

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 966

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 451,9/20

Zgłoszono: 25.V.1968 (P. 127 189)

Pierwszeństwo: 27.V.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP A01n 9/20

Opublikowano: 10.VII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Hermann Windel, Adolf Fischer

Właściciel patentu: Badische Anilin- u. Soda-Fabrik A. G., Ludwigshafen/Rhein (Niemiecka Republika Federalna)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający podstawione hydrazodwukarbonamidy.

Znane jest stosowanie jako środków chwastobójczych (herbicydów) pochodnych mocznikowych, np. 1-p-chlorofenilo-3,3-dwumetylomocznika. Ich działanie jest jednak niezadowolające.

Stwierdzono obecnie, że dobre działanie chwastobójcze wykazują podstawione hydrazodwukarbonamidy o wzorze 1, w którym R_1 oznacza rodnik fenyłowy podstawiony ewentualnie jednym lub wieloma atomami chlorowca, niższymi rodnikami: alkilowymi, alkoksylowymi, chlorowcoalkilowymi lub grupami nitrowymi, albo rodnik cykloalifatyczny podstawiony ewentualnie jednym lub wieloma atomami chlorowca lub niższymi grupami alkilowymi, R_2 , R_3 , R_4 i R_5 są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru lub nasycony albo nienasycony rodnik alifatyczny, podstawiony ewentualnie jednym lub wieloma atomami chlorowca, a R_6 oznacza rodnik fenyłowy podstawiony ewentualnie jednym lub wieloma atomami chlorowca, niższymi rodnikami alkilowymi, alkoksylowymi lub chlorowcoalkilowymi, albo cykloalifatyczny rodnik o 3—8 atomach C w cykloalifatycznym pierścieniu, podstawiony ewentualnie chlorowcem lub niższym rodnikiem alkilowym albo nasycony lub nienasycony alifatyczny rodnik węglowodorowy podstawiony ewentualnie chlorowcem.

Związki te są lepiej znoszone przez kukurydzę

2

zboże, bawełnę, ryż i buraki niż 1-p-chlorofenilo-3,3-dwumetylomocznik.

Substancję czynną środka według wynalazku można wytwarzać z odpowiednich pochodnych hydrazyny w reakcji z halogenkami, korzystnie z chlorkami kwasów karbaminowych, ewentualnie w obecności środka wiążącego chlorowcowodór, albo z izocyjanianami.

Środki chwastobójcze według wynalazku mogą być stosowane jako roztwory, emulsje, zawiesiny lub proszki do opylania. Formy użytkowe zależą całkowicie od celu, w jakim są stosowane, w każdym przypadku powinny gwarantować bardzo dobre rozprzowanie substancji biologicznie czynnej.

Do wytworzenia roztworów do bezpośredniego opryskiwania roślin stosuje się frakcje ropy naftowej o średniej lub wysokiej temperaturze wrzenia, takie jak nafta świetlna lub olej do silników Diesla, następnie produkty przerobu smoły węglowej, oleje pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, ponadto cykliczne węglowodory, takie jak tetralina i alkiłowany naftalen.

Wodne formy użytkowe mogą być przyrządzane z koncentratów olejowych, past lub proszków do zawiesin wodnych przez dodanie wody. W celu wytworzenia emulsji można albo rozpuszczać substancję w rozpuszczalniku albo przy użyciu środków zwilżających lub dyspergujących homogenizować w wodzie. Można je także wytwarzać z koncentratów składających się z substancji biologicznie czynnej,

środka emulgującego lub dyspergującego i ewentualnie rozpuszczalnika. Koncentraty te rozcieńcza się wodą. Koncentraty mogą występować także pod postacią granulatów.

Do środka według wynalazku można dodawać znane środki owadobójcze, grzybobójcze, bakterio-

5 bójcze i inne środki chwastobójcze jak też nawozy. Proszki do opylania można wytwarzać przez zmieszanie lub wspólne zmielenie substancji biologicznie czynnej z nośnikiem.

Następujące przykłady wyjaśniają wytwarzanie substancji czynnej.

