



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 11 30 (P. 234 034)

Pierwszeństwo: 80 12 01 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 82 07 05

Opis patentowy opublikowano: 1987 10 15

Int. Cl.⁸

A01N 43/56

A01N 43/50

A01N 43/64

A01N 37/18

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Monsanto Company, St. Louis (Stany Zjednoczo-
ne Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający 2-chlorowcoacetamidy jako substancję czynną, stosowany do zwalczania chwastów w różnych uprawach. Znane jest stosowanie różnych 2-chlorowcoacetamidów jako substancji chwastobójczych, zarówno pojedynczo, jak i w połączeniu z innymi substancjami chwastobójczymi.

Do znanych związków o działaniu chwastobójczym należą 2-chlorowcoacetamidy posiadające jako podstawniki przy atomie azotu różne ugrupowania i kombinacje grup alkilowych, cykloalkilowych, alkenylowych, cykloalkenylowych, alkoksylowych, chlorowcowych, chlorowcoalkilowych, arylowych, aryloalkilowych oraz heterocyklicznych zawierających atomy azotu, tlenu i/lub siarki, przy czym wszystkie te grupy mogą być z kolei podstawione innymi grupami.

Przykładowo do znanych związków zbliżonych do związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku należą te, które zawierają grupy azolometylowe podstawione przy acetamidowym atomie azotu. W tych znanych związkach atom azotu podstawiony jest również grupami aromatycznymi. Przykładowo do takich znanych związków 2-chlorowcoacetanilidowych podstawionych grupami N-azolometylowymi należą związki ujawnione w opisach patentowych RFN DOS nr 2 704 281, 2 648 008 i 2 744 396. Inną pokrewną znaną grupę stanowią związki zawierające przy atomie azotu grupy 1-cykloalken-1-yłowe, przy czym w

2

związkach tych do atomu azotu przyłączony jest inny podstawnik nieheterocykliczny, patrz opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 574 746 i 3 586 496. Jeszcze inną grupę pokrewną stanowią 2-chlorowcoacetamidy zawierające grupy 1-alken-1-yłowe jako podstawniki przy atomie azotu, lecz w związkach takich atom azotu jest podstawiony grupą alkoksyetylową, alkoksypopylową, alkilową lub alkenylową, patrz opis patentowy Republiki Półd. Afryki nr 753 918.

Prawdopodobnie grupę znanych związków najbardziej zbliżoną do związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku stanowią 2-chlorowcoacetamidy zawierające równocześnie jako podstawniki przy acetamidowym atomie azotu grupę 1-cykloalken-1-yłową lub acykliczną 1-alken-1-yłową i grupę heterocykliczną zawierającą atom azotu. Tak więc np. opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 155 744 ujawnia 2-chlorowcoacetamidy zawierające grupy 1-cykloalken-1-yłowe i N-heterocykliczne. Jednak w takich 2-chlorowcoacetamidach, w przypadku, gdy do atomu azotu przyłączona jest grupa heterocykliczna, grupa 1-alken-1-yłowa musi mieć podstawnik inny niż atom wodoru, grupa alkilowa lub alkenylowa. W przypadku wspomnianego opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 155 744, jeśli tylko 2-chlorowcoacetamid zawiera pierścień heterocykliczny z atomem azotu, to ten atom azotu musi być podstawiony grupą spośród takich jak

atom wodoru, grupa C_{5-7} cykloalken-1-yłowa lub grupy cykloalkadienylowa, albo też nasycona lub nienasycona grupa heterocykliczna.

Można więc stwierdzić, że najbardziej zbliżone znane 2-chlorowcoacetamidy różnią się od nowych 2-chlorowcoacetamidów stanowiących substancję czynną środka według wynalazku, określonych szczegółowo poniżej.

Środek chwastobójczy według wynalazku zawiera jako substancję czynną co najmniej jeden związek o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, R oznacza acykliczną grupę 1-alkenyl-1-yłową zawierającą do 8 atomów węgla lub grupę C_{5-7} -1-cykloalken-1-yłową albo jedną z tych grup podstawioną jedną lub kilkoma grupami C_{1-4} -alkilowymi, a A oznacza grupę pirazolilową, imidazolilową, triazolilową lub tetrazolilową, przy czym te grupy są ewentualnie podstawione jedną lub kilkoma grupami C_{1-4} -alkilowymi.

Korzystne są te związki o wzorze 1, w którym A oznacza grupę pirazolilową, triazolilową lub imidazolilową połączoną z grupą metylenową poprzez atom azotu, przy czym najkorzystniej jest to grupa pirazol-1-ilowa, a R oznacza grupę 1-cykloheksan-1-yłową, przy czym wymienione grupy mogą być podstawione grupą C_{1-4} -alkilową. Do konkretnych korzystnych związków należą:

N-[2-metylo-1-/1-metyloetylo/-1-propen-1-ylo]-N-/1H-pirazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid,
N-/1,2-dwumetylo-1-propen-1-ylo/-N-/1H-pirazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid,
N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid,
N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/1H-pirazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid,
N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/1H-imidazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid oraz
N-/2,5-dwumetylo-1-cyklopenten-1-ylo/-N-/1H-pirazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid.

Inne związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku będą opisane poniżej. Użyteczność środków chwastobójczych według wynalazku zilustrowano w tablicach 2 i 3. Nowe 2-chlorowcoacetamidy stanowiące substancję czynną środka według wynalazku można dogodnie wytwarzać przez reakcję odpowiedniego heterocyklicznego związku azolowego z odpowiednim N-chlorowcometylo-N-/1-alken-1-ylo/ lub /1-cykloalken-1-ylo/-2-chloroacetamidem, zastępując atom chlorowca w grupie chlorowcometylowej odpowiednią grupą azolilową.

Wyjściowe N-chlorowcometylo-2-chlorowcoacetamidy można wytwarzać nowym sposobem obejmującym reakcję stężonego chlorowcowodoru z odpowiednim N-/alkoksymetylo/-2-chlorowcoacetamidem, w wyniku której następuje wymiana grupy alkoksylowej na atom chlorowca. Wymienione N-/alkoksymetyloamidy można dogodnie wytwarzać sposobem N-alkilowania przedstawionym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 258 196.

Przykład I. Przykład ten ilustruje wytwarzanie jednego z nowych związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku.

