



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

220787
(11) (B2)

[22] Přihlášeno 28 05 79
[21] [PV 3670-79]

[32] [31] [33] Právo přednosti od 31 05 78
[NO-228] Maďarská lidová republika

[40] Zveřejněno 27 03 82

[45] Vydáno 15 12 85

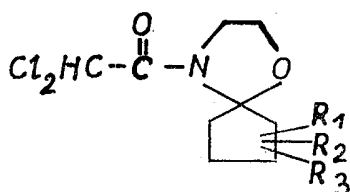
(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/84
C 07 D 265/36

[72]
Autor vynálezu MATOLOCSEY GYÖRGY dr., FÜSTÖS EDIT, GIMESI ANTAL dr., BORDÁS
BARNA dr., KOVÁCS MAGDOLNA, TUSKE MÁRTON, BUDAPEŠT (MLR)

[73]
Majitel patentu ÉSZAKMAGYARORSZÁGY VEGYIMŰVEK, SAJÓBÁBONY [Maďarsko]

(54) Prostředek pro herbicidní aplikaci

Předmětem vynálezu je prostředek pro herbicidní aplikaci obsahující jako ochrannou látku 1,4-oxazospirouhlovodíkový derivát obecného vzorce



(1)

kde

R₁, R₂ a R₃ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo methyl za předpokladu, že alespoň jeden z těchto substituentů znamená methyl, popřípadě současně s alespoň jednou herbicidní látkou a pevným nebo kapalným nosičem a popřípadě též společně s povrchově aktivním prostředkem.

Je známo, že některé herbicidní látky, používané v zemědělství k hubení plevelů v dávce, účinné proti těmto plevelům mohou měnit také přirozený vývoj kulturních rost-

lin a tím kulturní rostliny poškozovat. Toto poškození se obvykle projevuje převážně nerovnoměrností vývoje porostů, ve snížení celkového výnosu nebo jinými způsoby. Selektivitu herbicidní látky, to znamená zvýšení tolerance kulturních rostlin je možno zlepšit přidáním ochranných prostředků pro kulturní rostliny k herbicidní látce. Prostředek uvedeného typu je popsán například v NSR vykládacím spisu č. 2 215 097.

Nyní bylo zjištěno, že nové deriváty 1,4-oxazospirouhlovodíků obecného vzorce I,

v němž

R₁, R₂, R₃ a n mají svrchu uvedený význam mohou zvyšovat selektivitu herbicidní látky a tím zvýšit bezpečnost jejich použití. Jde zejména o prostředky, které obsahují jako účinnou látku thiolkarbamátové deriváty.

Prostředek podle vynálezu je možno aplikovat běžným způsobem do země nebo na nadzemní části rostlin. Přímé ošetření rostlin nebo moření semen je také možné. Ochranné prostředky obecného vzorce I se užívají jako takové před nebo po ošetření rostlin herbicidy, popřípadě současně s tímto ošetřením. Je možné je mísit s herbicidy na jediný prostředek.

Prostředek podle vynálezu snižuje zejména škodlivé účinky, které vyvolává u kulturních rostlin herbicidní látka, která obsahuje jako účinnou složku thiolkarbamátové deriváty. Prostředek podle vynálezu v tomto případě umožňuje bezpečné použití svrchu uvedeného herbicidní látky s obsahem thiolkarbamátových derivátů, u nichž leží účinná dávka pro plevel a fytotoxická látka pro kulturní rostliny velmi blízko sebe. Je však nutno brát v úvahu, že účinnost herbicidního prostředku závisí také na složení půdy a na počasí.

Prostředek podle vynálezu je možno použít i společně s herbicidními látkami, které obsahují dvě nebo více účinných látek. Je výhodné, je-li v tomto případě jednou z herbicidních složek thiolkarbamátový derivát.

V případě, že se prostředek podle vynálezu má užit společně s herbicidní látkou, je výhodné aplikovat jej stejným způsobem jako herbicidní látku, nebo smísit prostředek s herbicidní látkou na formu, běžnou v daném případě.

Množství prostředku závisí především na povaze plevelu, na kulturní rostlině, na herbicidní látce a jeho nežádoucím účinku. Obecně je možno dosáhnout dobrých výsledků v tom případě, že se užije prostředek v množství 0,001 až 50, s výhodou 0,1 až 10 hmot. procent, přepočítáno na herbicidní látku.

V případě, že se sloučenina obecného vzorce I mísí s herbicidní látkou, má být celkové množství účinné látky ve směsi v rozmezí 0,1 až 95 hmotnostních %.

V případě, že se užije sloučenina obecného vzorce I ve formě izolovaného prostředku, může tento prostředek obsahovat ochrannou látku v množství 0,1 až 95, s výhodou 0,5 až 70 hmotnostních %.