Przykład I.

a) Do roztworu 4,6 części wagowych metylohydrazyny w 100 częściach wagowych eteru doprowadza się stopniowo podczas stałego mieszania w temperaturze 10—20°C roztwór 15,5 części wagowych izocyjanianu m-chlorofenyloвого w 50 częściach wagowych eteru. Następnie miesza się jeszcze podczas 6 godzin w temperaturze 20—30°C po czym odsącza powstały 2-metylo-4-/m-chlorofenyl-/semikarbazyd, którego temperatura topnienia wynosi 153—155°C (białe kryształy).

W analogiczny sposób można otrzymać 2-metylo-4-/2,5-dwuchlorofenyl-/semikarbazyd o temperaturze topnienia 172—174°C, jeśli zamiast 15,5 części wagowych izocyjanianu m-chlorofenyloвого użyje się do reakcji 18,9 części wagowych izocyjanianu 2,5-dwuchlorofenyloвого.

b) Do roztworu 20,0 części wagowych 2-metylo-4-/m-(chlorofenyl)-semikarbazydu i 0,5 części wagowych pirydyny w 100 częściach wagowych benzenu dodaje się mieszając roztwór 5,7 części wagowych izocyjanianu metyloвого w 50 częściach wagowych benzenu w temperaturze 20°C. Następnie mieszając ogrzewa się mieszaninę podczas 6 godzin do temperatury 60°C i odsącza 1-(m-chlorofenyl)-3,6-dwumetylohydrazodwukarbonamid o temperaturze topnienia 194—196°C. Związek ma wzór strukturalny 2.

Przykład II.

Mieszaninę 23,4 części wagowych 2-metylo-4-(2,5-dwuchlorofenyl)-emikarbazydu, 10 części wagowych pirydyny i 5,7 części wagowych izocyjanianu metyloвого ogrzewa się w ciągu 8 godzin do temperatury 80°C w bombie wstrząsowej. Na koniec produkt reakcji miesza się ze 100 częściami wody, odsącza i suszy na powietrzu. Otrzymuje się 1-(2,5-dwuchlorofenyl)-3,6-dwumetylohydrazodwukarbonamid o temperaturze topnienia 214—216°C.

Przykład III.

Do roztworu 4,6 części wagowych metylohydrazyny w 100 częściach wagowych eteru doprowadza się powoli stale mieszając roztwór 5,7 części wagowych izocyjanianu metyloвого w 50 częściach wagowych eteru w temperaturze od 10—20°C. Dalej miesza się jeszcze w ciągu 3 godzin w temperaturze 20—30°C i następnie odsącza powstały 2,4-dwumetylo-semikarbazyd. Temperatura topnienia 148—150°C.

10,3 części wagowych tak otrzymanego 2,4-dwumetylo-semikarbazydu i 0,5 części wagowych pirydyny rozpuszcza się w 100 częściach wagowych benzenu i do otrzymanej mieszaniny wprowadza

się mieszając w temperaturze około 20°C roztwór 15,4 części wagowych izocyjanianu m-chlorofenyloвого w 50 częściach wagowych benzenu. Następnie ogrzewa się mieszaninę w ciągu 6 godzin, mieszając, do temperatury 60°C i odsącza 1-(m-chlorofenyl)-4,6-dwumetylohydrazodwukarbonamid. Temperatura topnienia produktu przekrystalizowanego z metanolu wynosi 204—206°C. W analogiczny sposób otrzymuje się 1-(2,5-dwuchlorofenyl)-4,6-dwumetylohydrazodwukarbonamid o temperaturze topnienia 193—194°C, jeśli zamiast 5,7 części wagowych izocyjanianu metyloвого użyje się 518,8 części wagowych izocyjanianu 2,5-dwuchlorofenyloвого i powstały semikarbazyd poddaje się dalszej reakcji jak wyżej opisano.

Jeśli zamiast izocyjanianu metyloвого użyje się izocyjanian izopropylowy względnie p-etoksyfenylowy, wtedy otrzymuje się 2-metylo-4-izopropyllosemikarbazyd lub 2-metylo-4-p-etoksyfenyllosemikarbazyd i z innych związków przez dalszą reakcję odpowiednie pochodne amidowe kwasu 4-metylo-6-izopropylhydrazodwukarboksylowego lub 4-metylo-6-p-etoksyfenylhydrazodwukarboksylowego.

Przykład IV.

