



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57663

Patent dodatkowy
do patentu

9/22
Kl. 45 I, 19/02

Zgłoszono: 21.II.1966 (P 113 059)

Pierwszeństwo: 26.II.1965 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP A 01 n 9/22

Opublikowano: 30.VII.1969

UKD 632.954:547

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

Właściciel patentu: Badische Anilin-und Soda-Fabrik Ludwigshafen (Niemiecka Republika Federalna)

Mieszanika herbicydowa

1

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

Wiadomo, że 1-fenilo-4-amino-5-chloropirydazon-(6)- i 2-chloro-4,6-bis (etyloamino)-s-triazyna wykazują selektywne i całkowite działanie herbicydowe. Z opisu patentowego NRF nr 1 196 423 znane są herbicydy, zawierające jako substancję czynną pochodne pirydazonu podstawione w grupie metoksylowej w położeniu 5. Działanie wszystkich tych związków nie jest zadowalające.

Stwierdzono, że pochodne pirydazonu o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym R_1 oznacza wodór lub niższy rodnik acylowy ewentualnie podstawiony 1—3 atomami chloru, R_2 ma to samo znaczenie co R_1 , wyłączwszy wodór, a R_3 oznacza rodnik fenyłowy lub cykloheksyłowy wykazują dobre działanie herbicydowe. Nadają się one zarówno do selektywnego jak i do całkowitego zwalczania niepożądanego wzrostu roślin.

Pochodne pirydazonu o wzorze ogólnym 1 wytwarza się w znany sposób, na przykład drogą reakcji 1-fenilo-4-amino-5-bromopirydazonu-6 z kwasami lub pochodnymi kwasów takimi, jak chlorki kwasowe, korzystnie w rozpuszczalniku takim, jak na przykład dwumetyloformamid.

Jako substancję czynną mieszaniki według wynalazku należy wymienić następujące związki:

2

temperatura
topnienia

1-fenilo-4-acetyloamino-5-bromo- pirydazon-6	200—202°C
5 1-fenilo-4-chloroacetyloamino-5-bromo- pirydazon-6	150—152°C
1-cykloheksylo-4-acetyloamino-5-bromo- pirydazon-6	148—149°C
10 1-cykloheksylo-4-chloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6	133—134°C

Mieszanikę według wynalazku można stosować w postaci roztworów, emulsji, zawiesin lub środków do opylania. Wybór zależny jest całkowicie od celu, dla którego się ją stosuje, jednakże w każdym przypadku postaci te winny zapewniać duże rozdrobnienie substancji czynnej. Zwłaszcza przy zastosowaniu ich jako herbicydów do całkowitego niszczenia roślin można to działanie herbicydowe jeszcze zwiększyć przez zastosowanie fitotoksycznych nośników takich, jak wysoko wrzące frakcje olejów mineralnych lub chlorowanych węglowodorów.

Z drugiej strony selektywność działania hamującego wzrost roślin występuje ewentualnie przy użyciu obojętnych względem roślin nośników. Postacie wodne mieszaniki można sporządzać z koncentratów do emulsji, past lub z dających się zwilżać proszków do opylania. W celu wytworzenia emulsji substancje te można homogenizować w wodzie za po-

mocą środków ułatwiających mieszanie lub dyspersję wprost lub też w postaci rozpuszczonej w jednym z wyżej wymienionych rozpuszczalników.

Jako środki emulgujące i dyspergujące 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 alifatyczno-aromatyczne kwasy sulfonowe, kwas ligninosulfonowy, długołańcuchowe alkilooksy pochodne kwasu octowego, a poza tym również niejonowe środki emulgujące, jak na przykład etery poliglikolowe alkoholi tłuszczowych i produkty kondensacji tlenu polietylenu.

Biologiczny zakres działania można rozszerzyć przez dodatek substancji o własnościach bakterio-bójczych, grzybobójczych, lub wpływających na wzrost roślin, jak również przez kombinacje z nawozami sztucznymi.

