

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69671

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 451, 9/20

Zgłoszono: 26.VI.1969 (134 429)

Pierwszeństwo: 28.VI.1968 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP A01n 9/20

Zgłoszenie ogłoszono: 31.X.1972

Opis patentowy opublikowano: 15.I.1974

Współtwórcy wynalazku: Otto Scherer, Gerhard Hörlein, Hubert Schönowsky
Helmut Stingl

Uprawniony z patentu: Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius
u. Brüning, Frankfurt n/Menem (Niemiecka Repu-
blika Federalna)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający jako substancję czynną związki o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą 1—4 atomów węgla, R₁ oznacza atom wodoru albo grupę alkilową zawierającą 1—3 atomów węgla, a R₂ oznacza grupę metylową albo metoksyłową.

Szczególnie cenne, selektywne własności chwastobójcze wykazują nowe pochodne mocznika o wzorze ogólnym 1 w przypadku gdy R₁ = CH₃, R oznacza grupę alkilową zawierającą 2—4 atomów węgla, a R₂ oznacza grupę metylową albo metoksyłową.

Substancje czynne środka według wynalazku o wzorze ogólnym 1, w którym R, R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się przez poddanie reakcji odpowiednich pochodnych izocyjanianu alkoksytrojfluorometylofenylu lub chlorku kwasu alkoksytrojfluorometylokarbonylowego z metyloaminą lub dwumetyloaminą lub hydroksyloaminą, lub jej alkilowymi pochodnymi z ewentualnym dodatkowym alkilowaniem produktów reakcji, albo przez poddanie reakcji alkoksytrojfluorometyloaniliny z izocyjanianem metylu lub chlorkiem kwasu dwumetylokarbaminowego albo z estrem fenylovym kwasu dwumetylo- lub metylometoksykarbaminowego.

Przebieg procesu wytwarzania nowych związków można na przykład przedstawić zamieszczonymi na rysunkach schematami reakcji: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 i 12.

Reakcję pomiędzy izocyjanianem alkoksytrojfluorometylofenylu albo chlorkiem kwasu alkoksytrojfluorometylokarbaminowego i aminami lub pochodnymi alkilowymi

2

hydroksyloaminy przeprowadza się korzystnie w temperaturze poniżej 80°C ewentualnie z dodatkiem rozcieńczalnika. Jako rozcieńczalnik stosuje się na przykład benzen, toluen, dioksan.

Odpowiednie reakcje z użyciem hydroksyloaminy przebiegają korzystnie w dwufazowej mieszaninie złożonej z wody i rozpuszczalnika organicznego nie mieszającego się z wodą, w temperaturze poniżej 40°C. Alkilowanie przeprowadza się korzystnie w alkalicznej zawieszynie wodnej albo w mieszaninie roztworu wodnego wodorotlenku metalu alkalicznego i rozpuszczalnika organicznego, korzystnie przy równoczesnym dodawaniu wodorotlenku metalu alkalicznego oraz środka alkilującego do rozpuszczalnika organicznego i kontroli wartości pH mieszaniny reakcyjnej. Można także wprowadzić mocznik do rozpuszczalnika organicznego razem ze środkiem alkilującym i następnie dodać wodorotlenek metalu alkalicznego albo w przypadku stosowania związków mniej wrażliwych na działanie alkalii można postępować w odwrotnej kolejności.

Temperatura reakcji alkilowania jest zależna od stosowanego środka alkilującego i mieści się w zakresie temperatur 10—90°C.

Przy wytwarzaniu substancji czynnych środka według wynalazku stosuje się na przykład następujące substancje wyjściowe: izocyjanian 3-trojfluorometylo-4-metoksyfenylu, izocyjanian 3-trojfluorometylo-6-metoksyfenylu, izocyjanian 2-trojfluorometylo-4-metoksyfenylu, izocyjanian 3-trojfluorometylo-4-etoksyfenylu, izocyjanian 3-trojfluorometylo-4-butoksyfenylu albo izocyjanian 3-trojfluorometylo-4-propoksyfenylu.

Zamiast izocyjanianów można także stosować odpowiednie pochodne chlorku kwasu fenylokarbaminowego.

Nowe izocyjaniany wytwarza się przez fosgenowanie odpowiednich amin albo ich chlorowódorków.

Jako środki alkilujące stosuje się siarczany dwualkilowe, chlorowcopochodne alkilowe albo pochodne sulfonowe alkilotoluenu.

Nowe związki otrzymuje się z dobrą wydajnością i prawie bez wyjątku w postaci krystalicznej. Mogą one być stosowane bez wstępnego oczyszczania, ewentualnie można je przekrystalizować ze znanych rozpuszczalników organicznych.

Środek chwastobójczy według wynalazku zawierający jako substancję czynną nowe pochodne mocznika stosuje się do niszczenia niepożądanych roślin w postaci proszków zawieszinowych, roztworów emulgujących, proszków do opylania albo granulatów ewentualnie w mieszaninie z innymi środkami chwastobójczymi, owadobójczymi albo nawozami sztucznymi.

