

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

258135
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 19 07 84

(21) (PV 3137-85)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 07 83
(2565/83) Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 17 12 87

(45) Vydáno 15 12 88

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 37/22
A 01 N 37/18

(72)
Autor vynálezu

BAJUSZ JUDIT, BALOGH KÁROLY dr., BÁRTFAI ZSUZSANNA, MISKOLC,
BÉRES ILONA, BOLDVA, DOMBAY ZSOLT, GREGA ERZSÉBET dr.,
LÖRIK ERNŐ, NAGY JOZSEF dr., PÁSZTOR KÁROLY, TARPAI GYULA,
TASI LÁSZLÓ, TÓTH ISTVÁN, MISKOLC, URSZIN ESZTER,
SAJÓBÁBONY (MLR)

(73)
Majitel patentu

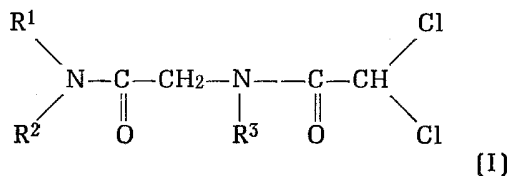
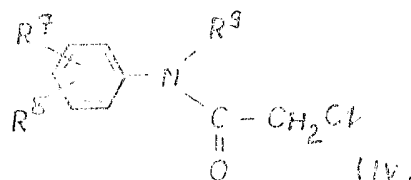
ÉSZAKMAGYARORSZÁGI VEGYIMŰVEK, SAJÓBÁBONY (MLR)

(54) Herbicidní prostředek

1

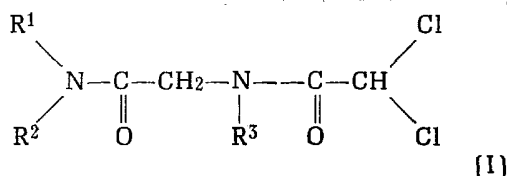
Herbicidní prostředek obsahuje jako herbicidně účinnou látku 5 až 65 % hmot. chloracetanilidu vzorce IV, kde znamená R^7 a R^8 C_{1-5} alkyl, R^9 C_{1-5} alkyl nebo C_{2-5} alkenyl, a 0,2 až 32 % hmot. protijedově účinné látky vzorce I, kde znamená R^1 a R^2 vodík, C_{1-10} alkyl, C_{2-10} alkenyl, C_5 nebo C_6 cykloalkyl, fenyl, popřípadě substituovaný C_{1-3} alkylem nebo halogenem, nebo spolu dohromady hexamethylen, a když R^1 je vodík, R^2 má jiný význam než popřípadě substituovaný fenyl, R^3 znamená C_{1-5} alkyl nebo C_{2-5} alkenyl. Herbicidní prostředek má snížené fytotoxické účinky na kulturní rostliny.

2



Tento vynález se týká herbicidního prostředku, obsahujícího jako herbicidně účinnou látku chloracetanilid, společně s protijedově účinnou látkou, představovanou N-(dichloracetyl)glycinamidy.

Nové N-(dichloracetyl)glycinamidy mají obecný vzorec I

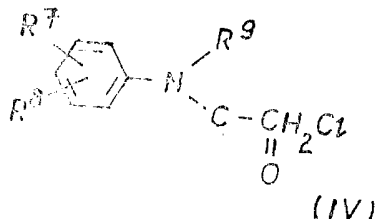


kde

R¹ a R² znamená na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s 2 až 10 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 nebo 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, fenylovou skupinu jednou nebo dvakrát substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku, halogenfenylovou skupinu nebo dohromady hexamethylenovou skupinu, a když R¹ je atom vodíku, má R² jiný význam než fenylyl nebo substituovaný fenylyl,

R³ znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu s 2 až 5 atomy uhlíku.

Proti nežádoucím plevelu, zvláště proti jednoklíčkovým plevelným rostlinám se při ochraně rostlin používá již dlouho v široké míře chloracetanilidových derivátů obecného vzorce IV



kde

R⁷ a R⁸ znamená na sobě nezávisle alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku a

R⁹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu s 2 až 5 atomy uhlíku.

