

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49866

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 21.V.1962. (P 98 898)

Pierwszeństwo: 25.V.1961 Szwajcaria

Opublikowano: 11.IX.1965

Kl. 45 I, 19/02

MKP A 01 n

UKD 632.954:547

9/20

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)



Środek do selektywnego zwalczania roślin trawiastych

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do selektywnego zwalczania roślin trawiastych w obecności dwuliściennych roślin uprawnych, zawierający jako substancję czynną związek o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza niskocząsteczkową alifatyczną resztę węglowodorową, nasyconą lub nienasyconą, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, ewentualnie podstawioną chlorowcem, a X oznacza O lub S, oraz ewentualnie takie dodatki jak: nośniki, środki emulgujące, dyspergujące, rozcieńczalniki, rozpuszczalniki, substancje nawozowe i inne środki do zwalczania chwastów lub szkodników.

Spośród tych środków należy wyróżnić te, które jako substancję czynną zawierają związek o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza nasyconą niskocząsteczkową alifatyczną resztę węglowodorową, a X oznacza O lub S.

Środki te, stosowane w odpowiednim stężeniu, odznaczają się dobrą selektywnością, na przykład ester izopropylowy kwasu 3-metoksyfenylokarbaminowego nadaje się do zwalczania roślin trawiastych, przy jednoczesnym ochranianiu roślin dwuliściennych, na przykład buraków cukrowych.

Środek według wynalazku zawierający związki o ogólnym wzorze 1 jest trudno lotny, co pozwala na bezpieczne stosowanie go w cieplarniach i na polach. Dzięki tej korzystnej właściwości unika się niepotrzebnych strat w substancji czynnej na

2

skutek odparowania, a także uszkodzenia innych, znajdujących się w pobliżu, roślin.

W opisie patentowym NRF nr 1.062.482 opisano mieszaniny o selektywnym działaniu chwastobójczym, zawierające cykloalifatyczny związek mocznikowy np. N-cykloheptylo-N¹-metylo-N¹-metoksymocznik, a także związek o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza wodór, chlor lub resztę metylową, a Z oznacza nasyconą lub nienasyconą resztę alkilową, o 1—4 atomach węgla, taką jak metyl, etyl, izopropyl, propenyl, propinyl, butenyl, butinyl.

W porównaniu z tymi mieszaninami środki według wynalazku odznaczają się mniejszą lotnością.

Z literatury „Chemia środków chwastobójczych i roślinnych hormonów wzrostowych” Mielnikow, Baskakow, Bakariew (1956 r.) str. 258—260 wiadomo, że estry kwasu karbaminowego wykazują działanie chwastobójcze a ich pochodne podstawione podstawnikiem I klasy w położeniu meta w stosunku do grupy aminowej mają szczególnie wysoką aktywność. Nie opisano tam jednakże, ani też nie wspomniano o nieoczekiwanym działaniu selektywnym środków według wynalazku.

Wchodzące w skład środka według wynalazku związki o ogólnym wzorze 1 można wytworzyć za pomocą znanych metod, na przykład przez poddanie reakcji izocyjanianów 3-metoksyfenylu z nasyconym lub nienasyconym niskocząsteczkowym alkoholem alifatycznym, o łańcuchu prostym lub

rozgałęzionym, ewentualnie podstawionym chlo-
rowcem.

Jako tego rodzaju alkohole można na przykład wymienić: alkohol propylowy, izopropylowy, n-butylowy, izobutylowy, alilowy, metyloalilowy, propargilowy, butynol-2, butenol-2, butyndiol-1,4 i butendiol-1,4, a także 4-chloro-lub 4-bromobuty-
nol-1. Można także poddać reakcji chloromrówczan izopropylu z 4-metoksyaniliną na przykład w obec-
ności trójalkiloaminy, jak również N-chloroamid kwasu m-metoksybenzoesowego z alkoholami, na przykład z izopropanolem w obecności sodu lub działać dwuchloroizocyjankiem m-metoksyfenylu na izopropanol.

