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się chłodząc, niewielki nadmiar molowy trójetyloaminy. Mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 5 godzin. Produkt reakcji poddaje się dalszej obróbce znanym sposobem. Opisany powyżej podstawiony cyjanek benzoilu można wytworzyć sposobem według T.S. Cakwooda i C.A. Weisgerbera. Organic Synthesis Collected, tom III, str. 122 /1955/. Następujący przykład ilustruje syntezę związków sposobem według wynalazku.

P r z y k ł a d I. 4,4-dwumetylo-2-/2,4-dwuchlorobenzoilo/-cykloheksanodion-1,3 o wzorze 6. 14,0 g /0,1 mola/ 4,4-dwumetylocykloheksanodionu-1,3, 20,0 g /0,1 mola/ cyjanku 2,4-dwuchlorobenzoilu i 13,6 g /0,11 mola/ bezwodnego, sproszkowanego chlorku cynku połączono w 100 ml chlorku metylenu. Chłodząc, dodano powoli 10,1 g /0,12 mola/ trójetyloaminy. Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 5 godzin, a następnie wlano do 2n kwasu solnego. Fazę wodną usunięto, a fazę organiczną przemyto czterokrotnie 150 ml 5% Na_2CO_3. Przemywki wodne połączono i zakwaszono HCl, wyekstraho-

wano chlorkiem metylenu, osuszono i zatężono uzyskując 25,3 g surowego produktu. Surowy produkt poddano chromatografii /2% AcOH/CH_2Cl_2/ w porcjach po 5 g, a następnie usunięto AcOH w wyparce rotacyjnej /rotavap/ pod panującym ciśnieniem w temperaturze 50°C w ciągu 30 minut. Uzyskano olej /wydajność 40%/. Budowa została potwierdzona przez analizę instrumentalną. Następująca tabela obejmuje niektóre wybrane związki o wzorze I wytworzone sposobem opisanym powyżej. Każdemu związkowi przypisano numer stosowany w dalszej części opisu.

Tabela 1

Lp	Numer związku	R	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	Właściwości fizyczne
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	7	CH_3	CH_3	Cl	H	4-Cl	H	H	H	H	olej - 625,800, 850, 1150, 1450, 1625 cm^{-1}
2	8	CH_3	CH_3	Cl	H	4-Cl	CH_3	H	H	H	olej - 625, 730, 925, 1175, 1625 cm^{-1}
3	13	CH_3	H	Cl	H	4-Cl	H	H	H	H	olej - 625, 800, 850, 1150, 1625 cm^{-1}
4	14	CH_3	H	Cl	H	4-Cl	CH_3	H	H	H	olej - 625, 800, 1150, 1625 cm^{-1}
5	23	CH_3	CH_3	Cl	3-Cl	4-Cl	H	H	H	H	olej - 625, 725, 800, 850, 1200, 1250, 1625 cm^{-1}
6	24	CH_3	CH_3	Cl	3-Cl	4-Cl	CH_3	H	H	H	olej - 625, 730, 1200, 1625 cm^{-1}
7	39	CH_3	CH_3	Cl	H	4-CH_3SO_2	H	H	H	H	olej - 625, 800, 1125, 1625 cm^{-1},
8	40	CH_3	CH_3	Cl	H	4-CH_3SO_2	CH_3	H	H	H	olej - 625, 800, 1250, 1630 cm^{-1}
9	45	CH_3	H	Cl	H	4-CH_3SO_2	H	H	H	H	48-56°C t.t.
10	55	CH_3	CH_3	Cl	3-Cl	4-CH_3SO_2	H	H	H	H	olej - 640, 815, 900, 1075, 1625 cm^{-1}
11	71	CH_3	CH_3	Cl	3-Cl	4-$C_2H_5SO_2$	H	H	H	H	127-129°C t.t.
12	87	CH_3	CH_3	Cl	H	4-C_2H_5-SO_2	H	H	H	H	47-50°C t.t.
13	88	CH_3	CH_3	Cl	H	4-$C_2H_5SO_2$	CH_3	H	H	H	olej - 625, 800, 850, 900, 1625 cm^{-1}
14	135	CH_3	CH_3	Cl	3-OCH_3	4-CH_3SO_2-	H	H	H	H	640, 825, 900, 1075, 1175, 1625 cm^{-1}
15	183	CH_3	CH_3	Cl	3-OCH_3	4-Cl	H	H	H	H	olej - 640, 840, 1100, 1500, 1625 cm^{-1}
16	200	CH_3	CH_3	Cl	H	H	H	H	H	H	olej - 600, 710, 825, 925, 1625 cm^{-1}