W części (a) opisano wytwarzanie N-/alkoksymetylo/-2-chlorowcoacetamidu stosowanego do otrzymywania odpowiedniego N-chlorowcometylo-2-chlorowcoacetamidu; w części (b) opisano reakcję amidu otrzymanego w części (a) z chlorowcowodorem w celu wytworzenia związku N-chlorowcometylowego, natomiast w części (c) opisano reakcję wymienionego N-chlorowcometyloamidu z odpowiednim związkiem azolowym, prowadzącą do otrzymania związku stanowiącego substancję czynną środka według wynalazku.

(a) W tej części opisano wykorzystanie układu wielofazowego w celu wytworzenia anionu pożądanego drugorzędowego 2-chlorowcoacetamidu i alkilowanie tego anionu, korzystnie w obecności katalizatora przenoszenia fazowego, w celu wytworzenia pożądanego odpowiedniego trzeciorzędowego 2-chlorowcoacetamidu.

Mieszaninę 400 g II-rzęd.-amidu, N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-2-chloroacetamidu o temperaturze topnienia 114–115°C w 760 ml chlorku metylenu i 300 ml eteru chlorometylowo-metylowego zmieszano z 2 g bromku benzylo-trietyloamoniowego. Mieszaninę schłodzono do temperatury 10°C i, intensywnie ją mieszając, dodano cienkim strumieniem w ciągu 0,5 godziny 1100 ml 50% wodorotlenku sodowego, 300 ml chlorku metylenu i 9 g bromku benzylo-trójmetyloamoniowego w 5-litrowej czterosztykowej kolbie okrągłodennej. W celu utrzymania temperatury poniżej 25°C niezbędne było chłodzenie zewnętrzne za pomocą lodu i acetonu. Mieszaninę mieszano dodatkowo w ciągu jednej godziny. Na podstawie chromatografii gaz-ciecz (GLC) stwierdzono, że powstało 78% trzeciorzędowego amidu i 22% odpowiedniego 0-alkilowanego produktu ubocznego, 0-/metoksymetylo/-N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-2-chloroacetamidu. Mieszaninę reakcyjną rozdzielono, po czym warstwę organiczną przemyto jeden raz 5% roztworem HCl w celu przekształcenia imidanu w wyjściowy amid drugorzędowy. Do przemytej mieszaniny w chlorku metylenu dodano 120 ml eteru chlorometylowo-metylowego i 5,0 czwartorzędowego amoniowego katalizatora przenoszenia fazowego, a następnie 350 ml 50% NaOH, mieszając. Po rozdzieleniu warstw i dodatkowym przemyciu wodą produkt przesączono przez glinę. Chlorek metylenu będący rozpuszczalnikiem odparowano, a pozostałość ogrzano do temperatury 85°C (73,32 Pa) i przesączono przez glinę w celu oczyszczenia produktu. Z wydajnością około 99% wyodrębniono produkt o temperaturze wrzenia około 127°C (20 Pa).

Obliczono dla $C_{12}H_{20}ClNO_2$ (%):

C 68,65 H 8,20 N 5,70

C 58,48 H 8,22 N 5,62.

Znaleziono:

Produkt zidentyfikowano jako N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/metoksymetylo/-2-chloroacetamid.

Proces ten można prowadzić bez tworzenia imidanu, a więc z pominięciem reakcji przekształcenia II-rzęd.-amidu katalizowanej kwasem, jeśli stosuje się mniejsze ilości, np. do 50 g II-rzęd.-amidu, stężenie katalizatora zwiększy się do 20–50% w stosunku do stosowanego II-rzęd.-amidu, a zasadę, NaOH, doda się w całości od razu.

Strukturę produktów otrzymanych w tym i następnych przykładach sprawdzano za pomocą spektroskopii masowej, chromatografii gaz-ciecz, magnetycznego rezonansu jądrowego i/lub analizy elementarnej.

(b) 1,0 g produktu otrzymanego w części (a) powyżej rozpuszczono w 10 ml CCl_4 i mieszano w ciągu 2 godzin z 10 ml 37% HCl . Po zakończeniu reakcji, co stwierdzono na podstawie widma NMR, powstałe warstwy rozdzielono, dodano 5 ml świeżego HCl i całość mieszano w ciągu 1 godziny. Po rozdzieleniu faz warstwę organiczną odpędzono pod próżnią do temperatury $75^\circ\text{C}/26,66$ Pa, uzyskując 0,8 g oleju (wydajność 93%).

Analiza elementarna dla $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{NO}$ (%):

Pierwiastek	Obliczono	Znaleziono
C	52,60	51,87
H	7,22	6,79
N	5,58	5,27

Produkt zidentyfikowano jako N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/chlorometylo/-2-chloroacetamid.

(c) Do 8,9 g (0,036 mola) amidu otrzymanego w części (b) rozpuszczonego w toluenie dodano 4,9 g (0,072 mola) pirazolu. Mieszaninę tę ogrzewano, mieszając w temperaturze 90°C w ciągu 7 godzin. Następnego dnia roztwór toluenowy zdekantowano, przemyto dwukrotnie wodą i destylowano pod obniżonym ciśnieniem w celu usunięcia rozpuszczalnika i śladów wilgoci. Pozostałość w ilości 9,0 g stanowił olej, który wykrystalizował podczas stania. Próbkę produktu rekrytalizowano z mieszaniny rozpuszczalników heptan/metylocykloheksan uzyskując produkt stały o temperaturze topnienia $83-84^\circ\text{C}$, z wydajnością 89%.

Analiza elementarna dla $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ (%):

Pierwiastek	Obliczono	Znaleziono
C	59,67	59,64
H	7,15	7,17
N	14,91	14,96

Produkt ten zidentyfikowano jako N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/1H-pirazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid.

Przykład II. 2,0 g N-/metoksymetylo/-N-/2-metylo-1-/1-metyloetylo/-1-propen-1-ylo/-2-chloroacetamidu rozpuszczono w 20 ml CCl_4 , zmieszano z 20 ml 37% HCl i wytrząsano w rozdzielaczu. Gdy analiza NMR dolnej warstwy wykazała zakończenie reakcji, warstwę tę odpędzono pod próżnią w temperaturze około $50^\circ\text{C}/6,67$ Pa, uzyskując 1,6 g produktu.