W skład proszków zawieszinowych tworzących z wodą zawiesiny wodne wchodzi oprócz substancji biologicznie czynnej i nośnika odpowiedni zwilżacz, taki jak pochodne alkilofenyli albo oleiloaminy lub stearyloaminy, zawierające w cząsteczce grupy polioksyetylenowe, pochodne alkilo- lub alkilofenylosulfonowe oraz dyspergator taki jak sól sodowa kwasów ligninosulfonowych, sól sodowa kwasu 2,2-dwunaftylometano-6,6-dwusulfonowego, sól sodowa kwasu oleilometylotaurynowego.

Roztwory emulgujące w postaci koncentratów otrzymuje się przez rozpuszczenie substancji biologicznie czynnej w rozpuszczalniku organicznym takim jak butanol, cykloheksanon, dwumetyloformamid, ksilen albo wyżej wrzący węglowodór aromatyczny. Do roztworu tego dodaje się środek powierzchniowo czynny, wymieniony wyżej, w celu uzyskania dobrej emulsji lub zawiesiny po wymieszaniu preparatu z wodą.

Proszki do opylania otrzymuje się przez zmielenie mieszaniny substancji biologicznie czynnej z rozdrobnionym stałym nośnikiem takim jak talk, glina, pirofilit, diatomit.

Granulaty otrzymuje się rozpylając przez dysze roztwór substancji biologicznie czynnej na granulowany obojętny nośnik o dużej zdolności adsorpcyjnej albo też nanosząc substancję biologicznie czynną na powierzchnię granulowanego nośnika obojętnego w mieszaninie z substancjami kleistymi takimi jak alkohol poliwinylowy, sól sodowa kwasów poliakrylowych albo olej mineralny. Można także wprowadzać odpowiednie substancje biologicznie czynne do granulatów utworzonych z nawozów sztucznych albo korzystnie granulować mieszaninę środka biologicznie czynnego i nawozu sztucznego.

W mieszaninie z nowymi związkami mogą być stosowane następujące środki chwastobójcze. Pochodne mocznikowe takie jak linuron, chloroksuron, monolinuron, fluometuron, diuron, pochodne triazynowe takie jak simazyna, atrazyna, ametryna, prometryna, desmetryna, metoprotyna, pochodne urazyłowe takie jak lenacil, bromacil, pochodne pyrazynowe takie jak 1-fenyl-4-amino-5-chloro-6-ketopirydazyna (PCA), regulatory wzrostu roślin takie jak kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy (2,4-D), kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy (MCPA), kwas 2,4,5-tróchlorofenoksyoctowy (2,4,5-T), kwas 4-[2-metylo-4-chlorofenoksy]-masłowy (MCPB), kwas 2,3,6-tróchlorobenzoowy (TBA), pochodne kwasu karbaminowego takie jak barban, fenmedifan, trialat, dialat, wernolat i 2-chloroallilo-N,N-dwuetylodwu-

tiokarbaminian (CDEC), pochodne dwunitrofenolu takie jak DNOC, BNP, dinoseb-octan, chlorowcopochodne kwasów alifatycznych takie jak TCA, dalapon, amidy takie jak difenamid, amid kwasu N,N-dwualilochlorooctowego (CDA), pochodne dwupirydyłowe takie jak parakwat, dikwat, morgamkwat, anilidy takie jak amid kwasu N-/3,4-dwuchlorofenyl-/metakrylowego (DCMA), propanil, solan, monalid, nitryle takie jak dichlobenil, joksynil i inne preparaty takie jak flurenol. Nowe związki biologicznie czynne można stosować także w mieszaninie z nawozami sztucznymi. Tak przygotowane nawozy sztuczne wykazują dodatkowe własności chwastobójcze.

Przy pomocy nowych związków zwalczą się skutecznie takie chwasty, jak gorczyca polna, chwastnica jednostronna, gwiazdnica pospolita, owies głuchy i wiechlina roczna. Dzięki swoim szczególnym własnościom ochronnym nowe związki stosowane w uprawach takich roślin, jak bawełna, pszenica, jęczmień, proso, marchew i rośliny strączkowe przewyższają skutecznością biologiczną takie znane pochodne mocznikowe, jak N-3-chloro-4-metoksyfenyl-N-metylo-N-metoksymocznik, fluometuron i ametryna. Szczególnie cenne własności pod tym względem wykazuje związek stanowiący substancję czynną środka według wynalazku N-[3-trójfłorometylo-4-etoksyfenyl]-N, N'-dwumetylo-mocznik.

Poniżej podane przykłady wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku, oraz przykłady obrazujące ich chwastobójcze właściwości.

