



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

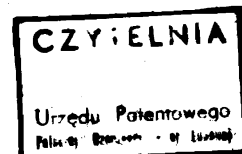
Zgłoszono: 83 02 11 (P. 240539)

Pierwszeństwo: 82 02 12 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 84 03 26

Opis patentowy opublikowano: 1987 06 30

Int. Cl.³ A01N 43/64
A01N 39/02
A01N 43/40



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: BAYER Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika Federalna Niemiec)

Selektywny środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest nowy selektywny środek chwastobójczy zawierający synergistyczną kombinację substancji czynnych, składającą się z Metamitronu i estrów kwasu fenoksypropionowego. Środek według wynalazku można z powodzeniem stosować do zwalczania chwastów w uprawach buraków.

Wiadomo, że 4-amino-3-metylo-6-fenyl-1,2,4-triazyn-5/4H/-on (Metamitron) można stosować jako selektywny środek chwastobójczy w uprawach buraków (opis patentowy RFN DOS nr 2 224 161). Metamitron działa jednak słabo na chwasty proso-
5 wate.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że szczególnie wysoką aktywność chwastobójczą wykazuje nowa kombinacja substancji czynnych składająca się z 1) 4-amino-3-metylo-6-fenyl-1,2,4-triazyn-5/4H/-onu (Metamitron) o wzorze 1 oraz 2) co najmniej jednego podstawionego estru kwasu fenoksypropionowego o ogólnym wzorze 2, w którym R¹ oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, R² oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, n oznacza 1 albo 2, X oznacza atom wodoru, grupę metylową, metoksyłową, atom chlorowca i/lub grupę nitrową, a oznacza 1 lub 2, Ar oznacza grupę o wzorze 7 lub 8, Y oznacza rodnik alkilowy o 1-4 atomach węgla, atom chlorowca, grupę trójfluorometylową, nitrową i/lub cyjanową, a b oznacza 1, 2 lub 3.

Szczególnie korzystnymi substancjami czynnymi

2

o wzorze 2 są: związek o wzorze 9 (nr kodowy II-1), związek o wzorze 10 (nr kodowy II-2), związek o wzorze 11 (nr kodowy II-3), związek o wzorze 12 (nr kodowy II-4) i związek o wzorze 13 (nr kodowy II-5).

Niespodziewanie aktywność chwastobójcza nowych kombinacji substancji czynnych jest znacznie wyższa niż suma aktywności poszczególnych składników. Występuje tu więc nie dający się przewidzieć efekt synergistyczny, a nie tylko uzupełnienie działania. Nowe kombinacje substancji czynnych są tak samo, jak Metamitron o wzorze 1, bardzo dobrze tolerowane w uprawach buraków, przy czym doskonale zwalczają one również „chwasty problemowe”, czyli chwasty proso-
10 wate i owies głuchy. Środek według wynalazku stanowi więc istotne wzbogacenie herbicydów buraczanych.

Chwastami występującymi na ogół w uprawach buraków i zwalczanymi skutecznie za pomocą środka według wynalazku są przykładowo: chwasty dwuliścienne z gatunków: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea; chwasty jednoliścienne z gatunków: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria,

Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Zastosowanie środka według wynalazku nie ogranicza się jednak w żadnym przypadku tylko do tych gatunków, lecz rozciąga się w taki sam sposób na inne rośliny.

Jak już wspomniano, nowe kombinacje substancji czynnych przy bardzo dobrej tolerancji w uprawach buraków wykazują doskonałą aktywność przeciwko chwastom i chwastom trawiastym, zwłaszcza przeciwko chwastom prosowatym. Szczególnie korzystne jest więc stosowanie ich jako selektywnych herbicydów buraczanych.

Effekt synergistyczny środka według wynalazku zaznacza się szczególnie silnie przy określonym stosunku stężeń substancji czynnych, przy czym jednak stosunki wagowe poszczególnych substancji czynnych w kombinacji substancji czynnych mogą się zmieniać w szerokim zakresie. Na ogół na 1 część wagową substancji czynnej o wzorze 1 przypada 0,001—20 części wagowych, korzystnie 0,01—10 części wagowych substancji czynnych o wzorze 2.

Środek według wynalazku może występować w postaci zwykłych preparatów, takich jak roztwory, emulsje, proszki zwilżalne, zawiesiny, proszki, środki do opylania, pasty, proszki rozpuszczalne, granulaty, koncentraty zawieszinowo-emulsyjne, substancje naturalne i syntetyczne impregnowane substancją czynną, drobne kapsułki w substancjach polimerycznych.

Preparaty te można wytwarzać w znany sposób na przykład przez zmieszanie substancji czynnej z rozcieńczalnikami, a więc ciekłymi rozpuszczalnikami, i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie z zastosowaniem środków powierzchniowo czynnych, na przykład emulgatorów i/lub dyspergatorów i/lub środków pianotwórczych. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować na przykład rozpuszczalniki organiczne jako środki ułatwiające rozpuszczanie. Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się na ogół związki aromatyczne, takie jak ksylen, toluen albo alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne, takie jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, takie jak cykloheksan lub parafiny, na przykład frakcje ropy naftowej, alkohole, takie jak butanol lub glikol oraz ich estry i estry, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, rozpuszczalniki silnie polarne, takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy, oraz woda.

