



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

176010

Bejelentés napja: 1976. IX. 03. (SA-2973)

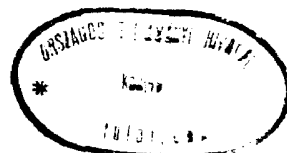
Nagy-Britannia elsőbbsége: 1976. VII. 20.
(30117/76)

Közzététel napja: 1980. V. 28.

Megjelent: 1981. IV. 30.

Nemzetközi osztályozás:

A 01 N 9/20,
C 07 C 127/00,
127/15,
127/19



Feltalálók:

Dr. Seckinger Karl vegyész, Riegel/Baden, Német Szövetségi Köztársaság,
dr. Sandmeier Rudolf vegyész, Basel, Svájc

Szabadalmas:

Sandoz A. G., Basel, Svájc

Fenil-karbamid-származékokat tartalmazó herbicid kompozíció és eljárás a hatóanyag előállítására

1

2

A találmány fenil-karbamid-származékokat tartalmazó herbicid kompozíciókra és a hatóanyag előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik.

A találmány szerinti herbicid kompozíció hatóanyaga az I általános képletű fenil-karbamid-származék. Az I általános képletben

R₁ és R₂ egymástól függetlenül fluor-, klór- vagy brómatomot vagy 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent azzal a megszorítással, hogy

- a) R₁ és R₂ közül csak az egyik jelenthet klóratomot vagy 1–4 szénatomos alkilcsoportot,
- b) ha R₂ klóratomot jelent, akkor R₁ metilcsoporttól eltérő jelentésű.

A 2 762 695 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban formilcsoporttal helyettesített olyan karbamid-származékokat ismertetnek, amelyekben a formilcsoport a karbamid bármely nitrogénatomján lehet. A leírás szerint ezek a vegyületek herbicid kompozíciók hatóanyagaiként alkalmazhatók, de szelektív gyomirtó hatásukat nem említik, és nem ismertetnek olyan fenil-karbamid-származékokat sem, amelyekben a formilcsoport és a fenilcsoport azonos nitrogénatomhoz kapcsolódik és a fenilcsoport alkilcsoporttal vagy halogénatommal helyettesített. N-mono-metil-karbamid-származé-

kat tartalmazó herbicid kompozíciók eddig még nem kerültek kereskedelmi forgalomba.

Az I általános képletű fenil-karbamid-származékokat úgy állíthatjuk elő, hogy egy II általános képletű formanilid-származékot – ebben a képletben R₁ és R₂ a fenti jelentésűek – III képletű metil-izocianáttal kondenzálunk. A reakciót szerves oldószerben, például szénhidrogénben, így toluolban, előnyösen vízmentes körülmények között 15 és 100 °C között végezhetjük.

Az I általános képletű fenil-karbamid-származékokat hatóanyagként tartalmazó kompozícióknak széles spektrumú gyomirtó hatásuk van egy- és kétszikű gyomok, például Alopecurus spp., Amaranthus retroflexus, Capsella bursa pastoris, Chenopodium album, Stellaria media, Senecio vulgaris, Echinochloa crus-galli, Poa annua, Agrostis alba, Sida spinosa, Setaria geniculata, Digitaria sanguinalis, Sisymbrium irio és Cyperia rotunda ellen. Az I általános képletű fenil-karbamid-származékok gyomok irtására hatékony mennyisége azonban haszonnövény ültetvényekben, például gabonafélékben, elsősorban árpaiban és búzáiban – különösen az utóbbiban –, rizsben, kukoricában, cukornádiban, gyapokban, zöldségfélékben, földimogyoróban, szójában, lucernában, cukorrépában, répaiban, burgonyában és lenben a haszonnövényeket lényegesen nem károsítja.

Meg kell említenünk, hogy néhány, I általános képletű vegyületet tartalmazó kompozíció szelektív

hatása búzában a fajtától is függ. Bármely fajta érzékenységét bármely vegyületet tartalmazó kompozícióra egyszerűen meghatározhatjuk közönséges növényházi vizsgálattal.

