

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68693

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 45I,9/20

Zgłoszono: 18.IX.1968 (P 129 121)

Pierwszeństwo: 19.IX.1967 Republika
Federalna
Niemiec

MKP A01n 9/20

Opublikowano: 1.07.1974

UKD

Współtwórcy wynalazku: Carl Metzger, Dieter Borrmann, Richard Wegler, Ludwig Eue, Helmuth Hack

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Niemiecka Republika Federalna)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający jako składnik czynny nowe 1,2,4-tiadiazolilo-moczniki. Wiadomo, że tiazolilo-moczniki takie jak N-(4-metylo-1,3-tiazolilo-2)-N'-metylomocznik można stosować jako herbicydy, patrz np. belgijski opis patentowy nr 679 138.

Stwierdzono, że nowe 1,2,4-tiadiazolilo-moczniki o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy, grupę alkilomerkapto, grupę dwualkiloaminową lub rodnik fenylowy, R' oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, R'' oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R''' oznacza niższy rodnik alkilowy, wykazując silniejsze działanie chwastobójcze oraz lepsze selektywne działanie chwastobójcze niż znane tiazolilomoczniki.

1,2,4-tiadiazolilo-moczniki o wzorze ogólnym 1 otrzymuje się a) przez reakcję 5-aminotiadiazoli o wzorze 2, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, z izocyjanianami o wzorze $R''-N=C=O$, w którym R'' ma wyżej podane znaczenie, a w obecności rozcieńczalnika lub b) przez reakcję 5-amino-tiadiazoli o wzorze 2 z chlorkami kwasowymi o wzorze 3, w którym R'' i R''' mają wyżej podane znaczenie, w obecności rozcieńczalników i środków wiążących kwasy lub c) przez reakcję uretanów o wzorze 4, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, R^{IV} oznacza metyl lub fenyl, z aminami o wzorze 5, w którym R'' i R''' mają wyżej podane znaczenie, w podwyższonej temperaturze.

We wzorze 1, R oznacza korzystnie rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, grupę alkilomerkapto o 1—2

2

atomach węgla, grupę dwualkiloaminową o 1—4 atomach węgla w rodnikach alkilowych oraz rodnik fenylowy, R' oznacza korzystnie atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R'' oznacza korzystnie atom wodoru, lub rodnik alkilowy 1—2 atomach węgla, R''' oznacza korzystnie rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

Przy stosowaniu izocyjanianu metylu i 3-fenilo-5-amino-1,2,4-tiadiazolu jako składników wyjściowych przebieg reakcji według sposobu a) przedstawia schemat 1. Przy stosowaniu 3-fenilo-5-amino-1,2,4-tiadiazolu i chlorku kwasu dwumetylokarbaminowego jako substancji wyjściowych przebieg reakcji według sposobu b) przedstawia schemat 2. Przy stosowaniu estru metylowego kwasu 3-fenilo-1,2,4-tiadiazolilokarbaminowego i metyloaminy jako substancji wyjściowych przebieg reakcji przedstawia schemat 3. Substancje wyjściowe o wzorach 2, $R''-N=C=O$ 3 i 5 są już znane. Substancje wyjściowe o wzorze 4 nie są znane, można je jednak wytworzyć znanym sposobem stosowanym do wytwarzania uretanów z tiadiazoliloamin o wzorze 2, np. przez reakcję w temperaturze 0—40°C estrów kwasu chloromrówkowego w obecności obojętnych rozpuszczalników organicznych takich jak benzen i środków wiążących kwasy jak trójetyloamina i pirydyna.

Jako rozcieńczalniki w trzech podanych wyżej sposobach a), b) i c) można stosować wszystkie obojętne rozpuszczalniki organiczne. Stosuje się korzystnie węglowodory takie jak benzen i toluen; etery takie jak eter etylowy, czterowodorofuran i dioksan; ketony ta-

kie jak aceton, estry takie jak octan etylu i polarne rozpuszczalniki takie jak dwumetyloformamid i nityl kwasu octowego. Jako środki wiążące kwasy można stosować wszystkie znane środki wiążące kwasy, korzystnie wodorotlenki metali alkalicznych takie jak wodorotlenek sodu i wodorotlenek potasu oraz węglany metali alkalicznych takie jak węglan potasu. Szczególnie przydatne są trzecie rzędowe aminy jak pirydyna i trójetyloamina. Temperatury reakcji mogą wahać się w szerokich granicach. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 0–120°C, korzystnie w temperaturze 10–120°C, wprowadza się korzystnie równomolowe ilości substancji wyjściowych.