Przykład I. 22 g (0,1 mola) izocyjanianu 3-trójfłorometylo-4-metoksyfenylu rozpuszcza się w 100 ml bezwodnego benzenu i do otrzymanego roztworu dodaje się, przy mieszaniu i ogrzewaniu, 3,5 g (0,11 mola) metyloaminy. Po oziębieniu odsączono wytrącone kryształy i przekrystalizowano je z etanolu, otrzymując 24 g kryształów o temperaturze topnienia 138—140°C. Wyniki analityczne dla otrzymanego związku o wzorze 2, wzorze sumarycznym $C_{10}N_{11}F_3N_2O_2$ i o ciężarze cząsteczkowym 248 są następujące:

	N	F
obliczono	11,3%	23,0%
oznaczono	11,5%	22,6%

Przykład II. Do roztworu 19 g (0,1 mola) 3-trójfłorometylo-4-metoksyaniliny w 100 ml bezwodnego benzenu dodaje się, mieszając, roztwór 6,3 g (0,11 mola) izocyjanianu metylu w 20 ml bezwodnego benzenu. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 50°C w ciągu godziny. Po jej oziębieniu odsąca się wytrącony produkt reakcji i przekrystalizowuje się go z etanolu.

Otrzymuje się 23 g kryształów o temperaturze topnienia 139—141°C. Temperatura topnienia mieszaniny otrzymanego produktu i produktu otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I nie ulega obniżeniu.

Przykład III. 22 g (0,1 mola) izocyjanianu 3-trójfłorometylo-4-metoksyfenylu rozpuszcza się w 100 ml bezwodnego benzenu. Do otrzymanego roztworu dodaje się, mieszając, 6,3 g (0,14 mola) dwumetyloaminy. Następnie odsąca się wytrącone kryształy i przekrystalizowuje się je z czterochlorku węgla.

Otrzymuje się 25 g kryształów o temperaturze topnienia 119—121°C. Wyniki analizy elementarnej związku o wzorze 3, wzorze sumarycznym $C_{11}H_{13}F_3N_2O_2$ i ciężarze cząsteczkowym 262 są następujące:

	5	F
	N	
obliczono	10,7%	21,8%
oznaczono	10,8%	21,5%

Przykład IV. Do mieszaniny złożonej z 25 g (0,13 mola) 3-trójfлуorometylo-4-metoksyaniliny, 11,3 g (0,13 mola) trójetylaminy i 100 ml bezwodnego benzenu dodaje się, mieszając i po ogrzaniu w temperaturze 40°C, roztwór 14 g (0,13 mola) chlorku kwasu dwumetylokarbaminowego oraz 50 ml bezwodnego benzenu. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 40°C w ciągu 2 godzin. Po oziębieniu odsącza się wytrącone kryształy produktu reakcji, przemywa się je wodą, do zaniku jonów chlorowych w przesączu i przekrystalizowuje z czterochlorku węgla. Otrzymuje się 24 g kryształów o temperaturze topnienia 120—121°C. Temperatura topnienia mieszaniny otrzymanego produktu i produktu otrzymanego w sposób opisany w przykładzie III nie ulega obniżeniu.

Przykład V. 22 g (0,1 mola) izocyjanianu 3-trójfлуoro-4-metoksyfenylu rozpuszcza się w 100 ml bezwodnego benzenu, po czym dodaje się po kropli, mieszając 5,3 g (0,11 mola) 0-metylohydroksyloaminy. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 40°C w ciągu dalszej godziny. Po oziębieniu odsącza się wytrącone kryształy produktu reakcji i przekrystalizowuje się je z benzenu. Otrzymuje się 24 g kryształów o temperaturze topnienia 105—107°C.

Wyniki analizy elementarnej związku o wzorze 4, wzorze sumarycznym $C_{10}H_{11}F_3N_2O_3$ i ciężarze cząsteczkowym 264 są następujące:

	N	F
obliczono	10,6%	21,6%
oznaczono	10,6%	22,0%

Przykład VI. Do roztworu 22 g (0,1 mola) izocyjanianu 3-trójfлуorometylo-4-metoksyfenylu w 100 ml bezwodnego benzenu dodaje się po kropli, mieszając, 6,8 g (0,11 mola) 0,N-dwumetylohydroksyloaminy. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 30 minnt, po czym oddestylowuje się znaczną część rozpuszczalnika. Po oziębieniu odsącza się wytrącone kryształy produktu reakcji i przekrystalizowuje się je z czterochlorku węgla. Otrzymuje się 25 g kryształów o temperaturze topnienia 70—72°C. Wyniki analizy elementarnej otrzymanego związku o wzorze 5, wzorze sumarycznym $C_{11}H_{13}F_3N_2O_3$ i ciężarze cząsteczkowym 278 są następujące:

	N	F
obliczono	10,1%	20,5%
oznaczono	10,3%	20,1%

6

Przykład VII. Do mieszaniny złożonej z 8 g (0,13 mola) 0,N-dwumetylohydroksyloaminy, 11,3 g (0,13 mola) trójetylaminy i 100 ml bezwodnego benzenu dodaje się, mieszając i w temperaturze 40°C, roztwór 33 g (0,13 mola) chlorku kwasu 3-trójfлуorometylo-4-metoksyfenylkarbaminowego w 50 ml bezwodnego benzenu. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 40°C w ciągu 2 godzin. Po oziębieniu odsącza się kryształy reakcji, przemywa się je wodą do zaniku jonów chlorowych w przesączu i przekrystalizowuje się je z czterochlorku węgla. Otrzymuje się 31 g kryształów o temperaturze topnienia 68—69°C. Temperatura topnienia mieszaniny otrzymanego produktu i związku otrzymanego w sposób opisany w przykładzie VI nie ulega obniżeniu.

