



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.11.71 (P. 151662)

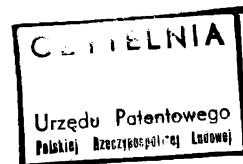
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1977

MKP A01n 9/22

Int. Cl.² A01N 9/22



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: The Dow Chemical Company, Midland, (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, zawierający jako substancję czynną nowe związki stanowiące pochodne aminodwuhalopirydyny o ogólnym wzorze 1, w którym jeden z symboli R_1 lub R_2 oznacza atom wodoru lub chloru, a drugi oznacza grupę aminową, alkiloaminową zawierającą 1—4 atomy węgla lub dwualkiloaminową zawierającą 1—4 atomy węgla, R oznacza grupę 4-hydroksybutylową lub grupę $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Z}$,
 R_3

w której R_3 oznacza atom wodoru lub grupę metylową i Z oznacza grupę aminową, hydroksylową, hydroksyalkoksylową zawierającą 2—6 atomów węgla, alkanoiloksylową, zawierającą 2—4 atomów węgla i/lub kwaśne sole addycyjne tych związków.

Wymienione sole addycyjne oznaczają addycyjne sole pochodnych pirydyny z takim kwasem jak kwas solny, bromowodorowy, jodowodorowy, siarkowy, fosforowy, azotowy, dwuchlorooctowy, tróchlorooctowy i 2,2-dwuchloropropionowy.

Szczególnie korzystną substancją czynną jest 4-amino-3,5-dwuchloro-2(2-hydroksy-etykso)-pirydyna.

Środek chwastobójczy, zawierający powyższe związki powoduje zahamowanie wzrostu niepożądanych roślin występujących na wartościowych uprawach roślin.

Substancje czynne, zawarte w środku według wynalazku występują w postaci krystalicznych osadów lub olejów, które są nieznacznie rozpuszczal-

2

ne w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych.

Substancje czynne wytwarza się na drodze reakcji aminohalopirydyny przedstawionej ogólnym wzorem 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenia, a X oznacza atom chlorowca, z odpowiednim alkoholem. Reakcję tę przedstawiono na schemacie. Reakcję zapoczątkowuje się przez zetknięcie reagentów w obecności takiej zasady jak na przykład wodorotlenek sodowy, wodorotlenek potasowy lub wodorotlenek litowy, w temperaturze w zakresie od 100—170°C, a korzystnie w temperaturze około 150°C. Reakcja przebiega przy stosunku stechiometrycznym reagentów, tj. na jeden 5 równoważnik pochodnej pirydyny przypada jeden 10 równoważnik alkoholu. Zgodnie z przebiegiem reakcji powstawania eteru korzystne jest zastosowanie nadmiaru alkoholu. W pewnych przypadkach 15 pożądaną jest przeprowadzanie reakcji w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, takiego jak na przykład sulfotlenek dwumetylu, dwumetyloformamid lub eter poliglikolu.

Przed rozpoczęciem reakcji zasadę miesza się zazwyczaj najpierw z pewną porcją alkoholu i tę 20 mieszaninę dodaje się do mieszaniny pirydyny i alkoholu. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 120—160°C i cały czas mieszając utrzymuje się ją w tej temperaturze w ciągu 1 do 4 godzin aż do zakończenia reakcji. Mieszanie reakcyjną 30 chłodzi się dodaje się ją do

wody i produkt wydziela się przez ekstrakcję odpowiednim rozpuszczalnikiem, takim jak np. chlorek metylenu, chloroform lub benzen. W razie potrzeby produkt można oczyszczać znanymi sposobami, jak na przykład przez przemycanie i/lub krystalizację z takiego rozpuszczalnika jak heksan, nitrometan, heksan-chloroform lub benzen.

Organiczną lub nieorganiczną kwaśną sól addycyjną można wytwarzać przez rozpuszczenie odpowiedniej pochodnej aminohalopirydyny w rozcieńczonym roztworze kwasu organicznego lub nieorganicznego. Reakcję tę prowadzi się przy ciągłym mieszaniu w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym. Uzyskiwane w ten sposób sole są nierozpuszczalne w roztworze kwasu i łatwo wytrącają się z tego roztworu. Produkt wydziela się przez filtrację i w razie potrzeby można go oczyszczać znanymi sposobami, jak to powyżej opisano.