Wymiana składników reakcji może nastąpić nie tylko w organicznych, bezwodnych rozpuszczalnikach, lecz także w roztworze wodnym.

Środki według wynalazku, jak już powyżej wspomniano, mogą zawierać obok nowych substancji czynnych o ogólnym wzorze 1, także inne dodatki. Tym samym zachodzi możliwość stosowania dla nowych substancji czynnych licznych form użytkowych, które poniżej dokładnie omówiono.

Roztwory do stosowania bezpośredniego przez rośliny zawierają: oleje mineralne o temperaturze wrzenia powyżej 100 °C, takie jak olej do silników, wysokoprężnych lub nafta oświetleniowa; olej ze smoły węglowej; oleje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, węglowodory takie jak alkilowane naftaleny, czterowodoronaftalen, ewentualnie mieszaniny ksilenów, cykloheksanoli, ketonów, chlorowcowanych węglowodorów np. czterochloroetanu, trójchloroetyleny lub trój- i czterochlorobenzenów.

Wodnymi formami użytkowymi są stosowane koncentraty do emulsji, pasty lub pyły do zawiesin wodnych. Jako środki emulgujące lub dyspergujące można stosować związki niejonotwórcze na przykład produkty kondensacji alifatycznych alkoholi, amin lub kwasów karboksylowych o łańcuchu zawierającym 10—30 atomów węgla, z tlenkiem etylenu, jak np. produkt kondensacji alkoholu oktadecylowego z 25—30 molami tlenu etylenu, kwasów tłuszczowych z oleju sojowego z 30 molami tlenu etylenu, technicznej oleiloaminy z 15 molami tlenu etylenu lub dodecylomerkaptanu z 12 molami tlenu etylenu. Można również stosować produkty kondensacji tlenu etylenu z hydroaromatycznymi policyklicznymi kwasami karboksylowymi lub aminami. Spośród czynnych anionowo środków emulgujących stosuje się sól sodową estru kwasu siarkowego i alkoholu dodecylowego, sól sodową kwasu dodecylobenzenosulfonowego, sól potasową lub trójetanoloaminową kwasu olejowego lub abietynowego albo mieszaniny tych kwasów lub sól sodową sulfokwasów, stanowiących pochodne nafty. Jako środki dyspergujące kationowocenne wchodzi w rachubę czwartorzędowe związki amoniowe i fosfoniowe, jak na przykład chlorek cetylopirydyniowy lub chlorek dwuhydroksyetylobenzylododecyloamoniowy.

Środki stosowane do opylania lub do posypywania zawierają jako nośniki: talk, kaolin, bentonit, piasek, węglan wapnia, fosforan wapnia, węgiel, mąkę z korka i mąkę drzewną i inne mate-

riały pochodzenia roślinnego. Poszczególne preparaty mogą zawierać dodatki substancji polepszających rozdział, przyczepność lub zdolność przenikania. Jako takie substancje wymienia się kwasy tłuszczowe, żywice, kleje, kazeinę lub alginiany. Bardzo korzystne jest również stosowanie preparatów w postaci granulowanej.

