



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57632

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 45 1, 19/02

Zgłoszono: 12.II.1966 (P 112 925)

Pierwszeństwo: 16.II.1965 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP A 01 n 9/22

Opublikowano: 30.VI.1969

UKD 632.954:547

Współtwórcy wynalazku: dr Franz Reicheneder, dr Karl Dury, dr Adolf Fischer

Właściciel patentu: Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen, (Niemiecka Republika Federalna)

Mieszanika herbicydowa

1

Przedmiotem wynalazku jest mieszanika herbicydowa, która jako substancję czynną zawiera pochodną pirydazonu.

Wadomo, że 1-fenylo-4-amino-5-chloropirydazon-6 i 2-chloro-4,6-bis-(etyloamino)-s-triazyna mają działanie niszczące rośliny całkowicie i selektywnie. To działanie nie jest jednak zadawalające.

Stwierdzono, że pochodne pirydazonu o wzorze 1 w którym R_1 oznacza rodnik fenyłowy lub cykloalfatyczny rodnik o 5—8 atomach węgla, a R_2 oznacza wodór lub rodnik metylowy wykazują dobre działanie herbicydowe. Nadają się one zarówno do selektywnego jak również do całkowitego zwalniacza wzrostu roślin.

Te związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku można wytwarzać znanymi sposobami na przykład drogą kondensacji 1-fenylo-4-amino-5-bromopirydazonu-6 (który można otrzymać przez reakcję 1-fenylo-4,5--dwubromopirydazonu-6 z amoniakiem w roztworze wodnym) z dwumetyloformamidem w obecności kwaśnego środka, takiego jak na przykład halogenek fosforu lub chlorek tionylu, fosgen lub chlorek kwasu benzenosulfonowego otrzymuje się N-(4)-1-fenylo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-dwumetyloformamidynę o wzorze 2. Reakcję kondensacji można przeprowadzić ewentualnie również w rozpuszczalniku, na przykład w benzenie.

Z pośród związków, które można stosować jako substancję czynną należy wymienić następujące:

2

N-(4)-1-fenylo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-dwumetyloformamidyna, temperatura topnienia 166°—167°C,

chlorowodorek-N-(4)-fenylo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-monometyloformamidyny, temperatura topnienia 234°—236°C,

N-(4)-1-fenylo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N-monometyloformamidyna, temperatura topnienia 175°—175,5°C,

N-(4)-1-cykloheksylo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-monometyloformamidyna, temperatura topnienia 174°—175°C,

N-(4)-1-cykloheksylo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-dwumetyloformamidyna, temperatura topnienia 154°—155°C.

Mieszanekę według wynalazku można stosować w postaci emulsji, roztworów, zawiesin, lub środków do opylania. Wybór postaci zależy jest całkowicie od celu dla którego się ją stosuje, jednakże w każdym przypadku postaci te winny zapewniać duże rozdrobnienie substancji czynnej. Przy zastosowaniu zwłaszcza jako herbicydu o całkowitym działaniu niszczącym rośliny można to działanie jeszcze zwiększyć przez zastosowanie fitotoksycznych nośników takich, jak wysoko-wrzące frakcje olejów mineralnych, lub chlorowane węglowodory.

Z drugiej strony selektywność działania hamującego wzrost roślin występuje wyraźnie ewen-

tualnie przy zastosowaniu nośników obojętnych w stosunku do roślin.

Jeśli mieszanę stosuje się w postaci zawierającej wodę, można ją sporządzać z koncentratów do emulsji, z past lub z dających się zwilżać proszków przez dodanie wody. W celu wytworzenia emulsji można te substancje homogenizować wprost w wodzie lub też rozpuszczone w jednym z wyżej wymienionych rozpuszczalników za pomocą środków ułatwiających mieszanie lub dyspersję.

Jako środków emulgujących dyspergujących można użyć zarówno kationoaktywne środki emulgujące, takie jak czwartorzędowe związki amoniowe, jak również anionoaktywne, takie, jak mydło, szare mydło, alifatyczne długołańcuchowe monoestry kwasu siarkowego, jak również alifatycznoaromatyczne kwasy sulfonowe, kwas ligninosulfonowy, długołańcuchowe alkilooksypochodne kwasu octowego, poza tym również niejonowe środki emulgujące, na przykład estry polietylenowe alkoholi tłuszczowych i produkty kondensacji tlenu polietyleny. Sole mogą być zastosowane w roztworze wodnym.

Biologiczny zakres działania można rozszerzyć dodatkiem substancji o właściwościach bakteriobójczych, grzybobójczych lub wpływających na wzrost roślin jak również przez kombinacje z nawozami sztucznymi.

