



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 02 02 (P. 229479)

Pierwszeństwo: 80 05 23 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 81 11 27

Opis patentowy opublikowano: 1986 01 31

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ A01N 33/22
C07C 79/46

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Rhone — Poulenc Inc., Nowy Jork, (Stany Zjed-
noczone Ameryki)

**Środek chwastobójczy i sposób wytwarzania
2-nitro-5-/podstawionych-fenoksy/ benzoesowych estrów
 α -hydroksyalkanokarboksylanów**

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy i sposób wytwarzania 2-nitro-5-/podstawionych-fenoksy/benzoesowych estrów α -hydroksyalkanokarboksylanów stanowiących substancję czynną tego środka.

Z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 652 645, 3 784 635, 3 873 302, 3 983 168 i 3 907 866 znane są pewne pochodne kwasu fenoksybenzoesowego o właściwościach chwastobójczych. Obecnie odkryto dalsze pochodne kwasu fenoksybenzoesowego o działaniu chwastobójczym.

Środek według wynalazku zawiera jako substancję czynną co najmniej jeden związek α -hydroksyalkanokarboksylanowy o ogólnym wzorze 1, w którym X_1 oznacza atom chlorowca, korzystnie fluoru lub chloru, X_2 oznacza atom chlorowca, korzystnie fluoru lub chloru, albo atom wodoru, Z oznacza polichlorowcoalkil o 1—9 atomach chlorowca i 1—4 atomach węgla, korzystnie $-\text{CF}_3$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CHCl}_2$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ lub $-\text{CF}_2\text{Cl}$, R_1 oznacza atom wodoru lub alkil o 1—4 atomach węgla, a R oznacza grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla.

Gdy R_1 we wzorze 1 oznacza atom wodoru, związek ten określa się jako glikolien lub pochodną glikolanową, a gdy R_1 we wzorze 1 oznacza metyl, związek ten określa się jako mleczan lub pochodną mleczanową. O ile nie podano inaczej,

2

gdy R_1 oznacza alkil, w grę wchodzi oba stereoizomery.

Korzystne są związki o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub alkil o 1—4 atomach węgla, a R oznacza grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla.

Sposób wytwarzania związków o ogólnym wzorze 1 według wynalazku polega na tym, że związek o ogólnym wzorze 3, w którym X oznacza atom chlorowca lub grupę OM, a M, X_1 , X_2 i Z mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze $\text{YCR}_1\text{HC}=\text{O}/\text{R}$, w którym Y oznacza grupę hydroksylową lub atom chlorowca, a R i R_1 mają wyżej podane znaczenie, przy czym gdy X oznacza atom chlorowca, to wówczas Y oznacza grupę hydroksylową.

Związki stosowane jako substancja czynna środka według wynalazku różnią się znacznie właściwościami od znanych związków fenoksybenzotilo-
wych.

Istotną cechą związków stosowanych jako substancja czynna środka według wynalazku są ich selektywne właściwości chwastobójcze, na które nie wpływa w znaczniejszej mierze sposób ich stosowania na powierzchniach przeznaczonych pod uprawy lub uprawianych. Umożliwia to stosowanie środków według wynalazku, zawierających jako substancję czynną związki α -hydroksykarboksylanowe, w sposób zapewniający niemożliwe do

uzyskania poprzednio selektywne działanie chwastobójcze. Właściwości te są szczególnie korzystne obecnie, ze względu na ostatnie osiągnięcia w technice upraw rolniczych i ogrodniczych.

Rolnik lub dowolny inny hodowca użytecznych i pożądanych roślin, aby uzyskać maksymalne plony roślin lub upraw, musi zwalczać pewną niepożądaną roślinność bezpośrednio w środowisku tych pożądanych roślin lub upraw. Zwykle niepożądana roślinność (chwasty) jest szkodliwa, ponieważ konkuruje z uprawą w dostępie do wody, światła i składników odżywczych niezbędnych do wzrostu uprawy, jak również utrudnia utrzymanie uprawy.

Zwalczanie chwastów osiąga się zwykle, stosując na środowisko uprawy pewne środki chwastobójcze. Aby być skutecznym związkiem chwastobójczym, substancja czynna środka musi być bezpieczna dla uprawy, np. mieć właściwości selektywne, zapewniające dużą tolerancję lub małą fitotoksyczność w stosunku do upraw, a jednocześnie skutecznie zwalczać wzrost chwastów.

Idealny środek chwastobójczy zapewnia po jednorazowym zastosowaniu selektywne zwalczanie chwastów w ciągu całego okresu wzrostu uprawy.

Znaczną wadą wielu stosowanych obecnie środków chwastobójczych jest to, że nie są one skuteczne w ciągu całego okresu wzrostu uprawy. Można to zilustrować w odniesieniu do pewnych innych związków 2-nitro-5-(podstawionych fenoksy) benzoilowych, których stosowanie producenci zalecają przede wszystkim w ten, a nie inny, sposób, np. albo przed wejściem i wysianiem roślin albo po wejściu.

