



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP A01n 9/12

Zgłoszono: 30.05.75 (P. 180 795)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² A01N 9/12

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.76

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1978

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Stauffer, Chemical Company, Westport, Connecticut (Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający jako substancję czynną co najmniej jeden nowy S-/alliloksy-/tiokarbaminian o ogólnym wzorze 1, w którym R i R₁ niezależnie od siebie oznaczają niższą grupę alkilową o 2—4 atomach węgla lub grupę cykloheksylową, przy czym R i R₁ mogą również łącznie tworzyć grupę heterocykliczną zawierającą 4—10 atomów węgla, korzystnie 5—9 atomów, a R₂ oznacza atom wodoru lub grupę metylową.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku można na ogół otrzymywać przez utlenianie S-allilo-tiolokarbaminianu w chlorku metylenu jako rozpuszczalniku przy użyciu nieznacznego nadmiaru kwasu m-chloronadbenzoesowego, rozpoczynając reakcję w temperaturze —15°C i podwyższając ją do 15°C. Mieszaninę oziębia się do temperatury —5°C i przesącza się w celu usunięcia wytrąconego kwasu m-chloronadbenzoesowego. Przesącz przemycia się roztworem węgla sodowego usuwając pozostałości rozpuszczonego kwasu, później wodą oraz suszy się nad siarczanem magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się alliloksytiokarbaminian.

Następujące przykłady podano w celu zilustrowania wynalazku.

Przykład I. Wytwarzanie alliloksy-N-cykloheksylo-N-izopropylotiolokarbaminianu.

Do 7,2 g, tj. 0,03 mola allilo-N-cykloheksylo-N-izopropylotiolokarbaminianu w 30 ml chlorku

2

metylenu dodaje się w temperaturze —15°C roztwór 6,3 g, tj. 0,031 mola 85%-owej substancji/, kwasu m-chloronadbenzoesowego w 140 ml tego samego rozpuszczalnika. Mieszaninę reakcyjną miesza się pozwalając jej ogrzać się do temperatury 15°C — po czym miesza się w tej temperaturze w ciągu 45 minut. Mieszaninę chłodzi się następnie do temperatury —5°C i przesącza się. Przesącz trzykrotnie przemycia się 5%-owym roztworem węgla sodowego i dwukrotnie wodą oraz suszy się. Rozpuszczalnik usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymuje się 6,4 g, tj. z wydajnością 83% teoretycznej, żółtego oleju produktu. Widmo IR produktu potwierdza przypisaną mu budowę.

Przykład II. Wytwarzanie metyloalliloksy-N,N-dwu-izobutylotiolokarbaminianu.

Do 7,6 g, tj. 0,031 mola metyloallilo-N,N-dwu-izobutylotiolokarbaminianu w 40 ml chlorku metylenu dodaje się 6,7 g, tj. 0,033 mola/ 85%-owego kwasu m-chloronadbenzoesowego w 90 ml chlorku metylenu w warunkach opisanych w przykładzie I. Reakcję i obróbkę produktu przeprowadza się tak jak to opisano w przykładzie I. Otrzymuje się 7,5 g, tj. z wydajnością 93% teoretycznej, jasno-żółtego oleju produktu. Widma IR i NMR potwierdzają przypisaną mu budowę.

Przykład III. Wytwarzanie S-alliloksy-N-etylo-N-butylotiolokarbaminianu.

Do roztworu 10,1 g, tj. 0,50 mola S-allilo-N-etylo-N-butylotiolokarbaminianu w 20 ml chlorku

metylenu dodaje się w pięciu porcjach 10,7 g, /tj. 0,0525 mola/, 85%-owego kwasu m-chloronadbenzoesowego. Mieszaninę tiokarbaminianu i chlorku metylenu chłodzi się najpierw w łaźni suchego lodu z alkoholem izopropylowym do temperatury -15°C . Po zakończeniu reakcji produkt poddaje się obróbce opisanej w przykładzie I. Otrzymuje się 9,3 g, produktu w postaci oleju $n_D^{20}=1,4858$. Widmo IR potwierdza przypisaną budowę produktu.

Inne związki o wzorze 1 wytwarza się analogicznym, podanym powyżej sposobem wychodząc z odpowiednich substancji wyjściowych. W tabelicy I podano reprezentatywne związki o wzorze 1 stanowiące substancję czynną środka według wynalazku. Numery przypisano substancjom czynnym w celu ich identyfikacji w opisie.