Związki, w których Z oznacza niższą grupę alkanoiłoksyłową lub 2-halo (niższą) alkanoiłoksyłową można wytwarzać na drodze reakcji odpowiedniego chlorku acylu z właściwą pochodną aminohalopirydyny z alkoholem w pozycji 2. W celu przeprowadzenia tej reakcji pochodną pirydyny rozpuszcza się w pirydynie i ogrzewa się do temperatury 0–100°C i mieszając dodaje się powoli do tego roztworu chlorku acylu. Mieszaninę reakcyjną miesza się stale w ciągu 1 godziny, dodaje się ją do wody i produkt ekstrahuje się takim rozpuszczalnikiem jak chlorek metylenu, benzen lub chloroform. Następnie ekstrakt przemycany wodą, suszy się i rozpuszczalnik usuwa się znanymi sposobami, jak np. przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem. Jeśli to jest pożądane produkt można potem oczyszczać znanymi sposobami jak to powyżej opisano. Przykładami chlorków acylu są: chlorek acetyl, chlorek propionylu, chlorek butyrylu, chlorek chloroacetyl, chlorek dwuchloroacetyl, chlorek tróchloroacetyl, chlorek 2-chloropropionylu, chlorek 2,2-dwuchloropropionylu, chlorek 2-chloro-butyrylu i chlorek 2,2-dwuchlorobutyrylu.

4- i 6-aminohalopirydyny stosowane jako substancje wyjściowe można otrzymać działając amoniakiem na odpowiednią 4- lub 6-halopirydynę w temperaturze i pod ciśnieniem otoczenia.

4- i 6-monoalkilaminohalopirydyny stosowane jako substancje wyjściowe można wytwarzać w reakcji monoalkilaminy z odpowiednią 4- lub 6-metylosulfonylo-2,3,5-tróchloropirydyną w temperaturze od 15–60°C i w obecności takiego rozpuszczalnika jak dwumetyloformamid.

4- i 6-dwualkilaminohalopirydyny stosowane jako substancje wyjściowe można wytwarzać na drodze reakcji odpowiedniej dwualkilaminy z właściwą 4- lub 6-halopirydyną w temperaturze 100–175°C i pod ciśnieniem od atmosferycznego do 5,25 kg/cm².

Zastosowanie środków według wynalazku jest następujące. Zwalczanie lub hamowanie rozrostu niepożądanych roślin, obejmuje stosowanie na całe rośliny, części roślin lub środowisko roślinne co najmniej jednej z opisanych powyżej pochodnych aminodwualopirydyny.

Szczególnie korzystną cechą środków według wynalazku jest hamowanie rozrostu drobnoziarnistych traw i szerokolistnych roślin, przy zastosowaniu ich zarówno przed jak i po wykiełkowaniu roślin. Właściwość ta ma duże znaczenie, gdyż wymienione związki nie działają szkodliwie na wartościowe, wysiewane na dużą skalę rośliny, takie jak fasola, kukurydza, bawełna, ryż, fasola sojowa lub pszenica. Właściwość ta umożliwia selektywne zwalczanie niepożądanych roślin występujących w dużych uprawach wartościowych roślin.

Minimalna ilość stosowanego, aktywnego związku powinna skutecznie zwalczać i/lub/ niszczyć niepożądane rośliny. Dobre wyniki uzyskuje się gdy dla zwalczania roślin przed ich wyłonieniem się stosuje się dawkę 0,0112 do 56 kg. na hektar lub więcej przynajmniej jednej aktywnej pochodnej pirydyny. Działając na ulistnienie, dobre wyniki osiąga się przy zastosowaniu aktywnego związku w ilości 0,56 do 222,4 kg/hektar. Przy selektywnym stosowaniu na ulistnienie w celu zwalczania wielu niepożądanych chwastów, można stosować jednostkową dawkę od około 1,12 do 84 kg/ha aktywnego związku. We wszystkich selektywnych zastosowaniach, dokładna dawka zależy od odporności uprawianych roślin lub ich nasion na związki pirydyny.

Środek według wynalazku może zawierać jedną lub więcej pochodną objętą wzorem 1, przy czym substancja ta może też występować w postaci jej soli addycyjnych. Środki te stosuje się w postaci mieszanek ciekłych, granulowanych, kapsułkowanych i pyłowych, zawierających co najmniej jeden z wymienionych związków. Przy tego rodzaju zastosowaniach, związek lub związki można modyfikować przy użyciu jednego lub więcej z wielu chemicznych, obojętnych środków dodatkowych lub pestycydów, w tym rozpuszczalników lub innych ciekłych nośników, powierzchniowo czynnych środków dyspergujących albo drobno lub gruboziarnistych, obojętnych proszków.