Zalecenia te oparte są zwykle na wskaźnikach praktycznych, takich jak to, czy środek stosowany w ekonomicznej ilości zapewnia skuteczny stopień działania chwastobójczego wobec zwalczanych chwastów, zachowując tolerancję wobec uprawy. Na ogół związki stanowiące substancje czynne środków chwastobójczych, stosowane przed wejściem i wysianiem roślin uprawnych, nie mają takiego samego działania chwastobójczego i/lub tolerancji wobec uprawy jak w przypadku stosowania po wejściu.

Ostatnio stwierdzono, że środki chwastobójcze stosowane przed wejściem i po wejściu mają ten niedostatek, że nie osiągają całkowitej selektywności i zwalczania chwastów. Jednym z aspektów tego problemu jest niemożność jednorazowego traktowania środkiem lub jednorazowego zastosowania środka do zahamowania wzrostu tych chwastów, które wschodzą później w czasie wzrostu uprawy. Można to zilustrować szczegółowo na przykładzie uprawy soi.

Uprawy soi są szczególnie atakowane przez późno wschodzące chwasty. Chwasty o małych nasionach zazwyczaj kiełkują i wschodzą prawie równomiernie w górnej warstwie gleby o grubości 2,54 cm i dlatego są łatwo zwalczane przez środki chwastobójcze stosowane przed wejściem lub przez jednorazowe potraktowanie środkiem po wejściu. Jednak chwasty o dużych nasionach

kiełkują nierównomiernie z różnej głębokości i w różnych okresach sezonu uprawy, powodując „szybki odrost” lub kolejne generacje chwastów podczas sezonu uprawnego.

Oprócz chwastów szerokolistnych, które kiełkują nierównomiernie w środowisku soi, na te same trudności napotyka się w przypadku chwastów trawiastych, które nie zostały zwalczone przez środki zastosowane przed wejściem.

Środek według wynalazku, stosowany po wejściu, zapewnia wyjątkową stabilność w zwalczaniu później wschodzących chwastów lub szybkich odrostów po tym samym, wczesnym zastosowaniu do zwalczania pierwszego odrostu chwastów. Jest to możliwe, gdyż środki te wykazują działanie zwalczające przedwejściowe przy zastosowaniu ich po wejściu w ilości 0,14—0,84 kg/ha. Zwalczanie chwastów osiągnięte po jednorazowym traktowaniu środkiem, zawierającym jako substancję czynną związki α -hydroksykarboksylanowe jest szczególnie korzystne, gdy wziąć szczegółowo pod uwagę praktyczne trudności związane ze stosowaniem środków chwastobójczych po wejściu, szczególnie kiedy stosuje się je w późnym okresie wzrostu uprawy.

Ostateczna skuteczność środka chwastobójczego może być funkcją sposobu jego stosowania na powierzchni wzrostu uprawy i chwastów. Dzieje się tak, gdyż działanie chwastobójcze i tolerancja wobec uprawy związana jest z szeregiem czynników fizycznych i chemicznych. Np. może mieć znaczenie względna charakterystyka fizyczna rośliny chwastu u uprawy. Sелеktywność ulega poprawie, gdy środek chwastobójczy stosuje się po wejściu na chwasty, które mają liście o większej, bardziej szorstkiej powierzchni niż liście towarzyszącej uprawy, takiej jak zboża, które mają wąskie, gładkie liście. Jeśli jednak uprawa ma liście większe i bardziej szorstkie niż chwasty, skuteczność działania środka chwastobójczego zastosowanego po wejściu może ulec znacznemu zmniejszeniu.

Ostatnio rozwinięte techniki rolne podkreślają wagę sposobu stosowania środka chwastobójczego. W uprawianiu soi nastąpiła ogólna zmiana, polegająca na wysiewaniu soi w węższych rzędach. Stosowane do wysiewania soi rzędy 90 cm zmniejszono na rzędy węższe, 35—50 cm, podczas gdy obecnie wysiewa się soję z siewników w rzędach tak wąskich jak 20 cm. Powodem tej zmiany jest zwiększenie zbiorów uprawy soi.

Jednak główną wadą takiego sposobu jest trudność, na jaką napotyka rolnik w kultywowaniu takich wąskich rzędów i w zwalczaniu chwastów, które nie zostały zwalczone przez środek chwastobójczy zastosowany przed wejściem. Soja w wąskich rzędach zacięcia lub zamyka rzędy szybciej, niż soja uprawiana w sposób konwencjonalny. Powoduje to, że bardzo trudno jest następnie dosięgnąć chwasty, nie zniszczone środkiem chwastobójczym stosowanym przed wejściem, stosując środek chwastobójczy głównie po wejściu.

Każdą z wymienionych trudności, związanych ze stosowaniem środków chwastobójczych po wej-

ścisłu można złagodzić, stosując środki według wynalazku, zawierające jako substancję czynną związki α -hydroksyalkanokarboksylanowe. Zastosowanie przed wzejściem lub wcześniej po wzejściu środka zawierającego jako substancję czynną związek α -hydroksyalkanokarboksylanowy zapewnia znaczne resztkowe działanie przedwzėjściowe, zwalczając późniejsze odrosty chwastów.