A találmány szerinti herbicid kompozíciókban a hatóanyag mennyisége természetesen a szóban forgó haszonnövénytől, az alkalmazott hatóanyagtól, az alkalmazási módtól, az időjárástól és az irtandó gyomoktól függ. Különösen jó, szelektív gyomirtó hatása van az 1-metil-3-formil-3-(3-klór-4-izopropil-fenil)-karbamidnak búzában és 1-metil-3-formil-3-(3-klór-4-terc-butil-fenil)-karbamidnak szójában és földimogyoróban. Általában kielégítő eredmények érhetők el, ha a hatóanyag mennyisége hektáronként 0,5–5 kg, előnyösen 1–3,5 kg.

A felhasználás hordozó- és hígítóanyagokkal a szokásos herbicid kompozíciók alakjában történhet. Ezek a kompozíciók 0,01–80 súly% I általános képletű fenil-karbamid-származékot tartalmaznak.

A herbicid kompozíciók szilárd vagy folyékony alakban alkalmazhatók. Szilárd készítményeket, például porozószerkeket és granulátumokat úgy állíthatunk elő, hogy a hatóanyagokat szilárd hordozóanyagokkal például kovafölddel, kaolinnal, talkummal, krétával, mészkővel vagy cellulózporral összekeverjük vagy felitatjuk.

Ezekben a kompozíciókban egyéb adalékanyagok is alkalmazhatók. Az adalékok közül megemlíthetjük a nedvesítő- és diszpergálószerkeket, például formaldehid és naftalin-szulfonátok kondenzációs termékeit, alkil-benzol-szulfonátokat, tapadást elősegítő anyagokat, például dextrint, emulziós stabilizálókat, például ammónium-kazeinátot. Ezek az adalékok alkalmasak nedvesíthető por-készítmények vagy emulzió-koncentrátumok előállítására. Utóbbiakhoz alkalmas oldószerek lehetnek például szénhidrogének, így benzol, toluol, xilol, tetrahidro-naftalin, alkilezett naftalinok, kerozin, aromás ásványolaj-frakciók (például Shellol AB kereskedelmi termék, fp. 187–213 °C), ketonok, így izoforon, aceton, ciklohexanon, diizobutil-keton és metil-etil-keton, alkoholok, így izopropanol, etanol és metil-ciklohexanol, klórozott szénhidrogének, így a tetra-klór-etilén, etilén-klóríd vagy triklór-etilén.

A herbicid kompozíciók az I általános képletű fenil-karbamid-származékon kívül egyéb gyomirtó hatóanyagokat, például karbamidokat, halogén-benzonitrileket, karbamátokat vagy triazinokat is tartalmazhatnak.

A tömény kompozíciók hatóanyagtartalma általában 2 és 80 súly%, előnyösen 2 és 50 súly% között lehet az I általános képletű vegyületre vonatkoztatva.

A felhasználásra közvetlenül alkalmas kompozíciókban az I általános képletű hatóanyag mennyisége általában 0,01 és 10 súly% között lehet.

A következő példák néhány jellegzetes készítmény összetételét szemléltetik.

A) példa

Nedvesíthető por

25 sr I általános képletű vegyületet, például 1-metil-3-formil-3-(3-klór-4-izopropil-fenil)-karbami-

dot formaldehid és naftalin-szulfonát 5 sr kondenzációs termékét, 2 sr alkil-benzol-szulfonátot, 5 sr dextrint, 1 sr ammónium-kazeinátot és 62 sr kovaföldet addig keverünk, amíg homogén keveréket kapunk, majd ezt a keveréket mindaddig őröljük, amíg a részecskék mérete átlagosan kisebb 45 μ-nál.

B) példa

Emulzió-koncentrátum

25 sr I általános képletű vegyületet, például 1-metil-3-formil-3-(3-klór-4-izopropil-fenil)-karbamidot, 65 sr xilolt, valamint alkil-fenol és etilén-oxid és kalcium-dodecil-benzolszulfonát 10 sr reakciótermékét mindaddig alaposan keverjük, amíg homogén oldatot kapunk. A kapott emulziókoncentrátumot közvetlenül felhasználás előtt vízzel, például 0,01 súly% hatóanyagtartalmúra hígítjuk.

