

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Egz. SŁUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

65467

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 451,9/20

Zgłoszono: 30.X.1967 (P 123 311)

Pierwszeństwo: 01.XI.1966 Szwajcaria

MKP A01n 9/20

Opublikowano: 15.XI.1972

UKD

Właściciel patentu: CIBA Geigy A. G., Bazylea (Szwajcaria)

Środek szkodnikobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy zwłaszcza do zwalczania chwastów i grzybów, który jako składnik czynny zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym Y oznacza atom fluoru, bromu, jodu lub grupę rodanową, X oznacza atom wodoru, chloru lub bromu, a R oznacza prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowy rodnika alkilowego C_1-C_4 lub grupę cyanoalkilową, jak i ewentualnie jeden lub kilka składników dodatkowych takich jak środek zwilżający, emulgujący, dyspergujący, zwiększający przyczepność oraz inne znane związki chwasto- i grzybobójcze.

Jako rodnik alkilowy C_1-C_4 o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu węglowym, symbol R może oznaczać rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy, izo-propylowy oraz rodnik n-butyłowy, izo-butyłowy, II-rzęd.-butylowy, III-rzęd.-butylowy.

Z opisu patentowego NRF nr 1 189 312 znany jest środek chwastobójczy, który między innymi jako substancję czynną zawiera anilid o budowie zbliżonej do budowy związku o wzorze 1, jednak różniący się tym, że we wzorze 1 wspólnym dla obu anilidów, w związku znanym, symbole Y i X oznaczają atomy chloru, a R oznacza bromową pochodną rodnika alkilowego o 5 atomach węgla.

Również znane są grzybobójcze środki, w których składnikiem aktywnym jest 2,5-dwuchloro-4-nitroanilina lub etylowa pochodna 4,5-dwuchloroanilidu.

Stwierdzono, że środek szkodnikobójczy według wynalazku wykazuje szczególnie wysoką aktywność chwastobójczą wobec różnych chwastów, jak i grzybobójczą

2

zwłaszcza wobec alternaria solani, przewyższając prawie 19-krotnie aktywność znanej jako środek grzybobójczy 2,6-dwuchloro-4-nitroaniliny, przy czym środek ten można też stosować do przyspieszania opadania liści oraz całkowitego niszczenia jak i uniemożliwiania rozwoju roślin nieużytecznych lub zbędnych, np. uprawianych uprzednio na danym terenie.

Środek według wynalazku można więc stosować do przyspieszania opadania liści, np. na uprawach bawełny, jak i przyspieszania dojrzewania niektórych owoców przez powodowanie wcześniejszego wysychania zielonych części roślin, np. ziemniaków, przy czym środek ten wywołuje również zmniejszanie zawiązków owoców, opóźnia kwitnienie, przedłuża okresy zbioru jak i zwiększa trwałość magazynowanych owoców.

Zastosowanie środków hamujących wzrost roślin prowadzi do podniesienia wydajności nie tylko przez powstrzymanie rozwoju chwastów, lecz również przez przeciwdziałanie czynnikom powodującym niewłaściwy wzrost roślin uprawnych. Do czynników tych zalicza się wysoką temperaturę lub zbyt obfite zastosowanie nawozu. Środek chwastobójczy według wynalazku można stosować również do trwałego niszczenia chwastów, zwłaszcza w uprawach roślin, nie zmniejszając jednocześnie plonów tych roślin uprawnych.

Środek według wynalazku stosowany w małych stężeniach, nie powodujących żadnego ubocznego działania fitotoksycznego, działa niszcząco lub hamuje rozwój wielu fitopatologicznych grzybów, np. alternaria solani, erysphe cichoracearum itp.

Środek według wynalazku można stosować w różnych postaciach, np. zawieszin wodnych wytwarzanych np. na bazie łatwo emulgujących się koncentratów lub łatwo zwilżalnych proszków. Koncentrat nadający się do emulgowania otrzymuje się np. z około 25 części związków o wzorze 1, 40—50 części alkoholu dwuacetonowego lub izoforonu, 20—30 części aromatycznego produktu przeróbki ropy naftowej, ksyleni, toluenu lub mieszaniny podobnych rozpuszczalników i 2—10 części jednego lub kilku rodzajów emulgatora. Można również dodać niewielką ilość środka ułatwiającego uzyskiwanie jednorodnego roztworu, jak np. metanolu, metoksymetanolu lub butoksymetanolu.