Środek według wynalazku można stosować też w połączeniu z jednym lub więcej pestycydem lub związkiem konserwującym. W tym przypadku pestycyd lub związek konserwujący stosuje się jako uzupełniający środek toksyczny lub jako środek dodatkowy.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady:

Przykład I. Związki o wzorze 1.

Badano związki o wzorze 1 na zdolność zwalczania trawy podwórkowej (*Echinochloa crus-galli*). Do badań stosowano półkę trawy o wysokości około 10 cm. Najpierw przygotowuje się wodne mieszanek, z których każda zawiera 4000 części danego związku pirydyny na milion części mieszanek oraz każdą z tych mieszanek natryskuje się oddzielną półką. Półka natryskuje się typowymi urządzeniami zużywając całą ilość danej mieszanek na półkę. Dla porównania inne półkę natryskuje się mieszaną chwastobójczą, nie zawierającą związku o wzorze 1. Następnie półkę utrzymuje się w warunkach sprzyjających rozwojowi roślin. W dwa tygodnie po natryskiwaniu półkę bada się i ocenia rozwój roślin. Wyniki badań

pólki poddanych działaniu środka przedstawiono w następującej tablicy 1.

Tablica 1

Związek	Procent zniszczenia trawy podwórkowej
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksyetoksyl)pirydyna	100
chlorowodorek 4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksyetoksyl)pirydyny	93
4-amino-3,5,6-trójkloro-2-(2-hydroksyetoksyl)pirydyna	90
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksy-1-metyloetoksyl)pirydyna	90
3,5-dwuchloro-4-metyloamino-2-(2-hydroksyetoksyl)pirydyna	95
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(4-hydroksybutoksyl)pirydyna	90
4-amino-2-(2-aminoetoksyl)-3,5-dwuchloropirydyne	90
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-metoksyetoksyl)pirydyna	80
próba kontrolna przy zastosowaniu mieszanki chwastobójczej bez związku o wzorze 1	0

Przykład II. Badanie zdolności zwalczania żółtego wyczyńca (*Setaria glauca*).

W tym celu, zgodnie ze sposobem opisanym w przykładzie I stosuje się wodną zawiesinę zawierającą 0,53 g/l pochodnej pirydyny.

Wyniki tych badań przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Związek	Procent zniszczenia żółtego wyczyńca
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksyetoksyl)pirydyna	90
chlorowodorek 4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksyetoksyl)pirydyny	95
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksy-1-metyloetoksyl)pirydyna	95
3,5-dwuchloro-4-metyloamino-2-(2-hydroksyetoksyl)pirydyna	90
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(4-hydroksybutoksyl)pirydyna	95
3,5-dwuchloro-4-dwumetyloamino-2-(2-hydroksyetoksyl)pirydyna	95
4-amino-3,5,6-trójkloro-2-(2-hydroksyetoksyl)pirydyna	90
4-amino-3,5,6-trójkloro-2-(2-etoksy-1-metyloetoksyl)pirydyna	90
3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksyetoksyl)-4-n-propyloaminopirydyne	85
4-amino-2-(2-aminoetoksyl)-3,5-dwuchloropirydyne	90
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-metoksyetoksyl)pirydyna	95
próba kontrolna przy zastosowaniu mieszanki chwastobójczej bez związku o wzorze 1	0

Przykład III. Wodne mieszanki różnych pochodnych pirydyny nakłada się przed wzejściem roślin, bezpośrednio po wysianiu paluszniaka krwawego (*digitaria* spp.). Dla sprawdzenia inne, podobne obsiane pólki poddaje się działaniu mieszanek nie zawierających związku o wzorze 1. Doświadczenia polegają na zwilżaniu gleby wodnymi mieszankami w takiej ilości aby uzyskać dawkę 22,4 kg/ha. Następnie pólka utrzymuje się w warunkach sprzyjających wzrostowi roślin. Po upływie 2 tygodni od zastosowania środka bada się pólka w celu określenia stopnia zniszczenia paluszniaka krwawego.

Wyniki tych badań przedstawione są w tablicy 3.