Jako stałe nośniki stosuje się np. naturalne mączki skalne, takie jak kaoliny, glikol, talk, kreda, kwarc, atapulgity, montmorylonit lub ziemia okrzemkowa i syntetyczne mączki mineralne, takie jak kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu i krzemiany. Jako stałe nośniki dla granulatorów stosuje się np. skruszone i frakcjonowane mączki naturalne, takie jak kalcyt, marmur, pumeks, sepiolit, dolomit oraz syntetyczne

granulaty z mączek nieorganicznych i organicznych, jak również granulaty z materiału organicznego, takiego jak trociny, lupiny orzechów kokosowych, kolb kukurydzy i łodygi tytoniu. Jako emulgatory i/lub środki pianotwórcze stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, takie jak estry polioksyetylenu i kwasów tłuszczowych, estry polioksyetylenu i alkoholi tłuszczowych, na przykład estry alkiloarylopoliglikolowe, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe, arylosulfoniany oraz hydrolizaty białka. Jako dyspergatory stosuje się na przykład ligninowe ługi posulfitowe i metylocelulozę.

Preparaty mogą zawierać środki zwiększające przyczepność, takie jak karboksymetylocelulozę, polimery naturalne i syntetyczne sproszkowane, ziarniste lub w postaci lateksu, takie jak guma arabska, alkohol poliwinylowy i polioctan winylu.

Można również dodawać barwniki, takie jak pigmenty nieorganiczne, na przykład tlenek żelaza, tlenek tytanu, błękit żelazowy i barwniki organiczne, takie jak barwniki alizarynowe, azowe i metaloftalocyjaninowe, a także substancje słodowe, takie jak sole żelaza, manganu, boru, miedzi, kobaltu, molibdenu i cynku.

Preparaty zawierają na ogół 0,1—95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5—90% wagowych.

Nowe kombinacje substancji czynnych stosuje się na ogół w postaci gotowych preparatów, jednak zawarte w tych kombinacjach poszczególne substancje czynne można też stosować w postaci pojedynczych preparatów i mieszać przed użyciem, np. w zbiorniku.

[Nowe kombinacje substancji czynnych można stosować jako takie, albo też w postaci preparatów także w mieszaninie z innymi znanymi herbicydami buraczanymi, przy czym znów można stosować gotowe preparaty lub mieszać w zbiorniku. Można również mieszać je z innymi znanymi substancjami czynnymi, takimi jak substancje grzybobójcze, owadobójcze, roztoczobójcze, nicieniobójcze, substancje chroniące przed zerowaniem ptaków, substancje wzrostowe, substancje odżywcze dla roślin i środki polepszające strukturę gleby. Może się też okazać korzystne wprowadzanie do preparatów jako dalszych dodatków tolerowanych przez rośliny olejów mineralnych lub roślinnych (np. preparat handlowy „Sun Oil 11 E”) albo soli amonowych, takich jak siarczan amonu lub rodanek amonu.

Środki według wynalazku można stosować same, w postaci koncentratów lub uzyskanych z nich przez dalsze rozcieńczanie form użytkowych, takich jak gotowe do użytku roztwory, zawiesiny, emulsje, proszki, pasty i granulaty. Środki stosuje się w zwykły sposób, np. drogą podlewania, opryskiwania, rozpylania, opylania lub rozsypywania.

Dawki środka według wynalazku mogą się zmieniać w szerokim zakresie i zależą między innymi od pogody i warunków glebowych. Na ogół stosuje się dawki 0,01—15 kg kombinacji substancji czynnych na ha, korzystnie 0,05—10 kg/ha.

Środek według wynalazku można stosować za-

równy przed, jak i po wzejściu roślin. Korzystnie środek stosuje się po wzejściu roślin.

Jak wynika z przytoczonych przykładów, środek według wynalazku zawierający kombinację substancji czynnych wykazuje bardzo szeroką aktywność chwastobójczą przekraczającą sumę działania poszczególnych składników, które wykazują pewne słabości w działaniu herbicydowym.

Effekt synergistyczny występuje w środkach chwastobójczych wtedy, gdy działanie chwastobójcze kombinacji substancji czynnych jest większe niż działanie poszczególnych substancji czynnych.

Oczekiwaną aktywność danej kombinacji dwóch herbicydów można obliczyć, jak następuje (Colby, S. R. „Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations”, Weeds 15, str. 20—22, 1967):

jeżeli X = % uszkodzenia przez herbicyd A przy dawce p kg/ha

Y = % uszkodzenia przez herbicyd B przy dawce q kg/ha

E = oczekiwane uszkodzenie przez herbicydy A i B przy dawce p i q kg/ha,

$$\text{wówczas } E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

Jeżeli faktyczne uszkodzenie jest większe niż obliczone, to kombinacja jest w swym działaniu ponadaddycyjna, to jest wykazuje efekt synergistyczny.

Z przytoczonych przykładów wynika, że stwierdzone działanie chwastobójcze nowych kombinacji substancji czynnych jest większe niż obliczone, a więc nowe kombinacje substancji czynnych wykazują efekt synergistyczny.

Środki według wynalazku wykazują też po części działanie uboczne przeciwko owadom glebowym oraz działanie systemiczne przeciwko Pyricularia oryzae na ryżu.

Substancja czynna o wzorze 1 jest znana (opis patentowy RFN DOS nr 2 224 161 i opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 847 914). Substancje czynne o wzorze 2 nie zostały jeszcze opisane w druku. Są one przedmiotem japońskich zgłoszeń patentowych Sho 56 — 97486 i Sho — 1444 778.