Jakožto obzvláště známí zástupci těchto chloracetanilidů obecného vzorce IV se uvádějí 2-chlor-N-isopropylacetanilid (Propachlor), 2-chlor-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilid (Alachlor), 2-chlor-2'-methyl-6'-ethyl-N-(ethoxymethyl)acetanilid (Acetochlor) a 2-chlor-2',6'-diethyl-N-butoxymethylacetanilid (Butachlor).

Chloracetanilidy obecného vzorce IV při používání v množství potřebném pro zničení jednoklíčkových plevelných rostlin poškozují rovněž chráněné kulturní rostliny. Tyto fototoxické vlastnosti omezují možnosti použití, popřípadě umožňují použití jen v dávkách, které neškodí kulturním rostli-

nám a snižují tak účinnost těchto herbicidních látek.

Před přibližně dvaceti lety objevil Hoffmann, že existují sloučeniny (deriváty anhydridu 1,8-naftoové kyseliny), které snižují toto fyto toxické působení a při společném použití s herbicidně účinnými látkami kompenzují jejich jedovaté působení na kulturní rostliny. Sloučeniny s takovým působením se nazývají antidoty, neboli látky s opačným působením neboli protijedy, tedy protijedově účinné látky.

Od té doby byly objeveny a patentovány další četné takové sloučeniny, působící jako protijed. V maďarském patentovém spise č. 168 977 se popisují oxazolidinové a thiazolidinové deriváty jakožto protijedy; v maďarském patentovém spise číslo 170 214 se jako protijedy doporučují látky na bázi thiazolidinsulfoxidu a thiazolidinsulfonu. Sulfidů se jakožto protijedů používá podle maďarského patentového spisu číslo 173 755. Rovněž oxazolidinové deriváty jsou jako protijedy doporučovány v maďarském patentovém spise číslo 176 867. V maďarském patentovém spise číslo 179 643 se popisují N-(benzoylsulfonyl)karbamáty, v maďarském patentovém spise číslo 180 069 N-(benzoylsulfonyl)thiokarbamát a v maďarském patentovém spise číslo 180 068 2,3-dibrompropionamidové deriváty jakožto protijedy.

Protijedy na bázi dichloracetamidových sloučenin popisují maďarské patentové spisy číslo 176 458 a 176 784. V maďarských patentových spisech číslo 176 669, 176 796, 178 883, 178 892, 178 985, 179 092 a 179 093 se popisuje působení derivátů dikarboxylových kyselin jakožto protijedů.

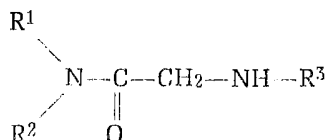
Velký počet protijedů známých ze stavu techniky však dokládá, že přes usilovný výzkum se dosud nepodařilo nalézt sloučeninu, kterou by kulturní rostliny mohly být ochráněny před škodlivým působením jednotlivých herbicidně účinných látek. Relativním dokladem nevyřešení tohoto problému je také, že není jednotný názor na biochemické procesy probíhající při přísadě protijedů a na mechanismus působení takových sloučenin v organismu rostliny. Škodlivé působení herbicidně účinných látek je také nejrozličněji ovlivňováno paralelně působícími faktory (jako je například teplota, vlhkost půdy, hodnota pH půdy) a fyzikálními vlastnostmi herbicidních prostředků (například tlak par, rozpustnost ve vodě).

Nyní se zjistilo, že nové N-substituované, popřípadě N'-substituované N-(dichloracetyl)glycinamidy obecného vzorce I kompenzují fyto toxické působení herbicidně účinných látek obecného vzorce IV.

Předmětem tohoto vynálezu je herbicidní prostředek, který obsahuje 5 až 65 % hmotnostních chloracetanilidu výše uvedeného obecného vzorce IV, kde R⁷, R⁸ a R⁹ mají výše uvedený význam a 0,2 až 32 % hmotnostních protijedově účinné látky shora u-

vedeného obecného vzorce I, kde R^1 , R^2 a R^3 mají výše uvedený význam.

Způsob výroby protijedově účinných látek, tedy N-substituovaných, popřípadě N' -substituovaných N-(dichloracetyl)glycinamidů obecného vzorce I, kde R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedený význam, spočívá v tom, že se nechává reagovat N-substituovaný, popřípadě N' -substituovaný glycinamid obecného vzorce II



(II)

kde R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedený význam, v přítomnosti akceptoru kyseliny a popřípadě v přítomnosti rozpouštědla, s dichloracetylchloridem.