Tabela I

substancji czynnej Nr	R	R ₁	R ₂
1	$-\text{n}-\text{C}_5\text{H}_7$	$-\text{n}-\text{C}_5\text{H}_7$	$-\text{CH}_3$
2	$-\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2-$		$-\text{H}$
3	$-\text{C}_5\text{H}_7$	$-\text{C}_5\text{H}_7$	$-\text{H}$
4	$-\text{C}_5\text{H}_5$	$-\text{C}_5\text{H}_5$	$-\text{H}$
5	$-\text{C}_5\text{H}_5$	wzór 2	$-\text{H}$
6	$-\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2-$		$-\text{CH}_3$
7	$-\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$
8	$-\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{H}$
9	$-\text{C}_2\text{H}_5$	wzór 2	$-\text{CH}_3$
10	$-\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{H}$
11	$-\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{CH}_3$
12	$-\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$
13	$-\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{H}$
14	$-\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{H}$
15	II rząd- $-\text{C}_4\text{H}_9$	II rząd- $-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{H}$
16	II rząd- $-\text{C}_4\text{H}_9$	II rząd- $-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{CH}_3$
17	$-\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{CH}_3$
18	$-\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7$	wzór 2	$-\text{H}$
19	$-\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7$	wzór 2	$-\text{CH}_3$

Testy na działanie chwastobójcze. Jak już wspomniano, nowe związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku wykazują właściwości fitotoksyczne i są użytecznymi i wartościowymi związkami do zwalczania różnych gatunków roślin. Substancje czynne o wzorze 1 testowano na działanie chwastobójcze sposobami przedstawionymi w następujących przykładach:

Przykład IV. Test na działanie chwastobójcze przed wzejściem.

Na wadze analitycznej odważa się 20 mg testowanego związku na kawałku szklстого papierka kolbce z szeroką szyjką o objętości 30 ml i w celu rozpuszczenia związku dodaje się 3 ml acetonu zawierającego 1% Tween 20^R. Jeśli substancja nie rozpuszcza się w acetonie stosuje się inny rozpuszczalnik, taki jak woda, alkohol lub dwu-

metyloformamid /DMF/. W przypadku użycia DMF, dodaje się go tylko 0,5 ml lub mniej do rozpuszczenia związku, po czym dodaje się innego rozpuszczalnika uzupełniając do objętości 3 ml. 3 ml roztworu natryskuje się jednorodnie glebę w płaskich skrzynkach z pianki styropianowej. Opryskiwanie przeprowadza się po upływie 1 dnia od wysiania nasion chwastów w tej glebie i stosuje się atomizer nr 152 DeVilbiss z wykorzystaniem sprężonego powietrza pod ciśnieniem 1,35 kp/cm². Nanosi się dawkę 0,89 g/m² co odpowiada objętości 0,13 litra/m².

Na dzień przed opryskiwaniem, płaską skrzynkę o długości 17,8 cm, szerokości 12,7 cm i głębokości 7,00 cm wypełnia się gliniasto-piaskową glebą do głębokości 5 cm. Nasiona siedmiu różnych gatunków chwastów wysiewa się w poszczególnych rzędach wzdłuż szerokości skrzynki. Nasiona pokrywa się glebą tak aby były wysiane na głębokości 1,27 cm. Stosuje się nasiona następujących roślin: kosmaty palusznik krwawy /Digitaria sanguinalis/, włósnica żółta /Setaria glauca/, chwastnica jednostronna /Echinochloa crusgalli/, owies zwyczajny /Avena sativa/, czerwonokorzenna lebioda /Amaranthus retroflexus/, kapusta /Brassica juncea/ i szczaw kędzierzawy /Rumex crispus/. Nasiona wysiewa się obficie aby zależnie od rozmiaru rośliny uzyskać po wzejściu około 20–50 kiełków w rzędzie.

Po opryskiwaniu skrzynki umieszcza się w szklarni w temperaturze 21 do 30°C i podlewa się wodą. Po upływie 2,5 tygodni, przez porównanie z kontrolnymi roślinami w tym samym wieku określa się stopień uszkodzenia lub zniszczenia. Dla każdego gatunku rejestruje się uszkodzenia w skali od 0 do 100% nazywając je procentem zniszczenia. 0% oznacza brak uszkodzeń, a 100% oznacza całkowite zniszczenie.

Przykład V. Test na działanie chwastobójcze po wzejściu.

Nasiona sześciu gatunków roślin, tj. kosmatego paluszka krwawego, chwastnicy jednostronnej, owsa zwyczajnego, kapusty, szczawiu kędzierzawego i fasoli zwyczajnej /Phaseolus vulgaris/ wysiewa się w płaskich skrzynkach tak jak to opisano powyżej dla testu przed wzejściem. Skrzynki umieszcza się w szklarni w temperaturze 21 do 30°C i codziennie podlewa się z konewki. Po upływie 8 do 12 dni od wysiania, gdy pierwszorzędowe liście fasoli są prawie całkowicie rozwinięte i zaczynają się tworzyć pierwsze trójlistne odnogi, rośliny opryskuje się. Roztwór do opryskiwania przygotowuje się przez odważenie 20 mg testowanego związku, rozpuszczenie go w 5 ml acetonu zawierającego 1% Tween 20^R i dodanie 5 ml wody. Tym roztworem natryskuje się ulistnienie stosując atomizer nr 152 DeVilbiss pracujący pod ciśnieniem powietrza 1,35 kg/cm². Stężenie roztworu wynosi 0,2, dawka — 0,89 g/cm², a objętość 0,44 litra/m². Po upływie 2,5 tygodni od natryskiwania rejestruje się stopień zniszczenia. Stosuje się taki sam system oceny jak w powyższym teście przed wzejściem.