Przykład VIII. Do mieszaniny złożonej z 26,4 g (0,1 mola) N-[3-trójfлуorometylo-4-metoksyfenyl]-N-metoksymocznika, do porównania przykład V, 100 ml metalonu i 10 ml 33% ługu sodowego dodaje się po kropli, mieszając i oziębiając wodą z lodem, 14 g (0,11 mola) siarczanu dwumetylu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 30—35°C w ciągu dalszej godziny, po czym rozcieńcza się ją wodą, odsącza wytrącony produkt reakcji i przemywa go wodą. Następnie przekrystalizowuje się go z czterochlorku węgla. Otrzymuje się 24 g kryształów o temperaturze topnienia 68—70°C. Temperatura topnienia mieszaniny otrzymanego produktu i związków otrzymanych sposobami opisanymi w przykładach VI i VII nie ulega obniżeniu.

Przykład IX. 25 g (0,1 mola) N-[3-trójfлуorometylo-4-metoksyfenyl]-N'-hydroksymocznika otrzymywanego z izocyjanianu 3-trójfлуorometylo-4-metoksyfenylu i hydroksyloaminy w sposób opisany w przykładzie VI rozpuszcza się w 150 ml metanolu. Do roztworu tego wkrapla się mieszając równocześnie w temperaturze 20°C i wartości pH 9—10, 25 ml 10 n ługu sodowego i 32,5 g (0,25 mola) siarczanu metylu, po czym mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 20°C w ciągu dalszej godziny. Następnie rozcieńcza się ją wodą z lodem, odsącza wytrącony produkt reakcji, przemywa się go wodą i przekrystalizowuje się z czterochlorku węgla. Otrzymuje się 23 g kryształów o temperaturze topnienia 68—69°C. Temperatura topnienia mieszaniny otrzymanego produktu i związku otrzymanych sposobem opisanym w przykładach VI, VII i VIII nie ulega obniżeniu.

W tablicy 1 podano związki stanowiące substancje czynne środka według wynalazku otrzymane sposobami analogicznymi do opisanych w przykładach I — II.

Tablica 1

Przykład	Produkt reakcji	Sposób wytwarzania według przykl. nr	Składnik reakcji		Temperatura topnienia w °C	Wyniki analizy elementarnej	
						obliczono	oznaczono
1	2	3	4	5	6	7	8
X	Wzór 6 ciężar cząsteczkowy 276	I	Wzór 7	Wzór 8	132—133	10,1 % N 20,6 % F	10,2 % N 20,3 % F

Przykład	Produkt reakcji	Sposób wytwa- rzenia według przykł. nr	Składnik reakcji		Temperatura topnienia w °C	Wyniki analizy elemen- tarnej	
						oznaczono	obliczono
1	2	3	4	5	6	7	8
XI	Wzór 9 ciężar cząsteczkowy 290	III	Wzór 7	Wzór 10	115—116	9,7 % N 19,7 % F	9,9 % N 19,3 % F
XII	Wzór 11 ciężar cząsteczkowy 248	II	Wzór 12	Wzór 13	160—161	11,3 % N 23,0 % F	11,5 % N 22,7 % F
XIII	Wzór 14 ciężar cząsteczkowy 262	IV	Wzór 12	Wzór 15	99—101	10,7 % N 21,8 % F	11,6 % N 21,4 % F
XIV	Wzór 16 ciężar cząsteczkowy 287	VII	Wzór 17	Wzór 18	76—78	10,1 % N 20,5 % F	10,3 % N 20,3 % F
XV	Wzór 19 ciężar cząsteczkowy 248	I	Wzór 20	Wzór 8	182—184	11,3 % N 23,0 % F	11,5 % N 22,8 % F
XVI	Wzór 21 ciężar cząsteczkowy 262	III	Wzór 20	Wzór 10	134—136	10,7 % N 21,8 % F	10,7 % N 21,4 % F
XVII	Wzór 22 ciężar cząsteczkowy 278	VII	Wzór 23	Wzór 18	olej	10,1 % N 20,5 % F	9,8 % N 20,2 % F
XVIII	Wzór 24 ciężar cząsteczkowy 248	II	Wzór 25	Wzór 13	189—190	11,3 % N 23,0 % F	11,5 % N 22,8 % F
XIX	Wzór 26 ciężar cząsteczkowy 262	IV	Wzór 25	Wzór 15	139—140	10,7 % N 21,8 % F	10,6 % N 21,5 % F
XX	Wzór 27 ciężar cząsteczkowy 278	VII	Wzór 28	Wzór 18	37—38	16,1 % N 20,3 % F	10,4 % N 20,8 % F
XXI	Wzór 29 ciężar cząsteczkowy 262	I	Wzór 30	Wzór 8	115—117	10,7 % N 21,8 % F	10,5 % N 21,5 % F
XXII	Wzór 31 ciężar cząsteczkowy 276	III	Wzór 30	Wzór 10	120—122	10,1 % N 20,6 % F	10,3 % N 21,0 % F
XXIII	Wzór 32 ciężar cząsteczkowy 278	V	Wzór 30	Wzór 33	103—106	10,1 % N 20,5 % F	9,8 % N 20,4 % F
XXIV	Wzór 34 ciężar cząsteczkowy 292	IX	Wzór 30	Wzór 35 Siarczan dwumetylu	70—72	9,6 % N 19,5 % F	9,7 % N 19,7 % F
XXV	Wzór 36 ciężar cząsteczkowy 306	VIII	Wzór 7	Wzór 33 Siarczan dwumetylu	olej	9,2 % N 18,6 % F	9,1 % N 18,6 % F
XXVI	Wzór 37 ciężar cząsteczkowy 290	II	Wzór 38	Wzór 13	116—118	9,7 % N 19,7 % F	9,7 % N 19,4 % F

