



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

195717
(11) (B2)

{22} Přihlášeno 24 11 75
{21} [PV 7944-75]

{32} {31} {33} Právo přednosti od 17 12 74
[A 10073/74] Rakousko

{40} Zveřejněno 31 05 79

{45} Vydáno 15 05 83

{51} Int. Cl.³
A 01 N 43/58
C 07 D 237/10

{72}
Autor vynálezu

SCHÖNBECK RUPERT dr., LEONDING, KLOIMSTEIN ENGELBERT ing.,
EFERDING, WITTMANN ERWIN dr., DISKUS ALFRED dr. a
AUER ENGELBERT ing., LINEC (Rakousko)

{73}
Majitel patentu

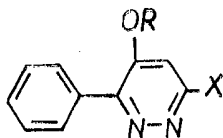
CHEMIE LINZ AKTIENGESELLSCHAFT, LINEC (Rakousko)

{54} Herbicidní prostředek a způsob jeho výroby

1

Předložený vynález se týká herbicidního prostředku pro selektivní potírání plevelných rostlin v kulturách užitkových rostlin, který obsahuje jako účinnou složku sůl aminu s fenyropyridazinovým derivátem, nebo více takových solí.

Z rakouského patentu č. 309 883 je známo, že deriváty fenyropyridazinu obecného vzorce



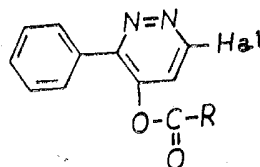
kde

X je atom chloru nebo bromu a

R je atom vodíku nebo skupina $-\text{CH}_3$ nebo $-\text{CH}_3\text{CO}$, mají herbicidní vlastnosti. Zvláště deriváty, ve kterých R značí atom vodíku, se jeví velmi dobře jako herbicidní účinné látky v množství 2,0 kg aktivní látky na hektar proti řadě plevelů s širokými listy, naproti tomu obilné kultury se jeví jako tolerantní vůči těmto látkám. Tato okolnost umožňuje selektivní potírání plevelů s širokými listy.

2

Z DOS 2 256 172 je dále známo, že deriváty fenyropyridazinu obecného vzorce



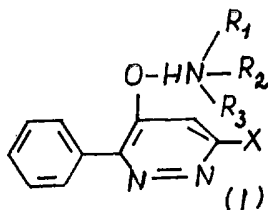
kde Hal značí atom chloru nebo bromu,

R je alkylový zbytek s přímým nebo větveným řetězcem nebo skupina OR' , kde R' je alkylový zbytek s přímým nebo větveným řetězcem, mají příznivý herbicidní účinek. Tyto sloučeniny jsou jednak nákladné při výrobě a jednak se rozpadávají za přítomnosti vody snadno na volnou hydroxylovou sloučeninu a odpovídající složku kyselin. Tato obtíž nastává zvláště tehdy, jestliže se tyto estery převádějí na použitelnou formu, která se obvykle označuje jako formulace přípravku.

Nyní bylo nalezeno, že aminové soli 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlor-(popřípadě brom)-pyridazinu mají v porovnání volné hydroxylové sloučeniny, podstatně zvýšený herbicidní účinek a v porovnání se sloučeninami

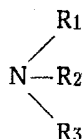
uvedenými v DOS 2 256 172 se mohou snáze vyrábět a jsou v roztoku stálejší. To bylo tím více překvapivé vzhledem k tomu, že odpovídající alkalické nebo amoniové soli mají jen nepatrnou herbicidní účinnost.

Vynález se tedy týká herbicidního prostředku k selektivnímu potírání růstu plevelných rostlin v kulturách užitkových rostlin, a prostředek se vyznačuje tím, že obsahuje jako účinnou složku jednu nebo více solí aminů s pyridazinovými deriváty obecného vzorce I



kde X znamená atom chloru nebo bromu, R₁ znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, případně monosubstituovanou hydroxylovou, nitrilovou nebo alkoxylovou skupinou s 1 až 8 atomy uhlíku, nebo aminoskupinou, monoalkylaminoskupinou či dialkylaminoskupinou, kde alkylový zbytek obsahuje vždy 1 až 4 atomy uhlíku, nebo znamená R₁ cykloalkylovou skupinu s 5 nebo 6 atomy uhlíku, případně monosubstituovanou alkylovým zbytkem s 1 až 3 atomy uhlíku, nebo znamená allylovou skupinu, R₂ a R₃ mají stejné významy jako R₁, nebo znamenají vodík, nebo znamená R₁ a R₂ dohromady s dusíkovým atomem aminu morfolinový zbytek nebo piperidinový zbytek, případně substituovaný jednou či dvěma methylovými skupinami nebo jednou ethylovou skupinou, a to ve směsi s pevnými a/nebo kapalnými, inertními plnivy nebo ředidly a/nebo smáčedly.

