



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214720

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 25 08 80
(21) (PV 5813-80)

(51) Int. Cl.³
~~A 01 N 37/24~~
A 01 N 47/10

gm. A 01 N 37/02

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 09 84

(72)

Autor vynálezu

GÖRÖG KATALIN dr., DUDAR ERZSÉBET, GÁRDI IVÁN, KOCSIS MÁRIA,
GAÁL SÁNDOR, BUDAPEŠT a KOVÁCS GÁBOR dr., BÉKÉSCSABA (MLR)

(73)

Majitel patentu

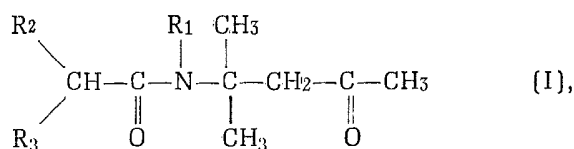
NITROKÉMIA IPARTELEPEK, FÜZFÜGYÁRTELEP (MLR)

(54) Herbicidní prostředek, obsahující alespoň jeden thiolkarbamátový herbicid a jako protijed proti tomuto herbicidu N-(substituovaný acetyl)-N-(4-methylpentan-2-on-4-yl)amid

1

2

Vynález se týká herbicidního prostředku, obsahujícího alespoň jeden thiolkarbamátový herbicid, kterýžto prostředek se vyznačuje tím, že dále obsahuje jako protijed proti tomuto herbicidu amid obecného vzorce I



kde

R₁ znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu se 2 až 5 atomy uhlíku,

R₂ znamená vodík, chlor nebo chloralkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

R₃ znamená chlor nebo chloralkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, přičemž v případě, když R₂ a R₃ znamenají chlor,

R₁ znamená vodík, v množství od 0,001 do 50 % hmotnostních, vztaheno na množství herbicidu, přičemž celkové množství obou účinných látek je od 10 do 90 % hmotnostních.

Předmětem vynálezu je tedy herbicidní prostředek, obsahující alespoň jeden thiolkarbamátový herbicid, kterýžto prostředek se vyznačuje tím, že dále obsahuje jako protijed proti tomuto herbicidu amid obecného vzorce I



R₁ znamená vodík, v množství od 0,001 do 50 % hmotnostních, vztaženo na množství herbicidu, přičemž celkové množství obou účinných látek je od 10 do 90 % hmotnostních.

Z mnoha herbicidních, komerčně dostupných sloučenin dosáhly poměrně vysokého stupně komerčního úspěchu thiolkarbamáty, a to samotné nebo ve směsi s jinými herbicidy. Je proto značně nevýhodné, že z N,N-dialkyl-S-alkylthiolkarbamátových herbicidů se pouze méně účinný N,N-diisobutyl-S-ethyl-thiolkarbamát (Sutan) ukázal být selektivním herbicidem. Například značně účinnější N,N-dipropyl-S-ethylthiolkarbamát (EPTC) se vyznačuje dosti velkou fytotoxicitou vůči kulturním plodinám; tak například u kukuřice může způsobit přibližně 30 až 50%ní ztrátu výtěžku kukuřice.

4

kde

R₆ znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nebo alkenylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Prostředky podle vynálezu se mohou používat v jakékoliv vhodné podobě. Tak je možno je formulovat jako emulgovatelné koncentráty, smáčitelné prášky, popraše, granulát nebo jako jakoukoliv jinou vhodnou formu. Alternativně je též možno formulovat herbicidy a protijedy odděleně.

Množství sloučeniny, přítomné jako protijed v prostředku podle vynálezu, může být v rozmezí od asi 0,001 do 50 hmotnostních procent, s výhodou od 0,01 do 50 hmotnostních %, vztaženo na hmotnostní množství herbicidně účinné sloučeniny. Přesné množ-

ství sloučeniny, použité jako protijed v prostředku podle vynálezu, bude zpravidla dáno co nejeekonomičtěji poměry při nejúčinněji použitelném množství. Je samozřejmé, že v popisovaném herbicidním prostředku bude použito nefyto toxického množství sloučeniny, obsažené jako protijed.

Prostředky podle vynálezu mohou též obsahovat inertní tuhé nebo kapalné nosiče, obvykle používané pro přípravu prostředků k ochraně rostlin.

Celkové hmotnostní množství herbicidně aktivní sloučeniny a protijedu v prostředcích podle vynálezu je výhodně v rozmezí od 10 do 90 %, vztaheno na celkové hmotnostní množství prostředku.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob boje proti plevelům, který se vyznačuje tím, že se místo výskytu ošetří herbicidně účinným množstvím prostředku podle vynálezu.