Substancje czynne o wzorze 2, w którym R¹ oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, R² oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, n oznacza 1 lub 2, X oznacza atom wodoru, grupę metylową, metoksyłową, atom chlorowca i/lub grupę nitrową, a oznacza 1 lub 2, Ar oznacza grupę o wzorze 7 lub 8, Y oznacza rodnik C₁₋₄-alkilowy, grupę trójfluorometylową, nitrową i/lub cyjanową, a b oznacza 1, 2 lub 3, można wytwarzać w ten sposób, że a) związek o wzorze 3, w którym M oznacza atom wodoru lub atom metalu alkalicznego, a Ar ma znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 4, w którym Z¹ oznacza atom chlorowca, a R¹, R², X, n i a mają znaczenie wyżej podane, albo b) związek o ogólnym wzorze 5, w którym Z² oznacza grupę hydroksylową lub atom chlorowca, a Ar

ma znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 6, w którym R¹, R², X, n i a mają znaczenie wyżej podane.

(W przypadku, gdy zgodnie z wariantem a) jako substancje wyjściowe stosuje się na przykład sól sodową 4-/3,5-dwuchloro-2-pirydyloksy/-fenolu i ester [2-/2-fluorobenzylloksy/-]etylowy kwasu 2-bromopropionowego, przebieg reakcji przedstawia schemat 1.

Jako korzystne substancje wyjściowe o wzorze 3 wymienia się 4-/4-trójfluorometylofenoksy/-fenol, 4-/2-trójfluorometylofenoksy/-fenol, 4-/4-fluorofenoksy/-fenol, 4-/2,4-dwuchlorofenoksy/-fenol, 4-/2-chloro-4-nitrofenoksy/-fenol, 4-/2-trójfluorometylo-4-chlorofenoksy/-fenol, 4-/4-trójfluorometylo-2-chlorofenoksy/-fenol, 4-/3,5-dwuchloro-2-pirydyloksy/-fenol, 4-/5-nitro-2-pirydyloksy/-fenol, 4-/4-nitrofenoksy/-fenol, 4-/4-bromo-2-chlorofenoksy/-fenol, 4-/4-trójfluorometylo-2-nitrofenoksy/-fenol, 4-/2,6-dwuchloro-4-trójfluorometylofenoksy/-fenol, 4-/2-cyano-4-trójfluorometylofenoksy/-fenol, 4-/2-chloro-4-cyano-4-trójfluorometylofenoksy/-fenol, 4-/3-chloro-5-nitro-2-pirydyloksy/-fenol, 4-/5-trójfluorometylo-2-pirydyloksy/-fenol, 4-/3-chloro-5-trójfluorometylo-2-pirydyloksy/-fenol, 4-/5-bromo-3-chloro-2-pirydyloksy/-fenol i 4-/4-chloro-2-metylofenoksy/-fenol.

Można również stosować sole metali alkalicznych, zwłaszcza sole sodu i potasu wymienionych fenoli.

Jako korzystne związki wyjściowe o wzorze 4 wymienia się 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-benzylloksyetylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 3-benzylloksypropylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 1-metylo-2-benzylloksyetylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-α-metylobenzylloksyetylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/2-fluorobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/2-chlorobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- lub -bromo-/propionian 2-/4-chlorobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/2,4-dwuchlorobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/3,4-dwuchlorobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/2,6-dwuchlorobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/4-fluorobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/2-metylobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/3-nitrobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/4-metoksybenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/4-bromobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 1-metylo-2-α-metylobenzylloksyetylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/3-chlorobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/2-bromobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/3-fluorobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 1-metylo-2-/2-fluorobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 3-/2-fluorobenzylloksy/-propylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/2-nitrobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/4-nitrobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/4-metylobenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 2-/2-metoksybenzylloksy/-etylu, 2-chloro- /lub -bromo-/propionian 3-/4-fluorobenzylloksy/-propylu.

W przypadku, gdy zgodnie z wariantem b) stosuje się chlorek 2-[4-/5-trójdfluorometylo-2-pirydyloksy/-fenoksy]-propionylu i 1-/4-chlorobenzyluksy/-2-propanol jako substancje wyjściowe, przebieg reakcji ilustruje schemat 2.

Jako korzystne przykłady substancji wyjściowych o wzorze 5 wymienia się chlorek 2-[4-/4-trójdfluorometylofenoksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/2-trójdfluorometylofenoksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/4-fluorofenoksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/2,4-dwuchlorofenoksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/2-chloro-4-nitrofenoksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/2-trójdfluorometylo-4-chlorofenoksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/3,5-dwuchloro-2-pirydyloksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/4-trójdfluorometylo-2-chlorofenoksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/5-nitro-2-pirydyloksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/4-nitrofenoksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/4-bromo-2-chlorofenoksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/4-trójdfluorometylo-2-nitrofenoksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/2,6-dwuchloro-4-trójdfluorometylofenoksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/2-cyjano-4-trójdfluorometylofenoksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/2-chloro-4-cyjanofenoksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/3-chloro-5-nitro-2-pirydyloksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/5-trójdfluorometylo-2-pirydyloksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/3-chloro-5-trójdfluorometylo-2-pirydyloksy/-fenoksy]-propionylu, chlorek 2-[4-/5-bromo-3-chloro-pirydyloksy/-fenoksy]-propionylu i chlorek 2-[4-/4-chloro-2-metylofenoksy/-fenoksy]-propionylu.

Zamiast chlorków kwasowych można też stosować odpowiednie bromki kwasowe lub wolne kwasy propionowe.