ciąg dalszy tabeli na str.4

ciąg dalszy tabeli

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
17	201	CH_3	CH_3	Cl	3-OC_2H_5	Br	H	H	H	H	88-93°C t.t.
18	202	CH_3	CH_3	Cl	H	4-Br	H	H	H	H	58-69°C t.t.
19	206	CH_3	CH_3	Cl	H	4-i-$C_3H_7SO_2$	H	H	H	H	olej - 490, 625, 825, 1175, 1625 cm^{-1}
20	207	CH_3	CH_3	Cl	4-i-C_3H_7C	4-Br	H	H	H	H	olej - 625, 760, 800, 1625 cm^{-1}
21	208	CH_3	CH_3	Cl	H	6-F	H	H	H	H	olej - 625, 700, 825, 1625 cm^{-1}
22	210	CH_3	CH_3	Cl	3-OC_2H_5	4-Br	H	H	H	H	olej - 630, 825, 1625 cm^{-1}
23	214	CH_3	CH_3	Cl	H	4-Cl	H	H	CH_3	H	olej - 625, 810, 900, 1175, 1625 cm^{-1}
24	215	CH_3	CH_3	Cl	H	4-n-$C_3H_7SO_2$	H	H	H	H	olej - 640, 680, 815, 1175, 1625 cm^{-1}
25	216	CH_3	CH_3	Cl	3-Cl	4-n-$C_3H_7SO_2$	H	H	H	H	olej - 640, 750, 825, 900, 1500, 1625 cm^{-1}
26	219	CH_3	CH_3	Cl	H	4-Br	CH_3	H	H	H	olej - 600, 675, 780, 1000, 1625 cm^{-1}
27	220	CH_3	CH_3	Br	H	H	H	H	H	H	olej - 650, 800, 970, 1625 cm^{-1}
28	225	CH_3	CH_3	Cl	H	4-CH_3SO_2	H	H	CH_3	H	olej - 600, 820, 975, 1550, 1625 cm^{-1}
29	226	CH_3	CH_3	Cl	3-CH_3O	4-Br	CH_3	H	H	H	olej - 630, 775, 1125, 1500, 1625 cm^{-1}
30	227	CH_3	CH_3	Br	H	3-CN	H	H	H	H	128-134°C t.t.
31	232	CH_3	CH_3	Cl	3-C_2H_5O	4-CH_3SO_2	H	H	H	H	olej - 630, 725, 800, 850, 1625 cm^{-1}
32	233	CH_3	CH_3	Cl	3-CH_3O	4-$C_2H_5SO_2$	H	H	H	H	olej - 600, 725, 1075, 1625 cm^{-1}
33	234	CH_3	CH_3	Cl	H	4-n-$C_4H_9SO_2$	H	H	H	H	olej - 675, 830, 1120, 1625 cm^{-1}
34	235	CH_3	CH_3	Cl	3-Cl	4-n-$C_4H_9SO_2$	CH_3	H	H	H	olej - 650, 825, 980, 1625 cm^{-1}
35	236	CH_3	CH_3	Cl	3-Cl	4-$C_2H_5SO_2$	CH_3	H	H	H	olej - 650, 800, 1075, 1625 cm^{-1}
36	237	CH_3	CH_3	Cl	H	4-F	H	H	H	H	olej - 620, 850, 1150, 1625 cm^{-1}
37	238	CH_3	H	Cl	3-CH_3O	4-Br	H	H	H	H	olej - 630, 810, 900, 1150, 1625 cm^{-1}

ciąg dalszy tabeli na str.5

ciąg dalszy tabeli

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
38	239	CH_3	CH_3	Cl	3-CH_3O	H	H	H	H	H	olej - 810, 850, 980, 1090, 1625 cm^{-1}
39	240	CH_3	CH_3	Cl	3-C_2H_5S	4-n-$C_3H_7SO_2$	H	H	H	H	olej - 650, 820, 890, 1075, 1500, 1625 cm^{-1}
40	241	CH_3	CH_3	Cl	3-C_2H_5S	4-C_2H_5S	H	H	H	H	olej - 620, 850, 900, 1175, 1625 cm^{-1}
41	242	CH_3	CH_3	Cl	3-C_2H_5S	4-$C_2H_5SO_2$	H	H	H	H	olej - 650, 820, 1175, 1625 cm^{-1}
42	243	CH_3	CH_3	Cl	3-C_2H_5S	4-CH_3SO_2	H	H	H	H	olej - 650, 840, 1190, 1625 cm^{-1}

Działanie chwastobójcze. Jak wspomniano uprzednio, opisane tu związki wytworzone sposobem opisanym powyżej, są związkami fitotoksycznymi, użytecznymi i cennymi w zwalczaniu różnych gatunków roślin. Wybrane związki wytworzone sposobem według wynalazku zbadano jako herbicydy w następujący sposób.

Przedwzejściowa próba chwastobójcza. W dniu poprzedzającym próbę zasiano nasiona ośmiu różnych gatunków chwastów w glebie ilasto-piaskowej w oddzielnych rzędach, umieszczając po jednym gatunku w każdym rzędzie biegnącym przez szerokość płaskiego naczynia. Zasiano nasiona włośnicy zielonej /FT/ /Setaria viridis/, prosa japońskiego /WG/ Echinochloa crusgalli/, głuchego owsa /WO/ /Avena fatua/, jednorocznego powoju /AMG/, /Ipomoea lacunosa/, zaślaz /VL/, /Abutilion theoprasti/, gorczycy sarepskiej /MD/ /Brassica juncea/, szkarłatu szorstkiego /PW/ /Amaranthus retroflexus/ lub szczawiu kędzierzawego /CD/ /Rumex crispus/ i ciborу jadalnej /YNG/, /Cyperus esculentus/. Ilość nasion była wystarczającą dla uzyskania około 20 do 40 kiełków po wzejściu w każdym rzędzie, zależnie od wielkości roślin. Za pomocą wagi analitycznej odważono 600 mg badanego związku na arkuszu gładkiego papieru do odważania. Papier wraz ze związkiem umieszczono w przezroczystej szerokoszyjnej buteloe o pojemności 60 ml i rozpuszczono w 45 ml acetonu lub podobnego rozpuszczalnika. Osiemnaście ml tego roztworu przeniesiono do przezroczystej szerokoszyjnej butelki o pojemności 60 ml i rozcieńczono 22 ml mieszaniny wody z acetonem /19:1/, zawierającej wystarczającą ilość emulgatora monolauryniany polioksyetylenosorbitanu, aby uzyskać końcowy roztwór 0,5% objętościowo. Następnie roztwór rozpylono na zasiane nasiona stosując rozpylenie liniowe w ilości 748 l/ha. Stosowano dawkę 4,48 kg/ha.