C) példa

Granulátum

5 kg I általános képletű vegyületet, például 1-metil-3-formil-3-(3-klór-4-izopropil-fenil)-karbamidot feloldunk 25 liter metilén-klórídban. Az oldatot ezután hozzáadjuk 95 kg granulált attapulgithez (0,707 mm lyukbőségű szitán szitálva), és alaposan összekeverjük. Ezután az oldószert melegítés közben csökkentett nyomáson elpárologtatjuk.

D) példa

Granulátum

4 kg I általános képletű vegyületet, például 1-metil-3-formil-3-(3-klór-4-izopropil-fenil)-karbamidot feloldunk 20 liter metilén-klórídban. Ezután az oldathoz hozzáadjuk 1 kg granulált attapulgitot (0,707 mm lyukbőségű szitán szitálva), és alaposan összekeverjük. Ezután az oldószert melegítés közben csökkentett nyomáson elpárologtatjuk.

A herbicid kompozíció felhasználása a hasznos/vagy gyomnövények kikelése előtt vagy után történhet. A kompozíciót előnyösen a haszonnövény kikelése előtt vagy után, különösen kikelése után a szokásos módon alkalmazhatjuk.

A találmány szerinti herbicid kompozíciókban előnyösen alkalmazható új vegyületek az Ia általános képletű fenil-karbamid-származékok – ebben a képletben R₁₁ 1–4 szénatomos alkil-csoport, előnyösen 2–3 szénatomos alkilcsoport, például izopropil-csoport –.

A találmány szerinti eljárást a következő példák szemléltetik.

1. példa

1-Metil-3-formil-3-(3-metil-4-klór-fenil)-karbamid

0,1 mól 3-metil-4-klór-formanilid 150 ml vízmentes toluollal készült oldatához 11,4 g (0,2 mól) metilizocianátot és 1,5 ml trietilamint adunk, majd

a lombikot lezárjuk, és 4–7 napig szobahőmérsékleten állni hagyjuk. A kivált csapadékot kiszűrjük, petroléterrel mossuk, és szárítva a cím szerinti vegyületet kapjuk. Olvadáspontja éterből kristályosítva 108–110°.

A fentiekkel analóg módon eljárva állítjuk elő az I. táblázatban felsorolt I általános képletű vegyületeket. Ha az eljárás során 7 nap után nem keletkezett csapadék, az oldószert és a metil-izocianátot vákuumban elpárologtatjuk. A terméket vákuumban szárítjuk és átkristályosítjuk.

I. táblázat

Példa	R ₂	R ₁	Olvadáspont, °C átkristályosítási oldószer
2.	CH ₃	Br	115–117 etanol
3.	i-C ₃ H ₇	Cl	84–85 éter-petroléter
4.	Cl	C ₂ H ₅	65–67 éter-petroléter
5.	Cl	i-C ₃ H ₇	99–101 éter
6.	Cl	szek-C ₄ H ₉	Olaj, Rf-értéke: 0,4 ^x
7.	Cl	terc-C ₄ H ₉	112–114, éter
8.	Br	i-C ₃ H ₇	110–112 etanol

^xkovasavgélen 9 : 1 arányú kloroform-aceton eleggyel.

A következő példákban a találmány szerinti kompozíció gyomirtó hatását ismertettük.

9. példa

Szelektív gyomirtó hatás – kikelés előtti kezelés

Cserepeket 6 cm-es rétegben megtöltöttünk tőzeg (Torfstreuverband GmbH, 29 Oldenberg, Német Szövetségi Köztársaság) és homok keverékével. A talaj felszínét megpermetezzük az I általános képletű vegyületet tartalmazó emulziókoncentrátumból készült 50 ml vizes oldattal (készül a B) példa szerint) és a cserepekbe különböző növények magvait vetettük. A magok elültetése után a talaj felületét 0,5 cm-es vékony rétegben befedtük tőzeg és homok keverékével. A cserepeket 28 napig szobahőmérsékleten tartottuk, és naponta 14–17 óra hosszat fényt kaptak.