Podle jednoho provedení způsobu podle vynálezu se nefyto toxické množství sloučeniny, působící jako protijed vůči herbicidně účinné sloučenině, smísí se zvoleným herbicidem a v podobě vhodné formulace se vpraví do půdy před vysetím kulturní plodiny nebo po jejím vysetí. Je však možno postupovat i tak, že se použije samostatných formulací herbicidu a protijedu, které se odděleně po sobě vpraví do půdy. Rovněž je možno ošetřit semena kulturní plodiny vhodnou formulací protijedu obecného vzorce I a pak jimi osít půdu, která byla ošetřena herbicidem, nebo je možno jimi osít půdu, která nebyla ošetřena herbicidem a která se teprve po osetí herbicidem ošetří. Bylo zjištěno, že výhodným způsobem použití je ošetření semen protijedem obecného vzorce I.

Vynález rovněž popisuje způsob ochrany kulturních plodin před poškozením, vyvolaným herbicidně účinnou sloučeninou, kterýto způsob spočívá v ošetření rostlin protijedem obecného vzorce I, použitým v množství, jež je účinné jako protijed vůči herbicidu.

Další podrobnosti vynálezu vyplynou z dále uvedených příkladů, které však jeho rozsah nikterak neomezuji.

Příprava sloučenin obecného vzorce I

Příklad 1

N-(2,2-dichloracetyl)-N-(4-methyl-pentan-2-on-4-yl)amid

K suspenzi 0,1 molu 4-amino-4-methylpentan-2-on-oxalátu v benzenu se při teplotě v rozmezí od 0 do 5 °C přikape 40%ní vodný roztok, obsahující 0,4 molu hydroxidu sodného, načež se přikape 0,15 molu dichloracetylchloridu. Po skončení přídavku se reakční směs míchá 2 hodiny při teplotě místnosti, načež se vzniklá sraženina odfiltruje. Benzenová a vodná fáze se od sebe oddělí, benzenová fáze se promyje vodou do neu-

trální reakce, benzen se oddestiluje a zbytek se překrystaluje z hexanu. Po překrystalování produkt taje při teplotě 43 °C.

Analýza:

vypočteno:

N 6,03, Cl 30,82 %,

nalezeno:

N 5,97, Cl 30,57 %.

Při analýze plynovou chromatografií se získá pouze jeden pík na rozdíl od charakteristických píků výchozích sloučenin, tj. získá se jednotný produkt.

Příklad 2

N-(2,2-dichloracetyl)-N-allyl-N-(4-methyl-pentan-2-on-4-yl)-amid

Z allylamidu, mesityloxidu a kyseliny šťavelové nebo 4-amino-4-methyl-pentan-2-on-oxalátu, allylbromidu a činidla vázajícího kyselinu se připraví N-oxalyl-N-allyl-N-(4-methyl-pentan-2-on-4-yl)amid. K suspenzi 0,1 molu N-oxalyl-N-allyl-N-(4-methyl-pentan-2-on-4-yl)-amidu v benzenu se přikape 40%ní vodný roztok, obsahující 0,4 molu hydroxidu sodného, za míchání při teplotě v rozmezí od 0° do 5 °C, načež následuje přikapání 0,15 molu dichloracetylchloridu. Reakční směs se míchá při teplotě místnosti, vzniklá sraženina se odfiltruje a benzenová a vodná fáze se od sebe oddělí. Benzenová fáze se promyje vodou do neutrální reakce, načež se vysuší bezvodým síranem sodným a benzen se oddestiluje. Zbytku je možno použít bez dalšího čištění.

Analýza:

vypočteno:

N 5,26, Cl 26,64 %,

nalezeno:

N 5,38, Cl 25,97 %.

Příklad 3

N-(3-chlorpropionyl)-N-(4-methyl-pentan-2-on-4-yl)amid

K suspenzi 0,1 molu 4-amino-4-methylpentan-2-on-oxalátu v benzenu se za míchání při teplotě v rozmezí od 0 do 5 °C přikape 40%ní vodný roztok, obsahující 0,4 molu hydroxidu sodného, načež se k reakční směsi přikape 0,15 molu 3-chlorpropionylchloridu. Reakční směs se pak zpracuje postupem uvedeným v příkladu 1.

Analýza:

vypočteno:

N 6,81, Cl 17,24 %,

nalezeno:

N 7,05, Cl 17,10 %.