Do roztworu 9,2 części wagowych metylohydrazyny w 100 częściach wagowych eteru dodaje się powoli podczas stałego mieszania w temperaturze od 10—20°C roztwór 10,75 części chlorku dwumetylokarbamylu w 50 częściach eteru. Następnie mieszając ogrzewa się mieszaninę do temperatury 20—30°C w ciągu 6 godzin i sączy.

Pozostałość stanowi chlorowodorek metylohydrazyny. Przesącz poddaje się frakcjonowanej destylacji i otrzymuje się 2,4,4-trójmetylosemikarbazyd o temperaturze wrzenia 74—78°C.

5,85 części wagowych tak otrzymanego 2,4,4-trójmetylosemikarbazydu rozpuszcza się w 100 częściach wagowych benzenu i mieszając dodaje się 6 części wagowych izocyjanianu fenyloвого w temperaturze około 20°C. Następnie mieszając ogrzewa się mieszaninę w ciągu 6 godzin do temperatury 60°C i po tym odsącza 1-fenyl-4,6,6-trójmetylohydrazodwukarbonamid o temperaturze topnienia 168—170°C. Związek ma wzór strukturalny 3.

Następujące przykłady ilustrują stosowanie środków chwastobójczych według wynalazku.

Przykład V.

W szklarni napełniono doniczki o średnicy 8 cm gliniasto-piaszczystą glebą, wsiano nasiona kukurydzy (*Zea mays*), bawełny (*Gossypium sp.*), buraków (*Beta vulgaris*), kapusty (*Brassica sp.*), jednorożnej wiechlino (*Poa annua*), wyczyńca polnego (*Alopecurus myosuroides*), owsa głuchego (*Avena fatua*) i miotły zbożowej (*Agrostis spica venti*). Tak przygotowaną glebę potraktowano 1-(m-chlorofenyl)-4,6-dwumetylohydrazodwukarbonamidem (I) i dla porównania z nim 1-p-chlorofenyl-3,3-dwumetylomocznikiem (II) w ilości odpowiadającej 3 kg/ha, każde zdyspergowane w 500 litrach wody na hektar. Po 3 do 4 tygodniach stwierdzono, że 1-(m-chlorofenyl)-4,6-dwumetylohydrazodwukarbonamid jest lepiej tolerowany przez rośliny uprawne niż 1-p-chlorofenyl-3,3-dwumetylomocznik.

Wyniki doświadczenia pokazano w następującej tabelicy:

Rośliny badane	substancja czynna	
	I	II
Rośliny użytkowe:		
kukurydza	10	20 do 30
bawełna	10	20
buraki	0 do 10	90 do 100
kapusta	10	100
Chwasty:		
wiechlina jednoroczna	100	90 do 100
wyczyniec polny	90 do 100	80 do 90
owies głuchy	90 do 100	90
miotła zbożowa	100	100

0 — brak działania
100 — działanie totalne

Przykład VI.

Następujące rośliny: kukurydzę (*Zea mays*), ryż (*Oryza sativa*), jęczmień (*Hordeum vulgare*), pszenicę (*Triticum sativum*), małą pokrzywę (*Urtica urens*), gwiazdnicę pospolitą (*Stellaria media*), białą komosę (*Chenopodium album*), gorczycę polną (*Sinapis arvensis*) i rumianek (*Matricaria chamomilla*) przy wzroście od 3 do 18 cm spryskano używając na każdy hektar po 3 kg/ha 1-(3,4-dwuchlorofenylo)-4,6-dwumetylohydrazodwukarbonamidem (I) i dla porównania z nim 1-p-chlorofenylo-3,3-dwumetylomocznika (II), każde zdyspergowane w 500 litrach wody na hektar. Po 3—4 tygodniach stwierdzono, że 1-(3,4-dwuchlorofenylo)-4,6-dwumetylohydrazodwukarbonamid jest lepiej tolerowany przez rośliny uprawne niż 1-p-chlorofenylo-3,3-dwumetylomocznik.