Odpowiedni emulgator można otrzymać np. z 1—1,5 części dodecylbenzenosulfonianu wapniowego lub sodowego, 2,5—4 części oktylo- lub nonylofenoksy-polietyloksyetanolu, około 0,5—1 części metanolu i 0—0,8 części ksyleni. Otrzymaną mieszaninę dodaje się do rozpuszczalników oraz substancji czynnej w wyżej podanym stosunku ilościowym. Można także użyć jeden lub kilka innych środków powierzchniowo czynnych.

Zależnie od potrzeby można również zastosować inny dowolny emulgator anionowy, kationowy lub niejonowy, rozpuszczalny w rozpuszczalnikach, np. zamiast wyżej wymienionego niejonowego związku stanowiącego pochodną alkilofenolu i tlenku etylenu, można stosować np. produkty kondensacji tlenku etylenu z alkoholami o długich łańcuchach, z kwasami karboksylowymi, z fenolami lub z aminami. Wszystkie tego rodzaju związki są dostępne w handlu.

Do wytwarzania łatwo emulgujących się preparatów stosuje się także niejonowe produkty kondensacji poligliceryn z kwasami tłuszczowymi lub poligliceryn z kwasami tłuszczowymi i jakimś kwasem zdolnym do tworzenia żywicy, np. z kwasem ftalowym. Typowymi środkami anionowymi są związki otrzymane na bazie sulfonianów lub siarczanów alkoholi lub sulfo bursztynianów. Do środków powierzchniowo-czynnych kationowych, rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach należy np. chlorek oleilobenzylodwumetyloamoniowy lub chlorek względnie bromek dodecylbenzylotrójmetyloamoniowy. Jest więc oczywiste, że rodzaj emulgatora nie ma większego znaczenia ale pod warunkiem, że jest on rozpuszczalny w roztworze środka biologicznie czynnego w jednym lub kilku obojętnych rozpuszczalnikach organicznych.

Łatwo zwilżalny proszek można otrzymać przez rozpuszczenie substancji czynnej o wzorze 1 w lotnym rozpuszczalniku np. w acetonie i następnie nasienie roztworu przy równoczesnym odparowywaniu rozpuszczalnika, na drobno zmieloną stałą substancję taką jak kaolin, pirofillit lub ziemia okrzemkowa. Proszek ogrzewa się z małymi ilościami jednego lub kilku środków zwilżających i dyspersatorów. W skład typowego preparatu proszkowego wchodzi 20 części substancji czynnej o wzorze 1, 77,5 części drobno zmielonej substancji stałej jedno- lub kilkuskładnikowej, 0,5 części środka zwilżającego np. oktylo-fenoksy-polietyloksyetanolu i 2 części naftaleno-formaldehydysulfonianu sodowego.

Przez rozcieńczenie tak wytworzonego łatwo zwilżalnego proszku za pomocą jakiegoś drobno zmielonego nośnika, można otrzymać proszek o zawartości 6—10% substancji czynnej. Do proszku można ewentualnie nie, dodawać środka zwilżającego lub dyspersatora.

Każda z wyżej opisanych postaci środka chwastobój-

czego zawiera z reguły nośnik oraz w większości przypadków środek powierzchniowo-czynny.

Związki o wzorze 1, stanowiące substancję czynną środka według wynalazku są nowe. Sposób wytwarzania tych anilidów polega na tym, że na pochodną aniliny o wzorze 2 działa się kwasem o wzorze HOOC-R lub reaktywną pochodną tego kwasu.

W tym celu ogrzewa się np. pochodną aniliny o wzorze 2 z kwasem o wzorze HOOC-R do momentu zakończenia wydzielania się wody, w środowisku zawierającym odpowiedni środek odciągający wodę i rozpuszczalnik organiczny. W danym przypadku jako substancję odwadniającą stosuje się np. POCl_3 , P_2O_5 itd. Zamiast kwasu o wzorze HOOC-R można również stosować jego halogenki lub bezwodniki, łącznie z bezwodnikami mieszanymi itp. Do wytwarzania związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku można w zasadzie stosować wszystkie metody stosowane do otrzymywania anilidów. Reakcji z kwasem HOOC-R można także zamiast pochodnej aniliny o wzorze 2 poddawać odpowiedni izocyjanian lub fosfazoanilid.

Opisany sposób wytwarzania związków stanowiących substancję czynną można zmodyfikować w sposób następujący: pochodną aniliny o wzorze 3 poddaje się w wyżej opisany sposób reakcji z kwasem o wzorze HOOC-R do wytworzenia anilidu o wzorze 4, który następnie poddaje się reakcji halogenowania lub reakcji z odpowiednim tiocyjanianem, w celu wprowadzenia atomu bromu lub jodu albo grupy tiocyjanianowej do pierścienia benzenu, w położeniu para w stosunku do grupy aminowej.

