



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.11.1971 (P. 151698)

Pierwszeństwo: 24.11.1970 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1976

MKP A01n 9/12

Int. Cl.² A01N 9/12

CELTENIA

Urzędu Patentowego
Państwa Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Schering Aktiengesellschaft, Bergkamen
(Republika Federalna Niemiec i Berlin Zachodni)

Środek chwastobójczy do selektywnego zwalczania chwastów trawiastych

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy do selektywnego zwalczania chwastów trawiastych, zwłaszcza w uprawach roślin trawiastych, zawierający jako substancję czynną podstawione fenylotiolokarbaminiany.

Chwastobójcze działanie 3-alkilokarbamyloksyfenylokarbaminianów, np. S-etylo-N-[3-(N'-metylokarbamyloksy)-fenylo]-tiokarbaminianu znane jest z opisu patentowego Niem. Rep. Feder. nr 1 568 621. Okazało się jednak, że związek ten nie ma dostatecznej aktywności w stosunku do chwastów trawiastych.

Wynalazek ma na celu usunięcie tej wady znanych tiokarbaminianów i umożliwienia selektywnego zwalczania niepożądanych traw, zwłaszcza w uprawach roślin jednoliściennych.

Cel ten osiąga się zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że jako substancję czynną środka chwastobójczego stosuje się związki o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza znany rodnik alkilowy, a R₂ oznacza rodnik fenyłowy, alkilofenyłowy, alkoksyfenyłowy, alkilotiofenyłowy lub chlorowcofenyłowy. Oprócz tej substancji czynnej środek według wynalazku zawiera obojętny nośnik i ewentualnie substancje powierzchniowe czynne. Środek ten skutecznie zwalcza chwasty trawiaste, zwłaszcza z rodziny chwastnicy i paluszniaka, takie jak *Setaria italica*, *Echinochloa crus galli* i *Digitaria sanguinalis*.

2

Nieoczekiwanie okazało się, że związki o wzorze 1 działają wysoce selektywnie, mianowicie nie działają szkodliwie na uprawne rośliny trawiaste, a zwłaszcza ryż. Ponieważ zaś wymienione wyżej chwasty prosowate często występują w uprawach ryżu, przeto możliwość selektywnego ich zwalczania w tych uprawach stanowi postęp techniczny o dużym znaczeniu.

Środek zawierający związek o wzorze 1 jest aktywny przy zwalczaniu nie tylko wymienionych chwastów jednoliściennych, ale także licznych chwastów dwuliściennych, takich jak *Stellaria media*, *Senecio vulgaris*, *Matricaria chamomilla*, *Lamium amplexicaule*, *Galinsoga parviflora*, *Centaurea cyanus*, *Amarantus retroflexus*, *Cenopodium album*, *Ipomea purpurea*, *Chrysanthemum segetum* i innych.

Środek według wynalazku korzystnie stosuje się po wzejściu roślin. Przy tego rodzaju stosowaniu rośliny stykają się bezpośrednio z wodnymi preparatami aktywnych związków, albo preparaty te stosuje się na powierzchnię zalanych upraw. Przy tego rodzaju postępowaniu korzystna dawka wynosi 1—3 kg aktywnego składnika na ha. Środek według wynalazku można również stosować przed wzejściem roślin, lecz wówczas konieczna dawka jest wyższa, wynosząca powyżej 5 kg aktywnego składnika na ha.

Środek chwastobójczy według wynalazku można

3

stosować w różnych znanych postaciach, na przykład w postaci proszków, granulatów, roztworów, emulsji lub zawiesin. Szczególnie korzystną postacią są emulsje z odpowiednimi dodatkami. Jako dodatki stosuje się obojętne, ciekłe i/lub stałe nośniki lub rozcieńczalniki, jak również ewentualnie substancje powierzchniowo aktywne, takie jak zwilżające, zwiększające przyczepność cieczy, emulgatory i/lub dyspergatory, jak również nawozy mineralne i inne materiały. Jako ciekły nośnik stosuje się wodę, oleje mineralne i rozpuszczalniki organiczne, takie jak ksylen, cykloheksanol, cykloheksanon, izoforon, chloroform, czterochlorek węgla, dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek i inne, a jako nośnik stały stosuje się wapień, kaolin, kredę, talk i różne glinki.