Jako korzystne przykłady związków wyjściowych o wzorze 4 wymienia się 2-benzyluksyetanól, 3-benzyluksypropanol, 1-benzyluksy-2-propanol, 2-α-metylobenzyluksyetanól, 2-/2-fluorobenzyluksy/-etanól, 2-/4-fluorobenzyluksy/-etanól, 2-/2-chlorobenzyluksy/-etanól, 2-/4-chlorobenzyluksy/-etanól, 2-/2,4-dwuchlorobenzyluksy/-etanól, 2-/3,4-dwuchlorobenzyluksy/-etanól, 2-/2,6-dwuchlorobenzyluksy/-etanól, 2-/2-metylobenzyluksy/-etanól, 2-/3-nitrobenzyluksy/-etanól, 2-/4-metoksyluksybenzyluksy/-etanól, 2-/4-bromobenzyluksy/-etanól, 1-/α-metylobenzyluksy/-2-propanol, 2-/3-chlorobenzyluksy/-etanól, 2-/2-bromobenzyluksy/-etanól, 2-/3-fluorobenzyluksy/-etanól, 1-/2-fluorobenzyluksy/-2-propanol, 3-/2-fluorobenzyluksy/-propanol, 2-/2-nitrobenzyluksy/-etanól, 2-/4-nitrobenzyluksy/-etanól, 2-/4-metylobenzyluksy/-etanól, 2-/2-metoksyluksybenzyluksy/-etanól i 3-/4-fluorobenzyluksy/-propanol.

Obydwa procesy prowadzi się korzystnie w obecności rozcieńczalnika. Jako rozcieńczalniki stosuje się wodę oraz obojętne rozpuszczalniki organiczne, np. ewentualnie chlorowane węglowodory, takie jak benzen lub chloroform, etery, takie jak dioksan lub czterowodorofuran, nityle, takie jak acetonityl, sulfony i sulfotlenki, takie jak sulfotlenek dwumetylowy lub sulfolan albo trzeciorzędowe zasady, jak pirydyna.

Obydwa procesy prowadzi się korzystnie w obecności środka wiążącego kwas. Można tu stosować wszelkie zwykle używane środki wiążące

kwas, takie jak wodorotlenki, węglany, wodorowęglany i alkoholany metali alkalicznych albo aminy trzeciorzędowe, takie jak trójetyleaminy, dwuetyloanilina lub pirydyna.

Temperatura reakcji w obydwu procesach może się zmieniać w szerokim zakresie. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze od -20°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej, korzystnie w temperaturze $0-100^{\circ}\text{C}$.

Substancje wyjściowe stosuje się na ogół w stosunkach w przybliżeniu równomolowych. Środki wiążące kwas stosuje się w ilościach stechiometrycznych aż do potrójnie stechiometrycznych.

Związki o wzorze 2 poddaje się obróbce i wydobywa w znany sposób.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Test po wzejściu

Rozpuszczalnik: 5 części wagowych acetonu

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodaje podaną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńcza wodą dożądanego stężenia. Preparatem substancji czynnej spryskuje się rośliny testowe o wysokości 5-15 cm tak, aby nanieść podaną w tablicy 1 ilość substancji czynnej na jednostkę powierzchni. Stężenie cieczy do opryskiwania dobiera się tak, aby w dawce 2000 litrów wody na ha zawarta była podana w tablicy ilość substancji czynnej. Po upływie 3 tygodni szacuje się stopień uszkodzenia roślin w procentach w porównaniu z rozwojem nietraktowanej próby kontrolnej, przy czym 0% oznacza brak działania (jak w przypadku nietraktowanej próby kontrolnej), a 100% oznacza całkowite zniszczenie.

Badane substancje czynne, stosowane dawki i uzyskane wyniki podane są w tablicy 1.

Następujące przykłady wyjaśniają sposób wytwarzania substancji czynnych.

Przykład II. Związek o wzorze 9 (nr kodowy II-1) — wariant a)

Mieszaninę 30,6 g soli sodowej 4-/3,5-dwuchloro-2-pirydyloksy/-fenolu i 36 g estru [2-/2-fluorobenzyluksy/-etylowego kwasu 2-bromopropionowego w 100 ml dwumetyloformamidu ogrzewa się w ciągu 3 godzin, mieszając, do temperatury $70-80^{\circ}\text{C}$. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną wylewa się do 300 ml wody i ekstrahuje eterem. Fazę eterową przemywa się kolejno 1% roztworem wodorotlenku sodu i wodą, a następnie suszy. Po oddestylowaniu eteru jako pozostałość otrzymuje się 38 g estru [2-/2-fluorobenzyluksy/-etylowego kwasu 2-[4-/3,5-dwuchloro-2-pirydyloksy/-fenoksy]-propionowego o temperaturze topnienia $54-57^{\circ}\text{C}$.