Účinné látky, obsažené v herbicidním prostředku podle tohoto vynálezu se vyrábějí tak, že se 3-fenyl-6-chlor-4-hydroxypyridazin nebo 3-fenyl-6-brom-4-hydroxypyridazin uvede v reakci s aminem obecného vzorce II



kde R₁, R₂ a R₃ mají významy, uvedené u obecného vzorce I, přičemž se tato reakce provádí v stechiometrických množstvích reagujících složek za případné přítomnosti rozpouštědla, v teplotním rozmezí od teploty místnosti do 100 °C, a takto získaná sůl se mísí s pevnými nebo kapalnými inertními plnivy nebo ředidly a/nebo smáčedly.

Příprava prostředků podle tohoto vynále-

zu je velmi jednoduchá. Soli aminů jsou obecně rozpustné ve vodě, některé také v organických rozpouštědlech. Při použití organického rozpouštědla se převádějí přísadou emulgátorů a/nebo smáčedel velmi snadno do formy s vysoce jemným rozptýlením ve vodě.

Pevné přípravky se mohou získat jednoduchým mícháním solí aminů s pevnými ředidly nebo plnivy za přísady dispergátoru.

Naproti tomu jsou volné hydroxyderiváty jak ve vodě, tak i v organických rozpouštědlech prakticky nerozpustné, proto se musí před použitím rozmělnit na velmi jemné zrnění.

Velmi příznivých výsledků se dosáhne, jestliže se jako účinná složka použije směs solí aminů obecného vzorce I.

Příklad 1

20,6 g 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu se suspenduje ve 100 ml ethanolu, přidá se 12,9 g n-oktylaminu a zahřívá se krátce na 80 °C. Vytvořený roztok se odpaří. Zbývá 32,8 g zbytku, který krystaluje po ochlazení. Po překrystalování z octanu ethylnatého se získá 28,8 g soli n-oktylaminu a 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu s teplotou tání mezi 90 až 95 °C.

Vypočteno:

64,56 % C, 7,53 % H, 12,55 % N;

Nalezeno:

63,9 % C, 7,7 % H, 12,1 % N.

Vypočteno:

10,59 % Cl, 0,48 % O;

Nalezeno:

10,2 % Cl, 5,0 % O.

Příklad 2

20,6 g 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu se suspenduje ve 100 ml vody, přidá se 8,4 g N-methyl-N-β-kyanethylaminu a 15 minut se zahřívá na 80 °C. Pak se ochladí, krystalická hmota odsaje, vysuší a překrystaluje z octanu ethylnatého. Získá se 26,6 g soli N-methyl-N-β-kyanethylaminu a 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu s teplotou tání 110 °C.

Vypočteno:

57,83 % C, 5,20 % H, 19,27 % N;

Nalezeno:

57,6 % C, 5,1 % H, 19,0 % N.

Vypočteno:

12,20 % Cl, 5,50 % O;

Nalezeno:

12,0 % Cl, 6,0 % O.

Příklad 3

20,6 g 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu se suspenduje ve 100 ml xylenu, přidá se 11,3 g N-methyl-N-cyklohexylaminu, zahřívá

se 15 minut přibližně na 90 °C za míchání.

Vytvořený olej se oddělí, smíchá s acetonem, krystalická hmota se odsaje a vysuší.

Získá se 27,4 g N-methyl-N-cyklohexylaminové soli 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu s teplotou tání 110 až 111 °C.

Vypočteno:

63,84 % C, 6,93 % H, 13,14 % N;

Nalezeno:

64,1 % C, 6,9 % H, 13,1 % N.

Vypočteno:

11,09 % Cl, 5,0 % O;

Nalezeno:

11,0 % Cl, 5,2 % O.

Rovněž lze získat tyto sloučeniny obecného vzorce I:

N-n-propyl-N-β-kyanethylaminová sůl 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu.

Teplota tání nad 150 °C rozklad.

Vypočteno:

60,28 % C, 6,01 % H, 17,58 % N;

Nalezeno:

59,9 % C, 6,0 % H, 17,4 % N.

Vypočteno:

11,12 % Cl, 5,02 % O;

Nalezeno:

11,1 % Cl, 5,3 % O.

