



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.IX.1968 (P 129 120)

Pierwszeństwo: 19.IX.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 20.VIII.1973

Kl. 45I,9/22

MKP A01n 9/22

UKD

Współtwórcy wynalazku: Carl Metzger, Ludwig Eue, Helmuth Hack

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkus-
sen (Niemiecka Republika Federalna)

Środek chwastobójczy

1

Wynalazek dotyczy środka chwastobójczego, zawierającego jako składnik czynny nowe N-podstawione 5-amino-1,3,4-tiadiazole.

Wiadomo, że tiazolilo-moczniki, np. N-(4-metylo-1,3-tiazolilo-2)-N-metylomocznik można stosować jako herbicyd (belgijski opis patentowy 679 138).

Stwierdzono że nowe N-podstawione 5-amino-1,3,4-tiadiazole o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, alkenylowy lub grupę alkilomerkapto, R' oznacza niższy rodnik alkilowy, niższą grupę chloroalkilową, alkoksylową, aryloksylową lub grupę o wzorze 2, w którym R'' oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy i R''' oznacza niższy rodnik alkilowy lub alkenylowy, wykazują silniejsze działanie chwastobójcze, a zwłaszcza lepsze selektywne działanie chwastobójcze niż znane tiadiazole.

We wzorze 1 R korzystnie oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, alkenylowy o 3 atomach węgla i grupę alkilomerkapto o 1—4 atomach węgla, R' oznacza korzystnie rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, grupę chloroalkilową o 1—4 atomach węgla i 1—3 atomach chloru, alkoksylową o 1—4 atomach węgla i fenoksylową, R'' oznacza korzystnie atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla R''' oznacza korzystnie rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla i alkenylowy o 2—4 atomach węgla.

Związki czynne według wynalazku wpływają na wzrost roślin i w związku z tym mogą być stosowane do defoliacji lub wysuszenia zielonych części

2

roślin. W tym przypadku służą one jako środki pomocnicze ułatwiające zbiory. Przede wszystkim jednak nadają się do zwalczania chwastów. Pod chwastami w szerokim znaczeniu rozumie się wszystkie rośliny rosnące w miejscach, gdzie są one niepożądane.

Związki według wynalazku działają jako herbicydy totalne lub selektywne w zależności zasadniczo od użytej ich ilości. Można je stosować przy następujących roślinach: dwuliścienne, np. gorczyca (*Sinapia*), pieprzyc (Lepidium), przytulia czepna (*Galium*), gwiazdnica pospolita (*Stellaria*), rumianek (*Matricaria*), żółtnica drobnokwiatowa (*Galinsoga*), komosa (*Chemopodium*), pokrzywa (*Urtica*), starzec (*Senecio*), bawełna (*Gossypium*), buraki (*Beta*), fasola (*Phaseolus*), marchew (*Daucus*), ziemniaki (*Solanum*), kawa (*Coffea*); jednoliścienne jak tymotka (*Phleum*), wiechlina (*Poa*), kostrzewa (*Festuca*), (Eleusine), włośnica (*Setaria*), życica (*Lolium*), stokłosa (*Bromus*), chwastnica jednostronna (*Echinochloa*), kukurydza (*Zea*), ryż (*Oryza*), owies (*Avena*), jęczmień (*Gerste*), pszenica (*Triticum*), jęczmień (*Panicum*), trzcina cukrowa (*Saccharum*).

Związki czynne można przeprowadzić w zwykłe zestawy, takie jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty, granulaty. Zestawy wytwarza się znanym sposobem, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozrzedzalnikami, to jest rozpuszczalnikami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie przy stosowaniu środków powierzchniowo-czynnych, a więc emulgatorów i/lub dyspersatorów. W przypadku stosowania wody

jako rozcieńczalnika można stosować także pomocniczo rozpuszczalniki organiczne. Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się zasadniczo: związki aromatyczne, jak ksylen i benzen, chlorowane związki aromatyczne jak chlorobenzeny, parafiny, jak frakcje ropy naftowej, alkohole jak metanol i butanol, rozpuszczalniki silnie polarne, jak dwumetyloformamid i sulfolenok, dwumetylowy oraz wodę; jako stałe nośniki: naturalne mączki mineralne, jak kaoliny, tlenki glinu, talk i kreda oraz syntetyczne mączki mineralne, jak wysokodispersyjny kwas krzemowy i krzemiany; jako emulgatory: niejonotwórcze i anionowe emulgatory, jak estry polioksyetylenu i kwasu tłuszczowego i estery polioksyetylenu i alkoholu tłuszczowego, np. eter alkiloarylowo-poliglikolowy, alkilosulfoniany i arylosulfoniany; jako dyspergatory: ligninę, ługi posiarączynowe i metylocelulozę. Związki według wynalazku mogą być zawarte w zestawach w mieszaninie z innymi znanymi substancjami czynnymi. Zestawy zawierają na ogół 0,1–95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5–90% wagowych.