Příklad 4

N-(2,2-dichloracetyl)-N-ethyl-N-(4-methylpentan-2-on-4-yl)amid

Z ethylaminu, mesityloxiidu a kyseliny šťavelové nebo 4-amino-4-methylpentan-2-on-oxalátu a ethyljodidu v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu se připraví N-oxyl-N-ethyl-(4-methylpentan-2-on-4-yl)-amid. Tato sloučenina se dále nechá reagovat s dichloracetylchloridem v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu, jako je popsáno v příkladu 2.

Analýza:

vypočteno:

N 5,51, Cl 27,90 %,

nalezeno:

N 5,38, Cl 27,47 %.

Formulace, připravené z prostředků podle vynálezu, jsou doloženy dále uvedenými příklady.

Příklad 5

Emulgovatelný koncentrát

Sloučenina z
příkladu 3
xylen
polyoxyethylenalkyl-
arylether

50 hmotnostních %

45 hmotnostních %

5 hmotnostních %.

Koncentrát je možno snadno emulgovat vodou a nanášet postřikem.

Příklad 6

Emulgovatelný koncentrát

N,N-dipropyl-S-ethyl-thiolkarbamát	50 hmotnostních %
N-(2,2-dichloracetyl)-N-(4-methylpentan-2-on-4-yl)-amid	5 hmotnostních %
xylen	40 hmotnostních %
polyoxyethylenalkylarylether	5 hmotnostních %

Příklad 7

Smáčitelný prášek

N-(2,2-dichloracetyl)-N-(4-methylpentan-2-on-4-yl)-amid	70 hmotnostních %
kaolin	15 hmotnostních %
aktivní kyselina křemičitá	10 hmotnostních %
sulfonát mastného alkoholu	2,5 hmotnostního %
sodná sůl kyseliny lignin sulfonové	2,5 hmotnostního %

Uvedené složky se naváží do kulového mlýna a melou 3 hodiny, čímž se získá požadovaný smáčitelný prášek.

Dále uvedené příklady dokládají použití a účinnost prostředků podle vynálezu.

Testy se provádějí ve skleníku v hrncích, které jsou naplněny hlinitopísčitou půdou. Do každého hrnce se do hloubky 5 cm zasadí 15 semen. Hrnce se umístí do skleníku o teplotě v rozmezí od 20 do 30 °C a zalévají se podle potřeby. Veškeré testy se čtyřikrát opakují a výsledky se vyhodnotí podle mezinárodně přijaté stupnice EWRC. V této stupnici hodnota 1 znamená, že nedošlo k poškození, zatímco hodnota 9 označuje úplné zničení.

Příklad 8

Kulturní plodina: kukuřice

Herbicid:

N,N-dipropyl-S-ethyl-thiolkarbamát (EPTC) formulovaný jako emulgovaný koncentrát „Eptam 6E“

Známary protijed, použitý pro porovnání:

N,N-diallyl-2,2-dichloracetylamid

Uvedený herbicid se vpraví do půdy do hloubky 5 cm před zasetím semen kukuřice. Testované sloučeniny obecného vzorce I se aplikují současně v podobě emulgovatelných koncentrátů. Herbicidu se použije v množství 13 litrů/ha; dávky testovaných protijedů jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

ošetření	dávka protijedu (kg účinné slož- ky/ha)	stupnice EWRC po	
		1 týdnu	3 týdnech
N,N-dipropyl-S-ethylthiol- karbamát (EPTC), samotný	—	9	9
EPTC + N,N-diallyl-2,2-dichlor- acetamid	0,5	4	4
	1,0	4	3
EPTC + N-(2,2-dichloracetyl)- -N-(4-methylpentan-2-on-4- -yl)-amid	0,5	4	4
	1,0	3	2
	2,0	2	1
EPTC + N-(3-chlorpropionyl)- -N-(4-methylpentan-2-on- -4-yl)-amid	0,5	6	4
	1,0	4	3
	2,0	3	2

Z výsledků, uvedených v tabulce I, jasně vyplývá, že fytotoxicita EPTC v dávce 13 litrů/ha, jež odpovídá přibližně dvojnásobku běžné dávky, se účinně snížila testovanými sloučeninami obecného vzorce I.