Analiza dla $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}$ (%):

Pierwiastek	Obliczono	Znaleziono
C	50,43	51,17
H	7,19	7,39
N	5,88	6,07

Produkt, którego strukturę potwierdziło widmo NMR, zidentyfikowano jako N-/chlorometylo/-N-/2-metylo-1-/1-metyloetylo/-1-propen-1-ylo/-2-chloroacetamid. Charakterystyka NMR tego produktu była następująca:

(CDCl_3) δ 0,95, 1,1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) (dublety, każdy po 3 H, $J=7$ Hz); δ 2,7, 2,84 (2 singlety, każdy po 3H) = $\text{C}(\text{CH}_3)_2$; δ 3,95, ($\text{CH}_3)_2\text{CH}$ — (heptet 1H,

$J=7$ Hz); δ 4,02, $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CO}$ (s, 2H); $\delta=5,38$, $\text{N}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (kwartet AB, 2H, $J=9$ Hz).

Do 1,4 g (0,0059 mola) N-/chlorometylo/-2-chloroacetamidu otrzymanego powyżej dodano 0,8 g (0,012 mola) pirazolu i około 20 ml toluenu i mieszaninę ogrzewano w temperaturze $80-90^\circ\text{C}$ w ciągu około 6-7 godzin. Mieszaninę zdekantowano, przemyto 10% ługiem, a następnie wodą, odpędzono i rekrytalizowano z metylocykloheksanu uzyskując 1,0 g (63%) białej substancji stałej o temperaturze topnienia $101,0-101,5^\circ\text{C}$.

Analiza dla $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ (%):

Pierwiastek	Obliczono	Znaleziono
C	57,88	57,41
H	7,47	7,59
N	15,58	16,25

Produkt, którego strukturę potwierdziło widmo NMR, zidentyfikowano jako N-/2-metylo-1-/1-metyloetylo/-1-propen-1-ylo/-N-/1H-pirazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid.

Przykład III. Postępując tak jak opisano w przykładzie II, 2,0 g N-/metoksymetylo/-N-/1,2-dwumetylo-1-propen-1-ylo/-2-chloroacetamidu rozpuszczono w 20 ml CCl_4 i wytrząsano w małym rozdzielaczu z 25 ml 37% HCl . Dolną warstwę organiczną oddzielono i po stwierdzeniu zakończenia reakcji na podstawie widma NMR rozpuszczalnik odpędzono na łaźni wodnej (temperatura 60°C) pod ciśnieniem wytwarzanym przez pompę, uzyskując 1,2 g (57% wydajności) produktu.

Analiza dla $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}$ (%):

Pierwiastek	Obliczono	Znaleziono
C	45,73	45,24
H	6,24	6,21
N	6,67	6,35

Produkt ten zidentyfikowano jako N-/chlorometylo/-N-/1,2-dwumetylo-1-propen-1-ylo/-2-chloroacetamid. Charakterystyka NMR produktu była następująca: (CDCl_3) δ 1,65, 1,8, 1,95 (3 = $\text{C}-\text{CH}_3$, 9 protonów, każdy szeroki singlet z częściowym zwielokrotnieniem); $\delta=4,0$, ClCH_2CO (singlet, 2H); $\delta=5,35$ ClCH_2N (kwartet AB, 2H, $J=9$ Hz).

0,54 g (0,008 mola) pirazolu i 0,8 g (0,0038 mola) N-/chlorometylo-2-chloroacetamidu otrzymanego powyżej zmieszano z toluenem i ogrzewano w temperaturze 90°C . Po obróbce opisanej w przykładzie I uzyskano 0,6 g (62% wydajności) bursztynowego oleju o $n_D^{25}=1,5607$.

Analiza dla $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ (%):

Pierwiastek	Obliczono	Znaleziono
C	54,66	54,71
H	6,67	6,80
N	17,38	17,51

Produkt, którego strukturę potwierdziło widmo NMR, zidentyfikowano jako N-/1,2-dwumetylo-1-propen-1-ylo/-N-/1H-pirazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid.

N-/metoksymetylo/-N-/acykliczne 1-alken-1-ylo/-2-chloroacetamidy stosowane do wytwarzania odpowiednich N-/chlorometylo/-2-chloroacetamidów stosowanych jako substancje wyjściowe w przykładach II i III otrzymano podobnie jak analogiczne N-/metoksymetylo/-N-/1-cykloalken-1-ylo/-2-chloroacetamidy, co przedstawiono w przykładzie

I(a). I tak prekursor N-/alkoksymetylo/-amidu stosowany, w przykładzie III otrzymuje się w sposób następujący:

Do 200 ml CH_2Cl_2 dodaje się 16,0 g (0,1 mola) N-/1,2-dwumetylo-1-propen-1-ylo/-2-chloroacetamidu, 4,0 g chlorku benzylotrójetiloamoniowego i 16 ml eteru bromometylowo-metylowego. Mieszaninę chłodzi się do temperatury 10°C i dodaje się od razu 100 ml 50% NaOH. Po potraktowaniu wodą uzyskuje się 4,0 g (19,5% wydajności) odpowiedniego N-/metoksymetylo/-2-chloroacetamidu o temperaturze wrzenia $110\text{--}120^\circ\text{C}/6,67\text{ Pa}$ (chłodnica kulkowa).

Analiza dla $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ClNO}_2$ (%):

Pierwiastek	Obliczono	Znaleziono
C	52,56	50,65
H	7,84	7,56
N	6,81	6,38

Produkt ten zidentyfikowano jako N-/metoksymetylo/-N-/1,2-dwumetylo-1-propen-1-ylo/-2-chloroacetamid.

Przykłady IV—X. Postępując zasadniczo tak samo jak opisano w przykładach I—III, lecz dobierając odpowiednie substancje wyjściowe i warunki reakcji, wytwarza się inne związki 2-chloroacetamidowe odpowiadające ogólnemu wzorowi 1. Te same lub równoważne rozpuszczalniki, katalizatory itp., jak również odpowiednie czasy i temperatury reakcji łatwo ustala się w równoważnych wariantach realizacji procesu. Typowe inne związki wytwarzane zgodnie z powyższymi

sposobami podano w tabeli 1, wraz z pewnymi właściwościami fizycznymi.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku wykazują działanie chwastobójcze przy stosowaniu zarówno przed wzejściem jak i po wzejściu roślin, a zatem nadają się do obu rodzajów zastosowania. Jednakże związki te korzystnie stosuje się jako substancje chwastobójcze przed wzejściem roślin, co zostanie bardziej szczegółowo opisane poniżej.

Działanie chwastobójcze przed wzejściem reprezentatywnych związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku określa się następująco.