Způsob výroby protijedově účinných látek je předmětem našeho československého patentu č. 258 781. V tomto patentu jsou také uvedeny detailní údaje o podmínkách používaných při výrobě takových protijedově účinných látek, stejně jako je doložena řada konkrétních příkladů provedení způsobu.

Herbicidní prostředky podle vynálezu jsou s výhodou ve formě emulzních koncentrátů, smáčitelných prášků, granulátů, vodných nebo olejových suspenzí. Výrobu herbicidních prostředků obsahujících protijed podle vynálezu, objasňují následující příklady, které však vynález nijak neomezuji.

Příklad 1

Rozpustí se 5 dílů hmotnostních Alachloru [2',6'-diethyl-N-(methoxyethyl)-chloracetanilid] a 0,8 dílu hmotnostních účinné látky, sloučeniny obecného vzorce I, kde R^1 je fenyl, R^2 je ethyl a R^3 je terc.-butyl (t. t. 100 až 101 °C), v 10 dílech hmotnostních dichlormethanu. Roztok se za míchání nastříká na 24,2 dílu hmotnostní amorfní kyseliny křemičité. Pak se v kapalinové odparce při teplotě 30 až 40 °C odstraní rozpouštědlo. Do práškové směsi se přidá 60 dílů hmotnostních křemeliny, 3 díly hmotnostní sodné soli alkylsulfonové kyseliny, jako smáčedlo, 3 díly hmotnostní kresolformaldehydového kondenzátu a 6 dílů hmotnostních sulfitových loubů ve formě prášku, jako dispergační prostředek. Směs se jemně mele v mlýnu (Kontraplex Alpina 63 C). Získá se smáčitelný prášek s obsahem 5,8 % hmotnostních účinné látky. Schopnost udržení ve vznosu (při koncentraci ve vodě o tvrdosti 19,4° DH 1 % po půlhodině) je 81,6 %. Zbytek na sítu (v případě mechanického síta 325) je 0,82 % hmotnostních.

Příklad 2

Rozpustí se 50 dílů hmotnostních Alachloru

a 0,25 dílu hmotnostních účinné látky, sloučeniny obecného vzorce I, kde R^1 a R^3 značí allyl a R^2 je vodík ($n_D^{20} = 1,5250$) (dále označována jako účinná látka A), ve směsi sestávající z 22 dílů hmotnostních xylenu a 21,75 dílů hmotnostních dichlormethanu. Do roztoku se přidá v množství 6 dílů hmotnostních emulgátor, který obsahuje směs vápenaté soli alkylarylsulfonové kyseliny a polyglykolesterů mastných kyselin. Roztok se homogenizuje mícháním a zfiltruje se. Emulzní koncentrát obsahuje 50,25 % hmotnostních účinných látek.

Příklad 3

Ve směsi sestávající z 21,75 dílu hmotnostních xylenu a 21,75 dílu hmotnostních dichlormethanu se rozpustí 50 dílů hmotnostních Alachloru a 0,5 dílu hmotnostních účinné látky A. Za míchání se ke směsi v množství 6 dílů hmotnostních přidá emulgátorová směs sestávající z vápenaté soli alkylarylsulfonové kyseliny a z polyglykolesterů mastných kyselin. Získaný emulzní koncentrát obsahuje 50,5 % hmotnostních účinných látek.

Příklad 4

50 hmotnostních dílů Alachloru a 1 díl hmotnostní účinné látky A se rozpustí ve směsi sestávající z 21,5 dílu hmotnostních xylenu a z 21,5 dílu hmotnostních dichlormethanu. Do roztoku se přidá 6 dílů hmotnostních stejné emulgátorové směsi jako v příkladu 3. Emulzní koncentrát obsahuje 51 proc. hmotnostních účinných látek.