N-Isopropyl-N-2-kyanethylaminová sůl 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu.

Teplota tání 138 až 140 °C (rozklad).

Triethylaminová sůl 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu.

N-Isobutyl-N-2-kyanethylaminová sůl 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu.

Teplota tání 220 °C.

1-(2'-Ethyl-hexyloxy)-propylamin-(3)-sůl 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu.

Dále lze způsobem podle příkladů 1 až 3 získat všechny účinné látky uvedené v následujících příkladech.

Účinné látky získané podle příkladu 1 až 3 se mohou použít v přípravcích uvedených v následujících příkladech.

Příklad 4

20 dílů 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu se smísí s ekvivalentním množstvím amínu popsaného v popise a s 5 díly alkylaryl-polyglykoetheru a s ředidlem jako vodou, glycerinem, cyklohexanonem nebo xylenem se doplní směs na 100 dílů a za mírného zahřívání se míchá, až vznikne čirý roztok. Takto získané koncentráty po zamíchání množství vody potřebného pro aplikaci na rostliny poskytují čiré roztoky nebo emulze.

Příklad 5

287,6 dílů monomethylaminové soli a 321,5 dílů trimethylaminové soli 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu se melou se 40 díly ligninsulfonátu sodného, 230,9 dílu křemeliny a 120 díly komplexu polyoxyethylen-alkyl-ether-močovina. Tento postřikový prášek se suspenduje ve vodě a stříká na rostliny.

Příklad 6

215,6 dílu methylaminové soli a 241,1 dílu trimethylaminové soli 3-fenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazinu se smísí s 381,3 dílu hořečnaté soli kyseliny 2-methyl-4-chlor-fenoxypropionové, 30 díly ligninsulfonátu sodného, 31 díly křemeliny a 100 díly komplexu polyoxyethylen-alkylether-močovina.

Účinek aminových solí, popřípadě směsí aminových solí, na plevely a snášenlivost sloučenin pro užitkové rostliny jsou blíže vysvětlovány v následujících příkladech:

Příklad 7

Plevely

Galium aparine

Erodium cicutarium

Centaurea jacea

Lapsana communis

Anthemis arvensis

Lamium purpureum

Stellaria media

Veronica hederaefolia

Galinsoga parviflora

Raphanus raphanistrum

svízel přitula

pumpava rozpuková

chrpa luční

kapustka obecná

rmen polní

hluchavka nachová

ptačinec žabinec

rozrazil břečťanolistý

pětfour malokvětý

ředkev ohnice

= A

= B

= C

= D

= E

= F

= G

= H

= I

= K

byly vypěstovány ve skleníku a když se plevely dostaly do stádia čtyř až šesti listů, postříkaly se vodným roztokem, popřípadě suspenzí aminové soli, popřípadě směsí aminových solí podle vynálezu. Dávkování odpovídalo 1,0 kg na hektar, vztaženo na volnou OH-sloučeninu. 14 dní po ošetření se

hodnotil herbicidní účinek na plevely za použití evropského bonitačního schématu (EWRC = European Weed Research Council). Hodnoty 1 až 9 odpovídají následující míře uhynutí rostlin, popřípadě posudkům o výsledku.

195717

Hodnotící číslo pro herbicidní účinek	Odpovídá procentu potlačení	Posouzení herbicidního účinku
1	100	vynikající
2	97,5	velmi dobrý
3	95	dobrý
4	90	uspokojivý
5	85	ještě postačující
6	75	nepostačující
7	65	nepatrný
8	32,5	velmi nepatrný
9	0	neúčinný

TABULKA 1

Sloučeniny obecného vzorce I, X = Cl

Herbicidní účinek (hodnotící číslo 1 až 9)