Przykład I. W cieplarni, naczynia z tworzywa sztucznego o średnicy 8 cm napełniono gliniastą glebą piaszczystą, po czym zasiano do nich następujące nasiona: kukurydzy (*Zea mays*), buraków (*Beta vulgaris*), jęczmienia (*Hordeum vulgare*), pszenicy (*Triticum vulgare*), cebuli (*Allium cepa*), wyklina rocznej (*Poa annua*), wyczyńca polnego (*Alopecurus myosuroides*), gorczyca (*Sinapis arvensis*), komosy białej (*Chenopodium album*), gwiazdnicę pospolitą (*Stellaria media*) i szczawiu (*Rumex sp.*).

W tym samym dniu naczynia doświadczalne opryskano, w ilości odpowiadającej 2 kg substancji czynnej na ha: 1-fenylo-4-acetyloamino-5-bromopirydazonem-6 (I) i dla porównania 1-fenylo-4-amino-5-chloropirydazonem-6 (II). Substancję czynną rozpuszczono lub zawieszono (z solą sodową kwasu ligninosulfonowego) w wodzie, w ilości odpowiadającej 600 l/ha. Po upływie 3 tygodni stwierdzono, że substancja czynna I wykazuje ogólnie silniejsze działanie herbicydowe w odniesieniu do chwastów, niż substancja czynna II.

Wyniki uwidocznione są w poniższej tablicy:

Rośliny	Substancja czynna	
	I	II
kukurydza	0—10	10
buraki	0	0
jęczmień	10	20—30
pszenica	10	30
cebula	0	10
wyklina roczna	90—100	70
wyczyńiec polny	80	40—50
gorczyca	100	70
komosa biała	100	70—80
gwiazdnica pospolita	100	70
szczaw	80	60

0 = bez działania szkodliwego,

100 = pełna szkodliwość.

Takie samo działanie biologiczne jak I, wykazują:

1-cykloheksylo-4-chloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

1-cykloheksylo-4-trójchloroacetyloamino -5-bromopirydazon-6

1- cykloheksylo-4-izobutyryloamino-5-bromopirydazon-6

5 1-fenylo-4-chloroacetyloamino-5-bromopirydazon-6
1-fenylo-4-trójchloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

1-fenylo-4-izobutyrylo-5-bromopirydazon-6.

Przykład II. Następujące rośliny: kukurydza (*Zea mays*), buraki (*Beta vulgaris*), jęczmień (*Hordeum vulgare*), pszenica (*Triticum vulgare*), cebula (*Allium cepa*), wyklina roczna (*Poa annua*), wyczyńiec polny (*Alopecurus myosuroides*), gorczyca (*Sinapis arvensis*), komosa biała (*Chenopodium album*), gwiazdnica pospolita (*Stellaria media*), szczaw (*Rumex sp.*) opryskano przy wzroście roślin wynoszącym 4—12 cm, 1-fenylo-4-acetyloamino-5-bromopirydazonem-6/I/ i dla porównania 1-fenylo-4-amino-5-chloropirydazonem-6 (II) w ilości odpowiadającej 2 kg substancji czynnej na ha.

Ciała czynne rozpuszczono lub zawieszono (z solą sodową kwasu ligninosulfonowego) w wodzie w ilości odpowiadającej 600 l/ha. Po 8 dniach stwierdzono, że substancja czynna I wykazywała znacznie lepsze działanie w odniesieniu do chwastów, niż substancja czynna II. Wyniki uwidocznione są w poniższej tablicy:

Rośliny	Substancja czynna	
	I	II
kukurydza	0 do 10	10
buraki	0	0
jęczmień	10	20 do 30
pszenica	10	30
cebula	10	30
wyklina roczna	80 do 90	40 do 50
wyczyńiec polny	70 do 80	40 do 50
gorczyca	100	80
komosa biała	100	80
gwiazdnica pospolita	100	70 do 80
szczaw	70 do 80	50 do 60

0 = bez działania szkodliwego,

100 = pełna szkodliwość.

