

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

90 756

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.05.74 (P. 171048)

Pierwszeństwo: 14.05.73 dla zastrz. 2;
11.03.74 dla zastrz. 1
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

Int. Cl². A01N 9/20/
C07C 103/30

MKP A01n 9/20

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Edmund Jeremiah Gaughan

Uprawniony z patentu: Stauffer Chemical Company,
Westport (Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, który zawiera nowe związki, dotychczas nie opisane w literaturze, wykazujący niezwykle silne działanie chwastobójcze.

Związki te przedstawia wzór ogólny podany na rysunku, w którym R oznacza grupę cyklopropylową, etylową, furylową, benzylową, metylową lub 3,4-metylenodwuoksybenzylową, R₁ oznacza atom chloru lub grupę trójfluorometylową, R₂ oznacza atom wodoru, atom chloru w położeniu 4 lub 5 pierścienia fenyłowego lub grupę propargiloksyłową w położeniu 4, zaś R₃ oznacza grupę etylową, chloroetylową, izobutyłową lub alililową.

Związki, które zawiera środek chwastobójczy według wynalazku uzyskuje się zwykle z dobrą wydajnością w reakcji soli odpowiedniego anilidu z odpowiednim eterem chlorowcoalkilowym, prowadzonej w rozpuszczalniku obojętnym. Po zakończeniu reakcji produkt wyodrębnia się z dobrą wydajnością.

W następujących przykładach przedstawiono jak wytwarza się związki stosowane w środku chwastobójczym według wynalazku.

Przykład I. 6,9 g (0,03 mola) 3,4-dwuchloroanilidu kwasu cyklopropylokarboksylowego poddaje się reakcji z 0,8 g (0,032 mola) wodoru sodowego prowadzonej w 70 ml tetrahydrofuranu. Następnie do uzyskanego roztworu soli dodaje się 3,0 g (0,032 mola) eteru chlorometyloetylowego w 5 ml tetrahydrofuranu. W czasie reakcji roztwór ogrzewa się samorzutnie i pojawia się osad. Następnie mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 50–55°C w czasie 1 godziny, po czym oziębia ją i odsąca osad. Z przesączu oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuszcza w benzenie. Roztwór benzenowy przemycza się wodnym roztworem kwaśnego węglanu sodowego, suszy i po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnika uzyskuje 5,6 g związku o wzorze podanym na rysunku, w którym R oznacza cyklopropyl, R₁ i R₂ oznaczają chlor a R₃ oznacza etyl w postaci soli sodowej.

Przykład II. Do zawiesiny 0,8 g (0,032 mola) wodoru sodowego w 15 ml suchego tetrahydrofuranu dodaje się roztwór 7,7 g (0,03 mola) 3,4-dwuchloroanilidu kwasu furanokarboksylowego-2 w 65 ml tetrahydrofuranu, w temperaturze pokojowej. Całość miesza się w czasie 0,5 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie przez 0,5 godziny w temperaturze 40–45°C i oziębia do temperatury pokojowej, po czym dodaje się eter w 5 ml tetrahydrofuranu. Wytrąca się osad chlorku sodowego. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze pokojowej

w czasie 1 godziny, następnie w temperaturze 50–55°C także przez okres 1 godziny, po czym oziębia, osad odsącza przez warstwę Celitu, a z przesącza oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik. Pozostałość rozpuszcza się w benzenie, roztwór benzenowy przemywa 5% roztworem kwaśnego węgla sodowego, suszy nad siarczanem magnezu i po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnika, uzyskuje się 6,1 g (wydajność 65%) związku o wzorze podanym na rysunku, w którym R oznacza furyl, R₁ i R₂ oznaczają chlor a R₃ oznacza etyl, w postaci ciała półstałego.