Przykład I. W cieplarni napełniono naczynia z tworzywa sztucznego o średnicy 8 cm, gliniastą glebą piaszczystą, po czym wsiano do nich nasiona kukurydzy (*Zea mays*), buraka (*Beta vulgaris*), cebuli (*Alium cepa*), jęczmienia (*Hordeum vulgare*), pszenicy (*Triticum vulgare*), wykliny rocznej (*Poa annua*), wyczyńca polnego (*Alopecurus myosuroides*), gorczycy (*Sinapis arvensis*), komosy białej (*Chenopodium album*), gwiazdnicy pospolitej (*Stellaria media*), pokrzywy żegawki (*Urtica urens*) i szczawiu (*Rumex sp.*).

W tym samym dniu spryskano powierzchnię tych naczyń doświadczalnych N-(4-)-1-fenilo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-dwumetyloformamidyną (I) i dla porównania N-(4-)-1-fenilo-5-chloropirydazon-6(-yl)-N'-dwumetyloformamidyną (II), w obu przypadkach w ilości odpowiadającej dwóm kilogramom substancji czynnej na ha, zdyspergowanego w wodzie solą sodową kwasu ligninosulfonowego w ilości odpowiadającej 500 l wody na ha.

Po trzech tygodniach stwierdzono, że substancja czynna I wykazuje silniejsze działanie w odniesieniu do chwastów i zielska, niż substancja czynna II. Wyniki uwidocznione są w poniższej tabelicy:

Podobnie jak substancja I biologicznie czynne są następujące związki:

N-(4-)-1-fenilo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-monometyloformamidyna,

N-(4-)-1-cykloheksylo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-monometyloformamidyna,

N-(4-)-1-cykloheksylo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-dwumetyloformamidyna.

Rośliny	Substancja czynna	
	I	II
kukurydza	0	0
buraki	0	0
cebula	0 do 10	10 do 20
jęczmień	0	0
pszenica	0	0
wyklina roczna	90 do 100	60 do 70
wyczyńiec polny	80	60
gorczyca	100	80
komosa biała	100	80
pokrzywa żegawka	100	80
szczaw	90	60
gwiazdnica pospolita	100	80
0 = bez działania szkodliwego, 100 = pełna szkodliwość		

Przykład II. Następujące rośliny: kukurydzę (*Zea mays*), buraki (*Beta vulgaris*), cebulę (*Alium cepa*), jęczmień (*Hordeum vulgare*), pszenicę (*Triticum vulgare*), wyklinę roczną (*Poa annua*), wyczyńiec polny (*Alopecurus myosuroides*), gorczycę (*Sinapis arvensis*), komosę białą (*Chenopodium album*), gwiazdnicę pospolitą (*Stellaria media*), pokrzywę żegawkę (*Urtica urens*) i szczaw (*Rumex sp.*) wykazujące wzrost od 3 do 12 cm, spryskano N-(4-)-1-fenilo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-dwumetyloformamidyną (I) i dla porównania N-(4-)-1-fenilo-5-chloropirydazon-6(-yl)-N'-dwumetyloformamidyną (II) każdorazowo w ilości odpowiadającej 2 kg substancji czynnej na ha, poddanego dyspersji za pomocą soli sodowej kwasu ligninosulfonowego w odpowiedniej ilości wody wynoszącej 500 l na ha. Po 8 dniach stwierdzono, że substancja czynna I wykazuje znacznie silniejsze działanie, niż substancja czynna II.

Wyniki uwidocznione są w poniższej tabelicy:

Rośliny	Substancja czynna	
	I	II
kukurydza	0	0
buraki	0	0
cebula	0 do 10	10 do 20
jęczmień	0	0
pszenica	0	0
wyklina roczna	90 do 100	60 do 70
wyczyńiec polny	80	60
gorczyca	100	70
komosa biała	100	70
gwiazdnica pospolita	100	70 do 80
pokrzywa żegawka	100	80
szczaw	90	70
0 = bez działania szkodliwego, 100 = pełna szkodliwość		

Takie samo działanie biologiczne jak I wykazują następujące związki:

N-(4-)-1-fenilo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-monometyloformamidyna,

N-(4-)-1-cykloheksylo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-monometyloformamidyna,

N-(4-)-1-cykloheksylo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-dwumetyloformamidyna.