Przykład	Produkt reakcji	Sposób wytwarzania według przykł. nr	Składnik reakcji		Temperatura topnienia w °C	Wyniki analizy elementarnej	
						obliczono	oznaczono
1	2	3	4	5	6	7	8
XXVII	Wzór 39 ciężar cząsteczkowy 304	III	Wzór 41	Wzór 10	98—100	9,2 % N 18,8 % F	9,4 % N 18,6 % F
XXVIII	Wzór 40 ciężar cząsteczkowy 320	IX	Wzór 41	Wzór 37 Siarczan dwumetylu	olej	8,8 % N 17,8 % F	8,8 % N 17,5 % F

Przykład XXIX. Proszek zawieszinowy tworzący łatwo z wodą zawiesinę wodną sporządza się przez zmieszanie 80 części wagowych N-[3-trójfliuorometylo-4-metoksyfenilo]-N',N'-dwumetylomocznika jako składnika biologicznie czynnego, 17 części wagowych żelu kwasu krzemowego jako nośnika obojętnego oraz 3 części wagowych soli sodowej kwasu oleilometylaurynowego jako środka zwilżającego i dyspergującego i zmielenie otrzymanej mieszaniny w dezintegratorze.

Przykład XXX. Proszek do opylania, który szczególnie nadaje się do zwalczania chwastów, otrzymuje się przez zmieszanie 10 części wagowych N-[3-trójfliuorometylo-4-etoksyfenilo]-N', N'-dwumetylomocznika jako substancji biologicznie czynnej oraz 90 części wagowych talku jako nośnika obojętnego i zmielenie otrzymanej mieszaniny w młynie udarowym zbijakiem krzyżowym.

Przykład XXXI. Roztwór emulsyjny składa się z 15 części wagowych N-[3-trójfliuorometylo-4-etoksyfenilo]-N', N'-dwumetylomocznika, 75 części wagowych cykloheksanonu jako rozpuszczalnika i 10 części wagowych nonylofenolu (10 AeO) jako emulgatora.

Przykład XXXII. Nasiona chwastów gorczycy polnej (*Sinapis arvensis*) i chwastnicy jednostronnej (*Echinochloa crus-galli*) oraz rośliny uprawnej — bawełny (*Gossypium hirsutum*) wysiewa się w doniczkach.

Po wejściu rośliny opryskuje się w stadium dwulistnym zawiesiną wodną sporządzoną z proszku zawieszinowego I zawierającego N-[3-trójfliuorometylo-4-metoksyfenilo]-N', N'-dwumetylomocznik jako substancję biologicznie czynną i zawiesiną wodną sporządzoną z proszku zawieszinowego II zawierającego N-[3-trójfliuorometylo-4-etoksyfenilo]-N', N'-dwumetylomocznik jako substancję biologicznie czynną.

Jako wzorzec zastosowano znaną pochodną mocznika o zbliżonej budowie chemicznej N-[3-chloro-4-metoksyfenilo]-N'-metylo-N'-metoksymocznik (według opisów Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3228762).

Zarówno preparaty badane jak i wzorzec użyto w ilości 1,25 kg/ha w przeliczeniu na substancję biologicznie czynną. Rezultaty obserwacji dokonanych po upływie 4 tygodni podano w tablicy 2.

Tablica 2

Stopień uszkodzenia badanych roślin % (100 — całkowite zniszczenie, 0 — brak uszkodzeń)

Gorczyca polna	I	95
	II	95
	Wzorzec	95
Chwastnica jedno- rodna	I	100
	II	100
	Wzorzec	75
Bawełna	I	25
	II	0
	Wzorzec	60

Skuteczność chwastobójcza nowych związków wymienionych w przykładzie XXXII w stosunku do chwastu szerokolistnego gorczycy polnej jest porównywalna ze skutecznością biologiczną wzorca, natomiast wyraźnie przewyższa ona skuteczność biologiczną wzorca w stosunku do chwastu trawowego — chwastnicy jednostronnej. Badane nowe związki nie powodowały wcale albo w małym stopniu uszkodzeń roślin bawełny, podczas gdy wzorzec spowodował ciężkie oparzenia liści.