Środki chwastobójcze według wynalazku, zawierające jako substancję czynną α -hydroksyalkanokarboksylany mogą zapewnić istniejące i późniejsze przedwzėjściowe zwalczanie chwastów. Pozwalałoby to utrzymać powierzchnię gruntu przez dłuższy okres czasu w stanie wolnym od chwastów. Ten dłuższy okres zwalczania może być wystarczający, aby pozwolić roślinom soi dostatecznie zaciemnić rzędy, tłumiąc tym samym wzrost późnosezonowych chwastów i zmniejszając lub eliminując potrzebę kultywacji w celu zwalczania pozostałych chwastów.

Wzrastający koszt energii do napędzania maszyn rolniczych i konieczność zachowywania wilgoci w glebie oraz zmniejszania erozji gleby doprowadziły do rozwoju minimalizujących pozostawanie nieuprawionej ziemi zabiegów rolniczych. W tym ostatnim przypadku ziemi nie orze się, a nasiona są wysiewane bezpośrednio do ściółki gleby lub rzędku po poprzedniej uprawie w jednorazowej operacji przy użyciu specjalnego sprzętu. Praktyka ta zależy w dużej mierze od stosowania środków chwastobójczych do zabijania istniejącej wegetacji (po wzejściu) i zapewnienia przedwzėjściowego zwalczania chwastów tak, że można założyć uprawę bez zabiegów kultywacyjnych. Obecna dostępność środków chwastobójczych dyktuje stosowanie mieszanki tych środków do zwalczania istniejących chwastów po wzejściu i zwalczania kiełkujących chwastów przed wzejściem.

Unikalne działanie środków według wynalazku, zawierających jako substancję czynną α -hydroksyalkanokarboksylany, po wzejściu z dalszym działaniem przedwzėjściowym jest szczególnie odpowiednie w przypadku stosowania techniki rolnej minimalizującej pozostawanie gleby w stanie nieuprawionym.

Dalszą zaletą środków według wynalazku, zawierających jako substancję czynną α -hydroksyalkanokarboksylany jest ich elastyczność chwastobójcza zarówno w uprawach soi jak i zboża. Co raz częściej rozwija się praktyka stosowania środków chwastobójczych przed zasiewem, stosowanych zwyczajowo za pomocą dużych urządzeń. Pozwala to rolnikowi stosować środek na dużym areale w ciągu krótkiego okresu czasu. Niekiedy jednak warunki pogodowe i inne czynniki ulegają zmianie i rolnik chciałby przestawić się z uprawy zboża na uprawę soi.

Ponieważ α -hydroksyalkanokarboksylany są tolerancyjne zarówno dla zboża jak i soi, użycie zawierających je środków pozwala na przestawienie się z uprawy zboża na uprawę soi nawet po zastosowaniu środka chwastobójczego.

Środki chwastobójcze według wynalazku, zawierające jako substancję czynną α -hydroksyalkano-

karboksylany wydają się być skuteczne w większości rodzajów gleby i w różnych warunkach środowiskowych. Jest to ważną zaletą tych środków w porównaniu z licznymi znanymi środkami chwastobójczymi, które dla osiągnięcia skutecznego działania chwastobójczego w niektórych rodzajach gleb, np. w glebach o dużych zawartościach substancji organicznych wymagają stosowania w większych ilościach. Środki według wynalazku, zawierające jako substancję czynną α -hydroksyalkanokarboksylany wymagają też dla działania chwastobójczego minimalnej ilości wilgoci w glebie.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku można stosować w różnych postaciach w celu osiągnięcia pożądanego efektu chwastobójczego. I tak, mogą one być stosowane jako takie w postaci ciała stałego lub w postaci par, ale najkorzystniej stosuje się je jako składnik czynny środków chwastobójczych zawierających również nośnik.

Środki te stosuje się korzystnie bezpośrednio na glebę a często wprowadza się je do gleby. Można stosować je jako granulaty lub pyły; jako ciecz do spryskiwania lub jako mgły rozpylane gazem. Mogą one zawierać oprócz nośnika dodatki takie jak emulgatory, środki wiążące, gazy sprężone do stanu ciekłego, substancje zapachowe, stabilizatory i tym podobne. Można stosować najróżnorodniejsze cieckie i stałe nośniki. Przykładami, nie stanowiącymi ograniczenia, stałych nośników są talk, bentonit, ziemia okrzemkowa, pirofilit, ziemia fułerska, gips, mączka pochodząca z mason bawełny i łupin orzechów oraz różne naturalne i syntetyczne glinki o pH nie przekraczającym około 9,5. Przykładami, nie stanowiącymi ograniczenia, nośników ciekłych są woda, rozpuszczalniki organiczne, takie jak alkohole, ketony, amidy i estry, oleje mineralne takie jak ropa naftowa, oleje lekkie i oleje średnie oraz oleje roślinne, takie jak olej z ziaren bawełny.

Środki ochrony roślin zawierające substancję czynną, oraz nośnik mogą być wytwarzane jako preparaty gotowe do stosowania bądź jako koncentraty. Koncentraty zawierają na ogół większą ilość substancji czynnej niż preparaty gotowe do stosowania i w związku z tym wymagają rozcieńczenia przed użyciem. Zarówno preparaty gotowe do stosowania jak i koncentraty mogą być w postaci ciekłej lub stałej, to jest zawierać substancję czynną zmieszaną ze stałym lub ciekłym nośnikiem.