45 Takie samo działanie biologiczne jak związek I wykazują:

1-cykloheksylo-4-chloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

50 1-cykloheksylo-4-trójchloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

1-cykloheksylo-4-izobutyryloamino- 5-bromopirydazon-6

1-fenylo-4-chloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

55 1-fenylo-4-trójchloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

1-fenylo-4-izobutyryloamino-5-bromopirydazon-6

Przykład III. Rolniczą glebę uprawną, na której zasiano gorczycę (*Sinapis arvensis*), komosę białą (*Chenopodium album*), pokrzywę żegawkę (*Urtica urens*), żóltlicę drobnokwiatową (*Galinsoga parviflora*), gwiazdnicę pospolitą (*Stellaria media*), szczaw (*Rumex sp.*), szkarłat szorstki (*Amaranthus retroflexus*), wyklina roczną (*Poa annua*), wyczyńiec polny (*Alopecurus myosuroides*), żywicę trwałą (*Lo-*

lium perenne), opryskano w ilości odpowiadającej 3 kg substancji czynnej na ha: 1-fenylo-4-acetyloamino-5-bromopirydazonem-6 (I) i dla porównania 2-chloro-4,6-bis-(etyloamino)-s-triazyną (II). Substancję czynną rozpuszczono lub zawieszono (z solą sodową kwasu ligninosulfonowego) w wodzie, w ilości odpowiadającej 600 l/ha.

Po wzejściu chwastów stwierdzono, że na powierzchni, na którą działano substancją czynną I można było zauważyć znacznie silniejsze działanie herbicydowe, niż na powierzchni na którą działała substancją czynną II. Po upływie 3–4 tygodni prawie wszystkie rośliny całkowicie obumarły.

Takie samo działanie biologiczne jak związek I wykazują:

1-cykloheksylo-4-chloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

1-cykloheksylo-4-trójchloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

1-cykloheksylo-4-izobutyryloamino- 5-bromopirydazon-6

1-fenylo-4-chloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

1-fenylo-4-trójchloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

1-fenylo-4-izobutyryloamino-5-bromopirydazon-6

Przykład IV. Powierzchnię doświadczalną, na której rosły: gorczyca (*Sinapis arvensis*), komosa biała (*Chenopodium album*), pokrzywa żegawka (*Utrica urens*), żóltlica drobnokwiatowa (*Galinsoga parviflora*), wyka (*Vicia sp.*), szkarłat szorstki (*Amaranthus retroflexus*), gwiazdnica pospolita (*Stellaria media*), szczaw (*Rumex sp.*), wyklina roczna (*Poa annua*), wyczyniec polny (*Alopecurus myosuroides*) i żywica trwała (*Lolium perenne*), opryskano w ilości odpowiadającej 3 kg substancji czynnej na ha: 1-fenylo-4-acetyloamino-5-bromopirydazonem-6 (I) i dla porównania 2-chloro-4,6-bis-(etyloamino)-s-triazyną (II). Substancję czynną rozpuszczono lub zawieszono (z solą sodową kwasu ligninosulfonowego) w wodzie w ilości odpowiadającej 500 l/ha.

Chwasty osiągnęły w tym czasie w jakim je opryskano wysokość wzrostu, wynoszącą od 4 do 9 cm. Po 8 dniach rośliny, na które działano związkiem I wykazywały silne uszkodzenie, podczas gdy chwasty na które działano związkiem II, wykazywały normalny wzrost. Po upływie 3–4 tygodni prawie wszystkie rośliny całkowicie obumarły.

Takie samo biologiczne działanie jak związek I, wykazują:

1-cykloheksylo-4-chloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

1-cykloheksylo-4-trójchloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

1-cykloheksylo-4-izobutyryloamino- 5-bromopirydazon-6

1-fenylo-4-chloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

1-fenylo-4-trójchloroacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

1-fenylo-4-trójbutyryloamino-5-bromopirydazon-6.

Przykład V. W cieplarni wysiano do naczyń z tworzywa sztucznego o średnicy 8 cm nasiona: buraków (*Beta vulgaris*), cebuli (*Alium cepa*), grochu (*Pisum sativum*), gorczycy (*Sinapis arvensis*), komosy białej (*Chenopodium album*), pokrzywy że-

gawki (*Utrica urens*), szczawiu (*Rumex sp.*), gwiazdnicy pospolitej (*Stellaria media*), wykliny rocznej (*Poa annua*) i w tym samym dniu podziałano na nie 1-fenylo-4-dwuacetyloamino-5-bromopirydazonem-6 (I) i dla porównania 1-fenylo-4-chloroacetyloamino-5-bromopirydazonem-6 (II). Zastosowane ilości odpowiadały 3 kg substancji czynnej na ha, zawieszone w wodzie w ilości odpowiadającej 500 l/ha. Po upływie 4 tygodni stwierdzono, że związek I wykazuje w porównaniu ze związkiem II silniejsze działanie herbicydowe.