Tablica 3

Związek	Procent zniszczenia paluszniaka krwawego
6-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksyetoksyl)pirydyna	100
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksyetoksyl)etoksyl)pirydyna	100
3,5,6-trójkloro-2-(2-hydroksyetoksyl)-4-metyloaminopirydyne	100
4-amino-3,5,6-trójkloro-2-(2-etoksy-1-metyloetoksyl)pirydyna	100
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksyetoksyl)pirydyna	100
Chlorowodorek 4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksyetoksyl)pirydyny	100
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksy-1-metyloetoksyl)pirydyna	100
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(4-hydroksybutoksyl)pirydyna	100
3,5-dwuchloro-4-metyloamino-2-(2-hydroksyetoksyl)pirydyna	100
próba kontrolna przy zastosowaniu mieszanki chwastobójczej bez związku o wzorze 1	0

Przykład IV. Wodne roztwory zawierające pochodne pirydyny o wzorze 1, stosuje się na pólki przed wzejściem roślin bezpośrednio po wysianiu trawy podwórkowej (*Echinochloa crusgalli*), żółtego wyczyńca (*Setaria glauca*), dzikiej gorczycy (*Brassica arvensis*), powoju (*Convolvulus ipomoea*) oraz leblody (*Amaranthus* spp.). Na inne, podobnie obsiane tymi samymi roślinami pólki działa się mieszankami nie zawierającymi środka toksycznego. W doświadczeniach, glebę nawilża się wodnymi roztworami w takiej ilości aby uzyskać dawkę 22,4 kg/ha. Następnie pólka utrzymuje się w warunkach sprzyjających rozwojowi roślin. Po upływie 2-ch tygodni pólka bada się w celu określenia procentu zniszczenia wymienionych roślin. Wyniki tych doświadczeń przedstawione w tablicy 4.

Przykład V. Badanie 4-amino-2-(2-aminoetoksyl)-3,5-dwuchloropirydyny na zdolność selektywnego zwalczania wczeszych kielków małych

roślin nasiennych, tj. trawy podwórzowej (*Echinochloa crusgalli*), żółtego wyczyńca (*Seteria glauca*), trawy Johnsona (*Sorghum halepense*), powoju (*Convolvulus ipomoea*), lebiody (*Amaranthus spp.*) ambrozji (*Ambrosia artemisiifolia*) i złośliwej gorczycy (*Brassica arvensis*).

Badnia przeprowadzono na półkach, na których wysiano wymienione powyżej gatunki roślin i fasolę sojową (*Glycine soja*). Na te półka działa się

wodnymi mieszkankami zawierającymi jako środek toksyczny tylko wymienione powyżej związki. Dla sprawdzenia, na inne, podobnie obsiane półka (wylizonymi wyżej roślinami) działa się wodnymi mieszkankami chwastobójczymi nie zawierającymi środka toksycznego. Doświadczenie polega na zwilżeniu gleby taką ilością wodnej mieszanki aby uzyskać dawkę 2,24/ha. Następnie półka utrzymuje się w warunkach sprzyjających dobremu rozwojowi roślin.

Tablica 4

Związek	Procent zniszczenia				
	dzikiej gorczycy	trawy podwórz.	żółtego wyczyńca	powoju	lebiody
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksy-etoksylo)pirydyna	100	100	100	100	100
chlorowodorek-4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksy-etoksylo)pirydyna	100	100	100	100	100
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-(2-hydroksy-etoksylo)pirydyna	100	—	80	100	100
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksy-1-metyloetoksylo)pirydyna	100	100	100	100	100
3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksy-etoksylo)-4-metyloaminopirydyna	100	100	100	100	100
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(4-hydroksybutyksylo)pirydyna	100	95	100	100	100
3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksy-etoksylo)-4-dwumetyloaminopirydyny	100	90	100	100	100
3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksy-etoksylo)-4-propyloaminopirydyna	100	100	100	100	100
3,5,6-trójkloro-2-(2-hydroksy-etoksylo)-4-metyloaminopirydyna	100	75	100	100	100
4-amino-3,5,6-trójkloro-2-(2-etoksy-i-metyloetoksylo)pirydyna	100	100	100	100	100
4-amino-2-(2-aminoetoksylo)-3,5-dwuchloropirydyna	100	95	100	100	100
6-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksy-etoksylo)pirydyna	100	100	100	100	100
4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-metoksyetoksylo)pirydyna	100	85	100	100	100
3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksy-etoksylo)-6-dwumetyloaminopirydyna	100	90	80	100	100
próba kontrolna przy zastosowaniu mieszanki chwastobójczej bez związku o wzorze 1	0	0	0	0	0

Przeprowadzone po dwóch tygodniach badania półdek wskazują całkowite zniszczenie roślin drobno-nasiennych i obfity rozwój fasoli sojowej. Na półkach kontrolnych w ogóle nie stwierdzono zniszczenia żadnej z roślin.