Po działaniu związkiem, naczynia umieszczono w szklarni w temperaturze 21,1-26,7°C i nawadniano przez zraszanie. Po upływie dwóch tygodni od traktowania roślin określono stopień uszkodzenia lub zniszczenia przez porównanie z roślinami kontrolnymi w tym samym wieku, nie traktowanymi związkiem. Uszkodzenie w zakresie 0-100% określono dla każdego gatunku jako % zniszczenia, przy czym 0% oznaczał brak uszkodzeń, a 100% oznaczał całkowite zniszczenie. Wyniki prób przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Przedwzejściowe działanie chwastobójcze
Dawka 4,48 kg/ha

Lp	Numer związku	FT	WG	WC	AMG	VL	MD	CD	YNG
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	7	100	100	100	80	100	100	90	100
2	8	100	100	60	45	60	60	80	100
3	13	100	100	40	5	80	60	80	100
4	14	80	90	60	95	90	90	100	80
5	23	100	100	90	90	100	100	100	100
6	39	60	60	80	80	90	90	60	65
7	40	100	100	100	100	100	100	100	97
8	45	100	100	85	100	100	100	90	95
9	55	100	80	85	100	100	90	100	70
10	71	90	65	90	85	70	60	100	40
11	88	40	70	80	90	90	100	95	40
12	183	64	70	80	40	90	80	70	80
13	200	100	100	80	20	90	40	80	100
14	201	100	100	70	20	100	100	100	100
15	202	100	100	80	60	100	100	80	100
16	206	100	100	90	80	100	100	90	100
17	207	100	100	90	40	90	90	90	90
18	208	100	100	85	0	95	85	95	90
19	214	100	100	90	45	100	100	65	100
20	215	80	90	95	95	100	100	100	5
21	219	100	100	100	98	100	100	100	85
22	220	100	100	85	15	100	100	85	95
23	225	100	100	75	100	100	100	100	50
24	226	100	100	60	15	100	100	100	80
25	227	100	100	55	15	100	100	90	95
26	232	100	100	90	100	100	100	85	-
27	233	100	100	80	100	100	100	100	-
28	234	95	100	50	95	100	100	85	-
29	235	100	100	70	100	90	100	100	-
30	236	100	100	75	100	100	100	85	-
31	237	100	100	55	40	100	100	90	-
32	238	100	100	65	95	100	100	100	95
33	239	100	100	30	15	100	100	95	90

- = Gatunki nie wykiełkowały z pewnych przyczyn.
Brak danych w rubryce oznacza, że chwast nie był badany.

Przedwzejściowa próba chwastobójcza. Tę próbę przeprowadzono w sposób identyczny jak próbę przedwzejściową lecz nasiona ośmiu różnych gatunków chwastów wysiano 10-12 dni przed traktowaniem związkiem. Nawadnianie naczyń poddanych działaniu związku prowadzono także na powierzchnię gleby, ale nie na listowie wyrośniętych roślin.

Wyniki powzejściowej próby chwastobójczej podano w tabeli 3.

Tabela 3

Powzejściowe działanie chwastobójcze

Dawka 4,48 kg/ha

Lp	Numer związku	FT	WG	WO	AMG	VL	MD	CD	YNG
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	7	80	80	80	60	60	90	60	60
2	8	100	80	60	30	80	80	80	80
3	13	40	40	60	30	60	60	90	60
4	14	100	100	90	10	20	20	90	100
5	23	100	100	95	70	60	60	80	100
6	39	100	100	95	100	100	100	90	100
7	40	100	80	90	100	-	90	98	70
8	45	100	85	100	85	-	100	100	65
9	55	100	100	95	100	100	100	100	95
10	71	100	100	85	100	100	100	100	90
11	88	100	100	80	100	100	100	100	90
12	183	100	100	85	30	100	100	100	90
13	200	90	60	60	60	60	60	40	70
14	201	90	70	70	40	70	70	60	60
15	202	100	90	70	50	100	100	80	80
16	206	80	80	80	80	100	100	80	50
17	207	60	50	50	20	60	60	80	60
18	208	100	80	80	75	-	100	100	95
19	214	90	80	80	80	100	100	100	70
20	215	100	100	90	100	100	100	100	90
21	216	100	100	85	100	100	100	100	95
22	219	100	100	90	85	100	100	100	95
23	220	100	65	80	50	100	100	60	60
24	225	60	70	70	70	90	65	40	60
25	226	100	100	83	100	100	100	100	60
26	227	95	85	90	100	100	100	90	45
27	232	65	75	75	80	90	85	80	60
28	233	80	80	70	95	80	85	80	50
29	234	100	80	25	80	75	80	85	35
30	235	100	100	40	95	95	100	95	50
31	236	75	70	50	90	90	100	90	50
32	237	100	80	80	60	85	60	0	-
33	238	98	90	60	35	-	100	60	90
34	239	70	65	20	15	95	40	70	45