Przykład III. Związek o wzorze 10 (nr kodowy II-2) — wariant a)

Analogicznie do przykładu II przez reakcję soli sodowej 4-/3,5-dwuchloro-2-pirydyloksy/-fenolu z estrem [2-/4-chlorobenzyluksy/-etylowym kwasu 2-bromopropionowego otrzymuje się ester [2-/4-chlorobenzyluksy/-etylowego kwasu 2-[4-/3,5-dwuchloro-

Tablica 1

Test po wejściu (w cieplarni)

Substancja czynna lub kombinacja substancji czynnych **)	Dawka kg/ha	Uszkodzenie lub działanie w %							
		Buraki		Digitaria		Seteria		Echinochloa	
		1/*	2/*	1/*	2/*	1/*	2/*	1/*	2/*
(I) (znana)	2,8	0		20		0		0	
(II-1)	0,125	0		40		10		40	
(II-2)	0,125	0		50		10		30	
(II-3)	0,125	0		40		0		45	
(II-4)	0,125	0		40		20		30	
(II-5)	0,125	0		40		0		50	
(znane)									
(I) + (II-1)	2,8 + 0,125	10	0	90	52	95	10	90	40
(I) + (II-2)	2,8 + 0,125	0	0	80	60	95	10	85	30
(I) + (II-3)	2,8 + 0,125	10	0	85	52	95	0	85	45
(I) + (II-4)	2,8 + 0,125	0	0	80	52	95	20	85	30
(I) + (II-5)	2,8 + 0,125	10	0	95	52	99	0	85	50
(według wynalazku)									

1/* = stwierdzone uszkodzenie w %

2/* = obliczone uszkodzenie w % (według wzoru Colby'ego)

**) = substancja czynna (I) = Metamitron, oznaczenia i budowa pozostałych substancji czynnych podane są w opisie.

-2-pirydyloksy/-fenoksy]-propionowego o $n_D^{20} = 1,5803$.

Przykład IV. Związek o wzorze 11 (nr kodowy II-3) — wariant a)

Mieszaninę 25,4 g 4-/4-trójfliuorometylo-fenoksy/-fenolu, 28,7 g estru /2-benzylloksy/-etylowego kwasu 2-bromopropionowego i 14,5 g bezwodnego węglanu potasu w 150 ml suchego acetonitrylu gotuje się w ciągu 4 godzin, mieszając, pod chłodnicą zwrotną. Następnie acetonitryl oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość zadaje toluenem. Po dalszej obróbce według przykładu II otrzymuje się 41 g estru /2-benzylloksy/-etylowego kwasu 2-[4-/4-trójfliuorometylofenoksy/-fenoksy]-propionowego o $n_D^{20} = 1,5300$.

Przykład V. Związek o wzorze 12 (nr kodowy II-4) — wariant a)

Analogicznie do przykładu II przez reakcję soli sodowej 4-/3,5-dwuchloro-2-pirydyloksy/-fenolu i estru /2-benzylloksy/-etylowego kwasu 2-bromopropionowego otrzymuje się ester /2-benzylloksy/-ety-

lowy kwasu 2-[4-/3,5-dwuchloro-2-pirydyloksy/-fenoksy]-propionowego o temperaturze topnienia 59—61°C.

Przykład VI. Związek o wzorze 13 (nr kodowy II-5) — wariant b)

16,6 g 1-benzylloksy-2-propanolu i 10,6 g trójetyleaminy rozpuszcza się w 200 ml toluenu, po czym chłodzi do temperatury 0°C. Do roztworu tego w temperaturze 0—5°C, mieszając, wkrapla się roztwór 34,7 g chlorku 2-[4-/3,5-dwuchloro-2-pirydyloksy/-fenoksy]-propionylu w 80 ml toluenu, po czym mieszaninę reakcyjną powoli ogrzewa się do temperatury 40—50°C i w celu zakończenia reakcji miesza się dalej w ciągu 1 godziny. Po poddaniu obróbce analogicznie do przykładu II otrzymuje się 43,4 g estru /2-benzylloksy-1-metylo/-etylowego kwasu 2-[4-/3,5-dwuchloro-2-pirydyloksy/-fenoksy]-propionowego w postaci lepkiego oleju o $n_D^{20} = 1,5710$.

W analogiczny sposób można również wytwarzać związki o wzorze 2 zebrane w tablicy 2.

Tablica 2

Związki o wzorze 2

Nr kodowy związku	Ar	R ¹	R ²	n	X _a	Stałe fizyczne
II-6	wzór 14	H	H	1	H	n_D^{20} 1,5822
II-7	wzór 15	H	H	1	H	n_D^{20} 1,5518
II-9	wzór 16	H	H	1	H	n_D^{20} 1,5696
II-9	wzór 17	H	H	1	H	n_D^{20} 1,5805
II-10	wzór 18	H	H	1	H	n_D^{20} 1,5397
II-11	wzór 19	H	H	1	H	n_D^{20} 1,5450