Příklad 5

Navzájem se smísí 50 dílů hmotnostních Alachloru a 2 díly hmotnostní účinné látky A a rozpustí se v rozpouštědlové směsi sestávající z 20 dílů hmotnostních xylenu a z 20 dílů hmotnostních dichlormethanu. Do roztoku se přidá v množství 8 dílů hmotnostních stejný emulgátor jako v příkladu 3. Po homogenizaci se roztok zfiltruje. Emulzní koncentrát obsahuje 52 % hmotnostních účinných látek.

Příklad 6

46,3 dílu hmotnostních Alachloru a 3,7 dílu hmotnostních účinné látky A se rozpustí v rozpouštědlové směsi sestávající z 19 dílů hmotnostních xylenu, 19 dílů hmotnostních dichlormethanu a 4 dílů hmotnostních dimethylformamidu. Do roztoku se za míchání přidá 8 dílů hmotnostních stejné emulgátorové směsi jako v příkladu 3. Roztok se zfiltruje. Emulzní koncentrát obsahuje 50 % hmotnostních účinných látek.

Příklad 7

44 dílů hmotnostních Alachloru, 7 dílů hmotnostních účinné látky A se homogenizuje s 18 díly hmotnostními xylenu, 18 díly hmotnostními dichlormethanu a 5 díly hmotnostními dimethylformamidu spolu s 8 díly hmotnostními emulgátorové směsi podle příkladu 3. Roztok se pak zfiltruje. Emulzní koncentrát obsahuje 51 % hmotnostních účinné látky.

Příklad 8

V rozpouštědlové směsi, sestávající z 18 dílů hmotnostních xylenu, 18 dílů hmotnostních dichlormethanu a 6 dílů hmotnostních dimethylformamidu, se rozpustí 38 dílů hmotnostních Alachloru a 12 dílů hmotnostních účinné látky A. Po přisadě 8 dílů hmotnostních emulgátorové směsi podle příkladu 3 se získá emulzní koncentrát s obsahem účinných látek 50 % hmotnostních.

Příklad 9

30,5 dílu hmotnostních Alachloru a 19,5 dílu hmotnostních účinné látky A se rozpustí v rozpouštědlové směsi, sestávající z 16 dílů hmotnostních xylenu, 16 dílů hmotnostních dichlormethanu a 8 dílů hmotnostních dimethylformamidu. Do roztoku se přidá 10 dílů hmotnostních emulgátorové směsi podle příkladu 3. Roztok se ještě homogenizuje po dobu 15 až 20 minut a pak filtruje. Emulzní koncentrát obsahuje 50 % hmotnostních účinných látek.

Příklad 10

5 dílů hmotnostních Alachloru a 32 dílů hmotnostních účinné látky, sloučeniny obecného vzorce I, kde R^1 a R^3 jsou isobutyl a R^2 je vodík ($n_D^{20} = 1,4880$), se rozpustí v rozpouštědlové směsi sestávající z 25 dílů hmotnostních xylenu, 20 dílů hmotnostních dichlormethanu a 15 dílů hmotnostních dimethylformamidu. Do roztoku se přidá 6,5 dílu hmotnostních Emulsogenu IP a 1,5 dílu hmotnostního Emulsogenu EL. Směs se homogenizuje a potom filtruje. Emulzní koncentrát obsahuje 37 % hmotnostních účinné látky.

Příklad 11

65 dílů hmotnostních Acetochloru [2-chlor-2-methyl-6'-ethyl-N-(ethoxymethyl)-acetanilidu] a 0,2 hmotnostního dílu účinné látky, sloučeniny obecného vzorce I, kde R^1 je allyl, R^2 je vodík, R^3 isobutyl (t. t. 60 až 63 °C), se rozpustí v rozpouštědlové směsi sestávající z 22 dílů hmotnostních xylenu a 11 dílů hmotnostních dimethylformamidu. Po přidání 4,5 dílu hmotnostních Emulsogenu IP a 3,5 dílu hmotnostních Emulsogenu EL se směs po dobu 15 minut homogenizuje

a potom zfiltruje. Získaný emulzní koncentrát obsahuje 65,2 % hmotnostních účinné látky.