Przedwzejściowa wielochwastowa próba chwastobójcza. Szereg związków oceniano pod względem działania przedwzejściowego wobec dużej liczby gatunków chwastów przy dawce 0,56 kg/ha. Postępowano na ogół podobnie jak w opisanej powyżej przedwzejściowej próbie chwastobójczej lecz odważono jedynie 75 mg badanego związku i ilość 374 l/ha. W tej próbie usunięto szkarłat szorstki /PW/ i szczaw kędzierzawy /CD/, a dodano następujące datunki chwastów:

Trawy: stokłosa dachowa Bromus tectorum /DB/

jednoroczna żywica wielokwiatowa	Lolium multiflorum	/ARG/
sorgo dwubarwne	Sorghum bicolor	/SHC/
konopie sesbania	Sesbania exaltata	/SESB/
psianka	Solanum spp.	/SP/
rzepień	Xattiium sp.	/CB/

Wyniki próby podano w tabeli 4.

Tabela 4

Przedwzejściowa wielochwastowa próba chwastobójcza

Związek nr	DB	ARG	SHC	SESB	SP	CB
24	80	100	100	60	40	10
210	100	100	100	10	20	20

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku są użyteczne jako substancje czynne środków chwastobójczych, zwłaszcza o działaniu przedwzejściowym i można je stosować w różny sposób i w różnych stężeniach. W praktyce ze związków tych sporządza się środki chwastobójcze przez zmieszanie, w ilościach skutecznych chwastobójczo, ze środkami pomocniczymi i nośnikami używanymi zwykle dla ułatwienia rozproszenia składników czynnych. W zastosowaniach rolniczych, należy pamiętać, że receptura i sposób stosowania środka bójczego może wpłynąć na działanie środka przy określonym zastosowaniu. Tak więc ze związków o wzorze 1 można sporządzać środki chwastobójcze w postaci granulek o stosunkowo dużej wielkości cząstek, w postaci proszków zawiesinowych w postaci koncentratów do emulgowania, w postaci pyłów, w postaci roztworów lub w dowolnej innej formie, zależnie od pożądanego sposobu stosowania. Do korzystnych form dla przedwzejściowych zastosowań chwastobójczych należą proszki zawiesinowe, koncentraty emulsyjne i granulaty. Środek może zawierać od zaledwie około 0,5% do około 95% wagowych i więcej składnika czynnego. Skuteczna chwastobójczo ilość zależy od rodzaju nasion lub roślin, które podlegają zniszczeniu, a stosowana dawka waha się 0,057-28,0 kg/ha, korzystnie 0,111-11,12 kg/ha.

Proszki zawiesinowe mają postać silnie rozdrobnionych cząstek, które łatwo rozpraszają się w wodzie lub innych fazach rozpraszających. Proszek zawiesinowy stosuje się ostatecznie do gleby albo w postaci suchego pyłu lub jako zawiesinę w wodzie lub w innej cieczy. Do typowych nośników dla proszków zawiesinowych należy ziemia Fullera, glinki kaolinowe, krzemionka i inne łatwo zwilżalne rozcieńczalniki organiczne lub nieorganiczne. Proszki zawiesinowe przygotowuje się zwykle o zawartości około 5% do około 95% składnika czynnego, a zwykle aby ułatwić zwilżanie i rozpraszanie, zawierają one również małą ilość środka zwilżającego, dyspergującego lub emulgującego.

Koncentraty do emulgowania są jednorodnymi ciekłymi zestawami dającymi się dyspergować w wodzie lub w innej fazie rozpraszającej i mogą składać się wyłącznie ze składnika czynnego oraz ciekłego lub stałego nośnika emulgującego lub też mogą zawierać także ciekły nośnik, taki jak ksylen, ciężkie aromatyczne frakcje ropy naftowej, izoforon i inne nielotne rozpuszczalniki organiczne. Do stosowania chwastobójczego koncentraty te rozprasza się w wodzie lub innym ciekłym nośniku i stosuje zwykle poprzez rozpylanie na traktowanym obszarze. Zawartość % głównego składnika czynnego może wahać się, zależnie od sposobu zastosowania na ogół od około 0,5% do 95% składnika czynnego w przeliczeniu na ilość środka chwastobójczego.

Granulaty, w których środek bójczy jest naniesiony na względnie duże cząstki, sto-

suje się zwykle bez rozcieńczania na obszarze, gdzie pożądane jest usunięcie niepożądanej roślinności. Typowymi nośnikami dla granulatów są: piasek, ziemia Fullera, glinki bentonitowe, wermikulit, perlit i inne materiały organiczne lub nieorganiczne, które pochłaniają lub dają się pokryć środkiem bójczym. Granulaty zwykle zawierają od około 5% do około 25% składnika czynnego i mogą zawierać środki powierzchniowo-czynne, takie jak ciężkie aromatyczne frakcje ropy naftowej, naftę lub inne frakcje ropy lub oleje roślinne i/lub środki nadające kleistość, takie jak dekstryny, klej lub żywice syntetyczne.

