

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

93537

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.02.73 (P. 160648)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.09.74

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP AO1n 9/20

Int. Cl.²AO1N 9/20

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: American Cyanamid Company, Wayne
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający jako substancję czynną nową podstawioną pochodną 2,6-dwunitroaniliny o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę 1-etylobutyłową, 1-etylopropylową, 1-metylopropylową lub 1-metylobutyłową.

Sposoby zwalczania chwastów polegają na wprowadzeniu do gleby zawierającej nasiona rośliny niepożądanego gatunku, skutecznej chwastobójczo ilości jednego lub kilku związków o ogólnym wzorze 1. Środek chwastobójczy według wynalazku zawierający skuteczną dawkę jednej lub kilku pochodnych 2,6-dwunitroaniliny o ogólnym wzorze 1, oraz obojętny nośnik lub jakikolwiek inny typowy rozcieńczalnik stosuje się w postaci stałej lub ciekłej.

Wytwarzanie środka polega na zmieszaniu skutecznej dawki czynnika chwastobójczego z rozcieńczalnikiem.

Stosowanie środka polega na wprowadzeniu skuteczności dawki substancji czynnej do gleby zawierającej nasiona badanych roślin.

Typowe środki według wynalazku wytwarza się w postaci pyłów, stężonych pyłów, zwilżalnych proszków, zawieszinowych granulatów itp. Stosuje się je w typowy sposób, przy pomocy typowych urządzeń, w ilości od około 0,057 kg na 40,47 arów do około 9,080 kg na 40,47 arów, a korzystnie od 0,104 kg do 3,632 kg na 40,47 arów substancji aktywnej.

2

Pyły wytwarza się zwykle poprzez wspólne mielenie aktywnej chwastobójczo substancji, w ilości od około 1% do 15% wagowych, ze stałym rozcieńczalnikiem, takim jak Attaclay, kaolin, ziemia okrzemkowa, ziemia foluszowa, talk, pumeks itp. Pyły stężone wytwarza się w podobny sposób jak pyły, z tą różnicą, że substancja aktywna stanowi od około 15% do około 95% wagowych mieszanek. Postać zgranulowaną mieszanek uzyskuje się w ten sposób, że miesza się ciekły roztwór substancji czynnej z sorbującymi, zgranulowanymi nośnikami, takimi jak Attaclay, kaolin lub granulki ziemi okrzemkowej. Granulat można uzyskiwać również w ten sposób, że substancje czynne miesza się z obojętnymi nośnikami i oblepia nim niesorbujące granulki, takie jak piasek lub wapienie. Zwilżalne proszki zawieszinowe uzyskuje się przez mielenie składnika aktywnego ze stałym nośnikiem, takim, jak nośnik używany do wytwarzania pyłu. Zwykle stosuje się mieszanek około 25% do 75% wagowych substancji aktywnej ze stałym nośnikiem wziętym w ilości od około 73% do 25% wagowych. Ponadto, dodaje się zwykle od około 1% do 5% wagowych środka dyspergującego, takiego jak sole metali alkalicznych kwasu naftalenosiarkowego i mieszanek anionowo-niezjonizowane, oraz od około 1% do 5% wagowych środków powierzchniowo-czynnych, takich jak poliglikol, alkohole, kwasy, addukty, estry sorbitowe oraz sorbitanowe estry kwasów tłuszczowych.

Poniżej podano składy /w procentach wagowych/ typowych mieszanek.

Tablica I

Typowe receptury proszku zawiesinowego

A	Składniki
25%	3,4-dwumetylo-2,6-dwunitro-N-3-pentyloanilina
65%	Attaclay
5%	Lignosulfonian sodowy
5%	Sól sodowa kwasu N-metylo-N-olei-notaurynowego
B	Składniki
33%	N-1-metylopropylo/-3,4-dwumetylo-2,6-dwunitroanilina
59%	Attaclay
5%	Lignosulfonian sodowy
3%	Alkilofenoksylioksyetylenoetanol

Proszki zawiesinowe zwykle dysperguje się w wodzie i rozpyla w postaci cieczy, na obszarze lub w miejscu gdzie pożądane jest kontrolowanie wzrostu niepożądanych gatunków rośliny. Proszki do opylania lub rozpylania cieczy zawierające aktywną substancję chwastobójczą, można stosować już w niedługim czasie po wysianiu lub można je wprowadzać do gleby przed siewem.