$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ N-R_2 \\ \diagup \\ R_3 \end{array}$	B	C	D	A	E	F	G	H	I	K	Ø Herbicidní účinek v %
triethylamin	1	3	3	2	2	2	2	2	1	2	97,5
triethanolamin	2	3	3	3	3	3	4	2	2	2	95,5
pyrrolidin	2	2	2	3	3	3	4	3	3	3	95,2
ethanolamin	2	2	2	3	3	3	4	3	3	3	95,2
2-ethylhexylamin	2	3	3	3	3	2	3	2	2	3	96,0
3-(2'-ethylhexyl-oxy)- propylamin(1)	1	2	1	1	1	1	2	2	1	2	99,0
n-propylamin	1	2	3	3	2	3	3	4	3	2	95,7
ethylamin	1	2	3	3	3	3	3	3	2	3	96,0
diethylamin	1	3	2	4	2	2	3	3	3	3	95,7
tri-n-propylamin	1	3	2	3	2	2	2	3	3	3	96,5
tri-n-butylamin	1	3	2	3	2	2	2	3	3	3	96,5
piperidin	1	3	3	3	2	2	2	3	3	4	95,5
2-methylpiperidin	1	3	2	3	3	3	2	3	2	2	96,5
2,6-dimethylpiperidin	1	3	2	2	3	2	3	3	3	3	96,2
2-ethylpiperidin	1	3	2	2	3	3	3	2	3	2	96,5
morfolin	1	3	2	2	3	3	2	3	2	3	96,2
di-n-butylamin	2	3	3	2	3	3	3	2	1	3	96,2
N,N-dimethylethanolamin	2	3	2	4	2	3	3	3	2	3	95,5
bis(2-ethylhexyl)amin	3	4	4	3	1	3	4	3	2	3	94,2
isobutylamin	2	4	2	2	1	3	3	3	2	4	95,5
2-(N,N-dimethylamino)- ethylamin	2	4	2	3	1	3	3	3	2	4	95,2
3-(N,N-dimethylamino)- propyl-(1)-amin	2	3	2	4	1	3	3	2	2	3	96,0
N,N-dimethyl-N-terc.- hydroxy-butylamin	2	3	2	4	1	2	3	3	3	3	96,2

$ \begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ N-R_2 \\ \diagup \\ R_3 \end{array} $	B	C	D	A	E	F	G	H	I	K	Ø	Herbicidní
												účinek v %
3-(N,N-dibutylamino)-propyl-(1)-amin	3	4	4	4	1	4	4	3	3	4		92,5
N,N-dimethyl-N-(3-hydroxy-propyl)-(1)-amin	1	3	1	3	1	2	4	2	2	3		96,7
N,N-di-n-butylethanolamin	1	3	1	1	1	2	3	2	1	3		98,0
N,N-dimethyl-N-(2-hydroxy-isopropyl)amin	1	4	1	2	1	2	3	2	2	3		97,0
N-methyl-cyklohexylamin	1	3	1	1	1	2	3	2	1	2		98,2
diallylamin	1	2	1	1	1	2	3	3	2	3		97,7
monomethylamin	2	4	1	4	3	3	4	4	2	4		93,5
dimethylamin	1	3	3	3	1	3	3	3	2	3		96,2
trimethylamin	2	4	3	3	3	3	4	2	2	4		94,2
n-oktylamin	1	3	1	1	1	2	3	3	2	3		97,5
n-decylamin	1	3	1	1	1	2	3	2	2	3		97,7
n-dodecylamin	2	4	4	4	1	3	4	3	3	4		93,2
di-isopentylamin	2	4	3	4	1	4	4	3	3	4		93,2
di-n-oktylamin	1	3	3	3	3	3	3	2	2	3		96,0
N-[3-(2-ethylhexyloxy)-propyl]-N-(2-kyanethyl)-amir	1	3	1	3	1	3	4	3	2	4		95,0
N-methyl-N-(2-kyan-ethyl)-amin	1	3	1	1	1	2	3	3	2	3		97,5
N-ethyl-N-(2-kyan-ethyl)-amin	1	2	1	1	1	2	3	2	1	3		98,2
N-propyl-N-(2-kyan-ethyl)-amin	1	1	1	1	1	2	2	2	1	3		98,7
N-isopropyl-N-(2-kyan-ethyl)-amin	1	3	1	1	1	2	3	3	1	3		97,7
N-butyl-N-(2-kyan-ethyl)-amin	1	3	1	3	1	3	4	3	3	4		95,5
N-isobutyl-N-(2-kyan-ethyl)-amin	1	3	1	1	1	2	3	3	2	3		97,5
N-oktyl-(1)-N-(2-kyan-ethyl)-amin	1	4	1	1	1	2		2	2	3		97,2
methoxyethylamin	1	4	2	3	1	4	5	4	2	4		93,5

$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ N-R_2 \\ \diagup \\ R_3 \end{array}$	B	C	D	A	E	F	G	H	I	K	Ø. Herbicidní účinek v %
3-methoxypropyl-(1)-amin	1	4	2	3	1	3	5	4	2	4	94,0
3-ethoxypropyl-(1)-amin	1	4	2	4	2	4	5	4	2	4	92,7
3-(n-butoxy)-propyl- -(1)-amin	1	4	3	3	1	4	4	3	2	3	94,7
volná OH-sloučenina (porov- návaná látka podle rakous- kého patentu 309 883)	5	7	6	6	6	6	7	6	4	6	75,5