Nr kodowy związku	Ar	R ¹	R ²	n	X _a	Stale fizyczne
II-12	wzór 20	H	H	2	H	n_D^{20} 1.5268
II-13	wzór 20	-CH ₃	H	1	H	n_D^{20} 1.5260
II-14	wzór 20	H	-CH ₃	1	H	n_D^{20} 1.5266
II-15	wzór 20	H	H	1	2-F	n_D^{20} 1.5235
II-16	wzór 20	H	H	1	4-F	n_D^{20} 1.5214
II-17	wzór 20	H	H	1	2-Cl	n_D^{20} 1.5360
II-18	wzór 19	H	H	1	2-Cl	n_D^{20} 1.5550
II-19	wzór 20	H	H	1	4-Cl	n_D^{20} 1.5360
II-20	wzór 14	H	H	1	4-Cl	n_D^{20} 1.5380
II-21	wzór 18	H	H	1	4-Cl	n_D^{20} 1.5450
II-22	wzór 15	H	H	1	4-Cl	n_D^{20} 1.5559
II-23	wzór 20	H	H	1	2,4-Cl ₂	n_D^{20} 1.5422
II-24	wzór 20	H	H	1	3,4-Cl ₂	n_D^{20} 1.5428
II-25	wzór 20	H	H	1	2-CH ₃	n_D^{20} 1.5305
II-26	wzór 20	H	H	1	3-NO ₂	n_D^{20} 1.5436
II-27	wzór 20	H	H	1	4-OCH ₃	n_D^{20} 1.5343
II-28	wzór 19	H	H	2	H	n_D^{20} 1.5440
II-29	wzór 21	H	H	1	4-Cl	n_D^{20} 1.5875
II-30	wzór 20	H	H	1	4-Br	n_D^{20} 1.5450
II-31	wzór 12	H	H	1	H	n_D^{20} 1.5650
II-32	wzór 22	H	H	1	2-Cl	n_D^{20} 1.5718
II-33	wzór 23	H	-CH ₃	1	H	n_D^{20} 1.5715
II-34	wzór 23	H	H	2	H	n_D^{20} 1.5721
II-35	wzór 24	H	H	1	H	olej
II-36	wzór 24	H	H	1	3-NO ₂	olej
II-37	wzór 23	H	H	1	2-Cl	t.t. 64—66°C
II-38	wzór 24	H	H	1	4-Cl	olej
II-39	wzór 23	H	H	1	3-NO ₂	n_D^{20} 1.5845
II-40	wzór 23	H	H	1	2-CH ₃	t.t. 83—85°C
II-41	wzór 24	H	H	1	2,4-Cl ₂	olej
II-42	wzór 23	H	H	1	3,4-Cl ₂	n_D^{20} 1.5900
II-43	wzór 23	H	H	1	2,6-Cl ₂	n_D^{20} 1.5915
II-44	wzór 23	H	H	1	4-OCH ₃	n_D^{20} 1.5735
II-45	wzór 23	H	H	1	4-Br	n_D^{20} 1.5870
II-46	wzór 25	H	-CH ₃	1	H	n_D^{20} 1.5254
II-47	wzór 25	H	H	1	2-CH ₃	n_D^{20} 1.5273
II-48	wzór 25	H	H	1	2-Cl	n_D^{20} 1.5349
II-49	wzór 25	H	H	1	4-Br	n_D^{20} 1.5440
II-50	wzór 25	H	H	1	3-NO ₂	n_D^{20} 1.5428
II-51	wzór 25	H	H	1	2,4-Cl ₂	n_D^{20} 1.5424
II-52	wzór 25	H	H	1	H	t.t. 44—47°C
II-53	wzór 25	H	H	1	4-Cl	n_D^{20} 1.5350
II-54	wzór 25	-CH ₃	H	1	H	n_D^{20} 1.5224
II-55	wzór 25	H	H	2	H	n_D^{20} 1.5245
II-56	wzór 25	H	H	1	2-F	t.t. 46—48.5°C
II-57	wzór 25	H	H	1	4-OCH ₃	n_D^{20} 1.5335

Następujący przykład dotyczy wytwarzania związku wyjściowego o wzorze 4.

Przykład VII. Związek o wzorze 26 (nr kodowy IV-1))

Roztwór 17,5 g 2-/2-fluorobenzyluksy/-etanolu i 10,6 g trójetylaminy w 150 ml toluenu ochładza się do temperatury -5°C. Mieszając, w temperaturze -5°C do 0°C wkrapla się roztwór 21,6 g

bromku 2-bromopropionylu w 30 ml toluenu. Mieszanie reakcyjną miesza się w ciągu dalszych 2 godzin w temperaturze pokojowej, po czym przemycywa kolejno 1% roztworem wodorotlenku sodu i wodą. Następnie roztwór toluenowy suszy się i sący. Po oddestylowaniu toluenu pod obniżonym

ciśnieniem otrzymuje się 28,2 g estru [2-/2-fluorobenzylloksy/]-etylowego kwasu 2-bromopropionowego o $n_D^{20} = 1,5038$.

W analogiczny sposób otrzymuje się związki o wzorze 4 zebrane w tablicy 3.

Tablica 3
Związki o wzorze 4

Nr kodowy związku	Z ¹	R ¹	R ²	n	X _a	Stale fizyczne
IV-2	Br	H	H	1	H	$n_D^{20,5}$ 1.5182
IV-3	Cl	H	H	1	4-F	n_D^{20} 1.5004
IV-4	Br	H	H	1	4-F	n_D^{20} 1.5040
IV-5	Br	H	H	1	2-Cl	$n_D^{20,5}$ 1.5302
IV-6	Br	H	H	1	4-Cl	n_D^{20} 1.5289
IV-7	Cl	H	H	1	4-Br	$n_D^{20,5}$ 1.5321
IV-8	Br	H	H	1	4-Br	$n_D^{20,5}$ 1.5434
IV-9	Br	H	H	1	2-CH ₃	n_D^{20} 1.5186
IV-10	Br	H	H	1	2-OCH ₃	$n_D^{20,5}$ 1.5260
IV-11	Br	H	H	1	3-NO ₂	n_D^{20} 1.5394
IV-12	Br	H	H	1	2,4-Cl ₂	n_D^{20} 1.5395
IV-13	Br	H	H	1	3,4-Cl ₂	n_D^{20} 1.5409
IV-14	Cl	H	H	1	2,6-Cl ₂	n_D^{20} 1.5412
IV-15	Br	CH ₃	H	1	H	$n_D^{20,5}$ 1.5100
IV-16	Br	H	CH ₃	1	H	$n_D^{20,5}$ 1.5116
IV-17	Br	H	H	2	H	$n_D^{20,5}$ 1.5130
IV-18	Br	H	H	1	4-OCH ₃	$n_D^{20,5}$ 1.5250