Wyniki tych testów podano w tabelicy II.

Tablica II

Nr substancji czynnej	% zwalczania Przed wschodem Przykład IV	Dawka 0,89 g/m ² Po wschodach Przykład V
1	91	63
2	54	0
3	99,4	37
4	99	18
5	87	33
6	82	23
7	90	20
8	99,7	48
9	99	13
10	100	51
11	100	42
12	96	40
13	99	43
14	22	26
15	35	14
16	50	35
17	68	32
18	54	27
19	53	37

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku można stosować w dowolnej, dogodnej postaci. I tak, związki te można wprowadzać do emulgujących cieczy, emulgujących koncentratów, cieczy, zwilżalnych proszków, proszków, granulatu i innych oraz nakładać je na glebę w celu zniszczenia niepożądanego rośliności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy zawierający substancję czynną oraz stały lub ciekły nośnik, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden związek o ogólnym wzorze 1, w którym R i R₁ niezależnie od siebie oznaczają niższą grupę alkilową o 2–4 atomach węgla lub grupę cykloheksylową przy czym, R i R₁ mogą również łącznie tworzyć pierścień heterocykliczny zawierający od około 4–10 atomów węgla oraz R₂ oznacza atom wodoru lub grupę metylową.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza n–C₃H₇, R₁ oznacza n–C₃H₇ i R₂ oznacza –CH₃.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R i R₁ oznaczają –/CH₂/₅– i R₂ oznacza atom wodoru.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza –C₃H₇, R₁ oznacza –C₃H₇ i R₂ oznacza atom wodoru.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza –C₂H₅, R₁ oznacza –C₄H₉ i R₂ oznacza atom wodoru.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza –C₂H₅, R₁ oznacza grupę o wzorze 2 i R₂ oznacza atom wodoru.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R i R₁ oznaczają –/CH₂/₆– i R₂ oznacza –CH₃.

8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza n–C₄H₉, R₁ oznacza –C₄H₉ i R₂ oznacza –CH₃.

9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza i–C₄H₉, R₁ oznacza n–C₃H₇ i R₂ oznacza atom wodoru.

10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza i–C₄H₉, R₁ oznacza grupę o wzorze 2 i R₂ oznacza –CH₃.

11. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza i–C₄H₉, R₁ oznacza i–C₄H₉ i R₂ oznacza atom wodoru.

12. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza i–C₄H₉, R₁ oznacza n–C₄H₉ i R₂ oznacza –CH₃.

13. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza i–C₄H₉, R₁ oznacza –C₂H₅ i R₂ oznacza –CH₃.

14. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza i–C₄H₉, R₁ oznacza i–C₄H₉ i R₂ oznacza –CH₃.

15. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza i–C₃H₇, R₁ oznacza i–C₃H₇ i R₂ oznacza atom wodoru.

16. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza IIr₂–C₄H₉, R₁ oznacza IIr₂–C₄H₉ i R₂ oznacza atom wodoru.

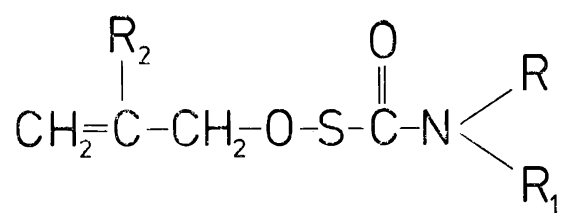
17. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza IIr₂–C₄H₉, R₁ oznacza IIr₂–C₄H₉ i R₂ oznacza –CH₃.

18. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza i–C₃H₇, R₁ oznacza i–C₃H₇ i R₂ oznacza –CH₃.

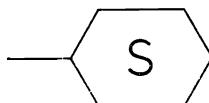
19. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza i–C₃H₇, R₁ oznacza grupę o wzorze 2 a R₂ oznacza atom wodoru.

20. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza i–C₃H₇, R₁ oznacza grupę o wzorze 2 i R₂ oznacza –CH₃.

21. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza –C₂H₅, R₁ oznacza grupę o wzorze 2 i R₂ oznacza –CH₃.



Wzór 1



Wzór 2