Przykład XXXIII. Nasiona następujących chwastów, gorczycy polnej (*Sinapis arvensis*), gwiazdnicy pospolitej (*Stelaria media*), chwastnicy jednostronnej (*Echinochloa crus-galli*), wiechliny rocznej (*Poa annua*) i Kleusine indica oraz następujących roślin uprawnych marchwi jadalnej (*Daucus carota*), grochu (*Pisum sativum*), bobu (*Vicia faba*), jęczmienia (*Hordeum distichum*), pszenicy (*Triticum aestivum*) i prosa (*Sorghum vulgare*) wysiano w skrzynkach zawierających piaszczystą glinę próchniczną. Równocześnie tego samego dnia opryskano powierzchnię gleby zawiesiną wodną sporządzoną z proszku zawieszinowego II zawierającego N-[3-trójfliuorometylo-4-etoksyfenilo]-N', N'-dwumetylomocznik. Jako wzorzec zastosowano znaną pochodną mocznikową fluometuron czyli N-[3-trójfliuorometylofenilo]-N', N'-dwumetylomocznik. Obie substancje biologicznie czynne użyto w ilości 0,6 kg/ha. Rezultaty obserwacji wykonanych po 6 tygodniach podano w tablicy 3.

Z przedstawionych danych wynika, że skuteczność chwastobójcza badanego nowego związku jest porównywalna ze skutecznością biologiczną wzorca.

11
Tablica 3

Stopień uszkodzenia badanych roślin %

Nazwa rośliny	Proszek zawieszinowy II	Wzorzec
Chwasty:		
Gorczyca polna	100	95
Gwiazdnica pospolita	100	100
Chwastnica jednostronna	95	95
Wiechlina roczna	100	100
Elusine	100	90
Rośliny uprawne:		
Marchew jadalna	0	75
Groch	0	75
Bób	10	55
Jęczmień	0	60
Pszenica	0	70
Proso	0	70

Badane rośliny uprawne potraktowane wzorcem wykazały znaczne albo bardzo znaczne objawy wysuszenia, a ich rozwój został w większym lub mniejszym stopniu zahamowany, podczas gdy rośliny uprawne potraktowane nową substancją nie wykazały żadnych, ewentualnie bardzo małe uszkodzenia.

Inne badane chwasty to: gorczyca polna (*Sinapis arvensis*), komosa (*Chenopodium album*), gwiazdnica pospolita (*Stellaria media*), przetacznik (*Veronica sp.*), rdest (*Polygonum sp.*).

5 Z podanych liczb wynika, że dawka 2—3 kg/ha omawianych nowych związków powoduje ciężkie uszkodzenia roślin owsa gluchego i częściowo nawet je niszczy, równocześnie nie uszkadzając wcale albo prawie wcale roślin jęczmienia i pszenicy. Wynika z nich również, że nowe związki zwalczają skutecznie inne chwasty. Takie same dawki, chemicznie blisko spokrewnionego z nowymi związkami fluometuronu wykazują zbliżoną skuteczność biologiczną w stosunku do owsa gluchego ale jednocześnie wywołują ciężkie uszkodzenie obu zbóż.

15 Rośliny jęczmienia i pszenicy wykazują objawy wysuszenia, wyraźne zahamowanie rozwoju, a niektóre z nich nawet obumierają. Typowy środek chwastobójczy stosowany w uprawach zbożowych wymieniona pochodna triazyny zupełnie nie uszkadza roślin owsa gluchego, tak jak roślin pszenicy i jęczmienia.

20 Za pomocą związku stanowiącego substancję czynną środka według wynalazku można więc w przeciwieństwie do znanych preparatów zwalczać skutecznie owies gluchy w uprawach zbożowych.

25 **Przykład XXXV.** W skrzynkach zawierających czystą glinę próchniczą wysiano nasiona pszenicy jarej

Tablica 4

Ilość substancji biologicznie czynnej w kg/ha	Preparat	Skuteczność chwastobójcza		Uszkodzenia roślin uprawnych	
		w stosunku do owsa gluchego	w stosunku do innych chwastów	jęczmienia	pszenicy
2 kg/ha	II	90—95%	75—100%	0	0
3 kg/ha	II	90—100%	80—100%	0	0
3 kg/ha	III	80—90%	70—90	0	0
3 kg/ha	IV	80—90%	70—90%	Lekkie uszkodzenia Bardzo ciężkie	
2 kg/ha	Fluometuron	90—95%	75—100%		
3 kg/ha	Fluometuron	90—100%	85—100%	0	0
2 kg/ha	Ametryna	0%	65—100%		