Zastrzeżenia patentowe

1. Selektywny środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że zawiera kombinację substancji czynnych składającą się z 4-amino-3-metylo-6-fenilo-1,2,4-triazyn-5/4H/-onu (Metamitron) o wzorze 1 i co najmniej jednego podstawionego estru kwasu fenoksypropionowego o wzorze 2, w którym R¹ oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, R² oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, n oznacza 1 lub 2, X oznacza atom wodoru, grupę metylową, metoksylową, atom chlorowca i/lub grupę nitrową, Ar oznacza grupę o wzorze 7 lub 8, Y oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, atom chlorowca, grupę trójklorometylową, nitrową i/lub cyjanową, a b oznacza 1, 2 lub 3.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera kombinację substancji czynnych w stosunku wagowym związku o wzorze 1 do związku o wzorze 2 wynoszącym 1:0,001 do 1:20, korzystnie 1:0,01 do 1:10.

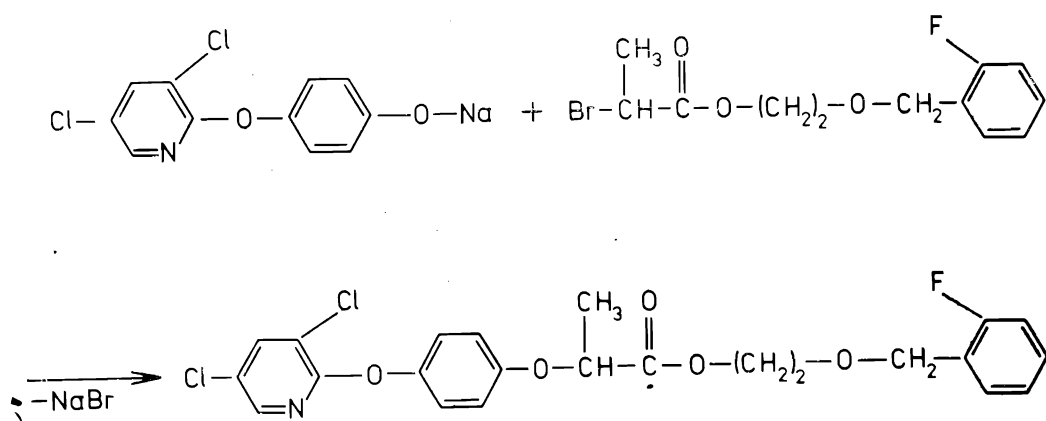
40 3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera kombinację substancji czynnych składającą się ze związku o wzorze 1 i związku o wzorze 9.

45 4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera kombinację substancji czynnych składającą się ze związku o wzorze 1 i związku o wzorze 10.

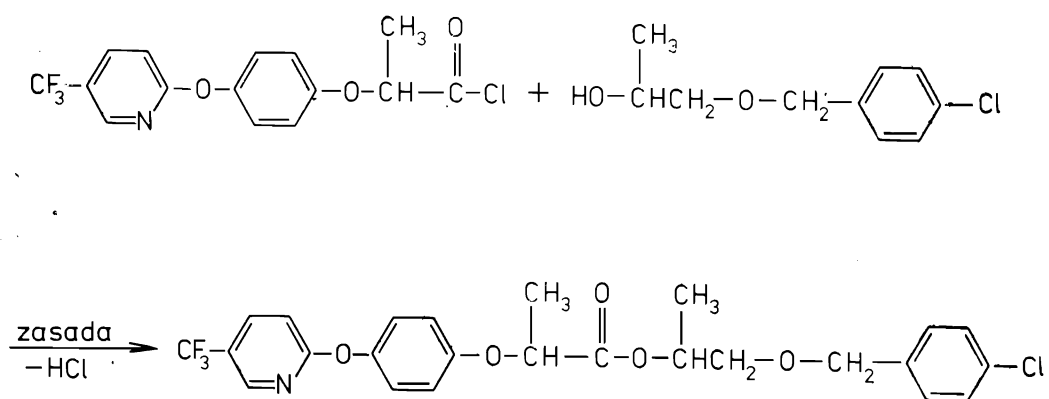
50 5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera kombinację substancji czynnych składającą się ze związku o wzorze 1 i związku o wzorze 11.

55 6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera kombinację substancji czynnych składającą się ze związku o wzorze 1 i związku o wzorze 12.

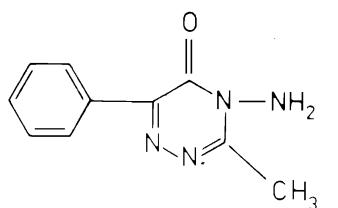
60 7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera kombinację substancji czynnych składającą się ze związku o wzorze 1 i związku o wzorze 13.