Przy sposobach a) i b) korzystne temperatury reakcji wynoszą 10–80°C przy sposobie c) 80–120°C. Ponadto reakcję c) prowadzi się korzystnie pod ciśnieniem a jako rozpuszczalnik można stosować większy nadmiar aminy. Przerób mieszaniny reakcyjnej prowadzi się znanym sposobem.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku wpływają na wzrost roślin i w związku z tym mogą być stosowane do defoliacji, niszczenia chwastów dla ułatwienia zbiorów. Szczególnie są przydatne do zwalczania chwastów. Pod chwastami w szerokim znaczeniu rozumie się wszystkie rośliny rosnące w miejscach w których są niepożądane. Substancje czynne działają jako herbicydy totalne lub selektywne zasadniczo w zależności od użytej ilości. Substancję czynną środka według wynalazku można stosować, np. przy następujących roślinach: dwuliścienne takie jak gorczyca (*Sinapis*), pieprzyc (*Lepidium*), przytulia czepna (*Galium*), gwiazdnica pospolita (*Stellaria*), rumianek (*Matricaria*), żółtlica drobnokwiatowa (*Galinsoga*), komosa (*Chenopodium*), pokrzywa (*Urtica*), starzec (*Senecio*), bawełna (*Gossypium*), buraki (*Beta*), marchew (*Daucus*), fasola (*Phaeolus*), ziemniaki (*Solanum*), kawa (*Coffea*); jednoliścienne jak tymotka (*Phleum*), wicklina (*Poa*), kostrzewa (*Festuca*), włośnica (*Setaria*), życica (*Lolium*), stokłosa (*Bromus*), chwastnica jednostronna (*Echinochloa*), kukurydza (*Zea*), ryż (*Oryza*), owies (*Avena*), jęczmień (*Hordeum*), pszenica (*Triticum*), proso (*Panicum*), trzcina cukrowa (*Saccharum*).

Środek według wynalazku można otrzymać w postaci roztworów emulsji, zawiesin, proszków, past i granulatów. Wytwarza się je znanym sposobem, np. przez zmieszanie substancji czynnej z rozrzedzalnikami to jest ciekłymi rozpuszczalnikami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie przy zastosowaniu środków powierzchniowoczących, to jest emulgatorów i/lub dyspergatorów. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można również stosować rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się głównie związki aromatyczne takie jak ksylene i benzen; chlorowane związki aromatyczne takie jak chlorobenzeny; parafiny takie jak frakcje ropy naftowej; alkohole takie jak metanol i butanol; silnie polarne rozpuszczalniki takie jak dwumetyloformamid lub sulfotlenek dwumetylowy oraz wodę.

Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne takie jak kaoliny, tlenki glinu, talk i kreda i syntetyczne mączki mineralne jak wysokodispersyjny kwas krzemowy i krzemiany. Jako emulgatory stosuje się niejonotwórcze i anionowe emulgatory takie jak

estry polioksyetylenu i kwasu tłuszczowego, etery polioksyetylenu i alkoholu tłuszczowego, np. eter alkiloarylowopoliglikolowy, alkilosulfoniany i arylosulfoniany. Jako dyspergatory stosuje się np. ligninę, ługi posiarczynowe i metylocelulozę. Substancję czynną środka według wynalazku można stosować w mieszaninie z innymi substancjami czynnymi. Zestawy zawierają na ogół 0,1–95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5–90% wagowych.

Substancję czynną można stosować samą lub w postaci zestawów z innymi składnikami lub gotowych do użycia preparatów takich jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Środek według wynalazku stosuje się w znany sposób, np. przez polewanie, opryskiwanie mgławicowe, rozpylanie mgławicowe, rozpylanie lub rozsiewanie. Substancje czynne można stosować przed i po wejściu roślin. Dawki oraz stężenia substancji czynnych w gotowych do stosowania preparatach zależą przede wszystkim od tego, czy stosuje się substancje czynne jako herbicydy selektywne czy jako herbicydy totalne. Na ogół dawki wynoszą 1–20 kg/ha, korzystnie 2–10 kg/ha. Stężenia substancji czynnych wynoszą na ogół 0,01–10%, korzystnie 0,02–5%.