Reakcję np. bromowania prowadzi się przeważnie w środowisku odpowiedniego rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika. Jako rozpuszczalniki można stosować: wodę, lodowaty kwas octowy, chlorowcopochodne węglowodórów itp. Można również bromować w układzie dwufazowym. W tym przypadku wytwarza się zawieszinę substancji poddawanej bromowaniu w środowisku ciekłym, np. w wodzie z dodatkiem środka buforowego, takiego jak octan sodowy i mieszając wkrapla się roztwór bromu w rozpuszczalniku organicznym.

Jodowanie prowadzi się za pomocą chlorku jodu rozpuszczonego w lodowatym kwasie octowym lub jodu rozpuszczonego w alkoholowowodnym roztworze jodku potasowego. Grupę tiocyjanianu można wprowadzić np. za pomocą tiocyjanianu amoniowego lub potasowego i bromu lub innego środka odszczepiającego grupę $(\text{SCN})_2$.

Nowe anilidy o wzorze 1 wykazują obok działania chwastobójczego również silne działanie bakteriostatyczne lub bakteriobójcze, grzybobójcze jak również ślimako- i owadobójcze działając również niszcząco na nicienie.

Przykład I. Otrzymanie 3-chloro-4-bromo-anilidu kwasu propionowego.

W kolbie do sulfonowania o pojemności 750 ml, wyposażonej w mieszadło, termometr, chłodnicę i wkraplacz, umieszcza się 91,8 g (0,5 mola) 3-chloro-anilidu kwasu propionowego, 500 ml chloroformu, 100 ml wody i 42 g kwaśnego węglanu sodowego, po czym, mieszając w temperaturze pokojowej wkrapla się 80 g bromu i miesza w ciągu kilkunastu godzin a następnie po oddzieleniu warstwy wodnej, przemycwa się warstwę organiczną do reakcji obojętnej, suszy i odparowuje do suchości pod obniżonym ciśnieniem.

Otrzymuje się 130 g (wydajność 98%) surowego produktu o temperaturze topnienia 89—93°C, a po krystalizacji z mieszaniny chloroformu i eteru naftowego 122,5 g (wydajność 92%) produktu o temperaturze topnienia 92—94°C.

Stosując jako produkt wyjściowy 3-chloro-4-bromoanilidu o czystości chromatograficznej (określonej za pomocą chromatografii gazowej) oraz chlorek kwasu propionowego, otrzymuje się identyczny preparat porównawczy o takiej samej temperaturze topnienia (substancja czynna Nr 1).

W ten sam sposób wytwarza się p-bromoanilid kwasu propionowego, który po krystalizacji z mieszaniny benzenu i eteru naftowego topi się w temperaturze 148—149°C (substancja czynna Nr 2).

W ten sam sposób otrzymuje się:

3) 3,4-dwubromoanilid kwasu octowego i temperaturze topnienia 117—123°,

4) 3,4-dwubromoanilid kwasu propionowego o temperaturze topnienia 105—107°,

5) 3-chloro-4-tiocyjanoanilid kwasu propionowego o temperaturze topnienia 135—138°C,

6) 4-jodoanilid kwasu propionowego o temperaturze topnienia 175—177°C,

7) 4-tiocyjanoanilid kwasu propionowego o temperaturze topnienia 152—153°C,

8) 4-fluoroanilid kwasu propionowego o temperaturze topnienia 131—134°C.

Ponadto można otrzymać jeszcze następujące związki wymienione w tablicy I.

Tablica I

Związek Nr	Wzór	Temperatura topnienia °C
9	wzór 5	118—120
10	wzór 6	123—124,5
11	wzór 7	156—158
12	wzór 8	143—147
13	wzór 9	146—148
14	wzór 10	104—108
15	wzór 11	165—167
16	wzór 12	138—145
17	wzór 13	107—109

Przykład II. a) 50 g substancji aktywnej określonej jednym ze wzorów oznaczonych nr 1—17 i 40 g gliniki bolus alba miesza się z 5 g adsorbenta znanego pod nazwą Zeosil (żel krzemowy o wysokiej zdolności absorpcji) i 5 g dyspergatora i miele drobno. Otrzymuje się preparat w postaci zwilżalnego proszku, który można dowolnie rozcieńczać wodą.

b) 40 części p-bromoanilidu kwasu propionowego miesza się z 25 częściami mieszaniny składającej się ze związku powierzchniowo-czynnego, anionowego, zwłaszcza soli wapniowej lub magnezowej kwasu monolaurylbenzenosulfonowego i ze związku powierzchniowo-czynnego, niejonowego, zwłaszcza eteru glikolu polietylenowego i estru monolaurylowego kwasu sorbinowego, po czym rozcieńcza się ksylenem do objętości 100 ml. Otrzymuje się klarowny roztwór, który można stosować jako Koncentrat do spryskiwania. Roztwór ten emulguje się również w wodzie.