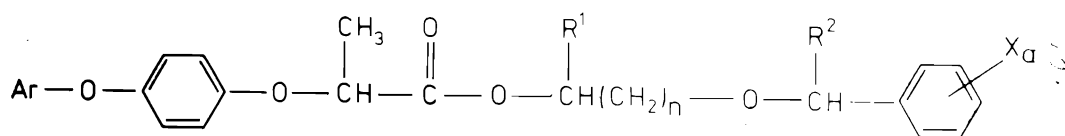
SCHEMAT 1



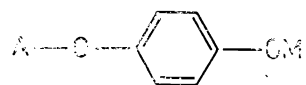
SCHEMAT 2



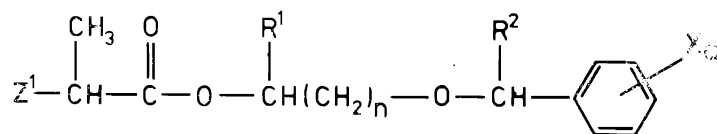
WZÓR 1



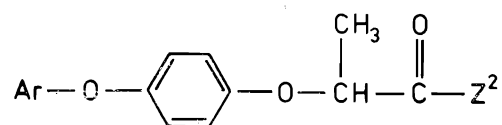
WZÓR 2



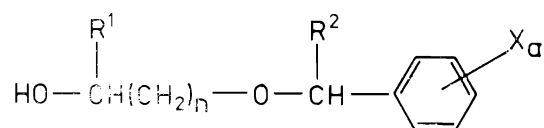
WZÓR 3



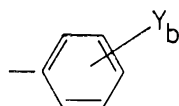
WZÓR 4



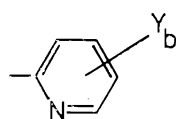
WZÓR 5



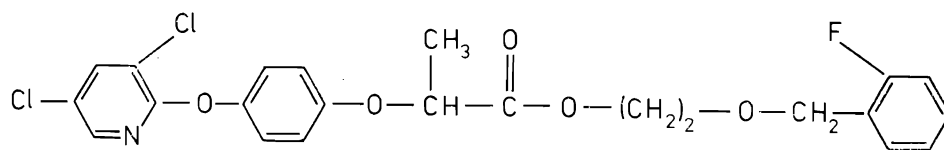
WZÓR 6



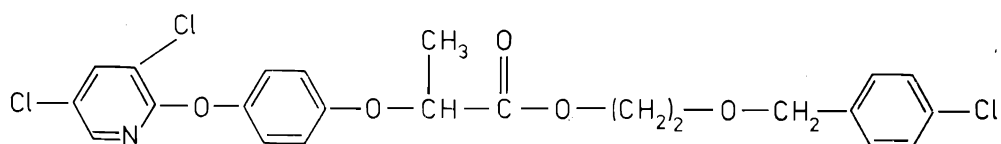
WZÓR 7



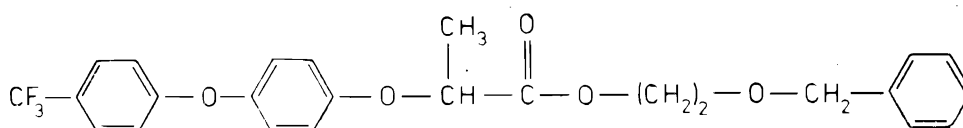
WZÓR 8



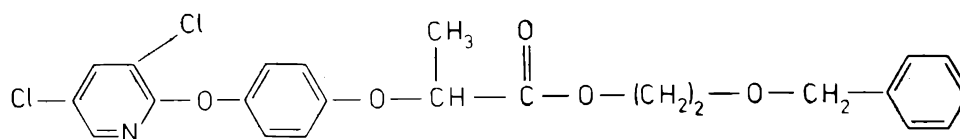
WZOR 9



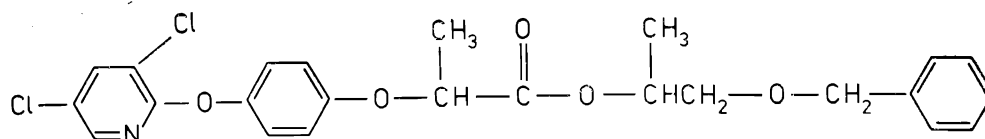
WZOR 10



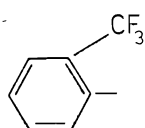
WZOR 11



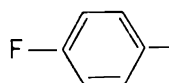
WZOR 12



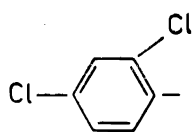
WZOR 13



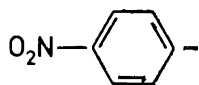
WZOR 14



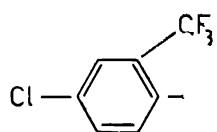
WZOR 15



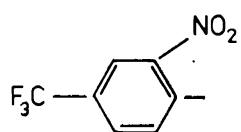
WZÓR 16



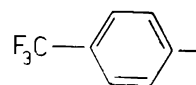
WZÓR 17



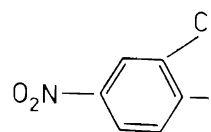
WZÓR 18



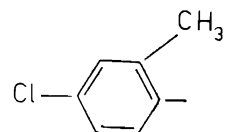
WZÓR 19



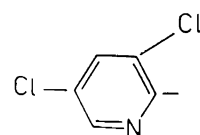
WZÓR 20



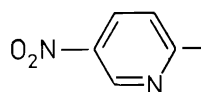
WZÓR 21



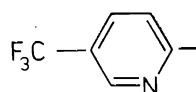
WZÓR 22



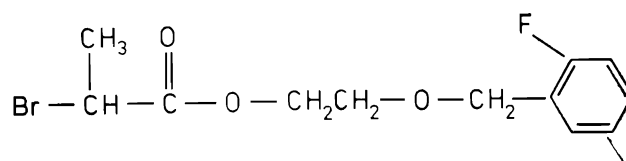
WZÓR 23



WZÓR 24



WZÓR 25



WZÓR 26