Příklad 12

5 dílů hmotnostních Alctochloru a 32 dílů hmotnostních účinné látky, sloučeniny obecného vzorce I, kde R^1 a R^2 jsou ethyl a R^3 je isobutyl (t. t. 59,5 až 62,5 °C), se rozpustí v rozpouštědlové směsi sestávající z 20 dílů hmotnostních xylenu, 15 dílů hmotnostních dichlormethanu a 10 dílů hmotnostních dimethylformamidu. Do roztoku se přidá za míchání 6 dílů hmotnostních Emulsogenu IP a 2 díly hmotnostního Emulsogenu EL. Směs se homogenizuje a filtruje. Emulzní koncentrát obsahuje 37 % hmotnostních účinné látky.

Ve shora uvedených příkladech se používá těchto emulgátorů:

Emulsogen EL je oxetylovaný ricinový olej,

Emulsogen IP je alkylfenoylpolyethylen-glykolether.

[V obou případech je výrobcem společnost Hoechst AG.]

Nyní se zjistilo, že sloučeniny obecného vzorce I chrání obzvláště kukuřici před škodlivým působením acetanilidů obecného vzorce IV. K objasnění vztahu mezi velikostí dávky a mezi působením provedené zkoušky ukázaly, že sloučeniny obecného vzorce I ovlivňují významně zlepšení v dávce 0,5 až 64 % (se zřetelem na použitou herbicidně účinnou látku považovanou za 100 %). Následující příklady popisují biologické působení.

Příklad 13

Dávka a působení

Za použití účinné látky A bylo zkoumáno působení sloučeniny obecného vzorce I v různých dávkách. Zkoušky se prováděly takto:

Provádějí se zkušební řady v pěstovatelských nádobách o ploše 1,13 dm² vždy čtyřikrát opakovaně. Bedničky se naplní 400 g vzduchu usušené, sítem o velikosti ok 2 mm prosáté luční půdy o obsahu humusu 1,4 % a o hodnotě pH 7,5. (Půda podle Arany: 61.) Do těchto bedniček se vysejí zkušební rostliny: kukuřice MVTC 596 [Zea mays], 15 zrněk na bedničku; bér zelený [Setaria viridis] 0,5 g na bedničku. Pak se semena pokryjí 200 g půdy a nakonec se potřikáním chemicky ošetří. Používané množství chemického postřiku se přepočítává na hektar. K přípravě postřikové suspenze se použije 20 ml vody.

Po chemickém ošetření se do bedniček doplní 100 g půdy a zalijí se až 65 % kapa-

city příjmu vody. Po dobu pěstování se denním zaléváním udržuje konstantní vlhkost.

Prostřednictvím vysokotlaké rtuťové výbojky (HgMI/D 400 W) se ozařuje denně po dobu 14 hodin. Střední denní teplota se udržuje na 25 °C (minimum 23 °C, maximum 27 °C). Pro vyhodnocení zkoušek se používá neošetřené kontroly.

Aby bylo možné porovnání se známými protijedy, používá se jako srovnávací látky v praxi rozšířeně používané sloučeniny R-25 788 (N,N-diallyl-2,2-dichloracetamid). Hodnocení se provádí desátý den po ošetření měřením délky výhonků a vyhodnocováním morfologických změn.

Pro hodnocení morfologických změn se používá této hodnotící stupnice:

100 % zdravá kukuřice,

87 % mírná stočení listů, mírná deformace,

50 % dokonalá deformace, ustání růstu rostliny a ustání vývoje rostliny.

Jako jednoklíčkový vysátý plevel používají bér zelený je vždy působením herbicid-

ního prostředku v přítomnosti protijedu zničen, to znamená, že na něj chránící působení protijedově účinné látky obecného vzorce I nepůsobí.

Při zkouškách se provádí stříkání použitelných emulzí příkladů 1 až 12. Pro srovnání se provádí také zkoušky s Alachlorem a Acetochlorem jakožto účinnými složkami herbicidních prostředků bez obsahu protijedu a zkoušky s herbicidními prostředky obsahujícími uvedené herbicidně účinné látky a známý protijed R 25 788. Při hodnocení byla měřena délka výhonků a hodnoceny morfologické změny. Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulkách uvedených dále.

Symbody „a“ a „b“ v tabulkách mají vždy tento význam:

a účinná látka A,

b protijed R 25 788.

Kukuřice se ošetřila Alachlorem, použitým v množství 1,5 l/ha, popřípadě protijedem R 25 788. Výsledky v procentech, se zřetelem na neošetřenou kontrolu, jsou uvedeny v tabulce I.