Ilość substancji czynnej w środku chwastobójczym będzie zależała przede wszystkim od tego czy środek ten stanowi koncentrat czy preparat gotowy do stosowania. Koncentraty zawierają na ogół od 5 do 95% wagowych, korzystnie od 10 do 80% wagowych substancji czynnej. Stężenie substancji czynnej w preparatach gotowych do stosowania zmienia się w zależności od sposobu stosowania konkretnego preparatu i od pożądanego dawki. Na ogół preparaty gotowe do stosowania zawierają od 0,001 do 1, korzystnie 0,01 do 0,1% wagowego substancji czynnej. Tak więc, środki chwastobójcze mogą zawierać od 0,001 do 95%

wagowych substancji czynnej, przy czym rzeczywista zawartość uzależniona jest od charakteru środka i od sposobu jego zastosowania.

Koncentraty mogą mieć zarówno postać ciekłą jak i stałą. Zazwyczaj rozcieńcza się je wodą tworząc emulsje czy zawiesiny o mniejszej zawartości substancji czynnej. Alternatywnie, ciekłe lub stałe koncentraty mogą być rozcieńczane ciekłymi lub stałymi nośnikami aby otrzymać końcowy preparat gotowy do stosowania. Ciekłe koncentraty korzystnie zawierają substancję czynną oraz środek emulgujący, rozpuszczone w ciekłym rozpuszczalniku, np. rozpuszczalniku organicznym typu podanego wyżej. Emulgatorem jest odpowiednio emulgator anionowy, kationowy lub niejonowy, taki jak np. dodecylbenzenosulfonian sodowy lub pochodna tlenku etylenu i alkilofenolu, merkaptan, amina lub kwas karboksylowy. Koncentraty ciekłe korzystnie zawierają od 10 do 30% wagowych, np. 25% wagowych substancji czynnej tj. 1 kg substancji czynnej na 4 kg koncentratu.

Inną, korzystną postacią koncentratu są zwilżane proszki. Zawierają one odpowiedni składnik aktywny, drobno zmielony nośnik oraz co najmniej jeden środek powierzchniowo czynny w celu polepszenia zwilżalności lub zdolności do dyspergowania. Stałymi nośnikami dogodnymi do otrzymywania zwilżalnych proszków mogą być zarówno substancje organiczne jak i nieorganiczne.

Odpowiednimi nośnikami organicznymi są mączka sojowa, mączka z łupin orzecha włoskiego lub mączka drzewna albo pył tytoniowy. Odpowiednimi nośnikami nieorganicznymi są glinki typu bentonitu, kaolinu, ziemi fullerskiej i podobnych; krzemionki, takie jak ziemia okrzemkowa; krzemiany, takie jak talk, pirofillit lub krzemiany metali ziem alkalicznych; węglany wapnia i magnezu. Nośnik może być pojedynczą substancją lub mieszaniną drobno zmielonych stałych składników.

Środki powierzchniowo czynne lub ich mieszaniny stanowią na ogół 1–10% wagowych preparatu w postaci zwilżalnego proszku.

Odpowiednimi środkami dyspergującymi są formaldehydonaftalenosulfonian sodowy lub lignosulfonian sodowy. Zwilżalne środki obejmują również wyższe sulfoniany alkiloarylowe („wyższy alkil” oznacza grupę alkilową o co najmniej 8 atomach węgla), takie jak dodecylbenzenosulfonian wapniowy, siarczany alkoholi, alkilofenoksytoksytoksyetylosulfoniany sodowe, dwuoktylosulfobursztynian sodowy i produkty kondensacji tlenku etylenu z alkoholami tłuszczowymi, kwasami tłuszczowymi lub wyższymi alkilofenolami, takimi jak oktylofenoksypolietoksytanol.

Środki zwiększające przylepność lub środki rozpraszające obejmują także substancje jak laurynian mannitolowoglicerynowy lub kondensat poligliceryny i kwasu oleinowego zmodyfikowany bezwodnikiem ftalowym. Zawartość substancji czynnej w zwilżalnym proszku może być rzędu 20–80% wagowych, korzystnie 50–80%.

Pyły mogą być wytwarzane przez połączenie substancji czynnej ze stałym nośnikiem, takim jak drobno sproszkowane glinki, talk, krzemionka i

syntetyczne krzemiany, węglany metali ziem alkalicznych, oraz z rozcieńczalnikami pochodzenia naturalnego, takimi jak pył tytoniowy czy mączka z łupin orzechów. Granulaty można sporządzić z takich samych rodzajów stałych nośników, o większych rozmiarach cząstek rzędu 15–60 mesh. Do tego rodzaju stałych preparatów można dodawać niewielkie ilości środka dyspergującego.

Stężenie substancji czynnej w pyłach i granulatach jest rzędu 1–20% wagowych. Stałe nośniki stosowane w tych preparatach muszą być zasadniczo obojętne lub mogą być w części bądź w całości nawozami sztucznymi, takimi jak siarczan amonowy lub inne sole amonowe, mocznik, fosforany wapnia, chlorek potasowy czy wysuszona krew.

Jedną ze szczególnie korzystnych metod przygotowania stałych preparatów jest traktowanie stałego nośnika substancjami czynnymi rozpuszczonymi w rozpuszczalniku, a następnie odparowanie rozpuszczalnika. Powoduje to, że nośnik, będący zazwyczaj w postaci drobno zmielonych cząstek, zostaje zaimpregnowany substancją czynną. Innym sposobem jest użycie mieszaniny substancji czynnych w stanie stopionym lub w postaci rozpylonej.