$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ N-R_2 \\ \diagup \\ R_3 \end{array}$	směs	B	C	D	A	E	F	G	H	I	K	Ø Herbicidní účinek v %
diethanolamin + dimethylamin	}	1	2	1	1	1	1	3	2	1	3	98,5
		1	1	1	1	1	2	3	2	1	3	98,5
		1	1	3	1	1	3	3	3	1	3	97,5
methylethylamin + triethanolamin	}	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	99,7
		2	4	3	3	1	4	4	3	2	4	94,0
		1	3	1	3	1	3	3	2	2	3	97,0
methylethylamin + triethanolamin	}	1	3	1	3	1	3	3	2	2	3	97,0
		1	3	3	1	1	2	3	3	2	3	97,0
		1	3	3	1	1	2	3	3	2	3	97,0

Sloučeniny obecného vzorce I, X = Br
Herbicidní účinek (hodnotící číslo 1 až 9)

$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ N-R_2 \\ \\ R_3 \end{array}$	B	C	D	A	E	F	G	H	I	K	Ø Herbicidní účinek v %
triethylamin	1	3	3	2	2	2	2	2	1	2	97,5
n-oktylamin	1	4	1	1	1	3	4	4	2	4	96,0
N-methyl-N-kyanethyl-amin	1	2	1	1	1	2	3	2	2	3	98,0

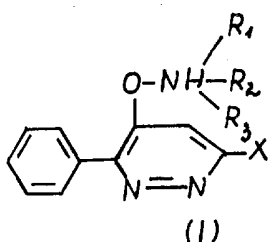
Příklad 8

Ve skleníku byly pěstovány pšenice, ječmen, oves, žito, kukuřice a rýže. Když rostliny vyvinuly tři listy, byly postříkány vodním roztokem, popřípadě suspenzí příslušné aminové soli, popřípadě směsí aminových solí podle vynálezu. Dávkování odpovídalo množství 2,0 kg na hektar, vztaženo na vol-

nou OH-sloučeninu. Rostliny se zkoumaly po dobu 3 týdnů běžně, zda se vyskytly případné škodlivé účinky (spálení, přibrzdění růstu). Všechny aminové soli, popřípadě směsí aminových solí obecného vzorce I, uvedené v příkladu 4, se ukázaly jako plně snášitelné s užitkovými rostlinami. V žádném případě nebyly zjištěny škodlivé účinky na užitkové rostliny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

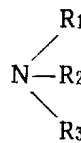
1. Herbicidní prostředek pro selektivní potírání plevelných rostlin v kulturách užitkových rostlin, vyznačený tím, že obsahuje jako účinnou složku jednu nebo více solí aminů obecného vzorce I



kde X znamená chlor nebo brom, R₁ znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, případně monosubstituovanou hydroxylovou, nitrilovou nebo alkoxylovou skupinou s 1 až 8 atomy uhlíku, nebo aminoskupinou, monoalkylaminoskupinou nebo dialkylaminoskupinou, kde alkylový zbytek obsahuje vždy 1 až 4 atomy uhlíku, nebo znamená R₁ cykloalkylovou skupinu s 5 nebo 6 atomy uhlíku, případně monosubstituovanou alkylovým zbytkem s 1 až 3 atomy uhlíku, nebo znamená allylovou skupinu, R₂ a R₃ mají

stejný význam jako R₁ nebo znamenají vodík, nebo znamená R₁ a R₂ dohromady s dusíkovým atomem aminu morfolinový zbytek nebo piperidinový zbytek, případně substituovaný jednou či dvěma methylovými skupinami nebo jednou ethylovou skupinou, a to ve směsi s pevnými a/nebo kapalnými, inertními plnivy nebo ředidly a/nebo smáčedly.

2. Způsob výroby účinné látky podle bodu 1 obecného vzorce I, vyznačený tím, že se působí na 3-fenyl-6-chlor-4-hydroxypyridazin nebo 3-fenyl-6-brom-4-hydroxypyridazin aminem obecného vzorce II



kde R₁, R₂ a R₃ mají významy, uvedené v bodě 1, přičemž se reakce provádí za použití stechiometrických množství reagujících složek za případné přítomnosti rozpouštědla za teploty v rozmezí od teploty místnosti až do teploty 100 °C.