Przykład III. Sposobem podanym w przykładzie II przeprowadza się reakcję pomiędzy: 7,4 g (0,03 mola) 3-chloroanilidu kwasu fenylooctowego, 0,8 g (0,032 mola) wodoru sodowego oraz 3,0 g (0,032 mola) eteru chlorometyloetylowego. Uzyskuje się 6,0 g (wydajność 69%) związku o wzorze podanym na rysunku, w którym R oznacza benzyl, R₁ oznacza chlor, R₂ oznacza wodór a R₃ oznacza etyl, w postaci lepkiego oleju o barwie żółtej. Budowę związku potwierdzono za pomocą widma w podczerwieni.

Przykład IV. Do zawiesiny 0,8 g (0,032 mola) wodoru sodowego w 10 ml suchego tetrahydrofuranu dodaje się roztwór 6,5 g (0,03 mola) 3,4-dwuchloroanilidu kwasu propionowego w 65 ml tetrahydrofuranu w temperaturze pokojowej. Wydziela się wodór. Całość miesza się w czasie 0,5 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie także w czasie 0,5 godziny w temperaturze 40–45°C. Mieszaninę oziębia się do temperatury pokojowej i dodaje do niej jednorazowo 3,0 g (0,032 mola) eteru chlorometyloetylowego w 5 ml tetrahydrofuranu. Temperatura mieszaniny wzrasta samorzutnie do 38°C i wydziela się chlorek sodowy w postaci osadu. Całość miesza się w czasie 1 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie także w czasie 1 godziny w temperaturze 50–55°C, po czym oziębia się i sączy przez warstwę Celitu. Z przesącza oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik, pozostałość rozpuszcza w benzenie, sączy ponownie i z przesącza oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem (końcowe ciśnienie wynosi 0,5 mm Hg). Uzyskuje się 5,7 g (wydajność 69%) związku o wzorze podanym na rysunku, w którym R oznacza etyl, R₁ i R₂ oznaczają chlor a R₃ oznacza etyl w postaci bezbarwnego oleju. Związek otrzymany można destylować pod ciśnieniem 0,05 mm Hg w temperaturze 123–26°C. Budowę związku potwierdzono za pomocą widm w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego.

Przykład V. Sposobem podanym w przykładzie II przeprowadza się reakcję pomiędzy: 6,5 g 3,4-dwuchloroanilidu kwasu propionowego, 0,8 g (0,032 mola) wodoru sodowego oraz 3,4 g (0,032 mola) eteru chlorometyloallilowego. Uzyskuje się 5,5 g (wydajność 64%) związku o wzorze podanym na rysunku, w którym R oznacza etyl, R₁ i R₂ oznaczają chlor a R₃ oznacza allil, w postaci oleju o barwie żółtej. Budowę związku potwierdzono za pomocą widm w podczerwieni.

Analogicznie uzyskano inne związki z odpowiednich związków wyjściowych. W tablicy I przedstawiono przykłady związków stosowanych w środku chwastobójczym będącym przedmiotem wynalazku. Numery umieszczone obok związków w tablicy I służą do oznaczania tych związków w niniejszym opisie patentowym.

Tablica I

wzór 1

Nr związku	R	R ₁	R ₂	R ₃
1	cyklopropyl	–Cl	–4–Cl	–C ₂ H ₅
2	etyl	–CF ₃	–4–Cl	–C ₂ H ₅
3	cyklopropyl	–CF ₃	–4–Cl	–C ₂ H ₅
4	cyklopropyl	–Cl	–4–O–CH ₂ –C≡CH	–C ₂ H ₅
5	furyl	–Cl	–4–Cl	–C ₂ H ₅
6	furyl	–CF ₃	H	–C ₂ H ₅
7	furyl	–Cl	–5–Cl	–C ₂ H ₅
8	benzyl	–Cl	H	–C ₂ H ₅
9	benzyl	–Cl	–4–Cl	–C ₂ H ₅
10	cyklopropyl	–Cl	–4–Cl	–CH ₂ CH–(CH ₃) ₂
11	cyklopropyl	–Cl	–5–Cl	–C ₂ H ₅
12	etyl	–Cl	–4–Cl	–C ₂ H ₅
13	metyl	–Cl	–4–Cl	–C ₂ H ₅
14	cyklopropyl	–Cl	–4–Cl	–C ₂ H ₄ Cl
15	3,4-metyleno- dwo-oksyzbenzyl	–Cl	–4–Cl	–C ₂ H ₅
16	metyl	–Cl	–4–O–CH ₂ –C≡CH	–C ₂ H ₅
17	etyl	–Cl	–4–O–CH ₂ –C≡CH	–C ₂ H ₅
18	etyl	–Cl	–4–Cl	–CH ₂ –CH=CH ₂
19	cyklopropyl	–Cl	–4–Cl	–CH ₂ –CH=CH ₂