Sposób wytwarzania substancji czynnej według wynalazku wyjaśniają następujące przykłady.

Przykład I. Do 17,7 g (0,1 mola) 3-fenilo-5-amino-1,2,4-tiadiazolu w 60 ml acetonu wkroplono w temperaturze 20°C, mieszając 5,7 g (0,1 mola) izocyjanianu metylu. Po ustaniu wydzielania się ciepła utrzymywano jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze 50°C, po czym usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Po przekrystalizowaniu stałej pozostałości z alkoholu otrzymano N-(3-fenilo-1,2,4-tiadiazolilo)-N'-metylomocznik w postaci krystalicznej (tablica 1).

W analogiczny sposób otrzymano również inne moczniki podane w poniższej tablicy.

Tablica I

R	R'	R''	R'''	Temperatura topnienia °C
C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	197
C ₆ H ₅	H	H	izo-C ₃ H ₇	192
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	220
izo-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	124
CH ₃	H	H	CH ₃	256
n-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	226
izo-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	224
CH ₃ S	H	H	CH ₃	145
(CH ₃) ₂ N	H	H	CH ₃	120

Przykład II. Do 17,7 g (0,1 mola) 3-fenilo-1,2,4-tiadiazolu rozpuszczonego w 150 ml pirydyny dodano 0,1 mola chlorku kwasu dwumetylokarbaminowego i pozostawiono w spokoju w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie odsączono chlorowodorek pirydyny, roztwór pirydynowy odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem a stałą pozostałość zmieszano z 110 ml 5% kwasu solnego. Surowy N-(3-fenilo-1,2,4-

-tiadiazolilo)-N'-dwumetylomocznik odsączono i przekrystalizowano z małej ilości alkoholu. Temperatura topnienia 140°C.

W analogiczny sposób wytworzono również inne moczniki podane w poniższej tablicy.

Tablica 2

R	R'	R''	R'''	Temperatura topnienia °C
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	102
C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	123
n-C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	8
izo-C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	75

Poniższe przykłady wyjaśniają bliżej skuteczność środka według wynalazku.

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

W celu wytworzenia 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 otrzymanym preparatem, przy czym celowo utrzymano stałą ilość wody na jednostkę powierzchni. Stężenie substancji czynnej w preparacie nie ma znaczenia, decydująca jest tylko dawka substancji czynnej na jednostkę powierzchni. Po trzech tygodniach ustalono stopień uszkodzenia roślin próbnych i oznaczono go liczbami umownymi 0—5, które mają następujące znaczenie: 0 — brak działania, 1 — lekkie uszkodzenia lub zwolnienia wzrostu, 2 — wyraźne uszkodzenia lub zahamowanie wzrostu, 3 — ciężkie uszkodzenia i tylko niedostateczny rozwój lub weszło tylko 50% roślin, 4 — rośliny po kiełkowaniu częściowo zniszczone lub weszło tylko 25% roślin, 5 — rośliny całkowicie obumarłe lub w ogóle nie weszły.

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

Tablica 3

Próba przed wzejściem roślin

Substancja czynna	Dawka substancji czynnej kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Avena	Gossypium	Triticum
Związek o wzorze 6 (znany)	40	4-5	5	5	4	4	4
	20	4	5	5	4	4	4
	10	4	5	4	3-4	3	4
	5	3	4	2-3	3	1	3
	2,5	2	2-3	1	2	0	1
Związek o wzorze 7	40	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	2	4
	2,5	5	5	5	4-5	1	2
	1,25	4	5	5	4	0	1
Związek o wzorze 8	40	5	5	5	5	5	4-5
	10	5	5	5	5	4	3
	5	5	5	5	5	3	2
	2,5	4	5	5	5	2	0
Związek o wzorze 9	40	5	5	5	5	4	5
	10	5	5	5	4-5	2	3
	5	5	4	5	4	0	2
	2,5	4	5	5	3	0	1
Związek o wzorze 10	40	5	5	5	5	5	4
	10	5	5	5	5	3-4	2
	5	5	5	5	4-5	2	0
	2,5	4-5	5	5	3	0	0
Związek o wzorze 11	40	5	5	5	5	5	4
	10	5	5	5	5	3-4	2
	5	5	5	5	4-5	2	0
	2,5	4-5	5	5	3	0	0

Przykład IV. Próba po wzejściu roślin. Rozpuszczalnik: 5 części wagowych acetonu; emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylowo poliglikolowego.