Zyzną glebę powierzchniową umieszcza się w pojemnikach aluminiowych i ubija na głębokość od 9,5 do 12,7 mm od wierzchu miski. Na powierzchni gleby umieszcza się szereg ziaren lub wegetatywnych odrośli różnych gatunków roślin. Glebę potrzebną do wypełnienia pojemników po siewie lub umieszczeniu odrośli wegetatywnych odważa się w miseczce. Glebę i znaną ilość substancji czynnej dodawanej w rozpuszczalniku lub w postaci zawiesiny zwilżalnego proszku dokładnie miesza się i tak przygotowaną glebę przykrywa się nasioną lub odrośle w pojemnikach. Potem pojemniki przenosi się na ławki w cieplarni, nawadnia podpowierzchniowo w razie potrzeby w celu zapewnienia wilgotności odpowiedniej do kiełkowania i wzrostu. Stan roślin ocenia się w 2—3 tygodnie po wysianiu i potraktowaniu substancją czynną.

Tabela 1

Przykład nr	Związek	Własność fizyczna	Pierwiastek	Obliczono	Znaleziono
IV	N-/6-etylo-2-metylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/1H-pirazol-1-ilo/metylo/-2-chloroacetamid w mieszaninie z jego izomerem N-/2-etylo-6-metylo-1-cykloheksen-1-ylowym/	olej bezbarwny $n_D^{25} = 1,5300$	C	60,90	60,84
			H	7,50	7,51
			N	14,21	14,20
V	N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/3,5-dwumetylo-1H-pirazol-1-ilo/metylo/-2-chloroacetamid	olej o barwie pomarańczowej $n_D^{25} 1,5312$	C	62,02	62,60
			H	7,81	7,85
			N	13,56	14,04
VI	N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid	olej o barwie żółtej $n_D^{25} 1,5377$	C	55,22	54,90
			H	6,77	6,90
			N	19,81	18,87
VII	N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/1H-imidazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid	temperatura topnienia $81\text{--}83^\circ\text{C}$	C	59,67	59,60
			H	7,15	7,19
			N	14,91	14,85
VIII	N-/2,6-dwuetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/1H-pirazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid	olej o barwie żółtej $n_D^{25} 1,5287$	C	62,02	62,13
			H	7,81	7,84
			N	13,56	13,46
IX	N-/2-metylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/1H-pirazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid	olej o barwie żółtej	C	58,31	57,50
			H	6,78	6,67
			N	15,69	15,46
X	N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/1H-2-metyloimidazolilo-1-ilometylo/-2-chloroacetamid	temperatura topnienia $106\text{--}108^\circ\text{C}$	C	60,91	60,79
			H	7,50	7,74
			N	14,20	14,08

W tabelach 2 i 3 zestawiono wyniki badań przeprowadzonych w celu określenia aktywności chwastobójczej związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku, przy stosowaniu przed wzejściem roślin. Aktywność chwastobójczą określano za pomocą ustalonej skali opartej na procentowym uszkodzeniu każdego gatunku roślin. Przyjęto następującą skalę ocen:

% uszkodzenia	wskaźnik
0—24	0
25—49	1
50—74	2
75—100	3
nie określono	5

Gatunki roślin stosowane w jednej serii badań, dla których dane przedstawiono w tabeli 2, określone są literami zgodnie z następującym kodem:
A Ostrożeń polny *

B Rzepień	G Turzyca żółta *
C Zaślaz	H Perz właściwy *
D Powój	I Sorgo aleppskie
E Komosa biała	J Stokłosa dachowa
F Rdest ostrogorki	K Chwastnica jednostronna

* hodowane z odrośli wegetatywnych

Tabela 2
Aktywność chwastobójcza przy stosowaniu przed wzejściem roślin

Związek z przykładu nr	kg/ha	Gatunek rośliny										
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
I	11,2	3	2	2	3	3	2	3	3	1	3	3
	5,6	3	2	2	2	3	2	3	3	0	3	3
II	11,2	2	1	3	3	3	3	3	3	2	3	3
	5,6	2	2	2	3	3	3	0	3	0	3	3
III	11,2	3	2	2	3	3	3	3	3	0	3	3
	5,6	2	2	2	3	3	3	3	3	0	3	3
IV	11,2	3	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3
	5,6	2	2	2	2	3	3	2	3	2	3	3
V	11,2	2	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	5,6	1	1	2	2	3	3	3	3	3	3	3
VI	11,2	1	1	2	1	3	2	1	0	0	3	3
	5,6	0	0	1	1	3	1	0	3	0	3	3
VII	11,2	0	0	0	0	2	2	0	2	0	0	2
	5,6	0	5	0	0	1	1	0	0	0	0	1
VIII	11,2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	5,6	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3
IX	11,2	3	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3
	5,6	2	1	1	3	3	2	3	3	2	3	3

Związki dalej badano postępując jak opisano wyżej, na następujących gatunkach roślin:

L Soja	R Konopie Sesbania
M Burak cukrowy	E Komosa biała
N Pszenica	F Rdest ostrogorki
O Ryż	C Zaślaz
5 P Sorgo	J Stokłosa dachowa
B Rzepień	S Panicum spp.
Q Gryka dzika	K Chwastnica jednostronna
D Powój	T Palusznik krwawy

10 Wyniki zestawiono w tabeli 3.

Do innych reprezentatywnych związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku należą związki odpowiadające ogólnemu wzorowi 1, w którym X oznacza atom bromu lub jodu, a podstawnikami C₁₋₄-alkilowymi w grupach R i A są grupy metylowe, etylowe oraz izomeryczne butylowe i propylowe. Dodatkowe przykładowe związki podano w tabeli 4.

20 Środki chwastobójcze według wynalazku stanowią koncentraty, które wymagają rozcieńczenia przed stosowaniem, zawierają co najmniej jedną substancję czynną i substancję pomocniczą w postaci ciekłej lub stałej. Środki takie wytwarza się przez zmieszanie substancji czynnej z substancjami dodatkowymi spośród takich jak rozcieńczalniki, wypełniacze, nośniki i substancje kondycjonujące w celu uzyskania preparatów w postaci subtelnie rozdrobnionych ciał stałych, granulek, pastylek, roztworów, zawiesin lub emulsji. Tak więc substancję czynną można łączyć z substancją taką, jak subtelnie rozdrobniona substancja stała, ciecz pochodzenia organicznego, woda, substancja zwilżająca, dyspergująca, emulgująca lub dowolne odpowiednie ich kombinacje.