Typowe środki zwilżające, rozpraszające lub emulgujące używane w preparatach dla rolnictwa obejmują, na przykład, alkilo- i alkiloarylosulfoniany i siarczany oraz ich sole sodowe, alkohole wielowodorotlenowe; i inne typy środków powierzchniowo-czynnych, z których wiele jest dostępnych w handlu. Jeśli stosuje się środek powierzchniowo-czynny to zwykle stanowi on od 0,1% do 15% wagowych środka chwastobójczego. Pyły, które są łatwo płynącymi mieszaninami składnika czynnego i silnie rozdrobnionych ciał stałych, takich jak talk, glinki, mączki i inne organiczne i nieorganiczne ciała stałe, które działają jako faza rozpraszająca i nośnik dla środka bójczego, są postaciami do stosowania doglebowego. Pasty, stanowiące jednorodne zawiesiny silnie rozdrobnionego stałego środka bójczego w ciekłym nośniku, takim jak woda lub olej, stosuje się do specjalnych celów. Postacie takie zawierają zwykle około 5% do około 95% wagowych składnika czynnego i mogą również zawierać małe ilości środka zwilżającego, rozpraszającego lub emulgującego dla ułatwienia rozpraszania. Pasty zwykle rozcieńcza się przed stosowaniem i rozpyla na obszarze poddawanym działaniu.

Inne użyteczne formy użytkowe środków chwastobójczych obejmują proste roztwory składnika czynnego w fazie rozpraszającej, w której jest on całkowicie rozpuszczalny przy pożądanym stężeniu, takiej jak aceton, alkilowane pochodne naftalenu, ksylen i inne rozpuszczalniki organiczne. Można też stosować ciśnieniowe preparaty do rozpylania, typu aerozoli, w których składnik czynny jest rozproszony w bardzo drobnej postaci jako wynik odparowania niskowrzącego rozpraszającego rozpuszczalnika - nośnika, takiego jak freony. Poniżej przedstawiono kilka przykładowych receptur.

P r z y k ł a d II. Koncentraty do emulgowania sporządza się przez dokładne wymieszanie następujących składników:

A. Receptura ogólna

Związek chwastobójczy	5-55%
Środek powierzchniowo-czynny	5-25%
rozpuszczalnik	20-90%
	100%

B. Receptura szczegółowa

- Związek Nr 23	24%
- Mieszanina rozpuszczalnych w oleju sulfonianów i eterów polioksyetylenowych	10%
- rozpuszczalnik polarny	27%
- węglowodór naftowy	39%
	100%

P r z y k ł a d III. Proszki zawiesinowe sporządza się przez dokładne wymieszanie następujących składników:

A. Receptura ogólna

- Związek chwastobójczy	3-90%
- środek zwilżający	0,5-2%
- środek dyspergujący	1-8%
- rozcieńczalnik	8,5-87%
	100%

B. Receptura szczegółowa

- związek Nr 71	80
- dwualkilonaftalenosulfonian sodowy	0,5
- ligninosulfonian sodowy	7
- glinka attapulgitowa	12,5
	100%

P r z y k ł a d IV. Środek chwastobójczy w postaci wygniatanych granulek sporządza się z następujących składników:

A. Receptura ogólna

związek chwastobójczy	1-20%
spoiwo	0-10%
rozcieńczalnik	70-99%
	100%

B. Receptura szczegółowa

związek Nr 201	10%
ligninosulfonian	5%
węglan wapnia	85%
	100%

P r z y k ł a d V. Preparaty płynne sporządza się przez zmieszanie następujących składników:

A. Receptura ogólna

związek chwastobójczy	20-70%
środek powierzchniowo-czynny	1-10%
środek zawieszający	0,05-1%
środek przeciwzamarzaniu	1-10%
środek przeciwbakteryjny	1-10%
środek przeciwpienieniu	0,1-1%
rozpuszczalnik	7,95-77,85%
	100%

B. Receptura szczegółowa

związek Nr 207	45%
eter polioksyetylenowy	5%
attażel	0,05%
glikol propylenowy	10%
1,2-benzoizotiazolinon-3	0,03
silikonowy środek przeciwpieniący	0,02
woda	39,9
	100%

W powyższych recepturach jako związek chwastobójczy stosuje się związek o wzorze 1 lub jego sól. Środek według wynalazku stosuje się wobec roślin w tradycyjny sposób. Tak więc zestawy pyliste i ciekłe można stosować na rośliny przy użyciu rozpylaczy do pyłów i cieczy, ręcznych, przewoźnych i z własnym napędem. Rozpylanie można też prowadzić za pomocą samolotów w postaci pyłu lub rozpylonej cieczy, gdyż są one skuteczne w bardzo niskich dawkach. W celu regulacji wzrostu lub zniszczenia kiełkujących nasion lub kiełków, zazwyczaj preparaty pyliste i ciekłe stosuje się na gleby tradycyjnymi sposobami i rozprowadza w glebie do głębokości co najmniej 12 mm pod powierzchnię gleby. Nie jest konieczne wymieszanie preparatów fitotoksycznych z cząstkami gleby gdyż preparaty te można też stosować po prostu przez rozpylanie lub zraszanie powierzchni gleby. Środek chwastobójczy według wynalazku można też wprowadzać do wody irygacyjnej dostarczanej na traktowane pole. Ten sposób stosowania pozwala na wnikanie środka do gleby razem z pochłanianą wodą. Preparaty pyliste, granulowane lub preparaty ciekłe stosowane na po-

wierzchnię gleby można wprowadzać poniżej powierzchni gleby tradycyjnymi sposobami, takimi jak bronowanie, kultywowanie lub mieszanie.