W celu wytworzenia preparatu zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodano podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńczono wodą do pożądanego stężenia. Otrzymanym preparatem opryskano do zwilżenia rośliny próbne o wysokości 5—15 cm. Po trzech tygod-

niach 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 łodygi częściowo obumarłe, 4 — rośliny częściowo zniszczone, 5 — rośliny całkowicie obumarłe.

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

Tablica 4

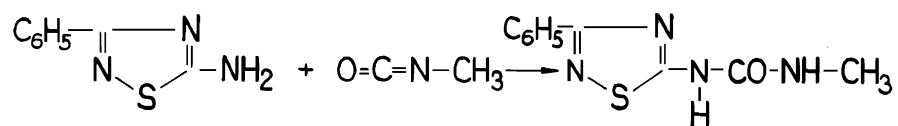
Próba po wzejściu roślin

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Stellaria	Urtica	Daucus	Avena	Gossypium	Triticum
Związek o wzorze 12 (znany)	0,2	5	5	5	5	5	5	2	3	2
	0,1	4	5	5	4-5	3	3	1-2	2-3	1-2
	0,05	3	4-5	4-5	3	1	1	1	2	1
	0,025	1	3	4	2	0	0	0	0	0
Związek o wzorze 13	0,2	5	5	5	5	5	5	3	1	1
	0,1	5	5	5	5	5	5	3	0	0
	0,05	5	5	5	5	5	5	2	0	0
	0,025	5	4	5	4	4	5	0	0	0
Związek o wzorze 7	0,2	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0,1	5	5	5	5	5	5	4	4	4
	0,05	5	5	5	5	5	5	3	4	4
	0,025	5	5	5	5	5	5	0	3	2
	0,0125	4	4-5	5	5	5	4	0	1	0
Związek o wzorze 8	0,2	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5
	0,1	5	5	5	5	5	5	3	4	2
	0,05	5	5	5	5	5	0	2	4	2
	0,025	4	5	5	4	4-5	0	0	3	0
Związek o wzorze 9	0,2	5	5	5	5	5	5	5	2	4
	0,1	5	5	5	5	5	5	4	1	2
	0,05	5	4	5	5	5	5	4	0	1
	0,025	3	3	5	5	5	4	2	0	0
Związek o wzorze 10	0,2	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0,1	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0,05	5	5	5	5	5	5	4-5	5	4-5
	0,025	5	5	5	5	5	5	4	5	4
Związek o wzorze 11	0,2	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0,1	5	5	5	5	5	5	5	5	4
	0,05	5	5	5	5	5	5	5	5	3
	0,025	4-5	5	5	4	5	4	4	5	2

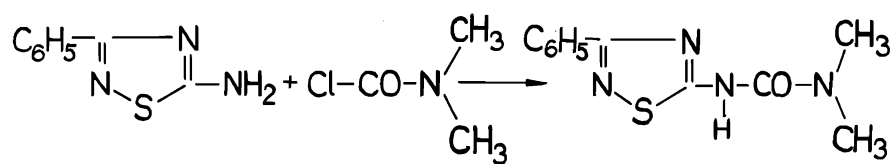
Zastrzeżenie patentowe

Środek chwastobójczy **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 1,2,4-tiadiazolilo-mocznik o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza niższy rodnik al-

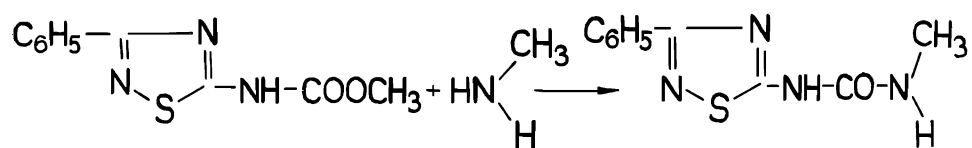
kilowy, grupę alkilomerkapto, grupę dwualkiloaminową lub rodnik fenyłowy, R' oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, R'' oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R''' oznacza niższy rodnik alkilowy.



Schemat 1



Schemat 2



Schemat 3