Środki według wynalazku mogą zawierać również nawozy, na przykład superfosfat lub mocznik. Oprócz estrów kwasu fenylokarbaminowego o ogólnym wzorze 1, można wprowadzać jeszcze inne herbicydy, na przykład chlorowcowane kwasy fenoksyalkanokarboksylowe, chlorowcowane kwasy benzoesowe lub fenylooctowe, odpowiednie nityle wyżej chlorowcowanych kwasów tłuszczowych lub ich soli, estry i amidy, poza tym pewne aminy trzeciorzędowe lub czwartorzędowe o działaniu chwastobójczym, jak na przykład dodecyloheksametylenoimina lub jej sole, bromek 1,1'-etylenodwupirydyniowy. Można również wprowadzać do stosowanych środków chwastobójczo działające pochodne triazyny, niektóre związki heterocykliczne o działaniu chwastobójczym, jak na przykład 2-chlorobenzotiazol, 3-amino-1, 2, 4-triazol, hydrazid kwasu maleinowego, 3, 5-dwumetyloczterohydro-1, 3, 5-tiodiazyno-2-tion, lub takie herbicydy, jak pięciochlorofenol, dwunitrokrezol, dwunitrobutylofenol, kwas naftyloftalaminowy. Przez kombinację środków według wynalazku z pochodnymi mocznika, działającymi na pewne rośliny dwuliścienne, można uzyskać daleko posunięte działanie selektywne, na przykład estry kwasu fenylokarbaminowego lub fenyliotiokarbaminowego zmieszane ze związkiem o wzorze 3 nadają się doskonale do niszczenia niepożądanych roślin jedno- i dwuliściennych, nie działając na rośliny uprawne takie jak marchew, groch, selery i poziomki.

Pod nazwą chwastów, które niszczy środek według wynalazku należy także rozumieć niepożądane rośliny uprawne. Środki te można stosować zarówno przed wzejściem, jak też po wzejściu roślin. Zależnie od zastosowanej ilości można uzyskać selektywne lub całkowicie chwastobójcze działanie.

Poniżej podane są przykłady otrzymywania i zastosowania środków chwastobójczych.

W przytoczonych przykładach temperaturę podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I.

- a) otrzymywanie środka o wzorze 4. 420 g 3-metoksyfenyloizocyjanianu (temperatura wrzenia 102—105 °C/16 mm Hg) wytworzonego z 3-metoksyaniliny i fosgenu, rozpuszczonego w octanie etylu, dodaje się do 2000 ml izopropanolu, przy czym temperatura podnosi się do 54°. W ciągu 4 godzin utrzymuje się mieszaninę reakcyjną w temperaturze 75°, po czym zagęszcza ją w próżni. Pozostaje oleisty ester izopropylowy kwasu 3-metoksyfenylokarbaminowego. Wydajność produktu surowego wynosi 568 g. Surowy produkt destyluje się w próżni i zbiera frakcje przechodzące w temperaturze 139—140° pod ciśnieniem 0,45 mm Hg. Po pewnym czasie czysty produkt przechodzi w ciało stałe o temperaturze topnienia 38—39,5°.

Analiza: $C_{11}H_{15}O_2N$

Obliczono: C 63,14% H 7,23% N 6,69%

Znaleziono: C 63,17% H 7,11% N 6,59%

- b) Otrzymywanie środka o wzorze 5. 60 g 3-tiometylofenyloizocyjanianu (temperatura wrzenia 120—121,5°/10 mm Hg) wytworzonego z 3-tiometyloaniliny i fosgenu dodaje się do 330 ml izopropanolu i miesza. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin, po czym zagęszcza ją w próżni. Pozostałość oleista, stanowiącą ester izopropylowy kwasu 3-tiometylofenylokarbaminowego destyluje się w próżni. Temperatura wrzenia związku wynosi 170—173°/0,25 mm Hg. Wydajność 68 g.
- Analiza: $C_{11}H_{15}O_2SN$
- Obliczono: C 58,64% H 6,71% N 6,22% S 14,23%
- Znaleziono: C 58,83% H 6,71% N 6,28% S 14,35%

- c) Otrzymywanie środka o wzorze 6. 60 g 3-metoksyfenyloizocyjanianu dodaje się po kropli do 330 ml butanolu, przy czym temperaturę stopniowo podnosi się do 75°. Po 4 godzinach reakcję przerywa się i roztwór zagęszcza w próżni. Pozostałość destyluje się w próżni w temperaturze 155—158°/1,2 mm Hg.