Příklad 9

Kulturní plodina:
kukuřice

Herbicid:
N,N-dipropyl-S-ethyl-thiolkarbamát

(EPTC), formulovaný jako emulgovatelný koncentrát „Eptam 6E“

Známy protijed, použitý pro porovnání:
N,N-diallyl-2,2-dichloracetamid

Při tomto testu se semena kukuřice ošetřila zkoumanými protijedy v dávkách 0,25 kilogramů, 0,50 kg a 1,00 kg na 100 kg semen. Herbicid se v dávce 13 l/ha vnesl do půdy před vysetím semen. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

postřik	aplikace ošetření semen	dávka proti- jedu (kg/100 kg semen)	stupnice EWRC po	
			1 týdnu	3 týdnech
N,N-dipropyl-S-ethylthiol- karbamát (EPTC)	—	—	9	9
EPTC + N,N-diallyl-2,2-dichlor- acetamid	0,5	0,5	5	4
	1,0	1,0	5	4
EPTC + N-(2,2-dichloracetyl)- -N-(4-methylpentan-2-on-4- -yl)-amid	0,25	0,25	3	2
	0,50	0,50	2	2
	1,00	1,00	2	1
EPTC + N-(3-chlorpropionyl)- -N-(4-methylpentan-2-on-4- -yl)amid	0,25	0,25	4	3
	0,50	0,50	3	3
	1,00	1,00	3	3

Účinnost sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu jakožto protijedů vyplývá zřetelně i z výsledků dosažených při polních pokusech. V dále uvedených polních pokusech byla fytotoxicita hodnocena podle té-

že mezinárodní stupnice EWRC, jak byla výše popsána. Pro vyhodnocení herbicidní činnosti bylo použito jiné stupnice od 1 do 9, kde 1 znamená 100% herbicidní účinek, zatímco 9 označuje žádný herbicidní účinek.

Příklad 10

Kulturní plodina:
kukuřice

Herbicide:

N,N-dipropyl-S-ethyl-thiolkarbamát
(EPTC), formulovaný jako emulgovatelný
koncentrát „Eptam 6E“

Testované plevy:

ježatka kuří noha (výskyt na neošetře-

ném poli: 70 %)

laskavec ohnutý (výskyt na neošetřeném
poli: 25 %).

V dále uvedené tabulce III „p“ znamená, že ošetření se v podstatě provádí jak popsáno v příkladu 8, „sd“ označuje ošetření semen a značí, že ošetření se v podstatě provádí podle příkladu 9. Herbicide se použije v dávce 13 litrů/ha. Dosažené výsledky jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III

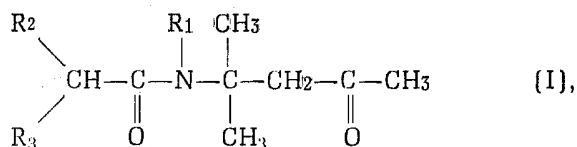
ošetření	dávka protijedu (kg účinné složky/ha) (kg účinné složky/100 kg semen)	fytotoxicity po		herbicidní účinek po	
		1 týdnu	3 týdnech	1 týdnu	3 týdnech
N,N-dipropyl-S-ethyl-thiolkarbamát (EPTC), samotný	—	8	7	1	1
EPTC + N-(2,2-dichloracetyl)-	0,5 p	3	3	1	1
-N-(4-methylpentan-2-on-4-yl)-amid	1,0 p	3	2	1	1
	2,0 p	2	1	1	1
	0,25 sd	3	2	1	1
	0,5 sd	2	1	1	1
	1,0 sd	2	1	1	1

Prakticky těchto výsledků se dosáhne, když se N,N-dipropyl-S-ethylthiolkarbamát (EPTC) nahradí N,N-diisobutyl-S-ethyl-

thiolkarbamátem, N,N-hexamethylen-S-ethyl-thiolkarbamátem nebo N,N-diisopropyl-S-(2,3,5-trichlorallyl)-thiolkarbamátem.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, obsahující alespoň jeden thiolkarbamátový herbicide, vyznačující se tím, že dále obsahuje jako protijed proti tomuto herbicide amid obecného vzorce I



kde

R₁ znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu se 2 až 5 atomy uhlíku,

R₂ znamená vodík, chlor nebo chloralkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

R₃ znamená chlor nebo chloralkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, přičemž v případě, když R₂ a R₃ znamenají chlor,

R₁ znamená vodík, v množství od 0,001 do 50 % hmotnostních, vztaženo na množství herbicide, přičemž celkové množství obou účinných látek je od 10 do 90 % hmotnostních.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako protijed obsahuje N-(2,2-dichloracetyl)-N-(4-methylpentan-2-on-4-yl)-amid.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako protijed obsahuje N-(3-chlorpropionyl)-N-(4-methylpentan-2-on-4-yl)-amid.