TABULKA I

Protijed l/ha	%	Délka výhonku kukuřice			Vzhled		
		a	b	$\Delta a-b$	a	b	$\Delta a-b$
0,008	0,5	91	81	+ 10	97	87	+ 10
0,015	1,0	98	87	+ 11	98	84	+ 14
0,030	2,0	104	105	- 1	98	97	+ 1
0,060	4,0	97	107	- 10	99	94	+ 5
0,120	8,0	97	114	- 17	99	100	- 1
0,240	16,0	96	100	- 4	100	97	+ 3
0,480	32,0	93	97	- 4	100	100	0
0,960	64,0	86	97	- 11	100	99	+ 1

SD_{5%} = 9,9 % mezi libovolnými kombinacemi

délka výhonků (bez protijedu)
81 %

SD_{5%} = 9,6 % mezi libovolnými kombinacemi

vzhled (bez protijedu)
80 %

Stejná zkouška opakována s Acetochlorem, použitým v množství 1,5 l/ha. Výsledky uváděné v procentech, se zřetelem na neošetřenou kontrolu, jsou uvedeny v tabulce II.

TABULKA II

Protijed l/ha	%	Délka výhonku kukuřice			Vzhled		
		a	b	$\Delta a-b$	a	b	$\Delta a-b$
0,008	0,5	73	54	+ 19	82	66	+ 16
0,015	1,0	73	57	+ 16	86	68	+ 18
0,030	2,0	76	71	+ 5	72	81	- 9
0,060	4,0	75	83	- 8	75	88	- 13
0,120	8,0	98	78	+ 20	84	80	+ 4
0,240	16,0	80	85	- 5	91	84	+ 7
0,480	32,0	78	89	- 11	94	98	- 4
0,960	64,0	88	87	+ 1	93	98	- 5

SD_{5%} = 9 % mezi libovolnými kombinacemi

délka výhonků (bez protijedu)
44 %

SD_{5%} = 14 % mezi libovolnými kombinacemi

vzhled (bez protijedu)
68 %

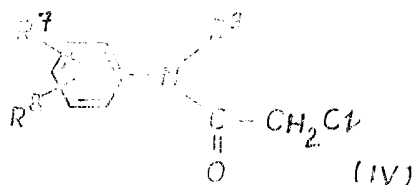
Z hodnot v tabulkách je zřejmé, že účinné látky obecného vzorce I jsou zvláště v oboru dávkování 0,5 až 2,0 % výhodnější, než známé a v široké míře používané prostředky R 25 788. Při vyšších dávkách nebyl v rámci statistických zkoušek dokázán žádný rozdíl mezi oběma protijedy. Při použití v

množství 4 až 16 % zůstala kukuřice zdravá, bez jakýchkoliv symptomů.

Účinné látky obecného vzorce I podporují selektivitu chloracetanilidů. Fytotoxické působení těchto sloučenin se neprojevuje, přičemž herbicidní působení těchto herbicidních sloučenin zůstává zachováno.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Herbicidní prostředek obsahující jako herbicidně účinnou látku chloracetanilidy a protijed, vyznačující se tím, že obsahuje 5 až 65 % hmotnostních chloracetanilidu obecného vzorce IV

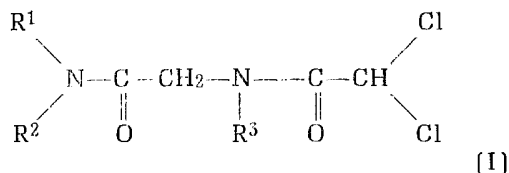


kde

R⁷ a R⁸ znamenají na sobě nezávisle alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku a

R⁹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu s 2 až 5 atomy uhlíku,

a 0,2 až 32 % hmotnostních protijedově účinné látky obecného vzorce I



kde

R¹ a R² znamenají na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s 2 až 10 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 nebo 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, fenylovou skupinu jednou nebo dvakrát substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku, halogenfenylovou skupinu nebo dohromady hexamethylenovou skupinu, a když R¹ je atom vodíku, má R² jiný význam než fenyl nebo substituovaný fenyl,

R³ znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu s 2 až 5 atomy uhlíku.