A kísérlet alkalmával 0,2 kg/ha és 1,0 kg/ha mennyiségben az 1–8. példa szerinti hatóanyagokat tartalmazó kompozíciókat alkalmaztuk. Összehasonlításként a 2 762 695 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett (3. hasáb, 4. sor) 3-klór-4-metil-N-(metil-karbamoil)-formanilidet hatóanyagként tartalmazó kompozíciót alkalmaztuk.

A vizsgált növények a táblázatokban felsoroltak voltak. A százalékos károsodást feltüntető eredmé-

nyeket a II. és III. táblázatban ismertettük. Kitűnt, hogy a gyomnövények erősen károsodtak, míg a haszonnövények nem vagy elenyésző mértékben károsodtak, és a találmány szerinti kompozíció hatása minden tekintetben felülmúlta az ismert kompozíció hatását.

10. példa

45 Szelektív gyomirtó hatás – kikelés utáni kezelés

A 9. példában ismertetett módon jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a kezelést a növények 2–4 leveles fejlődési szakaszában végeztük, és a növények magvait úgy vetettük el, hogy a növények a 2–4 leveles szakaszt körülbelül azonos időszakban érik el.

55 A kísérlet során 1,0 kg/ha mennyiségben az 1–8. példák szerinti hatóanyagot és a 9. példában alkalmazott ismert összehasonlító hatóanyag hatását vizsgáltuk. A vizsgált növények a táblázatban felsoroltak voltak. Az eredményeket a IV. táblázatban adjuk meg, mint százalékos károsodást.

60 A kísérletek eredményeiből kitűnt, hogy az említett hatóanyagok* tartalmazó kompozícióknak szelektív gyomirtó hatásuk van, és az ismert hatóanyagot tartalmazó kompozíció hatását felülmúlják.

II. táblázat

Növényházban, kikelés előtt 1 kg/ha hatóanyaggal végzett vizsgálat

Példa	1	2	7	8	Ismert
<i>Amaranthus retroflexus</i>	90	90	70	90	—
<i>Capsella b.p.</i>	80	90	90	90	10
<i>Alopecurus moys.</i>	30	30	30	20	30
<i>Avena fatua</i>	60	70	50	30	30
<i>Agrostis alba</i>	70	90	100	90	70
<i>Lolium perenne</i>	30	60	100	50	10
<i>Chenopodium alb.</i>	100	90	100	90	80
Szójabab	20	10	0	10	10
Burgonya	0	0	0	0	0
Gyapot	30	0	0	0	0
<i>Stellaria media</i>	90	90	100	90	10
<i>Senecio vulgaris</i>	0	70	20	70	20
<i>Echinochloa c.g.</i>	0	50	0	50	20
Búza	0	0	0	20	0
Kukorica	0	10	0	0	0
<i>Agropyron rep.</i>	40	0	100	10	30

Ismert = 3-klór-4-metil-N-(metil-karbamóil)-formanilid

III. táblázat

III. táblázat folytatása

Növényházban kikelés előtt 0,2 kg/ha hatóanyaggal végzett vizsgálat					
Példa	5	Ismert	45	Példa	Ismert
Dohány	90	20	50	Szójabab	0
<i>Amaranthus retroflexus</i>	80	20		Burgonya	20
<i>Capsella b.p.</i>	100	20	55	<i>Stellaria media</i>	90
<i>Alopecurus moys.</i>	0	20		<i>Senecio vulgaris</i>	50
<i>Avena fatua</i>	30	10		<i>Echinochloa c.g.</i>	30
<i>Agrostis alba</i>	60	20	60	Búza	0
<i>Lolium perenne</i>	20	20		Kukorica	0
<i>Chenopodium alb.</i>	90	10	65	Bab	0
				<i>Agropyron rep.</i>	++

++ = nem értékelhető

IV. táblázat

Növényházban kikelés után 1 kg/ha hatóanyaggal végzett vizsgálat

Példa	1	2	5	7	8	Ismert
Amaranthus retroflexus	60	30	100	70	90	50
Capsella b.p.	100	70	100	90	100	60
Alopecurus moys.	0	10	80	80	10	10
Avena fatua	40	30	100	60	10	40
Agrostis alba	60	90	100	100	90	70
Lolium perenne	0	10	100	30	10	30
Chenopodium alb.	100	90	100	100	100	90
Galium aparine	++	20	100	90	100	30
Szójabab	40	30	100	0	10	40
Stellaria media	100	100	100	90	100	90
Senecio vulgaris	100	100	100	90	100	100
Echinochloa c.g.	0	90	100	100	100	10
Búza	10	0	0	10	10	10
Kukorica	30	30	0	0	30	50
Bab	20	60	100	0	20	70
Agropyron rep.	0	0	40	0	0	++