Związki czynne można stosować same lub w postaci ich zestawów lub przygotowanych z nich preparatów, jak gotowe do użycia roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Sposoby stosowania są znane, np. przez polewanie, opryskiwanie mgławicowe, rozpylanie mgławicowe, rozpylanie lub rozsiewanie. Środek według wynalazku można stosować zarówno przed wzejściem roślin, jak też po wzejściu roślin. Przy stosowaniu przed wzejściem roślin dawka może wahać się w szerokich granicach. Przeważnie stosuje się 1–50 kg na hektar. Przy stosowaniu po wzejściu roślin stężenie substancji czynnej może wahać się również w szerokich granicach. Na ogół wynosi 0,01–5%, korzystnie 0,25–1%.

Związki o wzorze 1 wytwarza się przez reakcję 5-amino-1,3,4-tiadiazoli o wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie z izocyjanianami o wzorze $R'-N=C=O$, w którym R' ma wyżej podane znaczenie lub z chlorkami kwasowymi o wzorze 4 albo 5, w których R'' i R''' mają wyżej podane znaczenie i Hal oznacza atom chlorowca, w obecności środków wiążących kwas lub z bezwodnikami kwasów o wzorze 6, w którym R' ma wyżej podane znaczenie.

Przy stosowaniu 2-propylo-5-amino-1,3,4-tiadiazolu i izocyjanianu metylu jako związków wyjściowych przebieg reakcji przedstawia schemat 1. Przy stosowaniu chlorku kwasu dwumetylokarbaminowego do reakcji z podanym wyżej tiadiazolem przebieg reakcji przedstawia schemat 2. Przebieg reakcji z bezwodnikiem kwasu octowego odpowiada schematowi 3.

Niektóre aminotiadiazole o wzorze 3 stosowane jako produkt wyjściowy są znane. Nowe tiadiazole można wytworzyć tak samo, jak znane tiadiazole, np. przez reakcję odpowiednich 1-acylo-tio-semikarbazydów ze środkami odszczepiającymi wodę, jak bezwodnik kwasu octowego [Chemischer Berisch 29 2511 (1896)]. Związki wyjściowe o wzorach $R'-N=C=O$ 4, 5 i 6 są również znane.

Korzystnie stosuje się następujące izocyjaniany: izocyjanian metylu, izocyjanian etylu i izocyjanian izopropylu. Korzystnie stosowanym chlorkiem kwasowym jest, np. chlorek kwasu dwumetylokarbaminowego,

propionowego i monochlorooctowego, chlorek dwuchloroacetylu i chloromrówczan metylu.

Jako rozcieńczalniki można stosować wszystkie objęte rozpuszczalniki organiczne. Korzystnie stosuje się węglowodory, jak benzen, toluen, etery, jak eter etylowy, dioksan, czterowodorofuran, chlorowane węglowodory, jak chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, ketony, jak aceton, estry, jak octan etylu oraz nitryl kwasu octowego i dwumetyloformamid.

Jako środki wiążące kwas można stosować wszystkie znane środki wiążące kwas. Korzystnie stosuje się wodorotlenki metali alkalicznych, węglany metali alkalicznych i trzeciorzędowe aminy. Szczególnie przydatne są zwłaszcza wodorotlenek sodu, trójetyloamina i pirydyna.

Temperatura reakcji może wahać się w szerokich granicach. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 0–140°C, korzystnie 10–120°C. Korzystnie wprowadza się prawie równomolowe ilości substancji wyjściowych. Dalszą przeróbkę mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się znanym sposobem.

Poniższe przykłady obrazują sposób wytwarzania związku czynnego.

Przykład I. Do 14,9 g (0,1 mola) 2-propylo-5-amino-1,3,4-tiadiazolu rozpuszczonego w 100 ml dwumetyloformamidu wkroplono w temperaturze 20°C 5,7 g (0,1 mola) izocyjanianu metylu. Po ustaniu wydzielania się ciepła mieszano jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze 50°C, po czym zateżono do połowy pod zmniejszonym ciśnieniem i wiano do 400 ml wody. Wytrącony w postaci stałej surowy N-(2-propylo-1,3,4-tiadiazolilo)-N'-metylomocznik odsączono.

W analogiczny sposób można wytworzyć moczniki z podstawnikami według tablicy 1.