Poniżej podano sposoby wytwarzania substancji czynnej.

Pochodne 2,6-dwunitroaniliny wytwarza się na drodze nukleofilowego podstawienia w miejsce podstawnika —1 w pozycji —1, takiego jak atom chloru, odpowiednio podstawionej aminy. Najkorzystniejszym podstawnikiem jest chlor spośród innych, typowych, równocennych podstawników, takich jak brom lub jod. Podstawienie przeprowadza się w rozpuszczalniku organicznym, takim jak toluen, benzen lub korzystnie ksylen lub bez rozpuszczalnika.

Reakcję, według schematu 1 prowadzi się, ogrzewając reagenty w temperaturze 50°C—150°C.

Związki chlorobenzenowe służące do wytwarzania związków o wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie wytwarza się na drodze reakcji odpowiednio podstawionej aniliny z chloromrówczanem etylu, w benzenie, w temperaturze około 10°C—50°C, uzyskując odpowiednio podstawioną N-/etoksykarbonylo/-3,4-podstawioną anilinę. Uzyskany produkt poddaje się reakcji z zimnym roztworem kwasu siarkowego i azotowego, w temperaturze około 0°C—20°C. Uzyskuje się N-/etoksykarbonylo/-3,4-dwupodstawioną-2,6-dwunitroanilinę. Produkt ten poddaje się reakcji z kwasem siarkowym w podwyższonej temperaturze, korzystnie około 100°C—150°C, przeprowadzając pochodną N-

-/etoksykarbonylową/ w 3,4-dwupodstawioną-2,6-dwunitroanilinę.

Grupe aminową zastępuje się atomem chloru, najpierw przez podgrzanie pochodnej z lodowatym kwasem octowym, następnie dwuazowanie aminy mieszaniną azotynu sodowego w kwasie siarkowym. Po dodaniu chlorku miedziawego w kwasie solnym mieszaninę ogrzewa się do temperatury około 40°C—80°C, uzyskując chlorowco-pochodną. Chlorowcopochodne związki pośrednie można otrzymywać również na drodze reakcji mieszaniny dymiącego kwasu siarkowego i dymiącego kwasu azotowego z 4-chloro-s-ksylenem, w temperaturze około 10°C—60°C. Po zakończeniu reakcji mieszaninę wylewa się na lód i oddziela wytrącony osad. Po przekrystalizowaniu z metanolu lub innego alkanolu o 1—4 atomach węgla w cząsteczce, uzyskuje się produkt o wysokiej czystości.

Podane niżej przykłady ilustrują wynalazek, przy czym przykłady I—VII dotyczą sposobu wytwarzania substancji czynnej a przykłady od VIII—XI ilustrują działanie chwastobójcze środka według wynalazku.

Przykład I. Wytwarzanie 3,4-dwumetylo-2,6-dwunitrochlorobenzenu. 2 g 3,4-dwumetylo-2,6-dwunitroaniliny /Chemical Abstracts 44: 4447 (1950)/ rozpuszcza się w 40 ml ciepłego lodowatego kwasu octowego. Roztwór schładza się do temperatury pokojowej i dodaje bardzo wolno mieszaninę 0,9 azotynu sodu w 7 ml stężonego kwasu siarkowego, pozostawiając w mieszaninie nierozpuszczoną substancję. Następnie mieszaninę dodaje się do roztworu chlorku miedziawego w stężonym kwasie solnym. Roztwór chlorku miedziawego przygotowuje się w ten sposób, że rozpuszcza się 3,24 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w wodzie i do ciepłego roztworu dodaje się NaCl. Do błękitnego roztworu utrzymanego w łaźni lodowej dodaje się roztwór 1,24 g meta-siarczyny sodowego i 0,52 g NaOH w 12 ml wody. Wytrącony biały osad rozpuszcza się w 12 ml stężonego kwasu solnego. Następnie, mieszaninę soli dwuazoniowych ogrzewa się i przesącza. Osad zbiera się i przekrystalizowuje z cykloheksanu. Uzyskany produkt topi się w temperaturze 109°—111°C. Procedurę tę powtarza się, biorąc 16 g pochodnej aminowej. Uzyskuje się 11 g produktu o temperaturze topnienia 111°—113°C.