Stężenie substancji czynnej w preparacie gotowym do stosowania będzie zależało nie tylko od pożądanej dawki (zazwyczaj rzędu 0,2–10 kg/ha) ale również od stosowanego sposobu rozpraszania. Zwilżalne proszki i ciekłe koncentraty stosuje się na ogół w postaci wodnych roztworów do opryskiwania w ilości od 10 do 1500 litrów na hektar. Przy stosowaniu naziemnym, ilość roztworu będzie na ogół rzędu 100 do 500 l/ha, podczas gdy przy rozpylaniu z powietrza stosuje się go w ilości od 15 do 80 l/ha.

Środki według wynalazku, zawierające jako substancję czynną α -hydroksyalkanoilkarboksylany korzystnie stosuje się w postaci koncentratów do emulgowania, aby uzyskać maksymalną elastyczność zarówno przy stosowaniu przed jak i po wejściu. Koncentraty do emulgowania są łatwe do operowania nimi przez rolników i zapewniają maksymalne działanie środka przed i po wejściu ze względu na jednorodność pokrycia środkiem ulistnienia i gruntu. Ten rodzaj preparatów zapewnia cienką, jednocząsteczkową barierę chemiczną powodującą, że chwasty i chwastki stykają się na obszarze o maksymalnej powierzchni. Na powierzchni gleby dostępny jest środek chemiczny, zwalczający chwasty kiełkujące z różnych głębokości gleby. Ta sama zasada działa przy stosowaniu środka po wejściu, gdyż koncentrat do emulgowania umożliwia doskonałe pokrycie listowia chwastów trudnych do zwalczania, takich jak rzepień, o gładkich, woskowatych liściach.

Środki według wynalazku można stosować przed wejściem i zasiewem, wprowadzając je do gleby, lub po wejściu. Można je stosować wcześniej po wejściu, np. na etapie pojawiania się pierwszego rzeczywistego liścia uprawy i chwastu, lub na etapie pojawiania się pierwszych trzech liści ponad ziemią lub przy wyrośnięciu roślin na wyso-

kość około 10 cm. Przy stosowaniu w taki sposób najlepiej wykorzystuje się resztkowe działanie przed wzejściem.

Środki według wynalazku wykazują też wyższą aktywność przy późnym stosowaniu po wzejściu, kiedy chwasty są wyrosnięte i najtrudniejsze do zwalczania. Takie późne stosowanie po wzejściu ma miejsce, gdy rośliny osiągną wysokość ponad 10 cm.

Jeden ze środków według wynalazku, zawierający jako substancję czynną 5-[2-chloro-4-(trójfluorometylofenoksy)-2-nitrobenzoesan etoksylkarbonylometylu, określony wcześniej jako związek nr 2, oceniano w próbach prowadzonych w powtarzalnych próbach polowych na poletkach o wymiarach 3×8 m, badając ich aktywność przed wzejściem, przy wprowadzeniu środka do gleby przed zasiewem i po wzejściu. W próbach tych oceniano także dostępne w handlu środki chwastobójcze do stosowania przed wzejściem i zasiewem przez wprowadzanie do gleby, o nazwach Sencor, Lorox, Lasso i Modown. W próbach po wzejściu oceniano też dostępne w handlu środki chwastobójcze przeznaczone do stosowania po wzejściu o nazwie Basagran i Blazer. Związek nr 2 stosowano w tych próbach w postaci koncentratu do emulgowania w ilości 240 g/litr.

W próbach przedwzjęciowych i przedzasiewowych z wprowadzaniem środka chwastobójczego do gleby, poletka doświadczalne zasiewano wstępnie chwastami szerokolistnymi (powojem, ślaziem indiańskim i gorczycą polną), chwastami trawiastymi (włośnicą, wyczyńcem i włośnicą zieloną) oraz soją. W obu próbach stosowano środek zawierający jako substancję czynną związek nr 2 w różnych ilościach, odpowiadających od 0,28—1,12 kg/ha substancji czynnej w 24,75 litrach wody na ha, stosując kalibrowany rozpylacz rowerowy z wysięgnikiem o długości 150 cm. Traktowania przed wzejściem dokonywano jednolicie na powierzchni gleby tego samego dnia lecz po wysianiu chwastów i soi.

W przypadku stosowania środka przed zasiewem z wprowadzeniem go do gleby, wprowadzano go jednolicie w górnej warstwie gleby o grubości 2,54 cm przy użyciu Lely Roterra przed wysianiem chwastów i soi.

Środek zawierający jako substancję czynną związek nr 2 zapewnia doskonałe zwalczanie chwastów trawiastych w próbach przed wzejściem w dawce 0,28 kg/ha. Zwalczanie większości chwastów szerokolistnych i chwastów trawiastych jest również doskonałe przy dawkach 0,56 kg/ha i wyższych, przy dobrej tolerancji wobec soi. Stosowanie środka zawierającego jako substancję czynną związek nr 2 przed zasiewem przez wprowadzanie go do gleby daje bardzo dobre zwalczanie chwastów, lecz nieco mniejsze, niż przy stosowaniu przed wzejściem. W próbach, w których środek stosuje się przed wzejściem i przed zasianiem z wprowadzeniem środka do gleby, dawka związku nr 2 wynosząca 0,56 kg/ha daje wyniki równie dobre lub lepsze niż każdy z badanych handlowych środ-

ków chwastobójczych w odpowiednich, zalecanych dla nich dawkach.