Tablica 1

R	R''	R'''	Temperatura topnienia °C
CH ₃	H	CH ₃	259
CH ₃	H	C ₂ H ₅	156
C ₂ H ₅	H	CH ₃	178
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	98
izo-C ₃ H ₇	H	CH ₃	147
izo-C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	172
CH ₃ -CH=	H	CH ₃	196
CH ₃ S	H	CH ₃	212
CH ₃ S	H	C ₂ H ₅	136
CH ₃ S	H	C ₃ H ₇	125
CH ₃ S	H	CH ₂ =CH-CH ₂	196
nC ₄ H ₉ S	H	CH ₃	154

Przykład II. Do 28,6 g (0,2 mola) 2-izopropyl-5-amino-1,3,4-tiadiazolu w 200 ml dioksanu dodano 20,2 g (0,2 mola) trójetyloaminy i wkroplono powoli w temperaturze 20°C 22,6 g (0,2 mola) chlorku chloroacetylu. Następnie mieszano w ciągu 2 godzin w temperaturze 50°C, po czym osad odsączono i przesącz wieszano do 400 ml wody. Wytrącił się przy tym N-(2-izopropyl-1,3,4-tiadiazolilo)-chloroacetamid w postaci stałej.

W analogiczny sposób można wytworzyć amidy z podstawnikami według tablicy 2.

Tablica 2

R	R'	Temperatura topnienia °C
izo-C ₂ H ₇	CH ₂ Cl	196
CH ₃	CH ₂ Cl	185
CH ₃	CHCl ₂	241
C ₂ H ₅	CHCl ₂	183
n-C ₂ H ₇	CH ₂ Cl	225
CH ₃ S	CH ₂ Cl	221
C ₄ H ₉	CH ₂ Cl	163

Przykład III. Do 28,6 g (0,2 mola) 2-propylo-5-amino-1,3,4-tiadiazolu w 200 ml dioksanu dodano 20,2 g (0,2 mola) trójetyloaminy i wdroplono w temperaturze 40°C 18,9 g (0,2 mola) chloromrówczanu metylu. Następnie mieszano w ciągu 2 godzin w temperaturze 60°C, po czym odsączono chlorowodorek trójetyloaminy i odparowano przesącz. Otrzymano N-(2-propylo-1,3,4-tiadiazolilo)-karbaminian metylu w postaci stałej.

W analogiczny sposób można wytworzyć karbaminiany i moczniki z podstawnikami według tablicy 3.

Tablica 3

R	R'	R''	R'''	Temperatura topnienia °C
CH ₃	CH ₂ O			234
C ₂ H ₅	CH ₂ O			177
C ₃ H ₇	CH ₂ O			138
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅ O			187
izo-C ₃ H ₇	CH ₂ O			114
izo-C ₂ H ₇	C ₂ H ₅ O			196
C ₂ H ₅		CH ₃	CH ₃	71
izo-C ₂ H ₇		CH ₃	CH ₃	65
C ₂ H ₇	izo-			
	-C ₂ H ₅ O			78

Przykład IV. Do 28,6 g (0,2 mola) 2-propylo-5-amino-1,3,4-tiadiazolu dodano 26 g (0,2 mola) bezwodnika kwasu propionowego i ogrzewano w ciągu 3 godzin do temperatury 120°C. Po odparowaniu kwasu propionowego otrzymano N-(2-propylo-1,3,4-tiadiazolilo)-amidu kwasu propionowego w postaci stałej.

W analogiczny sposób można otrzymać amidy z podstawnikami według tablicy 4.

Tablica 4

R	R'	Temperatura topnienia °C
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	192
CH ₃	C ₂ H ₅	265
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	225
izo-C ₂ H ₇	C ₂ H ₅	194
CH ₃ S	C ₂ H ₅	174
C ₄ H ₉ S	C ₂ H ₅	145

Poniższe przykłady obrazują zakres działania środka według wynalazku.

Przykład V. Próba przed wzejściem roślin. Rozpuszczalnik: 5 części wagowych acetonu, emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylowopoliglikolowego.

W celu wytworzenia skutecznego preparatu zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną

ilością rozpuszczalnika, dodano podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńczono wodą do pożądanego stężenia. Nasiona roślin próbnych wysiano do normalnej gleby i po 24 godzinach polano preparatem. Celowo utrzymano przy tym stałą ilość wody na jednostkę powierzchni. Stężenie substancji czynnej nie odgrywa żadnej roli, decydujące znaczenie ma tylko dawka substancji czynnej na jednostkę powierzchni. Po trzech tygodniach ustalono stopień uszkodzenia roślin i oznaczono go liczbami umownymi, które mają następujące znaczenia: 0 — brak działania, 1 — lekkie uszkodzenia lub opóźnienie wzrostu, 2 — wyraźne uszkodzenia lub zahamowanie wzrostu, 3 — ciężkie uszkodzenia lub tylko niedostateczny rozwój, albo wzeszło tylko 50% roślin, 4 — rośliny po kiełkowaniu częściowo zniszczone lub wzeszło tylko 25% roślin, 5 — rośliny całkowicie obumarłe lub nie wzeszły.