Środek chwastobójczy według wynalazku może zawierać inne dodatki, na przykład nawozy sztuczne i inne herbicydy, pestycydy i podobne, stosowane jako środki pomocnicze lub w połączeniu z którymkolwiek z opisanych powyżej środków pomocniczych. Inne związki fitotoksyczne użyteczne w połączeniu ze związkami wytwarzanymi sposobem według wynalazku obejmują, na przykład anilidy takie jak 2-benzotiazoliloksy-2'-N-metyloacetanilid, 2-chloro-2', 6'-dimetylo-N-/n-propyloetylo/acetanilid, 2-chloro-2', 6'-dwuetylo-N-/butoksymetylo/acetanilid; kwasy 2,4-dwuchlorofenoksyoctowe, kwas 2,4,5-trójchlorofenoksyoctowy, kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy oraz ich sole, estry i amidy; pochodne triazyny, takie jak 2,4-bis/3-metoksypropyloamino/-6-metylotio-s-triazyna, 2-chloro-4-etyloamino-5-izopropyloamino-s-triazyna i 2-etyloamino-4-izopropyloamino-6-metylo-merkapto-s-triazyna; pochodne mocznika, takie jak 3-/3,5-dichlorofenylo/-1,1-dwumetylomocznik i 3-/p-chlorofenylo/--1,1-dwumetylomocznik; i acetamidy, takie jak N,N-diallilo-α-chloroacetamid i podobne; kwasy benzoesowe, takie jak kwas 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoesowy; tiokarbaminiany, takie jak piperydyno-1-karbotionian S-/1,1-dwumetylobenzylu/, dwuetylokarbotionian 3-/4-chlorofenylo/-metylu, 1-heksahydro-1,4-azepino-1-karbotionian etylu, heksahydro-1H-azepino-1--karbotionian S-etylu, N,N-dwupropylotiokarbaminian S-propylu, N,N-dwupropylotiokarbaminian S-etylu, cykloheksyloetylotiokarbaminian S-etylu i podobne; pochodne aniliny, takie jak 4-/metylosulfonylo-2,6-dwunitro-N,N-podstawiona anilina, 4-trójfluorometylo-2,6-dwunitro-N,N-dwu-n-propyloanilina, 4-trójfluorometylo-2,6-dwunitro-N-etylo-N-butyloanilina, kwas 2-/4-/2,4-dwuchlorofenoksy/fenoksy/etenokarboksylowy, 2-/1-/etoksyimino/butylo/-5--/2-etylotio/propylo/-3-hydroksy-2-cykloheksenon-1, /±/-butylo-2-/4-/3-trójfluorometylo/--2-pirydynyl/oksy/-fenoksy/etanokarboksylan, 5-/2-chloro-4-/trójfluorometylo/fenoksy/-2--nitrobenzoesan sodowy, 2,2-dwutlenek 3-izopropylo-1H-2,1,3-benzotiadiazyn-4/3H/-onu, i 4-amino-6-III.rz.-butylo-3-/metylotio/-as-triazyn-5/4H/on lub 4-amino-6-/1,1-dimetyloetylo/-3-/metylotio-1,2,4-triazyn-5/4H/-on i S-/O,O-diizopropylo/benzenosulfonamid. Nawozy sztuczne, stosowane w połączeniu ze składnikami czynnymi obejmują, na przykład, azotan amonowy, mocznik i superfosfat. Inne użyteczne dodatki obejmują materiały, w których organizmy roślinne zapuszczają korzenie i rosną, takie jak kompost, obornik, próchnica, piasek i podobne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych 2-/2-podstawionych-benzoilo/-cyklogeksanodionów-1,3 o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, R_1 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_2 oznacza atom chloru lub bromu, R_3 oznacza atom wodoru, grupę alkoksylową o 1-4 atomach węgla lub grupę etylotio, R_4 oznacza atom wodoru, lub grupę o wzorze R^bSO_n, w którym R^b oznacza grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, a n ma wartość zero lub 2, R_5 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_6 oznacza atom wodoru, R_7 i R_8 każdy oznacza atom wodoru oraz ich soli, znamienny tym, że związek o ogólnym wzorze 4, w którym R, R_1, R_5, R_6, R_7 i R_8 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 5, w którym R_2, R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie.

2. Sposób wytwarzania nowych 2-/2-podstawionych benzoilo/-cykloheksanodionów-1,3 o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, R_1 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_2 oznacza atom chloru lub bromu, R_{3b} oznacza atom chloru, R_4 oznacza atom chlorowca lub grupę o wzorze R^bSO_n, w którym R^b oznacza grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, a n ma wartość zero lub 2, R_5 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a R_6, R_7 i R_8 każdy oznacza atom wodorou albo ich soli, znamienny tym, że związek o ogólnym wzorze 4, w którym R, R_1, R_5, R_6, R_7 i R_8 mają wyżej podane znaczenie, pod-

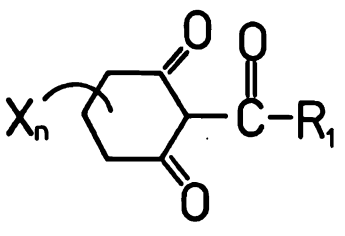
daje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 5, w którym R_2, R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie.

3. Sposób wytwarzania nowych 2-/2-podstawionych benzoilo/-cykloheksanodionów-1,3 o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, R_1 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_2 oznacza atom chloru lub bromu, R_3 oznacza atom wodoru, chloru, grupę alkoksylową o 1-4 atomach węgla lub grupę etylotio, R_4 oznacza grupę -CN, R_5 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_6 oznacza atom wodoru, R_7 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a R_8 oznacza atom wodoru albo ich soli, z n a m i e n n y t y m, że związek o wzorze 4, w którym R, R_1, R_5, R_6, R_7 i R_8 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 5, w którym R_2, R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie.