Przykład II. Wytwarzanie 3,4-dwumetylo-2,6-dwunitrochlorobenzenu 750 ml 23% roztworu dymiącego kwasu siarkowego oraz 240 ml 90% roztworu dymiącego kwasu azotowego miesza się w temperaturze od 0°C do 45°C, a następnie dodaje 270 g to jest 1,93 mola 4-chloro-o-ksylenu w temperaturze od 10°C do 60°C. Po dodaniu całej ilości 4-chloro-o-ksylenu mieszaninę wylewa się do wody z lodem /8000 ml lodu i 4000 ml wody/ i odsącza. Pozostałość na sączku przemywa się 4000 ml wody, 500 ml metanolu, 500 ml eteru naftowego, po czym dwukrotnie rozrabia na papkę z 200 ml ksylenu i odsącza. Osad przemywa się 50 ml zimnego ksylenu i 300 ml metanolu w tem-

peraturze 50°C, a następnie przekrystalizowuje z 2500 ml metanolu i przemywa $2 \times 0,473$ l eteru naftowego. Uzyskuje się 120 g białego osadu o temperaturze topnienia 112°—113°C.

Przykład III. Wytwarzanie N-/1-metylopropylo/-3,4-dwumetylo-2,6-dwunitroaniliny. Mieszaninę 140 g, to jest 0,61 mola 4-chloro-3,5-dwunitro-o-ksylenu, 184 ml to jest 1,82 mola mono-/1-metylopropylo/-aminy i 1400 ml ksylenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu nocy, a następnie schładza się i sączy. Osad przemywa się eterem naftowym. Przesącz i użyty do przemywania eter łączy się ze sobą, przemywa 500 ml 10% roztworu kwasu solnego, a następnie 2 l wody. Oddziela się warstwę organiczną i suszy. Po usunięciu substancji suszącej i odpędzeniu rozpuszczalnika pozostaje pomarańczowy olej, który krystalizuje po dodaniu eteru naftowego. Uzyskuje się 150,6 g żółtopomarańczowego, krystalicznego osadu o temperaturze topnienia 42°—43°C. Wydajność 86,5%.

Przykłady IV do VII. Postępując zgodnie z ogólnymi sposobami podanymi w przykładzie III i podstawiając odpowiednią aminę w miejsce amin stosowanych w tych przykładach, uzyskuje się produkty o ogólnym wzorze 4 i właściwościach zgodnych z podanymi w tabelicy II.

Tabela II

pętk numer	Podstawnik	Tempe- ratura topnie- nia °C	Rozpusz- czalnik do krysta- lizacji
	R		
IV	$\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5-\text{n}$ C_2H_5	40—42	
V	CHC_2H_5 CH_3	43—44	heksan
VI	$\text{CH}/\text{C}_2\text{H}_5/2$	56—57	metanol
VII	$\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ CH_3	42—43	metanol

Przykłady VII do XI. Podane niżej wyniki przeprowadzonych badań służą jako ilustracja skuteczności selektywnych, chwastobójczych właściwości środka według wynalazku. Badania przeprowadza się w następujący sposób: nasiona różnych roślin, jednoliściennych i dwuliściennych, miesza się oddzielnie z dowolną glebą i wysiewa na wierzchu 2,5 cm, w przybliżeniu warstwy ziemi ułożonej w oddzielnych naczyniach o pojemności 0,473 l każde. Następnie, naczynia spryskuje się wybranym, wodno-acetonowym roztworem zawierającym badany związek. Naczynia spryskuje się odpowiednią ilością roztworu tak, by uzyskać w

naczyniach nasycenie od około 113,5 g do 1816 g badanego związku na około 0,4 ha. Następnie naczynie umieszcza się na półkach w cieplarni, podlewa i pielęgnuje w typowy przyjęty w cieplarniach sposób. W trzy lub cztery tygodnie później próby przerywa się i każde naczynie poddaje się badaniom i ocenom zgodnie z podanym poniżej systemem ocen. Z podanych w poniższej tabelicy wyników badań wyraźnie widać skuteczność chwastobójczą aktywnych związków stosowanych w środku według wynalazku.