Analiza: $C_{12}H_{17}O_3N$

Obliczono: N 6,27%

Znaleziono: N 6,20%

Przykład II. 20 części wagowych związku opisanego w przykładzie I punkt a) rozprowadza się w 70 częściach ksylenu i zadaje 10 częściami wagowymi środka dyspergująco-emulgującego o nazwie handlowej „Toximul MP”, produkowanego przez Ninol Inc. Chicago, a składającego się z mieszaniny niejonowych i anionowych związków powierzchniowoczących. Roztwór ten po zmieszaniu z wodą w dowolnym stosunku tworzy mleczną emulsję.

Przykład III. Poniżej podane gatunki roślin sieje się do doniczek w cieplarni: jednoliścienne *Alopecurus pratensis*, *Poa trivialis*, *Triticum vulgare*, *Avena sativa*, *Lolium italicum*, *Poa nemoralis*, *Cynosurus cristatus*, *Phleum pratense*, *Agrostis vulgaris*, *Holcus lanatus*, *Festuca pratensis*, *Briza media*, *Briza media*; dwuliścienne: *Phaseolus vulgaris*, *Soja max*, *Beta vulgaris*, *Pisum sativum*, *Daucus carota*, *Spinacia oleracea*, *Lactuca sativa*, *Medicago sativa*, *Lepidium sativum*.

W dwa dni po wysianiu spryskuje się powierzchnię ziemi w doniczkach emulsją wytworzoną według przykładu II, zawierającą związek z przykładu I a) w ilości 2 kg substancji czynnej na hektar. Obliczenie przeprowadzone w 3 tygodnie po obróbce wykazało, że wszystkie rośliny jednoliścienne albo nie wykiełkowały, albo po wykiełkowaniu obumarały, podczas gdy dwuliścienne zupełnie normalnie się rozwijały, a tylko w niektórych przypadkach (*Soja max*, *Medicago sativa*) zostały lekko zahamowane w rozwoju.

Przykład IV. Doniczki napełnia się ziemią i zasiewa następujące rośliny: Jednoliścienne: *Avena sativa*, *Lolium italicum*, *Poa nemoralis*, *Cynosurus cristatus*, *Phleum pratense*, *Agrostis vulgaris*, *Holcus lanatus*, *Setaria italica*, *Dactylis glomerata*.

Dwuliścienne: *Beta vulgaris*, *Phaseolus vulgaris*, *Daucus carota*, *Lepidium sativum*, *Spinacia oleracea*.

- 9 — 14 dni po wysianiu spryskuje się rośliny emulsją wytworzoną według przykładu II, w ilości 6 kg substancji czynnej na hektar. Obliczenie przeprowadzone w trzecim tygodniu po obróbce wykazało, że wszystkie rośliny jednoliścienne tak dalece zostały zahamowane w rozwoju i miały liście spalone w takim stopniu, że dalszy rozwój tych roślin był niemożliwy. W przeciwieństwie do tego rośliny dwuliścienne rozwijały się zupełnie normalnie, względnie w poszczególnych przypadkach, mianowicie: *Lepidium sativum*, *Spinacia oleracea* były tylko lekko zahamowane w rozwoju.

Przykład V Po 10 g związków według przykładu I a) do I c) i 2 g ługów odpadkowych z produkcji celulozy siarczynowej miesza się z 100 ml wody i miele energicznie, dzięki czemu powstają subtelne, trwałe dyspersje, które można mieszać z wodą w dowolnym stosunku i stosować do spryskiwania przy niszczeniu chwastów, przy czym zaobserwowano podobne działanie, jak w przykładach III i IV.