Przykład VI. Bada się 3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksy-etoksylo)-4-dwumetyloaminopirydynę na zdolność selektywnego zwalczania wczeszych kielków następujących roślin trawy podwórzowej (*Echinochloa crus, galli*), trawy Johnsona (*Sorghum halepense*), powoju (*Convolvulus ipomoea*), lebiody (*Amaranthus spp.*) i dzikiej gorczycy (*Brassica arvensis*).

Badania przeprowadza się na półkach obsianych wymienionymi powyżej roślinami i pszenicą, przy czym przeprowadza się je sposobem opisanym w przykładzie III. Przeprowadzone po 2 tygodniach

badania wskazują na całkowite zniszczenie traw i chwastów oraz bujny rozwój pszenicy. Na półkach kontrolnych nie stwierdza się zniszczenia żadnej z roślin.

Przykład VII. 3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksy-etoksylo)-4-dwumetyloaminopirydynę i 4-amino-2-(2-aminoetoksylo)-3,5-dwuchloropirydynę bada się na selektywność zwalczania trawy podwórzowej (*Echinochloa crus-galli*) i żółtego wyczyńca (*Seteria glauca*) po wzejściu na półkach tych roślin i bawełny (*Gossypium spp.*). Badaniom tym poddawano rośliny o wysokości 10 cm. Każdą z wodnych mieszanin zawierających 1000 części jednego związku na milion części danej mieszanki natryskuje się osobno na półkach, żeby każde półko poddać działaniu innej mieszanki. Całą taką mieszankę zużywa się przy użyciu typowych urządzeń do na-

tryskiwania. Dla sprawdzenia, inne półka obsiane tymi samymi roślinami natryskuje się mieszkankami nie zawierającymi środka toksycznego.

Następnie rośliny utrzymuje się w ciągu 2 tygodni w warunkach sprzyjających dobremu rozwojowi. Pod koniec tego okresu półka bada się w celu określenia stopnia zniszczenia roślin. Na półkach kontrolnych wszystkie rośliny rozwijały się szybko i nie stwierdzono zniszczenia żadnej z roślin. Na półkach poddanych działaniu środka stwierdzono całkowite zniszczenie trawy podwórzowej i żółtego wyczyfca i nie zauważono uszkodzeń bawełny, która kwitła i rozwijała się obficie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera nowe pochodne aminohalopirydyny o ogólnym wzorze 1, w którym jeden z symboli R_1 lub R_2 oznacza atom wodoru lub chloru, a drugi oznacza grupę aminową, alkiloaminową zawierającą 1—4 atomy węgla lub dwu-

alkiloaminową zawierającą 1—4 atomy węgla, R oznacza grupę 4-hydroksybutylową lub grupę $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Z}$, w której R_3 oznacza tom wodoru lub

5 R_3

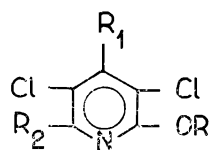
grupę metylową i Z oznacza grupę aminową, hydroksylową, hydroksyalkoksylową zawierającą 2—6 atomów węgla lub alkanoiloksylową zawierającą 2—4 atomów węgla, ewentualnie w postaci soli addycyjnej.

10

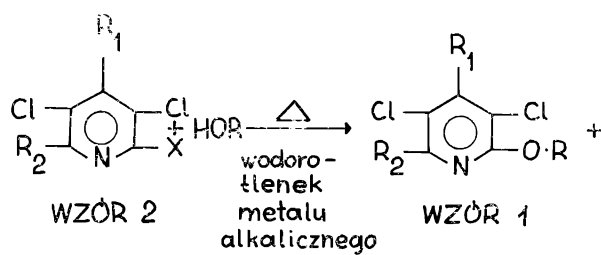
2. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwaśną sól addycyjną związku o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają znaczenie jak w zastrz. 1 zawiera sól kwasu solnego, bromowodorowego, jodowodorowego, siarkowego, fosforowego, azotowego, dwuchloro-

15

20 3. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 1, zawiera 4-amino-3,5-dwuchloro-2-(2-hydroksyetoksylo)pirydyne.



WZÓR 1



+ H₂O + metal alkaliczny

SCHEMAT