System ocen

Skala ocen	% różnica we wzroście
0 — bez skutku	0
1 — znikomy skutek	1—10
2 — niewielki skutek	11—25
3 — umiarkowany skutek	26—40
4 — nieprawidłowy wzrost to jest wyraźne fizjologiczne zniekształcenie lecz ze skutkiem mimo wszystko mniejszym niż przy ocenie 5 na skali ocen	
5 — wyraźne zniszczenie	41—60
6 — efekt chwastobójczy	61—75
7 — dobry efekt chwastobójczy	76—90
8 — prawie całkowite zniszczenie	91—99
9 — całkowite zniszczenie	100

Oparto się na wizualnej ocenie wzrostu, rozmiaru, siły, błednicy, wzrostu zniekształconego oraz ogólnego wyglądu rośliny.

Skrócone nazwy roślin

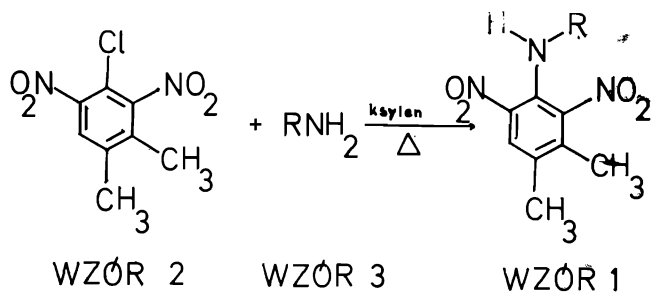
CR — palusznik krwawy
VEL — śláz indiański
PI — lebioda
LA — kornosa biała
COR — kukurydza
WO — owies głuchy
BA — chwastnica jednostronna
FOX — wyczyniec łąkowy
MG — jednoroczny powój
COT — bawełna
SB — burak cukrowy
SOY — soja

Zastrzeżenie patentowe

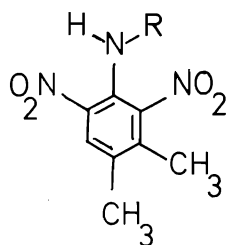
Środek chwastobójczy zawierający substancję czynną oraz stały lub ciekły nośnik, **znamienny** tym, że jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę 1-etylobutyłową, 1-etylopropylołą, 1-metylopropylołą lub 1-metylobutylołą.

Tablica III

Przy- kład Numer	R	wskaźnik zużycia środka chwasto- bójczego kg/ha	Gatunek — ziemia cieplarniana											
			CR	VEL	PI	LA	COR	WO	BA	FOX	MG	COT	SB	SOY
VIII	$C_2H_5CHCH_2CH_2CH_3$	4,48	9	7	9	8	5	5	9	9	6	0	8	0
		2,24	9	7	8	8	0	3	8	9	2	0	8	0
		9,12	9	5	8	8	0	1	8	9	0	0	6	0
		0,5	9	2	6	8	0	1	6	8	0	0	2	0
		0,15	8	0	5	7	0	0	5	6	0	0	0	0
IX	$CH_3CH-CH_2CH_3$	4,48	9	8	8	8	3	2	9	9	2	0	8	3
		2,24	9	8	8	8	3	0	9	9	0	0	8	0
		1,12	9	5	7	8	0	0	9	9	0	0	7	0
		0,5	9	0	3	7	0	0	7	9	0	0	0	0
		0,25	8	0	0	5	0	0	5	5	0	0	0	0
X	$C_2H_5CHC_2H_5$	4,48	9	7	8	8	7	5	9	9	7	5	5	3
		2,24	9	7	8	8	6	2	9	9	7	2	5	2
		1,12	9	6	7	8	2	0	7	9	6	1	2	0
		0,5	9	5	6	8	1	0	8	9	3	0	1	0
		0,25	9	5	6	7	—	0	5	9	1	0	0	0
XI	$CH_3CHC_3H_7$	4,48	9	7	8	8	8	3	9	9	5	0	6	0
		2,24	9	2	8	8	2	2	9	9	6	0	5	0
		1,12	9	2	8	8	0	0	8	9	5	9	2	0
		0,5	9	0	5	7	0	0	3	8	2	0	0	0
		0,25	9	1	2	6	0	0	2	5	0	0	0	0



SCHEMAT



WZÓR 4