Jako substancje powierzchniowoczynne można stosować związki aniono- lub kationoaktywne, jak również substancje niejonogenne, takie jak na przykład etoksylogowany nonylofenol, eter alkilofenolopoliglikolowy, ester trójbutylofenilopoliglikolowy, alkohol izotrójdecyloowy, siarczany alkilowe, produkty kondensacji alkoholi tłuszczowych z tlenkiem etylenu, etoksylogowany olej rycynowy, etery polioksyetylenoalkilowe, etoksylogowany polipropylen, ester sorbitowy, produkt kondensacji alkoholu laurylowego z acetalem eteru poliglikolowego i inne.

Środek według wynalazku wytwarza się znanyymi sposobami, na przykład w drodze mieszania i mielenia. W razie potrzeby, składniki można mieszać bezpośrednio przed użyciem, co w praktyce przeprowadza się w zbiornikach wyposażonych w mieszadło.

Zawartość aktywnego składnika w preparacie wynosi około 2—80, korzystnie 15—50% wagowych, zawartość nośników około 98—20% wagowych a ewentualna zawartość substancji powierzchniowo czynnych do około 20% wagowych.

Związki o wzorze 1 mogą być stosowane pojedynczo lub w mieszaninie. W celu zwiększenia zakresu działania środka, poprawienia selektywności, modyfikacji oddziaływania na glebę lub ograniczenia wpływu warunków pogodowych, do preparatów można dodawać również innych substancji chwastobójczych. Jako dodatki nadają się szczególnie substancje powodujące synergetyczny wzrost aktywności, takie jak pewne substancje zwilżające, emulgatory, rozpuszczalniki, nieroślinobójcze oleje itp.

Podstawnikiem R_1 związku o wzorze 1 jest korzystnie rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, a podstawnikiem R_2 rodnik fenyloowy, 2-metylofenyloowy, 3-metylofenyloowy, 3-etylofenyloowy, 4-etylofenyloowy, 3-metoksyfenyloowy, 4-metoksyfenyloowy, 3-metylomerkaptofenyloowy, 3-chlorofenyloowy, 3-fluorofenyloowy, 4-fluorofenyloowy itp.

Nieznane dotychczas związki o wzorze 1 można wytwarzać znanymi sposobami, na przykład z odpowiednich estrów kwasu chloromrówkowego i pochodnych aniliny lub z odpowiednich fenoli względnie ich soli i chlorków karbamylowych w obecności nieorganicznych lub organicznych zasad lub z odpowiednich 3-nitrofenylo-N-arylokarbaminianów przez uwodornienie grupy nitrowej do aminowej, na przykład nad niklem Raneya w meta-

4

nolu i następnie reakcję z esterem S-metylowym kwasu chlorotiomrówkowego, ewentualnie w obecności nieorganicznej lub trzeciorzędowej organicznej zasady.

Związki o wzorze 1 można wytwarzać również w ten sposób, że związek o wzorze ogólnym 2 poddaje się reakcji z aminą o wzorze 3, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, w obecności nieorganicznej lub organicznej zasady lub też działając na związek o wzorze 4 chlorkiem karbamylu o wzorze ogólnym 5, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, w obecności nieorganicznej lub organicznej zasady lub w ten sposób, że związek o wzorze ogólnym 6, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, katalitycznie redukuje się do odpowiedniej aminy, na którą działa się związkiem o wzorze 7, ewentualnie w obecności nieorganicznej lub trzeciorzędowej organicznej zasady.

Przebieg tych reakcji wyjaśniono poniżej.