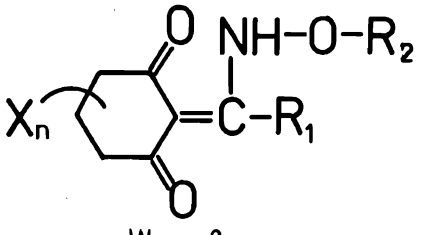
4. Środek chwastobójczy, zawierający substancję czynną, nośnik i ewentualnie dalsze środki pomocnicze, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera nowe 2-/2-podstawione-benzoilo/-cykloheksanodiony-1,3 o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, R_1 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_2 oznacza atom chloru lub bromu, R_3 oznacza atom wodoru, grupę alkoksylową o 1-4 atomach węgla lub grupę etylotio, R_4 oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze R^bSO_n, w którym R^b oznacza grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, a n ma wartość zero lub 2, R_5 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_6 oznacza atom wodoru, R_7 i R_8 oznacza atom wodoru, albo ich sole.

5. Środek chwastobójczy, zawierający substancję czynną, nośnik i ewentualnie dalsze środki pomocnicze, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera nowe 2-/2-podstawione-benzoilo/-cykloheksanodiony-1,3 o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, R_1 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_2 oznacza atom chloru lub bromu, R_3 oznacza atom chloru, R_4 oznacza atom chlorowca lub grupę o wzorze R^bSO_n, w którym R^b oznacza grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, a n ma wartość zero lub 2, R_5 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a R_6, R_7 i R_8 każdy oznacza atom wodoru albo ich sole.

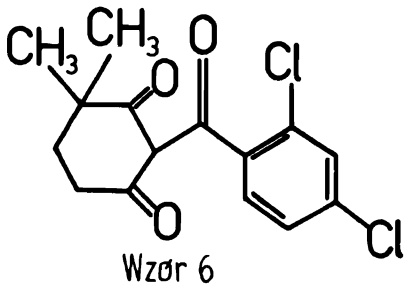
6. Środek chwastobójczy, zawierający substancję czynną, nośnik i ewentualnie dalsze środki pomocnicze, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera nowe 2-/2-podstawione-benzoilo/-cykloheksanodiony-1,3 o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę metylową, R_1 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_2 oznacza atom chloru lub bromu, R_3 oznacza atom wodoru, chloru, grupę alkoksylową o 1-4 atomach węgla lub grupę etylotio, R_4 oznacza grupę -ON, R_5 oznacza atom wodoru, lub grupę metylową, R_6 oznacza atom wodoru, R_7 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a R_8 oznacza atom wodoru albo ich sole.