35 Środki według wynalazku, zwłaszcza ciecz i zwilżalne proszki, korzystnie zawierają jako substancję kondycjonującą jedną lub więcej substancji powierzchniowo czynnych w ilości niezbędnej, aby preparat łatwo ulegał dyspergowaniu w wodzie lub w oleju. Wprowadzenie substancji powierzchniowo czynnej do preparatu znacznie zwiększa jego skuteczność. Należy rozumieć, że określenie „substancja powierzchniowo czynna” obejmuje substancje zwilżające, dyspergujące, zawieszające i emulgujące. Z równym powodzeniem stosować można substancje anionowe, kationowe i niejonowe.

Korzystnymi substancjami zwilżającymi są alkilobenzeno- i alkilonaftalenosulfoniany, sulfonowane alkohole tłuszczowe, aminy lub amidy kwasowe, estry długołańcuchowych kwasów i izotonianu sodowego, estry bursztynianu sodowego, siarczany lub sulfonowane estry kwasów tłuszczowych, sulfoniany naftowe, sulfonowane oleje roślinne, glikole dwu-III-rzęd.-acetylenowe, polioksyetylenowe pochodne alkilofenoli (zwłaszcza izooktylofenolu i nonylofenolu) oraz polioksyetylenowe pochodne jednoestrów bezwodników heksytoli (np. sorbitanu) z wyższymi kwasami tłuszczowymi. Do korzystnych substancji dyspergujących należy metyloceluloza, polialkohol winylowy, lignosulfoniany sodowe oraz sulfonian polimetylenobisnaftalenu.

Zwilżalne proszki są to preparaty ulegające dyspergowaniu w wodzie, zawierające jedną lub więcej substancji czynnych, obojętny stały wypełniacz

Tabela 3

Aktywność chwastobójcza przy stosowaniu przed wejściem roślin

Związek z przykła- du nr	kg/ha	Gatunek rośliny															
		L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
I	5,6	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1,12	3	3	2	2	3	1	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0,28	0	2	1	1	2	0	1	0	1	3	3	1	2	3	3	3
	0,06	0	0	0	0	0	1	1	0	1	3	1	0	2	1	3	3
	0,01	0	0	1	1	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	2	3
II	5,6	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1,12	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3
	0,28	3	3	3	3	3	0	2	3	3	3	3	2	3	3	3	3
	0,06	2	2	1	1	1	0	1	3	3	3	3	2	2	3	3	2
	0,01	2	1	1	0	0	0	0	3	1	2	1	2	1	1	2	3
III	5,6	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1,12	2	3	3	3	1	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0,28	1	3	1	1	0	0	2	3	3	3	3	1	2	3	3	3
	0,06	3	2	0	1	0	1	2	3	3	2	1	0	2	3	3	3
	0,01	1	1	0	0	0	0	1	2	1	1	0	0	0	0	2	3
IV	5,6	2	3	3	3	3	1	2	3	3	3	3	2	3	3	3	3
	1,12	1	2	3	3	3	5	2	3	3	3	3	1	3	3	3	3
	0,28	0	2	3	3	3	5	1	0	2	3	3	0	3	3	3	3
	0,06	1	1	1	3	0	0	0	0	0	2	3	0	3	2	3	3
	0,01	0	1	0	1	0	5	0	0	5	2	2	0	0	1	3	3
V	5,6	0	1	0	1	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	1	2
	1,12	0	1	0	1	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	1	2
	0,28	0	1	0	1	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	1	2
	0,06	0	1	0	1	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	1	2
	0,01	0	1	0	1	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	1	2
VI	5,6	3	3	3	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1,12	1	3	3	3	3	0	3	3	2	2	2	0	3	3	3	3
	0,28	0	2	2	3	1	5	0	0	0	2	3	0	3	3	3	3
	0,06	0	1	0	1	0	0	0	0	0	2	3	0	0	2	3	3
	0,01	0	0	0	1	0	0	0	0	5	0	0	0	0	1	3	3
VIII	5,6	1	3	3	3	3	2	2	3	3	3	3	2	3	3	3	3
	1,12	0	2	3	3	3	0	2	0	2	3	3	0	3	3	3	3
	0,28	0	1	2	2	0	0	0	0	2	1	3	0	2	2	3	3
	0,06	0	1	0	1	0	0	0	0	3	2	2	0	0	1	3	3
	0,01	0	1	0	1	0	0	0	0	3	2	2	0	0	1	3	3
IX	5,6	1	2	3	3	3	3	1	3	3	3	3	2	3	3	3	3
	1,12	2	2	2	3	3	3	1	1	3	3	1	0	3	3	3	3
	0,28	0	3	2	3	2	0	1	0	2	3	3	0	3	3	3	3
	0,06	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	2	2	3
	0,02	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2
IX	0,006	0	0	0	0	0	5	0	0	5	0	0	0	0	0	1	1
	5,6	3	2	2	3	0	1	3	3	2	3	3	0	3	3	3	3
	1,12	2	2	0	3	0	1	2	2	1	1	1	0	3	3	3	3
	0,28	1	2	0	1	0	0	1	2	1	1	1	0	3	3	3	3
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2	3
	0,01	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	2	3

oraz jedną lub więcej substancji zwilżających i dyspergujących. Obojętne stałe wypełniacze są zazwyczaj pochodzenia mineralnego i obejmują materiały takie, jak glinki naturalne, ziemia okrzemkowa oraz minerały syntetyczne oparte na krzemionce itp. Przykładowo takimi wypełniaczami są kaolinity, glinka atapulgowa oraz syntetyczny krzemian magnezowy. Srodki według wynalazku w postaci zwilżalnych proszków zawierają zazwyczaj od około 0,5 do 95 części (korzystnie od 5 do 20 części) substancji czynnej, od około 0,25 do 25 części (korzystnie 1—15 części) substancji zwilżającej, od około 0,25 do 25 części (korzystnie 1,0—15

części) substancji dyspergującej i od 5 do około 95 części (korzystnie 5—50 części) obojętnego stałego wypełniacza, przy czym wszystkie podane wielkości stanowią części wagowe całego preparatu. W razie potrzeby od około 0,1 do 2,0 części obojętnego stałego wypełniacza zastąpić można inhibitorem korozji i/lub substancją przeciwpieniącą.

Inne preparaty obejmują koncentraty do opylania zawierające od 0,1 do 60% wagowych substancji czynnej na odpowiednim wypełniaczu, pyły te można rozcieńczać przed użyciem do stężenia w zakresie od około 0,1 do 10% wagowych.