W tablicy 5 podano substancje czynne, dawki substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 5

Próba przed wzejściem roślin

Substancja czynna	Dawka w kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Gossypium	Triticum
Związek o wzorze 7 (znany)	40 20 10 5 2,5	4-5 4 4 3 2	5 5 5 4 2-3	5 5 4 2-3 1	4 4 3 1 0	4-5 4 4 3 1
Związek o wzorze 8	40 20 10 5 2,5	5 5 5 5 4	5 5 5 5 4-5	5 5 5 5 5	5 3 3 1 0	5 5 5 4 3
Związek o wzorze 9	40 20 10 5 2,5	5 5 5 5 5	5 5 5 5 5	5 5 5 5 5	5 5 3 3 3	4-5 4-5 4-5 3 0

Przykład VI. Próba po wzejściu roślin. Rozpuszczalnik: 5 części wagowych acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylowopoliglikolowego.

W celu wytworzenia skutecznego preparatu zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodano podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńczono wodą do pożądanego stężenia. Preparatem opryskano do zwilżenia rośliny próbne o wysokości około 5-15 cm. Po trzech tygodniach określono stopień uszkodzenia roślin i oznaczono go liczbami umownymi 0-5, które mają następujące znaczenie: 0 — brak działania, 1 — pojedyncze lekkie plamki zgorzeli, 2 — wyraźne uszkodzenia liści, 3 — pojedyncze liście i części łodyg częściowo obumarłe, 4 — rośliny częściowo zniszczone, 5 — rośliny całkowicie obumarłe.

W tablicy 6 podano substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 6
Próba po wzejściu roślin

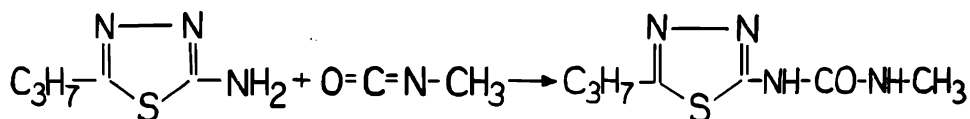
Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Stellaria	Galinsoga	Daucus	Avena	Gossypium	Triticum
Związek o wzorze 7 (znany)	0,2	5	5	5	5	5	5	2	3	2
	0,1	4	5	5	4-5	5	3	1-2	2-3	1-2
	0,05	3	4-5	4-5	3	4-5	1	1	2	1
	0,025	1	3	4	2	3	0	0	0	0
Związek o wzorze 10	0,2	5	5	5	5	5	5	5	4	3
	0,1	5	5	5	5	5	5	5	4	3
	0,05	3	4-5	5	5	4-5	4	4-5	3	3
	0,025	1	3	5	4	3	3	3	2	2
Związek o wzorze 8	0,2	4-5	5	5	5	5	5	5	4-5	5
	0,1	4-5	5	5	5	5	5	4	4	3
	0,05	4-5	5	5	5	5	5	3	2	2
	0,025	4-5	5	5	4-5	5	4	0	1	0
Związek o wzorze 9	0,2	5	5	5	5	5	5	4-5	5	2
	0,1	5	5	5	5	5	5	4	5	1
	0,05	5	5	5	5	5	5	4	4-5	0
	0,025	4-5	5	5	5	5	5	4	4-5	0
Związek o wzorze 11	0,2	5	5	5	5	5	5	4	5	2
	0,1	5	5	5	5	5	5	4	4-5	1-1
	0,05	5	5	5	5	5	5	3	4	0
	0,025	4-5	5	5	5	5	5	3	3	0
Związek o wzorze 12	0,2	5	5	5	5	5	5	4-5	5	3
	0,1	5	5	5	5	5	5	3	5	1
	0,05	4	5	5	5	5	5	3	4	0
	0,025	3	4	5	3	5	5	1	3	0