Wszystkie związki wymienione w tablicy I identyfikowano znanymi metodami analitycznymi za pomocą widma w podczerwieni i/lub widma magnetycznego rezonansu jądrowego.

Jak wspomniano powyżej nowe związki wykazują właściwości trujące w stosunku do roślin, oraz są użyteczne i wartościowe w regulowaniu rozwoju różnych roślin. Właściwości chwastobójcze związków bada się sposobami przedstawionymi poniżej.

A. Badanie działania chwastobójczego związków stosowanych przed wejściem roślin.

Na wadze analitycznej odważa się 20 mg badanego związku na kawałku celofanu, a następnie celofan wraz z nadwyżką wrzuca się do kolby z szeroką szyjką o pojemności 30 ml i dodaje 3 ml acetonu zawierającego 1% Tween 20® w celu rozpuszczenia związku. Jeśli związek nie rozpuszcza się w acetonie to stosuje się inny rozpuszczalnik taki jak woda, alkohol lub dwumetyloformamid. Jeśli stosuje się dwumetyloformamid to stosuje się go tylko w ilości 0,5 ml, a następnie uzyskany roztwór rozcieńcza się innym rozpuszczalnikiem do objętości 3 ml. Całością uzyskanego roztworu, w sposób równomierny, zrasza się glebę w małych płaskich naczyniach styropianowych, do której w poprzednim dniu wysiano nasiona chwastów. Zraszanie przeprowadza się za pomocą rozpylacza De Vilbiss'a numer 152, pracującego pod ciśnieniem $0,35 \text{ kg/cm}^2$, stosując związek badany w ilości $0,89 \text{ kg/1000 m}^2$, zaś roztwór w ilości $0,133 \text{ l/m}^2$.

W dniu poprzedzającym użycie związku badanego, płaskie naczynia styropianowe o długości 17,8 cm, szerokości 12,7 cm oraz wysokości 7,0 cm wypełnia się gliniasto-piaszczystą glebą do wysokości 5,1 cm. Do naczyń tych wysiewa się ziarna siedmiu różnych chwastów. Ziarna wysiewa się w odrębnych rzędach poprzecznych w stosunku do szerokości naczyń. W każdym rzędzie umieszcza się nasiona innego chwastu. Nasiona przykrywa się warstwą ziemi o grubości 1,3 cm. Do badań stosuje się nasiona następujących chwastów: palusznika krwawego (*Digitaria sanguinalis*), włośnicy żółtej (*Setaria glauca*), trawy wodnej (*Echinochloa crusgalli*), owsa purpurowego (*Avena sativa*), szkarłatu (*Amaranthus retroflexus*), gorczycy indyjskiej (*Brassica juncea*) oraz szczawiu kędzierzawego (*Rumex crispus*). Nasiona wysiewa w ilości 20–50 w zależności od wielkości roślin po wejściu. Po zroszeniu roztworem badanego związku naczynia umieszcza się w szklarni w temperaturze $21\text{--}29,5^\circ\text{C}$ i podlewa za pomocą zraszania wodą. Po upływie dwóch tygodni określa się stopień uszkodzenia roślin w porównaniu z roślinami w tym samym wieku nie poddanymi działaniu badanych związków. Stopień uszkodzenia określa się w skali 0–100%, przy czym 0% oznacza brak uszkodzenia roślin, zaś 100% ich całkowite zniszczenie.