Wodne zawiesiny lub emulsje można wytwarzać

Tabela 4
Związki o wzorze 1

Przykład nr	X	R	A
XI	Cl	wzór 2	pirazol-1-il
XII	Br	wzór 2	pirazol-1-il
XIII	Cl	wzór 2	imidazol-1-il
XIV	Br	wzór 2	imidazol-1-il
XV	Cl	wzór 2	1,2,4-triazol-1-il
XVI	Br	wzór 2	1,2,4-triazol-1-il
XVII	Cl	wzór 3	pirazol-1-il
XVIII	Cl	wzór 3	imidazol-1-il
XIX	Cl	wzór 4	pirazol-1-il
XX	Cl	wzór 4	imidazol-1-il
XXI	Cl	wzór 5	pirazol-1-il
XXII	Cl	wzór 6	imidazol-1-il
XXIII	Cl	wzór 7	pirazol-1-il
XXIV	Cl	wzór 7	imidazol-1-il
XXV	Cl	wzór 8	pirazol-1-il
XXVI	Br	wzór 8	imidazol-1-il
XXVII	Cl	wzór 9	pirazol-1-il
XXVIII	Cl	wzór 9	imidazol-1-il
XXIX	Br	wzór 8	1,2,4-triazol-1-il
XXX	Br	wzór 10	1,2,4-triazol-1-il
XXXI	Br	wzór 9	pirazol-1-il
XXXII	Cl	wzór 11	pirazol-1-il
XXXIII	Cl	wzór 11	pirazol-1-il
XXXIV	Br	wzór 11	pirazol-1-il
XXXV	Cl	wzór 12	imidazol-1-il
XXXVI	Br	wzór 11	imidazol-1-il
XXXVII	Cl	wzór 12	1,2,4-triazol-1-il
XXXVIII	Br	wzór 11	1,2,4-triazol-1-il
XXXIX	Cl	wzór 13	pirazol-1-il
XL	Cl	wzór 14	pirazol-1-il
XLI	Cl	wzór 15	pirazol-1-il
XLII	Cl	wzór 15	imidazol-1-il
XLIII	Br	wzór 16	pirazol-1-il
XLIV	J	wzór 16	pirazol-1-il
XLV	J	wzór 17	imidazol-1-il
XLVI	J	wzór 17	imidazol-1-il
XLVII	J	wzór 18	imidazol-1-il
XLVIII	Cl	wzór 18	pirazol-1-il
XLIX	Cl	wzór 11	1,2,3,4-tetrazol-1-il
L	Cl	wzór 18	1,2,3,4-tetrazol-1-il
LI	Cl	wzór 2	2-metylopirazol-1-il
LII	Cl	wzór 11	3,5-dwubutylopiryzol-1-il
LIII	Cl	wzór 11	2,5-dwuetyloimidazol-1-il

przez mieszanie wodnej mieszaniny nierozpuszczalnej w wodzie substancji czynnej i substancji emulgującej do uzyskania jednorodności, a następnie homogenizację w celu uzyskania trwałej emulsji bardzo silnie rozdrobnionych cząstek. Otrzymana zawiesina wodna w postaci koncentratu charakteryzuje się bardzo małą wielkością cząstek, tak że przy rozcieńczeniu i opryskaniu uzyskuje się bardzo jednorodne pokrycie. Preparaty takie zawierają zazwyczaj około 0,1–60%, a korzystnie 5–50% wagowych substancji czynnej, przy czym dolna granica określona jest rozpuszczalnością substancji czynnej w rozpuszczalniku.

W innej postaci zawiesin wodnych substancję

chwastobójczą nie mieszającą się z wodą kapsuluje się, uzyskując fazę mikrokapsulkowaną rozproszoną w fazie wodnej. W jednym z rozwiązań wytwarza się nietrwałe kapsułki przez zmieszanie fazy wodnej zawierającej emulgator lignosulfonianowy oraz nie mieszającego się z wodą związku chemicznego i polifenylizocyjanianu polimetylenowego, zdyspergowanie fazy nie mieszającej się w wodzie w fazie wodnej i dodanie aminy wielofunkcyjnej. Związek izocyjanianowy i amina reagują ze sobą tworząc stałą ściankę otoczki mocznikowej wokół cząstek substancji chemicznej nie mieszającej się z wodą, w wyniku czego tworzą się jej mikrokapsułki. Stężenie materiału mikrokapsulkowanego wynosi zazwyczaj od około 480 do 700 g/litr całego preparatu, korzystnie 400–600 g/litr. Taki proces mikrokapsulkowania przedstawiony jest bardziej szczegółowo w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 280 833.

Koncentraty stanowią zazwyczaj roztwory substancji czynnej w rozpuszczalnikach nie mieszających się lub częściowo nie mieszających się z wodą, wraz z substancją powierzchniowo czynną. Odpowiednimi rozpuszczalnikami dla substancji czynnej w środkach według wynalazku są: dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, N-metylopirolidon, węglowodory oraz estery, estry lub ketony nie mieszające się z wodą. Można jednak także inne stężone ciekłe koncentraty otrzymywać przez rozpuszczenie substancji czynnej w rozpuszczalniku, a następnie rozcieńczać je np. naftą do uzyskania stężenia odpowiedniego do opryskiwania.

Powyższe stężone preparaty zawierają zazwyczaj od około 0,1 do 95 części (korzystnie 5–60 części) substancji czynnej, około 0,25 do 50 części (korzystnie 1–25 części) substancji powierzchniowo czynnej i w razie potrzeby od około 4 do 94 części rozpuszczalnika, przy czym wszystko to są części wagowe w stosunku do całkowitej masy oleju do emulgowania.

Granulaty stanowią trwałe fizycznie stałe preparaty zawierające substancję czynną przylegającą lub rozproszoną w nośniku, którym jest obojętny silnie rozdrobniony stały wypełniacz. W celu ułatwienia wymywania substancji czynnej z granulek preparat może zawierać substancję powierzchniowo czynną, np. jedną z substancji wymienionych powyżej. Odpowiednie rozdrobnione wypełniacze mineralne należą przykładowo do grupy obejmującej glinki naturalne, pirofility, ilit i wermikulit. Korzystnymi wypełniaczami są porowate, absorbujące, wstępnie uformowane cząstki, takie jak wstępnie uformowany i odsiany rozdrobniony atapulgut oraz ekspandowany termicznie rozdrobniony wermikulit i silnie rozdrobnione glinki, takie jak glinki kaolinowe, uwodniony atapulgut lub glinki bentonitowe. Wypełniacze te spryskuje się lub miesza z substancją czynną uzyskując granulaty chwastobójczy.