Przykład VI

a) W sposób podany w przykładzie II wytwarza się brzeczkę do spryskiwania, zawierającą równe ilości wagowe związku opisanego w przykładzie I pod a) i związku o wzorze 3 (wytworzonego znanymi metodami z p-chloro-fenoksyfenyloizocyjanianu i dwumetyloaminy).

b) Następujące gatunki roślin dwuliściennych sieje się lub sadi w doniczkach w cieplarni: 1) *Daucus carota*, 2) *Pisum sativum*, 3) *Apium graveolens*, 4) *Fragaria*, 5) *Medicago sativa*, 6) *Lactuca sativa*, 7) *Spinacia oleracea*, 8) *Linum usitatissimum*, 9) *Cucumis*.

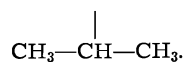
Dwa dni po wysianiu spryskuje się rośliny brzeczką wytworzoną według a), w której zawartość substancji czynnej każdego składnika wynosi 1,5 kg na hektar.

Obliczenia przeprowadzone w 3 tygodnie po obróbce wykazały, że rośliny wymienione pod 1) do 4) praktycznie nie zostały uszkodzone, podczas gdy rośliny wymienione pod 5) do 9), albo całkowicie zginęły, albo były tak silnie uszkodzone, że nie mogły już wyzdrowieć.

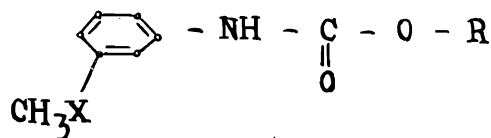
Zastrzeżenia patentowe

- Środek do selektywnego zwalczania roślin trawiastych w obecności dwuliściennych roślin uprawnych, znamienny tym, że zawiera jako substancję czynną związek o ogólnym wzorze I, w którym R oznacza niskocząsteczkową alifatyczną resztę węglowodorową nasyconą lub nienasyconą, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, ewentualnie podstawioną chlorowcem, a X oznacza O lub S i ewentualnie przynajmniej jeden z takich dodatków jak nośniki, środki emulgujące, środki dyspergujące, rozcieńczalniki, rozpuszczalniki, substancje nawozowe i (lub) inne środki do zwalczania chwastów lub szkodników.
- Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że za-

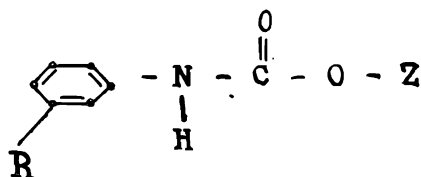
wiera jako substancję czynną związek o wzorze 1, w którym X oznacza tlen, a R oznacza grupę



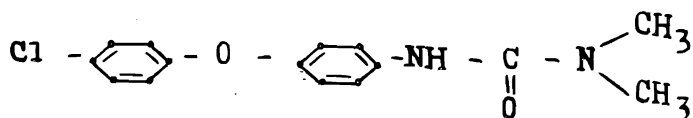
3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną związek o wzorze 5.



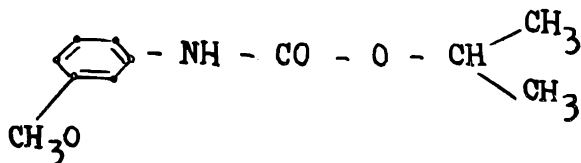
WZÓR 1



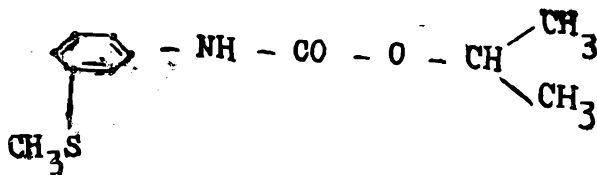
WZÓR 2



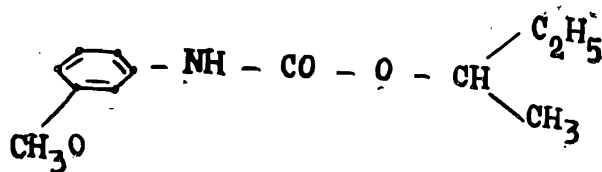
WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6

BIBLIOTEKA