B. Badanie działania chwastobójczego związków stosowanych po wejściu roślin.

Nasiona sześciu chwastów takich jak: palusznik krwawy, trawa wodna, owies purpurowy, gorczyca, szczaw kędzierzawy oraz fasola Pinto (*Phaseolus vulgaris*) wysiewa się do płaskich naczyń styropianowych takich jak opisano powyżej. Naczynia umieszcza się w szklarni w temperaturze $21\text{--}29,5^\circ\text{C}$ i podlewa codziennie za pomocą zraszania wodą. Po upływie około 10–14 dni od chwili wysiania nasion, gdy pierwotne liście fasoli rozwinęły się prawie całkowicie oraz zaczęły się formować pierwsze liście trójlistne, rośliny zrasza się roztworem przygotowanym z 20 mg badanego związku i 5 ml acetonu zawierającego 1% Tween 20®, oraz 5 ml wody. Roztworem tym zrasza się listowie za pomocą rozpylacza de Vilbiss'a numer 152 pracującego pod ciśnieniem powietrza $0,35 \text{ kg/cm}^2$, stosując związek badany w ilości $0,89 \text{ kg/1000 m}^2$, roztwór w ilości $0,442 \text{ l/m}^2$ oraz stężenie płynu do rozpylania 0,2%.

Stopnie uszkodzenia roślin oznaczono po 14 dniach, licząc od dnia zastosowania badanych związków. Stosowano identyczny sposób oceny stopnia uszkodzenia roślin jak opisany powyżej, dla próby przeprowadzonej przed wejściem roślin. Wyniki uzyskane w obydwu opisanych próbach przedstawiono w tablicy II.

W praktyce stwierdzono, że zastosowanie nowych związków do celów niszczenia chwastów różni się całkowicie od innych zwykle stosowanych sposobów.

Jeśli związki te stosuje się przed wejściem, to nasiona chwastów kiełkują i puszczają pędy, które jednak po wejściu nad powierzchnię gleby ukazują się jako pozbawione zielonej barwy. Jeśli związki będące substancją czynną środka według wynalazku stosuje się po wejściu, to zielona barwa chwastów wkrótce po zastosowaniu związków zanika i rośliny przybierają barwę wyblakłą. Biorąc pod uwagę podane fakty można wyciągnąć wniosek, że związki te wykazują zdolność hamowania procesów tworzenia chlorofilu i karotenu w chwastach. Takiego charakterystycznego wybielania roślin nie zaobserwowano przy stosowaniu innych związków o działaniu chwastobójczym.

Związki te stosuje się w zestawach chwastobójczych przed i po wejściu roślin, różnymi sposobami i w różnych stężeniach. W praktyce związki te stosuje się wraz z obojętnym nośnikiem, sposobami dobrze znanymi i stosowanymi przy zwalczaniu chwastów. Stosuje się je w postaci pyłów lub roztworów do rozpylania lub zraszania lub podobnymi w każdej dogodnej formie i pożądanym sposobem. Mieszaninę związku aktywnego i nośnika można zawiesić w wodzie za pomocą czynnika zwilżającego lub w kompozycji rozpuszczalników orga-

Tablica II

Numer związku	Traktowane przed wzejściem rośliny	Traktowane po wzejściu rośliny
1	100	100
2	92	77
3	94	100
4	97	100
5	37	68
6	23	7
7	34	75
8	57	77
9	91	93
10	75	99
11	95	97
12	99	99,8
13	60	82
14	100	100
15	74	70
16	71	97
17	99,7	97
18	50	100
19	75	100

nicznych, oleju i wodzie, w emulsji olejowej z dodaniem czynników zwilżających, emulgujących i dyspergujących ewentualnie bez nich. Skuteczne ilości chwastobójcze związków zależą od właściwości nasion i roślin, których wzrost należy ograniczyć i wynoszą 0,011–5,6 kg/1000 m².