Środki według wynalazku w postaci granulatów mogą zawierać od około 0,1 do około 30 części, korzystnie od około 3 do 20 części wagowych substancji czynnej na 100 części wagowych glinki i od 0 do około 5 części wagowych substancji powierzch-

niowo czynnej na 100 części wagowych rozdrob-
nionej glinki.

Środki według wynalazku zawierać mogą rów-
nież inne dodatki, np. nawozy sztuczne, inne sub-
stancje chwastobójcze, inne substancje szkodniko-
bójcze, substancje zabezpieczające (odtrutki) itp.,
stosowane jako substancje pomocnicze ewentualnie
w połączeniu z substancjami pomocniczymi opisa-
nymi powyżej. Do związków chemicznych nadają-
cych się do łączenia z substancjami czynnymi we-
dług wynalazku należą np. triazyny, moczniki, kar-
baminiany, acetamidy, acetanilidy, uracyle, pochod-
ne kwasu octowego lub fenolu, tiokarbaminiany,
triazole, kwasy benzoowe, nityle, etery dwufeny-
lowe itp., takie jak:

Heterocykliczne pochodne azotu i siarki
2-chloro-4-etyloamino-6-izopropylamino-s-triazyna
2-chloro-4,6-bis/izopropylamino/-s-triazyna
2-chloro-4,6-bis/etyloamino/-s-triazyna
5-amino-4-chloro-2-fenyl-3/2H/-pirydazynon
2,2-dwutlenek 3-izopropyl-4-H-2,1,3-benzotiadiaz-
nonu-4-3H/
3-metylo-4-amino-6-fenyl-1,2,4-triazynon-5
3-amino-1,2,4-triazol
sól 6,7-dihydrodipirido/1,2-a:2',1'-c/-pirazydyniowa
5-bromo-3-izopropyl-6-metylouracyl
sól 1,1'-dwumetylo-4,4'-dwupirazydyniowa

Moczniki

N'-4-chlorofenoksy/fenyl-N,N-dwumetylomocznik
N,N-dwumetylo-N'-3-chloro-4-metylofenyl/mocz-
nik
3-/3,4-dwuchlorofenyl/-1,1-dwumetylomocznik
1,3-dwumetylo-3-/2-benzotiazolilo/mocznik
3-/p-chlorofenyl/-1,1-dwumetylomocznik
1-butyl-3-/3,4-dwuchlorofenyl/-1-metylomocznik
Karbaminiany/tiokarbaminiany
dwuetylotiokarbaminian 2-chloroallilu
N,N-dwuetylotiokarbaminian S-/4-chlorobenzyl/
N-/3-chlorofenyl/karbaminian izopropylu
N,N-dwuizopropylotiokarbaminian S-2,3-dichloroal-
lilu
N,N-dwuizopropylotiokarbaminian etylu
dwuizopropylotiokarbaminian S-propylu
Acetamidy/acetanilidy/amidy
2-chloro-N,N-dwualliloacetamid
N,N-dwumetylo-2,2-dwufenylacetamid
N-/2,4-dwumetylo-5-[[trifluorometylo/sulfonyl]ami-
no]fenyl/-acetamid

N-izopropyl-2-chloroacetanilid
2',6'-dwumetylo-N-metoksymetylo-2-chloroacetanilid
2'-metylo-6'-etylo-N-/2-metoksypropyl-2-/2-chloro-
acetanilid
 α,α,α -trójfluoro-2,6-dwunitro-N,N-dwuizopropyl-p-to-
luidyna

N-/1,1-dwumetylopropyl/-3,5-dwuchlorobenzamid
Kwasy/etery/alkohole

kwas 2,2-dwuchloropropionowy
kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy
kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy
2-[4-/2,4-dwuchlorofenoksy/fenoksy]propionian me-
tylu
kwas 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoesowy
kwas 2-metoksy-3,6-dwuchlorobenzoesowy
kwas 2,3,6-trójchlorofenylloctowy
kwas N-1-naftyloftalaminowy

5-[2-chloro-4-/trójfluorometylo/fenoksy]-2-nitroben-
zoesan sodowy

4,6-dwunitro-o-II-rzęd.-butylofenol

N-/fosfonometylo/glicyna i jej C_{1-6} -jednoalkiloami-
na, a także jej sole z metalami alkalicznymi i ich
kombinacje

Etery

eter 2,4-dwuchlorofenylowo-4-nitrofenylowy

eter 2-chloro- α,α,α -trójfluoro-p-tolilowo-3-etoksy-4-
-nitrodwufenylowy

Różne

2,6-dwuchlorobenzonitryl

kwaśny metanoarsonian sodowy

metanoarsonian dwusodowy

Do nawozów sztucznych użytecznych w połącze-
niu z substancjami czynnymi należą np. azotan
amonowy, mocznik, potas i superfosfat. Do innych
użytecznych dodatków należą materiały, w których
organizmy roślinne zakorzeniają się i rosną, takie
jak kompost, obornik, humus itp.

Preparaty chwastobójcze typu opisanych powy-
żej mają przykładowo skład jak podano niżej.

I. Koncentraty do emulgowania

	% wagowe
A. Związek z przykładu I	50,0
Mieszanina dodecylobenzenosulfonianu sodowego i eteru polioksyetylenowego (np. Atlox ^R 34337F i Atlox 34338F)	5,0
Jednochlorobenzen	45,0
	100,00
B. Związek z przykładu II	85,0
Mieszanina dodecylosulfonianu sodowego i polieteroalkoholu alkiloarylowego	4,0
Węglowodory C_9 -aromatyczne jako roz- puszczalnik	11,0
	100,00
C. Związek z przykładu III	5,0
Mieszanina dodecylobenzenosulfonianu wapniowego i eterów polioksyetyleno- wych (np. Atlox 3437F)	1,0
Ksylen	94,0
	100,00

II. Koncentraty ciekłe

	% wagowe
A. Związek z przykładu IV	10,0
Ksylen	90,0
	100,00
B. Związek z przykładu nr V	85,0
Dwumetylosulfotlenek	15,0
	100,00
C. Związek z przykładu nr VI	50,0
N-metylopirolidon	50,0
	100,00
D. Związek z przykładu nr VII	5,0
Etoksyłowany olej rybowy	20,0
Rodamina B	0,5
Dwumetyloformamid	74,5
	100,00