Rośliny	Substancja czynna	
	I	II
buraki	0	0
cebula	0	10
groch	0	0
gorczyca	100	80–90
komosa biała	100	70–90
pokrzywa żegawka	100	80
szczaw	90–100	60–70
gwiazdnica pospolita	100	60–70
wyklina roczna	80–90	50–60

0 = bez działania szkodliwego,

100 = pełna szkodliwość.

Takie samo działanie biologiczne jak związek I wykazują:

1-cykloheksylo-4-dwuacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

1-cykloheksylo-4-dwu-(chloroacetylo) -amino-5-bromopirydazon-6

1-cykloheksylo-4-dwu-(trójchloroacetylo) -amino-5-bromopirydazon-6

1-cykloheksylo-4-dwu- (izobutyrylo) -amino-5-bromopirydazon-6

1-fenylo-4-dwu-(chloroacetylo) -amino-5-bromopirydazon-6

1-fenylo-4-dwu-(trójchloroacetylo) -amino-5-bromopirydazon-6

1-fenylo-4-dwu-(izobutyrylo) -amino-5-bromopirydazon-6.

Przykład VI. Na następujące rośliny wykazujące wysokość wzrostu od 6 do 15 cm, a mianowicie na buraki (*Beta vulgaris*), cebulę (*Alium cepa*), groch (*Pisum sativum*), gorczycę (*Sinapis arvensis*), komosę białą (*Chenopodium album*), pokrzywę żegawkę (*Utrica urens*), szczaw (*Rumex sp.*), gwiazdnicę pospolitą (*Stellaria media*), wyklinę roczną (*Poa annua*)-podziałano 1-fenylo-4-dwuacetyloamino-5-bromopirydazonem-6 (I) i dla porównania 1-fenylo-4 -chloroacetyloamino- 5 -bromopirydazonem-6 (II).

Zastosowano ilości, odpowiadające 3 kg substancji czynnej na ha. Substancję zawieszono w wodzie, w ilości odpowiadającej 500 l/ha. Po upływie 4 tygodni stwierdzono, że związek I wykazywał w porównaniu ze związkiem II, znacznie lepsze działanie w odniesieniu do dwuliściennych chwastów. Wyniki doświadczenia uwidoczniło w poniższej tablicy:

Rośliny	Substancja czynna	
	I	II
buraki	0	0
cebula	0	0
groch	0 do 10	0 do 10
gorczyca	100	90
komosa biała	100	80
pokrzywa żegawka	100	80
szczaw	90 do 100	60
gwiazdnica pospolita	90 do 100	60
wyklina roczna	80	50

0 = bez działania szkodliwego,

100 = pełna szkodliwość

Takie samo działanie biologiczne jak związek I wykazują:

1-cykloheksylo-4-dwuacetyloamino- 5-bromopirydazon-6

1-cykloheksylo-4-dwu-(chloroacetylo) -amino-5-bromopirydazon-6

1-cykloheksylo-4-dwu-(trójchloroacetylo) -amino-5-bromopirydazon-6

1-cykloheksylo-4-dwu- (izobutyrylo) -amino-5-bromopirydazon-6

5 1-fenylo-4-dwu-(chloroacetylo) -amino-5-bromopirydazon-6

1-fenylo-4-dwu-(trójchloroacetylo) -amino-5-bromopirydazon-6

10 1-fenylo-4-dwu-(izobutyrylo) -amino-5-bromopirydazon-6.

Zastrzeżenie patentowe

15 Mieszanaka herbicydowa **znamienna tym**, że jako substancję czynną zawiera pochodną pirydazonu o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym R_1 oznacza wodór lub niższy rodnik acylowy, ewentualnie podstawiony 1—3 atomami chloru, R_2 ma to samo znaczenie co R_1 wyłączwszy wodór, a R_3 oznacza rodnik fenyłowy lub cykloheksylowy oraz ewentualnie nośnik stały lub ciekły.