++ = nem értékelhető

Szabadalmi igénypontok:

1. Herbicid kompozíció azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,01–80 súly% mennyiségben I általános képletű fenil-karbamid-származékot – ebben a képletben

R₁ és R₂ egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoportot vagy fluor-, klór- vagy brómatomot jelent azzal a megszorítással, hogy

a) R₁ és R₂ közül csak az egyik jelenthet 55 klóratomot vagy 1–4 szénatomos alkilcsoportot,
b) ha R₂ klóratomot jelent, akkor R₁ metilcsoporttól eltérő jelentésű –,
valamint szerves vagy szervetlen hordozó- vagy hígítóanyagot és adott esetben felületaktív adalékot, 60 előnyösen diszpergáló-, emulgeáló vagy nedvesítőszert tartalmaz.

2. Az 1. igénypont szerinti herbicid kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan I általános képletű fenil-karbamid-szár-

mazékot tartalmaz, amelynek képletében R₁ izopropilcsoportot és R₂ klóratomot jelent.

3. Az 1. igénypont szerinti herbicid kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan I általános képletű fenil-karbamid-származékot tartalmaz, amelynek képletében R₁ terc-butilcsoportot és R₂ klóratomot jelent.

4. Eljárás az 1. igénypont szerinti herbicid kompozíció hatóanyagaként is alkalmazható I általános képletű fenil-karbamid-származékok előállítására – ebben a képletben R₁ és R₂ az 1. igénypontban megadott jelentésű – azzal jellemezve, hogy egy II általános képletű formanilid-származékot – ebben a képletben R₁ és R₂ a fenti jelentésűek – a III képletű metil-izocianáttal kondenzálunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás fogamosítási módja olyan I általános képletű fenil-karbamid-származék előállítására, amelynek képletében R₁ izopropilcsoportot és R₂ klóratomot jelent, azzal jellemezve, hogy egy olyan II általános képletű formanilid-származékot, amelynek képletében R₁ izo-

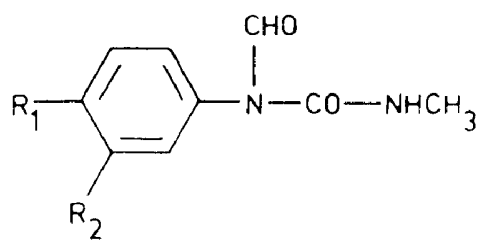
propilcsoportot és R_2 klóratomot jelent, metil-izocianáttal kondenzálunk.

6. A 4. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja olyan I általános képletű fenil-karbamid-származék előállítására, amelynek képletében R_1 terc-

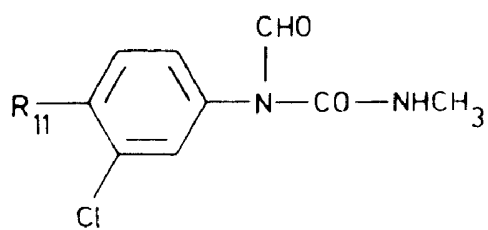
-butilcsoportot és R_2 klóratomot jelent, azzal jellemezve, hogy olyan II általános képletű formanilid-származékot, amelynek képletében R_1 terc-butilcsoportot és R_2 klóratomot jelent, metil-izocianáttal reagáltatunk.

1 rajz

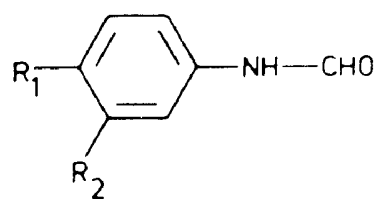
1/1



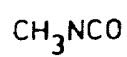
I



I a



II



III