Wytwarzanie S-metylo-N-[3-(N'-metylo-N'-fenylokarbamylloksy)fenylo]tiokarbaminianu. Roztwór 18,3 g (0,1 mola) estru S-metylowego kwasu 3-hydroksytiokarbamylowego i 17,0 g (0,1 mola) chlorku N-metylo-N-fenylokarbamylu w 50 ml bezwodnej pirydyny ogrzewa się w ciągu 45 minut w temperaturze 90°C. Pozostałość po odparowaniu pod obniżonym ciśnieniem rozpuszcza się w chlorku metylenu, do roztworu dodaje lodu i kolejno przemywa rozcieńczonym wodorotlenkiem sodu, wodą, rozcieńczonym kwasem solnym, wodą i rozcieńczonym roztworem wodorowęglanu sodu. Po wysuszeniu roztworu nad siarczanem magnezu odparowuje się rozpuszczalnik i oleistą pozostałość przekrystalizowuje z mieszaniny eteru dwuetylowego z eterem dwuizopropylowym, otrzymując 10 g (32% teoretycznej wydajności) substancji o temperaturze topnienia 101—102°C.

Wytwarzanie S-metylo-N-[3-[N'-metylo-N'-(4'-etylofenylo)-karbamylloksy]fenylo]tiokarbaminianu. Do roztworu 10,8 g (0,08 mola) 4-etylo-N-metyloaniliny w 50 ml octanu etylu wkrapla się, mieszając i chłodząc roztwór do temperatury 10—15°C, równocześnie roztwór 19,6 g (0,08 mola) estru 3-metylotiolokarbonyloaminofenyloвого kwasu chloromrówkowego w 100 ml lodowatego kwasu octowego i roztwór 11,1 g węglanu potasu w 50 ml wody. W ciągu 30 minut miesza się bez chłodzenia, a następnie do oddzielonej fazy organicznej dodaje lodu i przemywa kolejno rozcieńczonym kwasem solnym i wodą.

Po wysuszeniu nad siarczanem magnezu roztwór rozcieńcza się octanem etylu i przesącza przez tlenek glinu o odczynie obojętnym i przesączony roztwór odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność: 23,4 g = 85% wydajności teoretycznej. Po przekrystalizowaniu z mieszaniny czterowodorofuranu z pentanem otrzymuje się substancję o temperaturze topnienia 104—108°C.

Stosowany jako produkt pośredni ester 3-metylotiolokarbonyloaminofenyloвого kwasu chloromrówkowego otrzymuje się w zwykły sposób z estru S-metylowego kwasu 3-hydroksykarbanilowego i fosgenu w octanie etylu z dodatkiem dwumetyloaniliny.

W analogiczny sposób można wytwarzać następujące związki o wzorze 1:

S-metylo-N-{3-[N'-etylo-N'-(4'-metylofenylo)karbamylloksy]fenylo}tiokarbaminian o temperaturze topnienia 104—105°C,

S-metylo-N-{3-[N'-etylo-N'-fenylokarbamylloksy]fenylo}tiokarbaminian o temperaturze topnienia 158—159°C,

S-metylo-N-{3-[N'-etylo-N'-(3'-metylofenylo)karbamylloksy]fenylo}tiokarbaminian o temperaturze topnienia 100—101°C,

S-metylo-N-{3-[N'-izopropilo-N'-fenylokarbamylloksy]fenylo}tiokarbaminian o temperaturze topnienia 148—149°C,

S-metylo-N-{3-[N'-metylo-N'-(3'-metylofenylo)karbamylloksy]fenylo}tiokarbaminian, $n_D^{20} = 1,5810$.

Wynalazek jest wyjaśniony w następujących przykładach:

Przykład I. Badania na roślinach testowych przeprowadzono w cieplarni, po wzejściu roślin. Związki badane o wzorze 1 dawkowano w ilości 1 kg/ha, w postaci wodnych emulsji o stężeniu 1 kg/500 l. W identyczny sposób dawkowano znany związek chwastobójczy. Wyniki podane w tabeli 1 wykazują, że przy stosowaniu związków o wzorze 1 otrzymuje się lepsze wyniki niż stosując znane środki chwastobójcze. Oceny upraw dokonywano w 3 tygodnie po wykonaniu zabiegu agrotechnicznego, przy czym w tabeli 1, jak i w tabeliach dalszych 0 oznacza całkowite zniszczenie roślin, a 10 oznacza brak uszkodzeń roślin.