Prowadzono dwie próby po wzejściu. W obu próbach zasiano rzepień, powój, ślazię indiański i soję. W pierwszej próbie, środek stosowano po wzejściu, z góry na soję i chwasty, gdy chwasty osiągały wysokość 5—15 cm. W drugiej próbie, środek stosowano po wzejściu, gdy chwasty osiągnęły wysokość 15—25 cm. Oceny stopnia zwalczania chwastów dokonywano po dwóch i czterech tygodniach po każdym stosowaniu środka.

W pierwszej próbie, w której stosowano środek zawierający jako substancję czynną związek nr 2 po wzejściu na chwasty o wysokości 5—15 cm, osiągnęto poziom zwalczania przy dawkach 0,28 kg/ha i wyższych. W próbie tej soja wykazuje dobrą tolerancję wobec związku nr 2. Po siedmiu tygodniach po potraktowaniu poletek środkiem a po trzech tygodniach od ostatniej oceny dokonano niezwykłej obserwacji.

Poletka traktowane środkiem według wynalazku w różnych dawkach zawierały zaledwie kilka chwastów, podczas gdy poletka z soją traktowane po wzejściu środkami chwastobójczymi dostępnymi w handlu, wykazywały wzrost chwastów i poważną konkurencję dla soi ze strony chwastów które wyklikowały po potraktowaniu poletka środkiem, a których nie było w czasie stosowania środka.

Wskazuje to, że związek nr 2 ma doskonałą zdolność do zwalczania chwastów wcześniej po wzejściu z dalszą aktywnością przed wzejściem w dawkach 0,28 do 0,56 kg/ha.

Pozwala to wnioskować, że związek nr 2 zwalcza późno pojawiające się chwasty i odrosty chwastów, wykazując aktywność przed wzejściem po zastosowaniu po wzejściu w celu zwalczania wczesnych populacji chwastów.

W drugiej próbie, w której środek zawierający jako substancję czynną związek nr 2 stosowano późno po wzejściu, uzyskuje się całkowite zwalczanie chwastów o wysokości 15—25 cm, traktowanych dawką środka 1,12 kg/ha (nie stosowano mniejszych dawek ze względu na ograniczoną ilość próbki). Środki chwastobójcze dostępne w handlu, stosowane w tych samych dawkach zapewniają tylko dobre zwalczanie tych starszych chwastów, które są zwykle bardziej odporne.

Korzystne środki według wynalazku zawierają jako substancję czynną związek o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub alkil o 1—4 atomach węgla a R oznacza grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla. Niektóre konkretne, szczególnie korzystne związki przedstawiono w tabelicy, w której t.t. oznacza temperaturę topnienia, IR oznacza widmo w podczerwieni, a NMR oznacza widmo magnetycznego rezonansu jądrowego.

Przykład I. Wytwarzanie 5-[2-chloro-4-(trójfluorometylofenoksy)-2-nitrobenzoesanu etoksylkarbonylometylu.

Do roztworu 83,7 g (0,8 mola) glikolanu etylu i 306 g (0,8 mola) chlorku 5-[2-chloro-4-(trójfluorometylofenoksy)-2-nitrobenzoilu w 800 ml toluenu, poddawanego mieszanii i chłodzonego w kąpieli

Tablica

Związek nr	R ₁	R	Nazwa	Własności fizyczne
1	H	CH ₃ O-	5-[2-chloro-4-/trójfluorometylo/fenoksy]-2-nitrobenzoesan metoksykarbonylometylu	t.t. 102—103°C
2	H	C ₂ H ₅ O-	5-[2-chloro-4-/trójfluorometylo/fenoksy]-2-nitrobenzoesan etoksykarbonylometylu	t.t. 58—59°C
3	CH ₃	CH ₃ O-	5-[2-chloro-4-/trójfluorometylo/fenoksy]-2-nitrobenzoesan metoksykarbonylo-1-etylu	olej; IR: 1740, 1523, 1580 cm ⁻¹ NMR: singlet 3,8, ppm, dublet 1,6 ppm, multiplet 5,43 i 7—8,25 ppm
4	CH ₃	C ₂ H ₅ O-	5-[2-chloro-4-/trójfluorometylo/fenoksy]-2-nitrobenzoesan etoksykarbonylo-1-etylu	t.t. 46—49°C
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O-	5-[2-chloro-4-/trójfluorometylo/fenoksy]-2-nitrobenzoesan etoksykarbonylo-1-propylu	olej
6	H	n-C ₃ H ₇ O-	5-[2-chloro-4-/trójfluorometylo/fenoksy]-2-nitrobenzoesan n-propoksykarbonylometylu	t.t. 42—44°C
7	H	n-C ₄ H ₉ O-	5-[2-chloro-4-/trójfluorometylo/fenoksy]-2-nitrobenzoesan n-butoksykarbonylometylu	t.t. 42—44°C
8	H	III rz.- C ₄ H ₉ O-	5-[2-chloro-4-/trójfluorometylo/fenoksy]-2-nitrobenzoesan III-rzęd. butoksykarbonylometylu	olej; IR: 1735, 1522, 1575 cm ⁻¹ NMR: singlet 1 przy 1,43, 4,75 ppm, multiplet przy 7—8,3 ppm
9	CH ₃	C ₂ H ₅ O-	5-[2-chloro-4-/trójfluorometylo/fenoksy]-2-nitrobenzoesan etoksykarbonylo-1/L/-etylu	olej; IR: 1735, 1522, 1577 cm ⁻¹ NMR: multiplet 1 przy 1,2, 1,5, 4,21, 5,35, 7—8,2 ppm