Przykład XXXIV. Owies gluchy (*Avana fatua*) jest bardzo uciążliwym chwastem występującym w uprawach zbóż jarych i walka z nim jest bardzo trudna ze względu na jego bliskie powinowactwo do zbóż jarych. Niniejszy przykład wykazuje, że problem ten może być rozwiązany przez zastosowanie środka chwastobójczego według wynalazku. Na polu bardzo mocno zachwaszczonym przez owies gluchy zasiano odmiany jare jęczmienia i pszenicy. Równocześnie tego samego dnia opryskano zawiesinami wodnymi nowych substancji biologicznie czynnych: II: N-[3-trójfliuorometylo-4-etoksyfenylo]-N', N'-dwumetylomocznikiem, III: N-[3-trójfliuorometylo-4-etoksyfenylo]-N'-metylo-N'-metoksymocznikiem i IV: N-[3-trójfliuorometylo-3-metoksyfenylo]-N', -metylo-N'-metoksymocznikiem poletka o powierzchni 10 m². Jako wzorce zastosowano fluometuron i pochodną triazynową — ametrynę — znana jako środek chwastobójczy używany szczególnie w uprawach zbożowych. Ametryna jest to 2-metylomerkapt-4-etyloamino-6-IIIr. butyloamino-s-triazyna.

Rezultaty obserwacji dokonanych po 2 miesiącach podano w tablicy 4.

40 (*Triticum aestivum*), jęczmienia jarego (*Hordeum distichum*) owsa gluchego (*Avena fatua*) i szeregu innych chwastów szerokolistnych (*Sinapis arvensis*, *Stellaria media*, *Galium aparine*, *Anthemis arvensis*, *Veronica arvensis* i *Polygonum persicaria*). Po siedmiu dniach opryskano powierzchnię gleby zawiesinami wodnymi nowych substancji biologicznie czynnych V: N-3-trójfliuorometylo-4-etoksyfenylo-N'-metylomocznik i VI: N-3-trójfliuorometylo-4-propoksyfenylo-N' N'-dwumetylomocznik. Jako wzorca zastosowano fluometuron i pochodną triazyny -2-metylomerkapt-4-etyloamino-6-IIIr. butyloamino-s-triazynę. Wszystkie wymienione substancje biologicznie czynne użyto w ilości 0,6 kg/ha.

55 Rezultaty obserwacji dokonanych po 5 tygodniach od momentu przeprowadzenia oprysków podano w tablicy 5.

Z podanych liczb wynika, że przy pomocy wszystkich wymienionych tu substancji biologicznie czynnych zwalczać można bardzo skutecznie chwasty szerokolistne. Oprócz tego nowe związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku powodują ciężkie uszkodzenia.

T a b l i c a 5

Stopień uszkodzenia w %

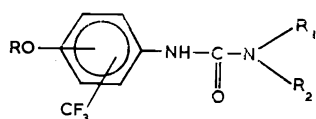
Nazwa rośliny	Preparaty			
	V	VI	Fluometuron	Pochodne triazyny
Pszenica	0	0	95	0
Jęczmień	0	10	95	0
Chwasty:				
Owies głuchy	85	100	100	20
Inne chwasty średnio	83	88	91	92

a nawet niszczą całkowicie rośliny owsa głuchego, uciążliwego chwastu upraw zbożowych nie powodując równo-

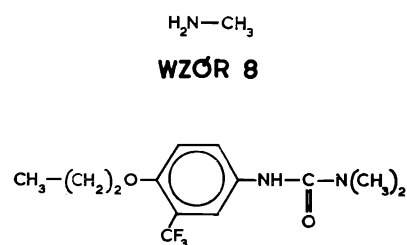
częściej uszkodzeń roślin jęczmienia i pszenicy, natomiast środki użyte dla celów porównawczych, albo nie niszczą zarówno roślin zbożowych jak i owsa głuchego, albo niszczą zarówno rośliny owsa głuchego, jak i zbożowe.

Zastrzeżenie patentowe

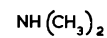
Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną związek o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą 1—4 atomów węgla, R₁ oznacza atom wodoru albo grupę alkilową zawierającą 1—3 atomów węgla, a R₂ oznacza grupę metylową albo metoksyłową, oraz środki zwilżające, dyspergujące, przyczepne, ciekłe lub stałe nośniki, środki ułatwiające przemiał, środki ułatwiające granulowane, oraz inne znane środki biologicznie czynne lub nawozy sztuczne.