Tabela 1

Związek badany	Ryż nasienny	Sinapis ssp.	Stella riamedia	Senecio vulgaris	Matricaria chamomilla	Lamium amplexicaule	Centaurea cyanus	Amarantus retroflexus	Callium aparine	Ipernea purpurea	Chrysanthemum segetum	Echinochloa crus galli	Setaria italica	Digitaria sanguinalis
S-metylo-N-{3-[N'-metylo-N'-(4'-metylofenylo)karbamylloksy]fenylo}tiokarbaminian	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-metylo-N-{3-[N'-metylo-N'-(4'-etylofenylo)karbamylloksy]fenylo}tiokarbaminian	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-metylo-N-{3-[N'-etylo-N'-(4'-metylofenylo)karbamylloksy]fenylo}tiokarbaminian	10	—	1	0	—	0	1	0	—	0	0	3	0	—
S-etylo-N-{3-[N'-metylokarbamylloksy]fenylo}tiokarbaminian (znany)	10	10	10	10	10	—	4	0	7	10	—	10	10	—

Przykład II. Badania na roślinach testowych przeprowadzono w cieplarni, w sposób opisany w przykładzie I. Wyniki przedstawione w tabeli 2 wykazują, że działanie chwastobójcze jest w przy-

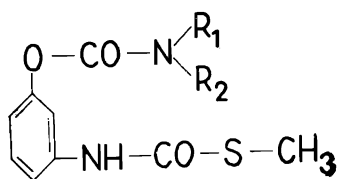
padku związków o wzorze 1 lepsze niż w przypadku porównawczych związków chwastobójczych, a opryskane rośliny uprawne nie wykazują uszkodzeń.

Związek badany	Ryż nasienny	Sinapis ssp.	Stelaria media	Senecio vulgaris	Matricaria chamomilla	Lamium amplexicaule	Centaurus cyanus	Amarantus retroflexus	Ipomea purpurea	Chrysanthemum segetum	Echinochloa crus galli	Setaria italica	Digitaria sanguinalis
S-metylo-N-[3-(N'-etylo-N'-fenylokarbamylloksy)fenylo]tiokarbaminian	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-metylo-N-[3-(N'-etylo-N'-(3'-metylofenylo)karbamylloksy)fenylo]tiokarbaminian	10	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0
S-metylo-N-[3-(N'-etylo-N'-(2'-metylofenylo)karbamylloksy)fenylo]tiokarbaminian	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S-metylo-N-[3-(N'-izopropyllo-N'-fenylokarbamylloksy)fenylo]tiokarbaminian	10	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0
S-metylo-N-[3-(N'-metylo-N'-(3'-metylofenylo)karbamylloksy)fenylo]tiokarbaminian	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
S-etylo-N-[3-(N'-metylokarbamylloksy)fenylo]tiokarbaminian (znany)	10	10	10	10	10	—	4	0	10	—	10	10	—

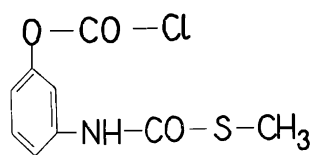
Zastrzeżenie patentowe

Środek chwastobójczy do selektywnego zwalczania chwastów trawiastych, zwłaszcza w uprawach roślin trawiastych, **znamienny tym**, że jako sub-

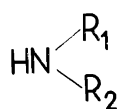
stancja czynna zawiera co najmniej jeden związek o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ oznacza niższy rodnik alkilowy a R₂ oznacza rodnik fenyłowy, alkilofenyłowy, alkoksyfenyłowy, alkilotiofenyłowy lub chlorowcofenyłowy.



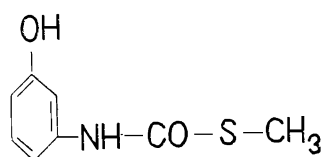
Wzór 1



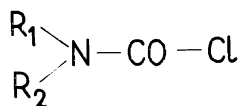
Wzór 2



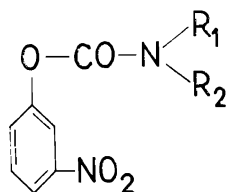
Wzór 3



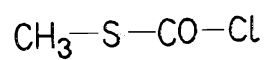
Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7