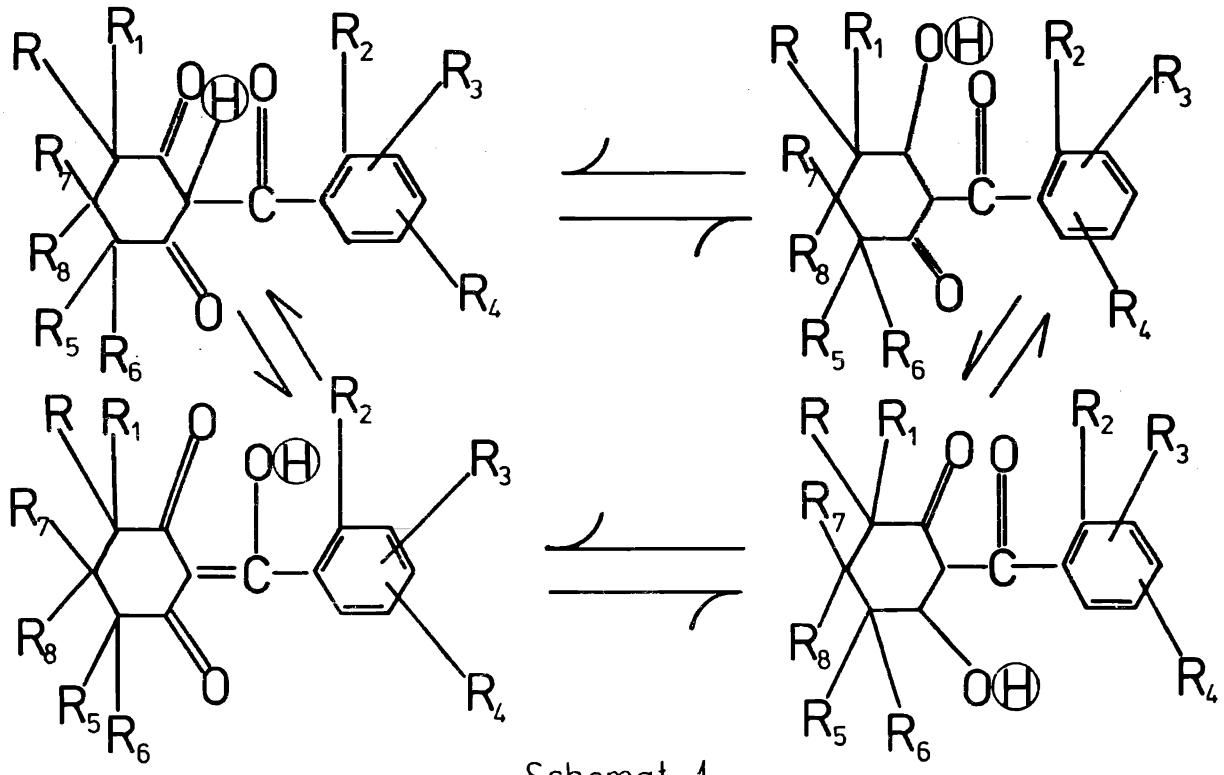
Wzór 2



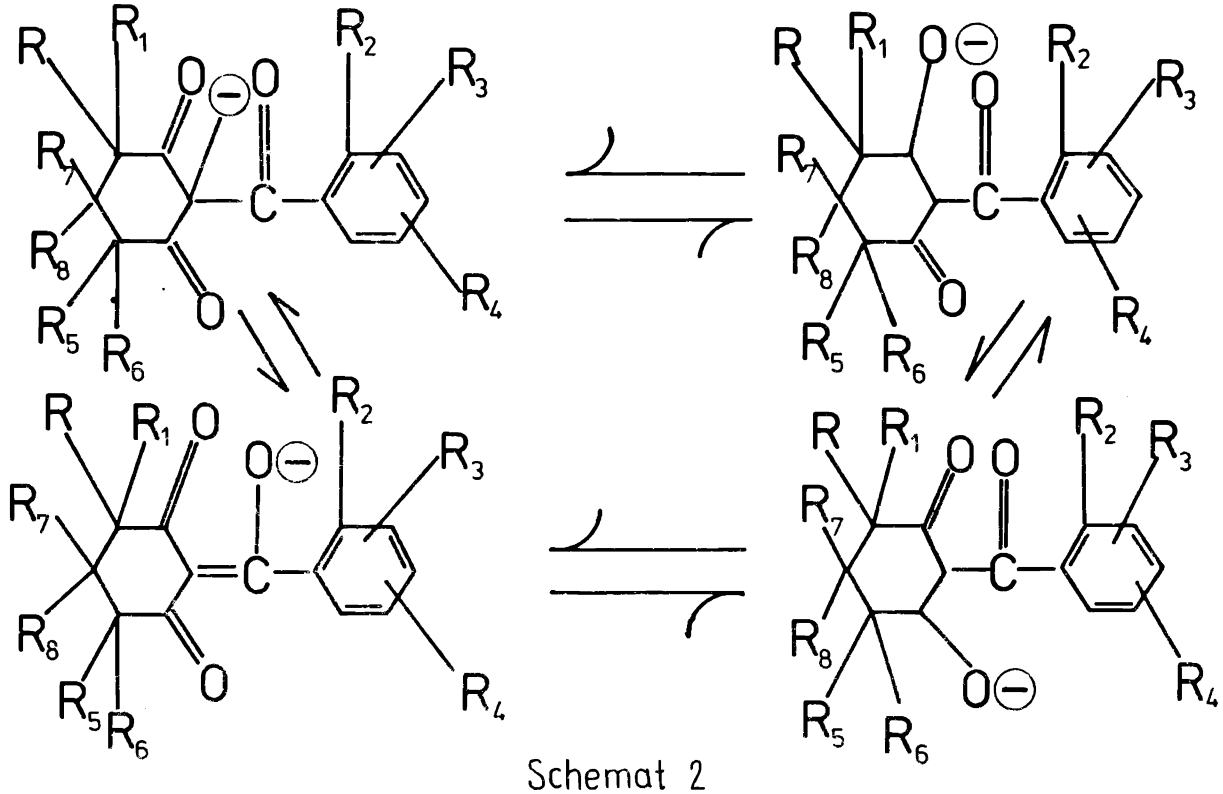
Wzór 3



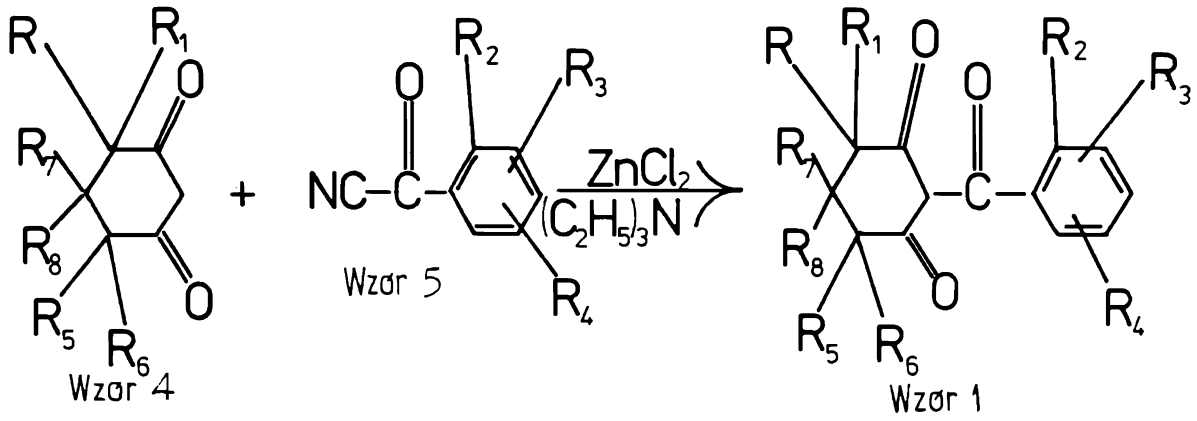
Wzór 6



Schemat 1



Schemat 2



Schemat 3

Pracownia Poligraficzna UP PRL. Nakład 100 egz.
Cena 220 zł