Zvláště výhodnou sloučeninou obecného vzorce I je N-(dichloracetyl)-6,6,8-trimethyl-1,4-oxazaspiro[4,4]nonan.

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat kromě účinné látky ještě pevné nebo kapalné nosiče, ředidla, dispergační nebo emulgační činidla a popřípadě povrchově aktivní činidla, například smáčedla.

Z nosičů nebo ředidel je možno užit masek, silikagel, aluminosilikáty, fosforečnan vápenatý, kaolin, bentonit a jiné mleté anorganické látky.

Z kapalných nosičů nebo ředidel je možno užit uhlovodíky a jejich deriváty, například toluen, xylen, acetofenon, polární rozpouštědla, minerální, rostlinné nebo živočišné oleje.

Povrchově aktivní činidla mohou být iontové nebo neiontové povahy. Je možno užit například kondenzační produkty ethylendi-oxidu a nonylfenyl nebo oktylfenyl, soli esterů kyseliny sulfonové a deriváty kyseliny sulfonové s alkalickými kovy nebo s kovy alkalických zemin a soli kyseliny lignin-sulfonové.

Prostředky podle vynálezu je možno po-

užívat běžným způsobem, například ve formě postřiků, poprašků a podobně ve formě roztoků, suspenzí, prostředků pro poprašování nebo ve formě granulátů.

Obecně je výhodné vycházet z koncentrovaného roztoku, který se přímo na místě použití zředí na žádanou koncentraci nebo je možno koncentrovaný roztok přimístit k herbicidní látce.

Další podrobnosti, týkající se prostředku podle vynálezu budou zřejmé z následujících příkladů a z výsledků biologických pokusů, které budou dále uvedeny.

Příklad 1

N-(dichloracetyl)-6,6,8-trimethyl-1,4-oxazaspiro[4,4]nonan

Ke směsi 80 ml benzenu a 12,61 g (0,1 molu) 2,2,4-trimethylcyklopentanonu se přidá 6,21 g (0,1 molu) ethanolaninu a reakční směs se vaří 3,5 hodiny, přičemž se průběžně odstraňuje vznikající voda. K roztoku takto získaného 6,6,8-trimethyl-1,4-oxazaspiro[4,4]nonanu v benzenu se přidá 10,12 g (0,1 molu) triethylaminu při teplotě nižší než 15 °C, načež se přidá při teplotě 0 až 15 °C za stálého míchání a chlazení po částech 14,75 g (0,1 molu) dichloracetylchloridu. Reakce je silně exotermní. Pak se reakční směs míchá při teplotě místnosti ještě půl hodiny. K rozpuštění takto získané soli se přidá voda, benzenová fáze se oddělí, promyje se vodným roztokem hydrogenuhlitanu sodného a vodou a vysuší se bezvodým síranem sodným. Benzenový roztok se zfiltruje, promyje se malým množstvím benzenu a pak se rozpouštědlo oddestiluje. Tímto způsobem se ve výtěžku 72,9 % získá 20,4 g výsledného produktu ve formě žluté kapaliny, $n_D^{20} = 1,4892$.

Biologické pokusy

Účinnost prostředku pro herbicidní aplikaci podle vynálezu byla zkoušena na rostlinách, pěstovaných ve skleníku. Na poličkách o velikosti 30 × 40 × 10 cm, naplněných křemičitým pískem, prostým organickými materiály byly nanášeny herbicidní látky, které obsahovaly S-ethylpropylthiolkarbamát, a to na povrch půdy v množství 10 kg účinné látky na hektar, současně byla půda postříkána i prostředkem podle vynálezu s obsahem N-(dichloracetyl)-6,6,8-trimethyl-1,4-oxazaspiro[4,4]nonanu v množství 0,1, 1, 2, 5 a 10 kg účinné látky na hektar, načež do takto zpracované půdy byla zasazena semena kulturních rostlin a plevelů.

Kontrolními rostlinami byly neošetřené kulturní rostliny, rostliny, ošetřené pouze herbicidní látkou s obsahem S-ethylpropylthiolkarbamátu a rostliny, ošetřené směsí, která obsahovala jako účinnou složku S-ethylpropylthiolkarbamát v množství 10 kg

na hektar a N,N-diallyldichloracetamid v množství 1 kg na hektar jako ochranný prostředek.

Políčka byla udržována ve skleníku na teplotě 21 až 32 °C a byla zalévána tak, aby došlo k co nejlepšímu vývoji rostlin.

Vyhodnocení bylo prováděno po 3 až 6 týdnech po ošetření na selektivitu a fyto-toxicitu použitých prostředků.

Sledování bylo prováděno při použití následujících rostlin: Zea mais, Avena sativa, Papaver somniferum, Trifolium pratense, Sinapis alba, Panicum capillare, Setaria viridis, Echinochloa crus-galli.

Výsledky jsou uvedeny v přiložené tabulce.