Przykład III. W celu przeprowadzania doświadczeń po wejściu zasiewów, zasiano w szklarni następujące rośliny: pszenicę, jęczmień, owies, digitalis, portulacę, solanum, alopecurus, amaranthus, convolvulus i mollugo verticillata. Następnie, zależnie od rodzaju roślin po 12—14 dniach od dnia zasiewu spryskano uprawę proszkiem do spryskiwania zawierającym jako substancję aktywną związek nr 1—4, 9—12 i 16. Wyniki uzyskane po 20 dniach przedstawiono w tablicy II.

Tablica II

Roślina	Związek nr									
	1	2	3	4	9	10	11	12	16	
Pszenica	0	1	2	0	0	1	1	0	0	
Jęczmień	0	0	1	0	0	0	0	0	0	
Owies	0	1	2	0	1	1	1	1	0	
Ryż	0	0	2	0	0	0	0	0	0	
Naparstnica	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Portulaca	10	—	10	10	10	10	10	9	10	
Solanum	10	10	9	10	9	10	10	9	10	
Alopecurus	10	10	9	10	10	10	10	10	10	
Amaranthus	9	9	—	8	—	—	8	—	—	
Convolvulus	8	—	—	8	8	8	—	8	8	
Mollugo vert.	8	8	7	9	8	8	8	8	8	

Ocena wyników: 0 = brak uszkodzeń

10 = całkowite zniszczenie roślin

W celu przeprowadzenia badań chwastobójczego działania związku o wzorze 1, odpowiadającego 4-bromo-5-chloroanilidowi kwasu propionowego (związek 1), w porównaniu ze znanym preparatem chwastobójczym Stam^R stanowiącym 3,4-dwuchloroanilid kwasu propionowego, wysiano w szklarni najrozmaitsze rodzaje zbóż łącznie z różnymi występującymi w nich chwastami. 12 dni po wysianiu, gdy rośliny znajdowały się w stadium dwu liści uprawę spryskano proszkiem do spryskiwania, stosując substancję czynną w ilości 4 kg/ha. Wyniki uzyskane po 20 dniach przedstawiono w tablicy III.

Tablica III

Roślina	Substancja czynna zastosowana w ilości 4 kg/ha	
	związek nr 1	preparat
Triticum	0	0
Hordeum	0	0
Avena	0	0
Oryza	0	0
Digitaria	10	8
Portulaca	10	7
Solanum	10	4
Amaranthus	10	8
Convolvulus	8	1
Mollugo vert.	8	1

Skala oceny: 0 — 1 = brak uszkodzeń

2 — 4 = małe uszkodzenia

5 — 7 = średnie uszkodzenia

8 — 9 = duże uszkodzenia

10 = całkowite zniszczenie roślin

W celu przeprowadzenia badań własności grzybobójczych środka według wynalazku, w porównaniu ze znanym dwuchloranem 2,6-dwuchloro-4-nitroaniliny, zasadzono w szklarni sadzonki pomidorów, które spryskano 0,02% zawiesiną środka i po upływie 2 dni od spryskania zarażono grzybem *Alternaria solani*. Zainfekowane rośliny utrzymano w ciągu 2—3 tygodni w inkubatorze o wysokiej wilgotności powietrza.

Uzyskane wyniki testowane w porównaniu z roślinami kontrolnymi, nietraktowanymi przedstawiono w tablicy IV.

Tablica IV

Związek według tablicy I	Wzór	Działanie ochronne wobec <i>alternaria solani</i> %
14	wzór 10	95
16	wzór 12	90
Dwuchloran 2,6-dwuchloro-4-nitroaniliny	w postaci d	5

Przykład IV. Związek nr 14 o wzorze 10 wyróżnia się swoim działaniem na grzyby wywołujące choroby zwane mączniakiem właściwym.