Przykład III. Glebę doświadczalną do której wsiano: gorczycę (*Sinapis arvensis*), komosę białą (*Chenopodium album*), pokrzywę żegawkę (*Urtica urens*), szczaw (*Rumex sp.*), szkarłat szorstki (*Amaranthus retroflexus*), żóltlicę drobnokwiatową (*Galinsoga parviflora*), wyklina roczną (*Poa annua*), wycyznec polny (*Alopecurus myosuroides*) i żywicę trwałą (*Lolium perenne*) spryskano w dniu wsiewu N-(4-)-1-fenilo- 5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-dwumetyloformamidyną (I) i dla porównania 2-chloro-4',6-bis-(etyloamino)-s-tiazyną (II), każdorazowo w ilości odpowiadającej 2 kg substancji czynnej na ha, które poddano dyspersji za pomocą soli sodowej kwasu ligninosulfonowego w ilości wody odpowiadającej 500 l na ha. Po upływie 3—4 tygodni stwierdzono, że substancja czynna I zniszczyła całkowicie zielska i chwasty, podczas gdy w przypadku zastosowania substancji czynnej II zielska nie obumarły całkowicie. Takie samo działanie biologiczne jak I wykazują następujące związki:

N-(4-)-1-fenilo- 5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-monometyloformamidyna,

N-(4-)-1-cykloheksylo-5-bromopirydazon-6 (yl)-N'-monometyloformamidyna,

N-(4-)-1-cykloheksylo- 5-bromopirydazon-6 (yl)-N'-dwumetyloformamidyna,

N-(4-)-1-cyklooktylo-5-bromopirydazon-6 (-yl)-N'-dwumetyloformamidyna,

N-(4-)-1-cyklopentylo- 5-bromopirydazon-6 (-yl)-N'-dwumetyloformamidyna.

Przykład IV. Glebę uprawną na której rosły: gorczyca (*Sinapis arvensis*), gwiazdnica pospolita (*Stellaria media*), komosa biała (*Chenopodium album*), pokrzywa żegawka (*Urtica urens*), wyka (*Vicia sp.*), żótlca drobnokwiatowa (*Galinsoga parviflora*), rumianek (*Matricaria Chamomilla*), szczaw (*Rumex sp.*), szkarłat szorstki (*Amaranthus retroflexus*), wyklina roczna (*Poa annua*) i wycyznec polny (*Alopecurus myosuroides*) spryskano wtedy, kiedy chwasty wykazywały wzrost 3 do 8 cm N-(4-)-1-fenilo- 5-bromopirydazon-6 (-yl)-N'-dwumetyloformamidyną (I) i dla porównania 2-chloro-4',6-bis-(etyloamino)-s-triazyną (II), każdorazowo w ilości odpowiadającej 2 kg substancji czynnej na ha, którą zdyspergowano za pomocą soli sodowej kwasu ligninosulfonowego w ilości wody, odpowiadającej 500 l na ha.

Po 8 dniach zielsko i chwasty, na które działano substancją czynną I były silnie zniszczone, podczas gdy rośliny które opryskano substancją czynną II wykazywały jeszcze normalny wzrost. Po 3 tygodniach prawie wszystkie rośliny całkowicie obumarły. Takie samo działanie biologiczne jak substancja I wykazują następujące związki:

N-(4-)-1-fenilo- 5-bromopirydazon-6 (-yl)-N'-monometyloformamidyna,

N-(4-)-1-cykloheksylo- 5-bromopirydazon-6 (-yl)-N'-monometyloformamidyna,

N-(4-)-1-cykloheksylo- 5-bromopirydazon-6 (yl)-N'-dwumetyloformamidyna,

N-(4-)-1-cyklooktylo- 5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-dwumetyloformamidyna,

N-(4-)-1-cyklopentylo- 5-bromopirydazon-6 (-yl)-N'-dwumetyloformamidyna,

Przykład V. W cieplarni naczynia z tworzywa sztucznego o średnicy 8 cm napełniono gliniastą glebą piaszczystą po czym wysiano do niej nasiona: *Zea mays* (kukurydzy), *Hordeum vulgare* (jęczmień), *Triticum vulgare* (pszenica), *Pisum sativum* (groch), *Gossypium sp.* (bawełna), *Poa annua* (wyklina roczna), *Alopecurus myosuroides* (wycyznec polny), *Sinapis arvensis* (gorczyca), *Chenopodium album* (komosa biała), *Urtica urens* (pokrzywa żegawka), *Stellaria media* (gwiazdnica pospolita).