III. Proszki zwilżalne

	% wagowe
A. Związek z przykładu nr VIII	25,0
Lignosulfonian sodowy	3,0
N-metylo-N-oleilotauryńian sodowy	1,0
Krzemionka bezpostaciowa (syntetyczna)	71,0
	100,00
B. Związek z przykładu nr X	80,0
Sól sodowa sulfobursztynianu dwuoktylowego	1,25
Lignosulfonian wapniowy	2,75
Krzemionka bezpostaciowa (syntetyczna)	16,00
	100,00
C. Związek z przykładu nr II	10,0
Lignosulfonian sodowy	3,0
N-metylo-N-oleilotauryńian sodowy	1,0
Glinka kaolinitowa	86,0
	100,00

Pyły

	% wagowe
A. Związek z przykładu nr III	2,0
Atapulgit	98,0
	100,00
B. Związek z przykładu nr IV	60,0
Montmorylonit	40,0
	100,00
C. Związek z przykładu nr V	30,0
Bentonit	70,0
	100,00
D. Związek z przykładu nr VI	1,0
Ziemia okrzemkowa	99,0
	100,00

Granulaty

	% wagowe
A. Związek z przykładu nr VIII	15,0
Atapulgit granulowany	85,0
	100,00
B. Związek z przykładu nr I	30,0
Ziemia okrzemkowa (20/40)	70,0
	100,00
C. Związek z przykładu nr II	0,5
Bentonit (20/40)	99,5
	100,00
D. Związek z przykładu nr III	5,0
Pirofilit (20/40)	95,0
	100,00

Przy stosowaniu środka według wynalazku skuteczne ilości acetanilidów wprowadza się do gleby zawierającej rośliny lub do medium wodnego w dowolny dogodny sposób. Ciekłe lub stałe rozdrobnione preparaty można wprowadzić do gleby znanyymi metodami, np. za pomocą opylaczy proszkowych, opryskiwaczy wysięgnikowych i ręcznych oraz opylaczy opryskowych. Preparaty można również stosować z samolotów, w postaci pyłów lub roztworów do opryskiwania z uwagi na ich sku-

teczność przy niskich dawkach. W przypadku zastosowania do roślin wodnych preparaty chwastobójcze wprowadza się zazwyczaj do środowiska wodnego w obszarze, gdzie wymagane jest wyniszczenie roślin wodnych.

Przy praktycznym zastosowaniu środków według wynalazku istotne jest użycie skutecznej dawki tych środków na obszarze występowania niepożądanych chwastów. Dokładna ilość substancji czynnej, jaką należy zastosować, zależy od wielu czynników, obejmujących gatunek roślin i stadium ich rozwoju, rodzaj i stan gleby, ilość opadów deszczu oraz rodzaj stosowanego acetanilidu. Przy selektywnym stosowaniu przed wzejściem na rośliny lub do gleby dawka acetanilidu wynosi zazwyczaj od 0,02 do około 11,2 kg/ha, korzystnie od 1,12 do 5,6 kg/ha. W pewnych przypadkach mogą być wskazane dawki niższe lub wyższe. Na podstawie niniejszego opisu obejmującego powyższe przykłady specjalista łatwo może ustalić optymalną dawkę, którą należy zastosować w danym konkretnym przypadku.

Określenie „gleba” stosuje się w jego najszerszym znaczeniu i obejmuje wszystkie zwykłe gleby zgodnie z definicją w Webster's New International Dictionary, Second Edition, Unabridged (1961). Tak więc określenie to dotyczy dowolnej substancji lub środowiska, w którym mogą się ukorzeniać i wzrastać rośliny i obejmuje nie tylko ziemię, ale również kompost, obornik, nawóz naturalny, próchnicę, piasek itp., przystosowane do podtrzymywania wzrostu roślin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy zawierający nośnik i/lub substancje pomocnicze oraz substancję czynną, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden związek o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, R oznacza acykliczną grupę 1-alkenyl-1-yłową zawierającą do 8 atomów węgla lub grupę C₅₋₇-1-cykloalken-1-yłową albo jedną z tych grup podstawioną jedną lub kilkoma grupami C₁₋₄-alkilowymi, a A oznacza grupę pirozolidową, imidazolidową, triazolidową lub tetrazolidową, przy czym te grupy są ewentualnie podstawione jedną lub kilkoma grupami C₁₋₄-alkilowymi.

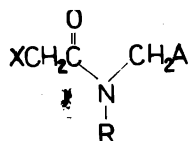
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-/1,2-dwumetylo-1-propen-1-ylo/-N-/1H-pirazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-[2-metylo-1-/1-metyloetylo-1-propen-1-ylo/-N-/1H-pirazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid.

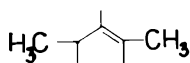
4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/1H-pirazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/1H-1,2,4-triazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid.

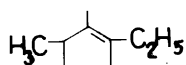
6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-/2,6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-/1H-imidazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid.



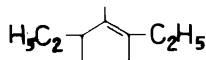
Wzór 1



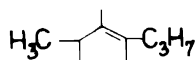
Wzór 2



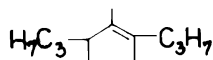
Wzór 3



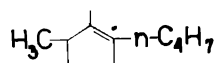
Wzór 4



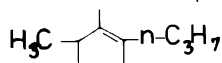
Wzór 5



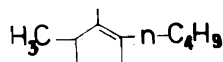
Wzór 6



Wzór 7

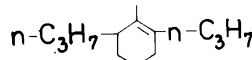


Wzór 8

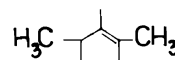


Wzór 9

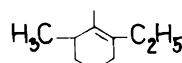
7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera N-/2,5-dwumetylo-1-cyklopenten-1-ylo/-N-/1H-pirazol-1-ilometylo/-2-chloroacetamid.



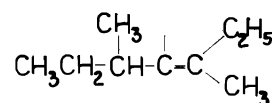
Wzór 10



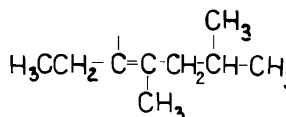
Wzór 11



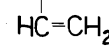
Wzór 12



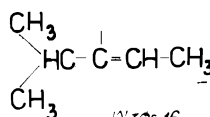
Wzór 13



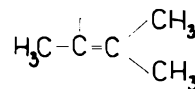
Wzór 14



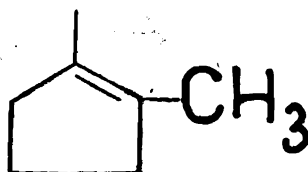
Wzór 15



Wzór 16



Wzór 17



Wzór 18