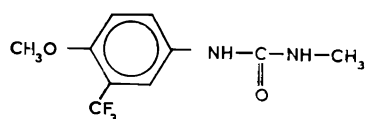
WZÓR 1



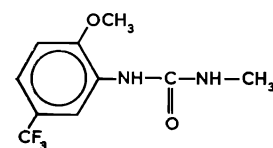
WZÓR 9



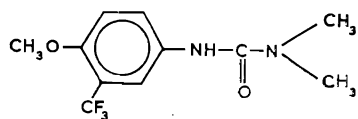
WZÓR 10



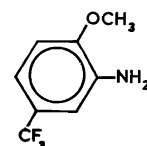
WZÓR 2



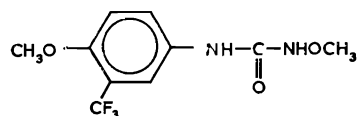
WZÓR 11



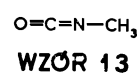
WZÓR 3



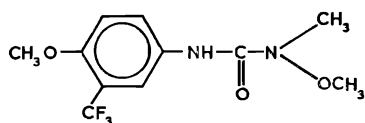
WZÓR 12



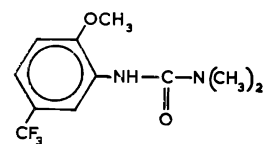
WZÓR 4



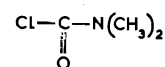
WZÓR 13



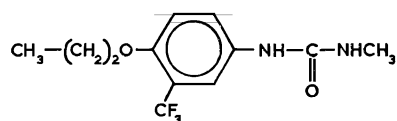
WZÓR 5



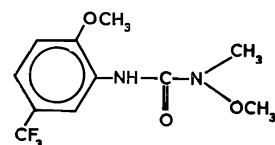
WZÓR 14



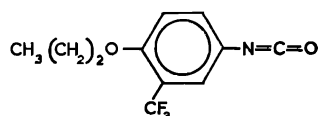
WZÓR 15



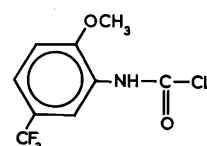
WZÓR 6



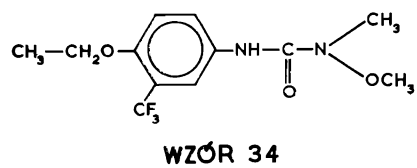
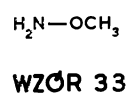
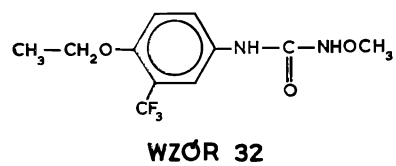
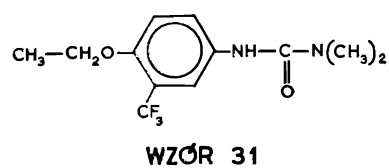
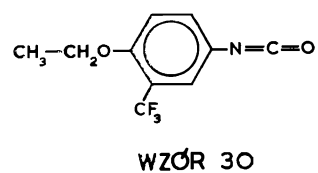
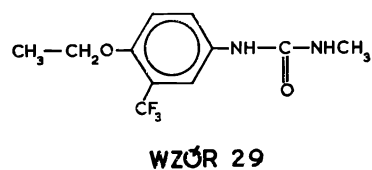
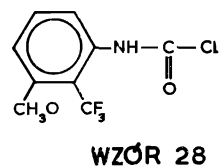
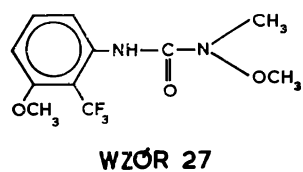
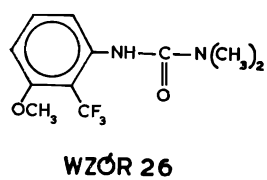
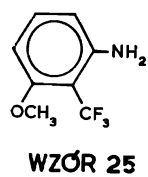
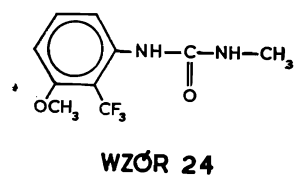
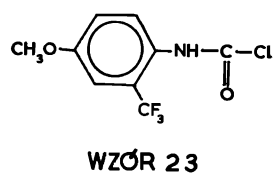
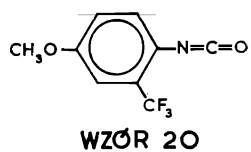
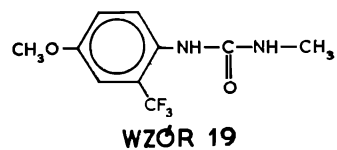
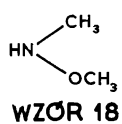
WZÓR 16

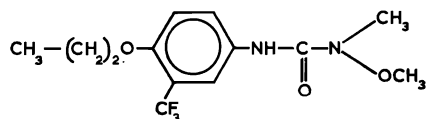


WZÓR 7

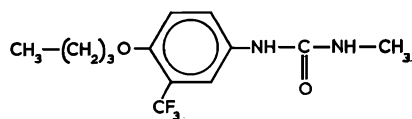


WZÓR 17

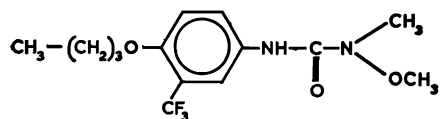




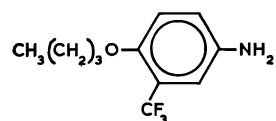
WZÓR 36



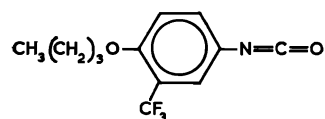
WZÓR 37



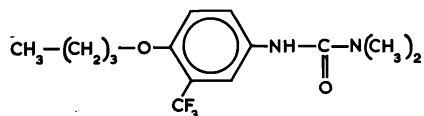
WZÓR 40



WZÓR 38



WZÓR 41



WZÓR 39