Następnie na tak przygotowaną glebę działano w ilości 2 kg/ha N-(4-)-1-cyklopentylo-5-bromopirydazon-6(-yl)-N'-dwumetyloformamidyną (I) i dla porównania również w ilości 2 kg/ha N-(4-)-1-fenilo- 5-chloropirydazon-6 (-yl)-N'-dwumetyloformamidyną (II), które zdyspergowano w 500 l wody na ha. Po upływie 4—5 tygodni można było stwierdzić, że substancja czynna I wykazuje silniejsze działanie herbicydowe w porównaniu z substancją czynną II.

Działanie herbicydowe uwidocznione jest w poniższej tablicy:

Rośliny	Substancje czynne	
	I	II
Uprawowe (pożyteczne)		
kukurydza	0	0
jęczmień	0	0
pszenica	0	0
groch	0	0
bawełna	0	0
Niepożądane:		
wyklina roczna	80	60 do 70
wycyznec polny	70	60
gorczyca	90 do 100	80
komosa biała	90 do 100	80
pokrzywa żegawka	100	80
gwiazdnica pospolita	90 do 100	80
0 = bez działania szkodliwego, 100 = całkowita szkodliwość		

Takie samo działanie biologiczne jak I wykazuje: N-(4-)-1-cyklooktylo-5-bromopirydazon-6 (-yl)-N'-dwumetyloformamidyna.

Przykład VI. Na rosnące w cieplarni i wykazujące wzrost 3 do 15 cm rośliny: *Zea mays* (kukurydza), *Hordeum vulgare* (jęczmień), *Triticum*

vulgare (pszenica), *Pisum satium* (groch), *Gossypium* sp. (bawełna), *Poa annua* (wyklina roczna), *Alopecurus myosuroides* (wyczyniec polny), *Sinapis arvensis* (gorczyca), *Chenopodium album* (komosa biała), *Urtica urens* (pokrzywa żegawka), *Stellaria media* (gwiazdnica pospolita) — działano w ilości 2 kg/ha N-(4-)-1-cyklopentylo-5-bromopirydazon-6 (-yl)-N'-dwumetyloformamidyną (I) i dla porównania również w ilości 2 kg/ha N-(4-)-1-fenilo-5-chloropirydazon-6 (-yl)-N'-dwumetyloformamidyną (II) które poddano dyspersji w 500 l wody na ha.

Po upływie 3—4 tygodni można było stwierdzić, że substancja czynna I wykazuje silniejsze działanie herbicydowe w porównaniu z substancją czynną II. Działanie herbicydowe uwidoczniono w poniższej tablicy:

Rośliny	Substancje czynne	
	I	II
Pożyteczne		
kukurydza	0	0
jęczmień	0 do 10	0
pszenica	0	0
groch	0	0
bawełna	0	10 do 20

Rośliny	Substancja czynna	
	I	II
Niepożądane		
wyklina roczna	90	60 do 70
wyczyniec polny	70 do 80	60
gorczyca	100	70
komosa biała	90 do 100	70 do 80
gwiazdnica pospolita	90 do 100	70
pokrzywa żegawka	100	80
starzec	90 do 100	70
0 = bez działania szkodliwego, 100 = całkowita szkodliwość		

Takie samo działanie biologiczne jak I wykazuje:

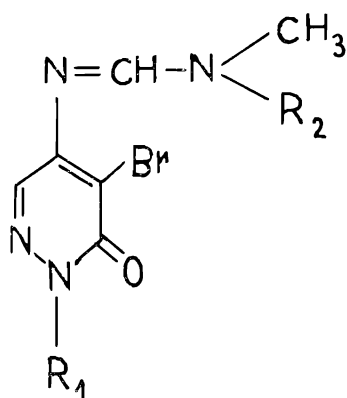
N-(4-)-1-cyklooktylo-5-bromopirydazon-6 (-yl)-N'-dwumetyloformamidyna.

Zastrzeżenie patentowe

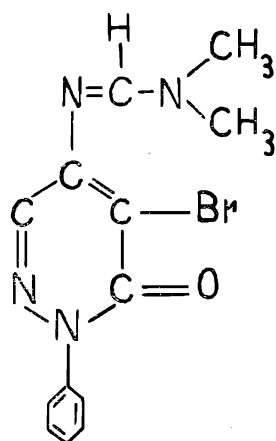
Mieszanina herbicydowa **znamienna tym**, że jako substancję czynną zawiera pochodną pirydazonu o wzorze 1, w którym R₁ oznacza rodnik fenylowy lub cykloalifatyczny rodnik o 5—8 atomach węgla, a R₂ oznacza wodór lub rodnik metylowy oraz stały lub ciekły nośnik.



Dokonano4..... poprawek



Wzór 1



Wzór 2