Z údajů, které jsou uvedeny v tabulce je zřejmé, že N-(dichloracetyl)-6,6,8-trimethyl-1,4-oxazaspiro[4,4]nonan chrání kulturní rostliny již v dávce 0,1 kg/ha, to jest v 1% množství proti poškození, které může vyvolat thiolkarbamát, užitý jako účinná složka v herbicidní látce, přičemž účinnost herbicidu zůstává zachována. Známý ochranný prostředek, to jest N,N-diallyldichloracetamid má též účinek až v dávce 1 kg/ha, to jest v 10% množství.

V přiložené tabulce jsou užity následující zkratky:

A = směs S-ethylpropylthiolkarbamátu a N,N-diallyldichloracetamidu (10:1),

B = S-ethylpropylthiolkarbamát,

C = N-(dichloracetyl)-6,6,8-trimethyl-1,4-oxazaspiro[4,4]nonan

Příklad 2

N-(dichloracetyl)-7,7,9-trimethyl-1,4-oxazaspiro[4,4]dekan

Ke směsi 80 ml benzenu a 14,01 g (0,1 molu) 3,3,5-trimethylcyklohexanonu se přidá 6,21 g (0,1 molu) ethanolaminu a reakční směs se vaří 4,5 hodiny, přičemž vznikající voda se průběžně odstraňuje. K roztoku takto získaného 7,7,9-trimethyl-1,4-oxazaspiro[4,5]dekanu v benzenu se přidá 10,12 g (0,1 molu) triethylaminu, načež se při teplotním rozmezí 0 až 15 °C přidá za stálého míchání a chlazení po částech ještě 14,74 gramu (0,1 molu) dichloracetylchloridu. Reakční směs se pak míchá při teplotě místnosti ještě 0,5 hodiny. K rozpuštění takto získané soli se k reakční směsi přidá voda, benzenová fáze se oddělí, promyje se vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného, načež se usuší síranem sodným. Benzenový roztok se zfiltruje, rozpouštědlo se oddestiluje. Tímto způsobem se po zchlazení ve výtěžku 76,2 % získá 22,4 g výsledného produktu v krystalické formě o teplotě tání 121 až 123 °C.

Biologická sledování se provádějí stejným způsobem jako v příkladu 1.

Výsledky těchto pozorování jsou uvedeny v přiložené tabulce.

Pro produkt z příkladu 2 je v tabulce užito následující zkratky:

D = N-(dichloracetyl)-7,7,9-trimethyl-1,4-oxazaspiro[4,5]dekan.

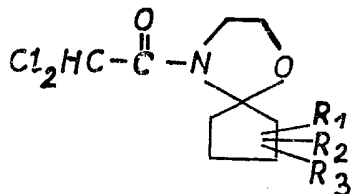
Tabulka

Účinná látka

	Dávka kg/ha	Ochranný prostředek	Dávka kg/ha	Zdravé rostliny %	Hmotnost kukuřice g/plocha	Počet rostlin	Kukuřice/g	Hmotnost kus	g
kontr.	—	—	—	100	114	93	1,14	80	97
A	10	—	—	97	100	88	1,03	80	86
B	10	—	—	94	103	84	1,09	80	94
B	10	C	0,1	100	111	91	1,11	80	97
B	10	C	1	80	97	89	1,21	80	88
B	10	C	2	92	100	89	1,08	80	88
B	10	C	5	73	98	91	1,34	80	86
B	10	C	10	84	86	89	1,02	80	75
B	10	D	1	98	105	92	1,20	80	95
B	10	D	2	100	102	90	1,16	80	90
B	10	D	5	95	98	90	1,15	80	88
B	10	D	10	93	93	86	1,08	80	82

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Prostředek pro herbicidní aplikaci, vyznačující se tím, že obsahuje jako ochrannou látku 1,4-oxazaspirohlovodíkový derivát vzorce I



(I)

kde

R₁, R₂ a R₃ znamenají atom vodíku nebo methyl za předpokladu, že alespoň jeden z těchto substituentů znamená methyl po-

případě současně s alespoň jednou herbicidní látkou s pevným nebo kapalným nosičem a popřípadě společně s povrchově aktivním prostředkem.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje jako herbicidní látku thiolkarbamátový derivát.

3. Prostředek podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že obsahuje jako ochrannou látku N-(dichloroacetyl)-6,6,8-trimethyl-1,4-oxazaspiro[4,4]nonan.

4. Prostředek podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že obsahuje jako účinnou látku N-(dichloroacetyl)-7,7,8-trimethyl-1,4-oxazaspiro[4,5]dekan.

5. Prostředek podle bodu 2, vyznačující se tím, že obsahuje jako účinnou látku N-(dichloroacetyl)-7,7,9-trimethyl-1,4-oxazaspiro[4,5]dekan.