Zastrzeżenia patentowe

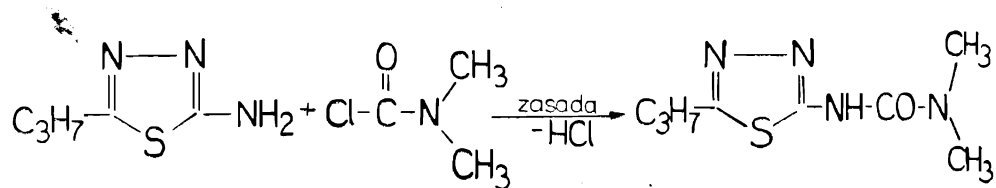
1. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną N-podstawione 5-amino-1,3,4-tiadiazol o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, alkenylowy lub grupę alkilomerkapto, R' oznacza niższy rodnik alkilowy, niższą grupę chloroalkilową, alkoksylową lub grupę o wzorze 2, w którym R'' oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, R''' oznacza niższy rodnik alkilowy lub alkenylowy.

2. Środek chwastobójczy według zastr. 1, **znamienny**

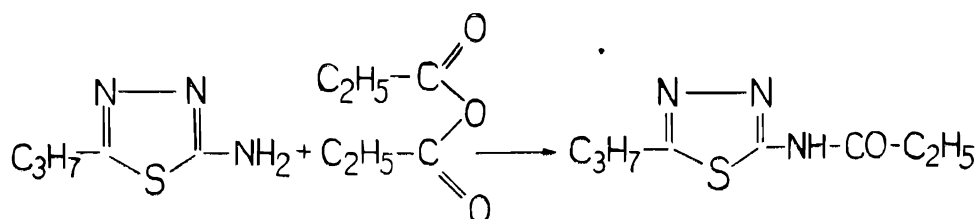
ny tym, że zawiera N-podstawione 5-amino-1,3,4-tiadiazol o wzorze 1, w którym wszystkie podstawniki mają znaczenie podane w zastr. 1, wytworzone na drodze reakcji 5-amino-1,3,4-tiadiazoli o wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie z izocyjanianami o wzorze R'-N=C=O, w którym R' ma wyżej podane znaczenie lub z chlorkami kwasowymi o wzorze 4 lub 5, w których R', R'' i R''' mają wyżej podane znaczenie i Hal oznacza atom chlorowca w obecności środka wiążącego kwas, lub z bezwodnikami kwasowymi o wzorze 6, w którym R' ma wyżej podane znaczenie.



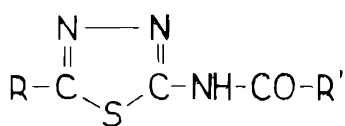
Schemat 1



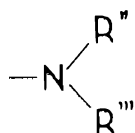
Schemat 2



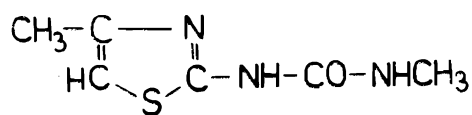
Schemat 3



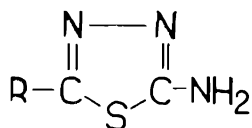
WZÓR 1



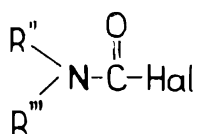
WZÓR 2



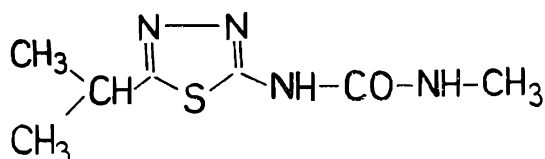
WZÓR 7



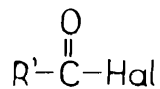
WZÓR 3



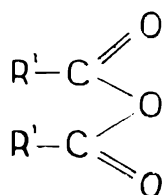
WZÓR 4



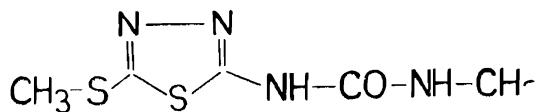
WZÓR 8



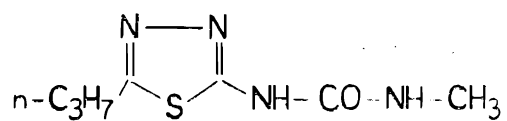
WZÓR 5



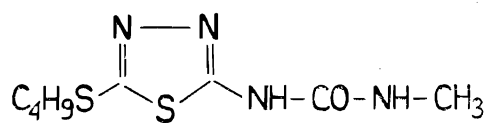
WZÓR 6



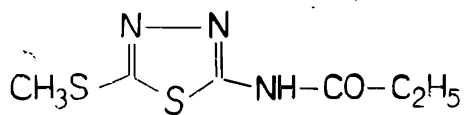
WZÓR 9



WZÓR 10



WZÓR 11



WZÓR 12