W szklarni wyhodowano rośliny odmiany Zucchotti (*Cucurbita Pepo* L.) i profilaktycznie opryskano jednokrotnie wodną zawiesiną badanego preparatu zawierającego 0,1% substancji biologicznie czynnej. W dwa dni po tym zabiegu zakażono rośliny zarodkami grzyba *Erysiphe cichoracearum* D. C., a po upływie 12—14 dni oceniono stopień opanowania roślin przez grzyb. Stwier-

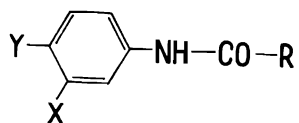
dzono, że w porównaniu z zasiewem kontrolnym, nie-opryskanym (0% działania), działanie preparatu na rośliny opryskane wynosi 95% i że preparat ten nie jest fitotoksyczny.

Przykład V. Działanie związku nr 14 o wzorze 10 na grzyby wywołujące plamy na liściach, sprawdzono na pomidorach (*Solanum Lycopersicum* L.) zakażanych grzybem *Alternaria solani* (według Elliot'a i Martin'a Jones'a i Grint'a). Pomidory wyhodowano w szklarni i na dwa dni przed zakażeniem spryskano je zawiesiną badanego preparatu zawierającego 0,1% substancji czynnej. Następnie rośliny zakażono wodną zawiesiną zarodników *Alternaria solani*, umieszczono je w nawilżonej komorze i w temperaturze pokojowej poddano inkubacji. Następnie porównano je z hodowlą kontrolną niezabezpieczoną za pomocą oprysku (0% działania) i oceniono stopień opanowania ich przez grzyb. Stwierdzono, że działanie preparatu na rośliny opryskane wynosi 95% i że preparat ten nie jest fitotoksyczny.

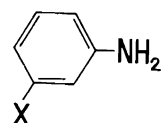
Dobre działanie grzybobójcze wykazują również substancje czynne nr 13, 15 i 16 o wzorach 9, 11 i 12 oraz inne o podobnej budowie, wymienione w tablicy I.

Zastrzeżenie patentowe

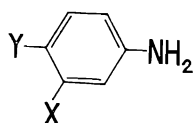
Środek szkodnikobójczy zwłaszcza do zwalczania chwastów i grzybów, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym Y oznacza atom fluoru, bromu, jodu lub grupę rodanową, X oznacza atom wodoru, chloru lub bromu a R oznacza prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowy rodnika alkilowego C₁—C₄ lub grupę cyjanoalkilową, jak i ewentualnie jeden lub kilka składników dodatkowych, takich jak środek zwilżający, emulgujący, dyspergujący, zwiększający przyczepność oraz inne związki chwastobójcze.



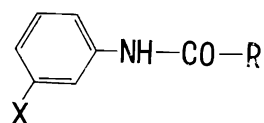
Wzór 1



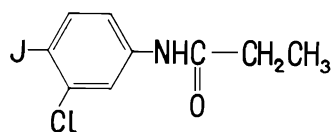
Wzór 3



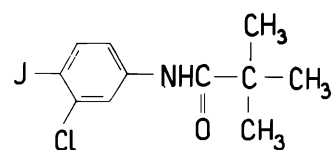
Wzór 2



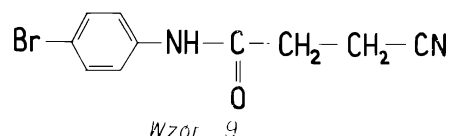
Wzór 4



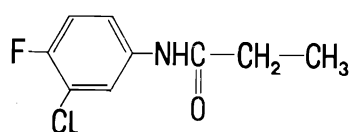
Wzór 5



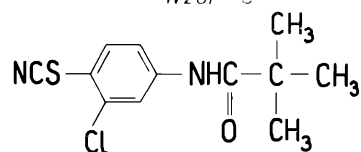
Wzór 8



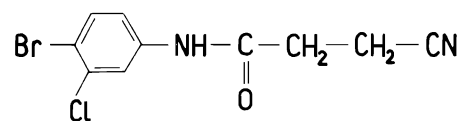
Wzór 9



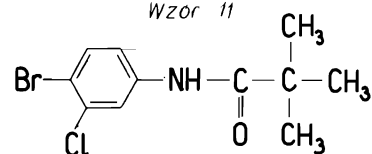
Wzór 6



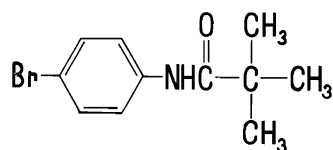
Wzór 10



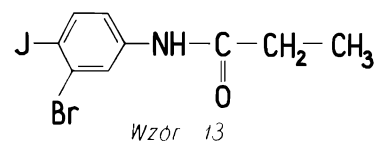
Wzór 11



Wzór 12



Wzór 7



Wzór 13