łodowej, wkrapla się 80,8 (0,8 mola) trójetyloaminy. Podczas wkrapiania reguluje się reakcję egzotermiczną tak, aby temperatura nie przekroczyła 35°C. Następnie podnosi się temperaturę do 62°C i całość utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 5 godzin. Po ochłodzeniu odsąca się osad, a roztwór toluenowy przemywa 5% roztworem wodorotlenku sodu i następnie nasyconym roztworem chloru sodu. Suchy roztwór toluenowy odpędza się na wyparce obrotowej, otrzymując 225 g brązowego oleju. Analiza metodą spektroskopii masowej i chromatografii fazy parowej wskazuje, że oprócz

pożądanego produktu otrzymuje się około 1% 5-[2-chloro-4-/trójfluorometylo/fenoksy]-2-nitrobenzoesanu etylu i 9% 3-[2-chloro-4-/trójfluorometylo/fenoksy]-2-nitrobenzoesanu etoksykarbonylometylu. Produkt można oczyszczać dalej przez krystalizację z heksanu, otrzymując białą substancję stałą o temperaturze topnienia 58—59°C. Widmo IR (czysta substancja): C 0, 1745 i 1760 cm⁻¹. Widmo NMR (CDCl₃): triplet 1,30 ppm (3H, J = 3,6 Hz), kwartet 4,33 ppm (2H, J = 3,6 Hz), singlet 4,92 ppm (2H), kompleks, multiplet

7,1—8,1 ppm (5H) i dublet 8,21 ppm (1H, J = 4,5 Hz)

Szereg związków, stanowiących substancję czynną środka według wynalazku można wytworzyć, zastępując aktywny chlorowec (np. chlorowcoalkil X) solą kwasu (np. o wzorze ArC(=O)OM, w którym M oznacza kation, zwłaszcza sodu, a Ar o-
znacza ugrupowanie o wzorze /p-Z/ /o-X₁/ /o-X₂/ /C₆H₂-O-C₆H₃-/p-NO₂/ /m-COOM/. Przykład takiego postępowania podano w przykładzie II.

Przykład II. Do poddawanego mieszanin 85% roztworu wodorotlenku potasu (0,66 g, 0,01 mola) w 25 ml etanolu dodaje się kwas 5-[2-chloro-4-/trójfluorometylo/fenoksy]-2-nitrobenzoesowy. Następnie do mieszaniny tej dodaje się w temperaturze 30°C 1,67 g (0,01 mola) bromooctanu etylu. Podnosi się temperaturę mieszaniny do 70°C i utrzymuje ją w ciągu 18 godzin. Ochłodzony roztwór wylewa się do wody, a powstały olej zostala się w białe ciało stałe, które odsąca się i suszy, otrzymując 3,85 g produktu (wydajność 86%) o temperaturze topnienia 55—56°C.

Dalszą alternatywną syntezę przedstawiono na schemacie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy zapewniający selektywne zwalczanie chwastów przez cały sezon uprawy poprzez działanie przed wzejściem i po wzejściu po jednorazowym zastosowaniu w ciągu sezonu uprawowego na uprawianej powierzchni, zawierający znane dodatki i działającą chwastobójczą ilość substancji czynnej, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden związek o ogólnym wzorze 1, w którym X_1 oznacza atom chlorowca, X_2 oznacza atom chlorowca lub atom wodoru, Z oznacza polichlorowcoalkil o 1—9 atomach chlorowca i 1—4 atomach węgla, R_1 oznacza atom wodoru lub alkil o 1—4 atomach węgla, a R oznacza grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub alkil o 1—4 atomach węgla, a R oznacza grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla.

3. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 oznacza atom wodoru, metyl lub etyl.

4. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 2, w którym R oznacza grupę alkoksylową o 1—2 atomach węgla, a R_1 oznacza atom wodoru, metyl lub etyl.

5. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-[2-chloro-4-/trój-fluorometylo/-fenoksy]-2-nitrobenzoesan metoksykarbonylometylu.

6. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-[2-chloro-4-/trój-fluorometylo/-fenoksy]-2-nitrobenzoesan etoksykarbonylometylu.

7. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-[2-chloro-4-/trój-fluorometylo/-fenoksy]-2-nitrobenzoesan metoksykarbonylo-1-etylu.

8. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-[2-chloro-4-/trój-fluorometylo/-fenoksy]-2-nitrobenzoesan etoksykarbonylo-1-etylu.

9. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-[2-chloro-4-/trój-fluorometylo/-fenoksy]-2-nitrobenzoesan etoksykarbonylo-1-propylu.