Rośliny badane	substancja czynna	
	I	II
Rośliny użytkowe:		
kukurydza	0	20 do 30
ryż	10	60 do 70
jęczmień	0 do 10	70
pszenica	0 do 10	90
Chwasty:		
mała pokrzywa	100	100
gwiazdnica pospolita	90 do 100	90 do 100
biała komosa	90 do 100	90 do 100
gorczyca polna	100	100
rumianek	90 do 100	90 do 100

0 — brak działania
100 — działanie totalne

Podobne działanie jak 1-(m-chlorofenylo)-4,6-dwumetylohydrazodwukarbonamid w przykładzie V i 1-(3,4-dwuchlorofenylo)-4,6-dwumetylohydrazo-

dwukarbonamid w przykładzie VI wykazują następujące związki:

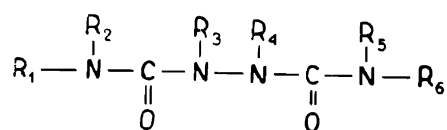
- 1-(2,5-dwuchlorofenylo)-4,6-dwumetylohydrazodwukarbonamid o temperaturze topnienia 193—194°C,
- 1-(fenylo) - 4,6,6-trójmetylo-hydrazodwukarbonamid o temperaturze topnienia 168—170°C,
- 1-fenylo-4-metylo-6 - izopropilo-hydrazodwukarbonamid o temperaturze topnienia 198—200°C,
- 1-(m-chlorofenylo)-4-metylo - 6-izopropilo-hydrazodwukarbonamid o temperaturze topnienia 196—198°C,
- 1-(m-chlorofenylo) - 4-metylo-6-acetoksymetylo-hydrazodwukarbonamid o temperaturze topnienia 132—134°C,
- 1-(m-chlorofenylo) - 4-metylo-6-p-chlorofenylo-hydrazodwukarbonamid o temperaturze topnienia 198—200°C,
- 1-(3,4-dwuchlorofenylo) - 4-metylo-6-o-etoksyfenylo-hydrazodwukarbonamid o temperaturze topnienia 216—218°C,
- 1-(2,5-dwuchlorofenylo)-4-metylo - 6-p-etoksyfenylo-hydrazodwukarbonamid o temperaturze topnienia 84°—86°C,
- 1-(2,5-dwuchlorofenylo)-4-metylo - 6-o-etoksyfenylo-hydrazodwukarbonamid o temperaturze topnienia 105—113°C,
- 1-(cyklododecylo) - 4-metylo-6-p-etoksyfenylo-hydrazodwukarbonamid — na wpół stała substancja,

Zastrzeżenia patentowe

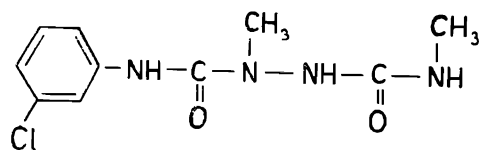
1. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera podstawiony hydrazodwukarbonamid o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony jednym lub wielu atomami chlorowca, niższymi rodnikami alkilowymi, alkoksylowymi, chlorowcoalkilowymi lub grupami nitrowymi; rodnik cykloalifatyczny o 3—8 atomach węgla w pierścieniu cykloalifatycznym, podstawiony jednym ewentualnie wielu atomami chlorowca lub niższymi rodnikami alkilowymi, R_2 , R_3 , R_4 i R_5 są jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, albo nasycony lub nienasycony rodnik alifatyczny podstawiony ewentualnie jednym lub wielu atomami chlorowca, a R_6 oznacza rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony jednym lub wielu atomami chlorowca, niższymi rodnikami alkilowymi alkoksylowymi lub chlorowcoalkilowymi; rodnik cykloalifatyczny o 3—8 atomach węgla w pierścieniu cykloalifatycznym ewentualnie podstawiony chlorowcem lub niższym rodnikiem alkilowym albo nasycony lub nienasycony rodnik węglowodorowy alifatyczny ewentualnie podstawiony chlorowcem oraz ewentualnie stały lub ciekły nośnik.

2. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 1-(m-chlorofenylo)-4,6-dwumetylohydrazodwukarbonamid.

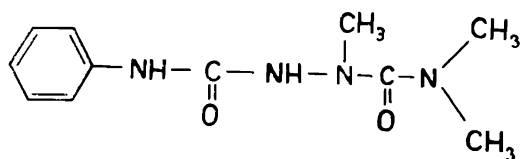
3. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 1-(3,4-dwuchlorofenylo)-4,6-dwumetylohydrazodwukarbonamid.



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3