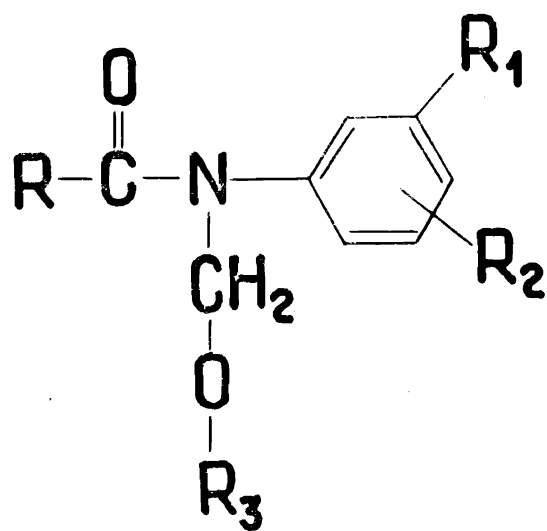
Kompozycje o działaniu chwastobójczym będące przedmiotem wynalazku zawierające skuteczne ilości aktywnych związków opisanych powyżej stosuje się znanymi sposobami do ochrony upraw. Kompozycje w postaci pyłu lub w postaci ciekłej stosuje się przy użyciu opylaczy pyłowych oraz mechanicznych lub ręcznych opryskiwaczy. Kompozycje te można stosować także przy użyciu samolotów zarówno w postaci pyłu jak roztworu do rozpylania, ponieważ wykazują skuteczność nawet w bardzo małych dawkach. Ograniczenie wzrostu kiełkujących nasion jak i rozsady uzyskuje się na przykład przez wprowadzenie do gleby kompozycji w postaci pyłu lub cieczy zawierającej związek aktywny, za pomocą znanych sposobów, na głębokość przynajmniej 1,3 cm poniżej powierzchni gleby. Nie jest konieczne wymieszanie kompozycji chwastobójczej z cząstkami gleby i związki aktywne można stosować przez rozpylanie lub zraszanie powierzchni gleby. Kompozycje będące przedmiotem wynalazku można także stosować przez dodanie ich do wody nawadniającej. Metoda ta pozwala na przenikanie związków aktywnych w głąb gleby razem z wodą. Kompozycje w postaci cieczy, pyłu lub granulek można wprowadzać pod powierzchnię gleby za pomocą znanych sposobów takich jak tarczowanie, bronowanie i mieszanie.

Stężenie związku stosowanego w środku chwastobójczym według wynalazku, wyznacza się skuteczną ilością związku i podaje się go najkorzystniejszym sposobem, co łatwo mogą określić fachowcy, którzy mogą wprowadzić różne zmiany i modyfikacje do powyżej proponowanych stężeń. Zakres wynalazku, ograniczony jest jedynie zastrzeżeniami patentowymi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy zawierający substancję czynną i znane dodatki, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym R oznacza grupę cyklopropylową, metylową, etylową, furylową, benzylową lub 3,4-metylenodwuoksybenzylową, R₁ oznacza atom chloru lub grupę trójfluorometylową, R₂ oznacza atom wodoru, atom chloru w pozycji 4 lub 5 pierścienia fenylowego lub grupę 4-propargiloksylową, R₃ oznacza grupę etylową, chloroetylową, izobutylową lub alilową, z tym że gdy R oznacza grupę cyklopropylową, R₁ oznacza atom chloru a R₂ oznacza atom chloru w pozycji 4 pierścienia fenylowego, R₃ nie oznacza grupy etylowej.

2. Środek chwastobójczy zawierający substancję czynną i znane dodatki, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym R oznacza grupę cyklopropylową, R₁ oznacza atom chloru, R₂ oznacza atom chloru w pozycji 4 pierścienia fenylowego zaś R₃ oznacza grupę etylową.



Wzór