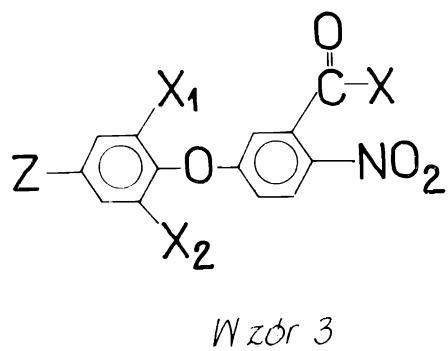
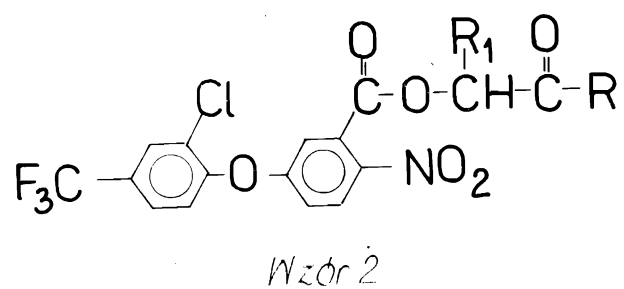
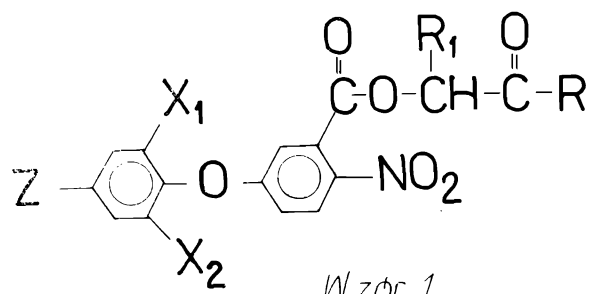
10. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-[2-chloro-4-/trój-fluorometylo/-fenoksy]-2-nitrobenzoesan n-propoksykarbonylometylu.

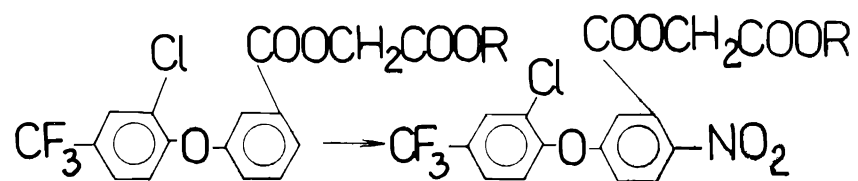
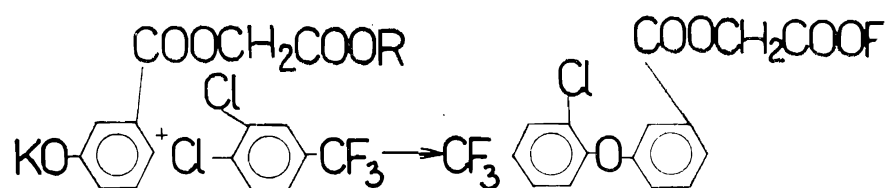
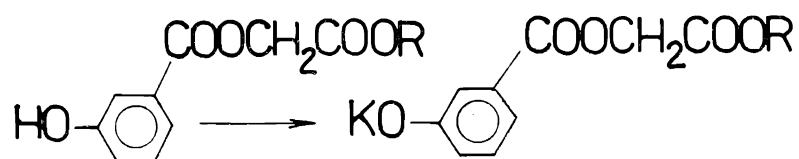
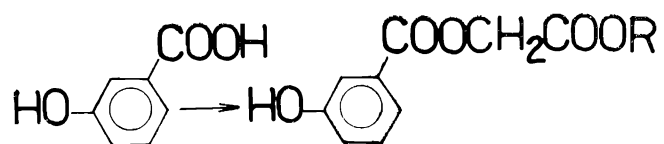
11. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-[2-chloro-4-/trój-fluorometylo/-fenoksy]-2-nitrobenzoesan n-butoksykarbonylometylu.

12. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-[2-chloro-4-/trój-fluorometylo/-fenoksy]-2-nitrobenzoesan III Irzęd. bu-toksykarbonylometylu.

13. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 5-[2-chloro-4-/trój-fluorometylo/-fenoksy]-2-nitrobenzoesan etoksykarbonylo-1/L/-etylu.

14. Sposób wytwarzania 2-nitro-5-/podstawionych-fenoksy/benzoesowych estrów α -hydroksyalkano-karboksylanów o ogólnym wzorze 1, w którym X_1 oznacza atom chlorowca, X_2 oznacza atom chlorowca lub atom wodoru, Z oznacza polichlorowcoalkil o 1—9 atomach chlorowca i 1—4 atomach węgla, R_1 oznacza atom wodoru lub alkil o 1—4 atomach węgla, a R oznacza grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 3, w którym X oznacza atom chlorowca lub grupę OM, a M, X_1 , X_2 i Z mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze $YCR_1HC/ = O/R$, w którym Y oznacza grupę hydroksylową lub atom chlorowca, a R i R_1 mają wyżej podane znaczenie, przy czym gdy X oznacza atom chlorowca, to wówczas Y oznacza grupę hydroksylową.





Schemat