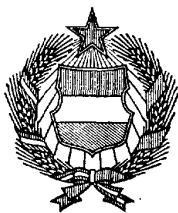


SZABADALMI LEÍRÁS

180523



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

A bejelentés napja: 1976. I. 22. SE-1816
865

A bejelentés elsőbbsége: GB: 1975. I. 24.
(3186/75)

A közzététel napja: 1982. VII. 28.

Megjelent: 1983. X. 30.

Nemzetközi
osztályjelzet: 11103

AO 1 N 37/18
Co 7 C 103/22



Feltaláló:
Haddock Ernest, vegyész, Sheerness,
Sheppey, Kent, GB

Szabadalmas:
SHELL Internationale Research
Maatschappij B. V., Hága, NL

Szelektív hatású herbicid kompozíció vadzab irtására árpában és eljárás a hatóanyag előállítására

1

180 523

2

A találmány tárgya szelektív hatású herbicid kompozíció vadzab irtására árpában. A találmány tárgyához tartozik a kompozíció hatóanyagát képező (II) képletű izopropil-N—benzoil-N—(3,4—diklór-fenil)—2—aminopropionát előállítás is.

Az 1 164 160. lajstromszámú angol szabadalmi leírás olyan (I) általános képletű szelektív herbicid hatású vegyületeket ír le, ahol R halogénatomot, valamely alkil- vagy alkoxi-csoportot képvisel, n jelentése 0 vagy 1—5, és abban az esetben, ha n értéke 1-nél nagyobb, az R csoportok egymással megegyezők vagy egymástól különbözőek lehetnek, R' egy alkilén-csoportot jelent, R'' valamely alkil-, alkoxi-, aril- vagy aril-oxi-alkilén-csoport, és Y karboxil-csoportot, ennek sóit vagy észtereit, vagy adott esetben mono- vagy di-N—szubsztituált karbamoilcsoportot képvisel. Ezek a vegyületek, különösen az etil-N—benzoil-N—(3,4-diklór-fenil)alanin, hatásosak vadzab ellen.

Azt találtuk, hogy egy alaninészter, amely az 1 164 160. lajstromszámú angol szabadalom meg- lehetősen széles körébe tartozik, de említés ki- fejezetten nem történik róla, értékes szelektív tulajdonságokat mutat a vadzabnak gabonafé- lékben, különösen árpában történő irtásánál.

Ez a vegyület a találmány értelmében a (II) képlettel írható le. A vegyületet úgy állítjuk elő,

5 hogy egy (III) képletű vegyületet izopropilalko- hollal reagáltatunk. Ez az észterezési reakció va- lamely alkalmas észterező katalizátor, például szervetlen sav, így kénsav, vagy valamely szer- ves sav, így p-toulol-szulfonsav jelenlétében kivitelezhető. A (III) képletű savat számos is- mert módon előállíthatjuk, így például a megfe- 10 lelő aminosavészter benzoilezése, és a kapott ter- mék ezt követő hidrolízise útján, amikor is a sza- bad savat kapjuk.

Más változat szerint úgy is előállíthatjuk a találmány szerinti vegyületet, hogy a (III) képle- 15 tű sav ezüstsóját valamely izopropilhalogenid- del, előnyösen bromiddal, reagáltatjuk.

A találmány szerinti vegyület geometriai és/vagy optikai izometriát mutat, és így a vegyü- 20 let egyes izomerjei és ezek izomerelegyei szintén a találmány oltalmi körébe tartoznak.

A találmány szerinti vegyület ismert módon herbicidként alkalmazható, azaz önmagában vagy megfelelő vivőanyaggal és/vagy felületak- 25 tív anyaggal együtt használható. A találmány ol- talmi köre tehát kiterjed mindazokra a herbicid hatású kompozíciókra, amelyek a találmány sze- rint hatóanyagot vivőanyaggal vagy felületak- tív anyaggal, vagy vivőanyaggal és felületaktív anyaggal együtt tartalmazzák.

Azt tapasztaltuk, hogy a találmány szerinti vegyület különösen alkalmas vadzab irtására ga-

bonafélékben, különösen árpában, és a találmány kiterjed a vadzab irtására gabonafélékben, amelyek során a találmány szerinti vegyületet tartalmazó kompozícióval kezeljük a növénykártevőt tartalmazó felületet.

A leírásban használt „vivőanyag” olyan szilárd vagy folyékony anyagot jelöl, amely szervetlen vagy szerves és szintetikus vagy természetes eredetű lehet, és amellyel a hatóanyagot keverjük annak érdekében, hogy megkönnyítsük felvitelét a növényre, magvakra, talajra vagy más kezelendő felületre, vagy könnyebbé tegyük raktározásukat, szállításukat és kezelésüket. A vivőanyag szilárd vagy folyékony lehet és bármely — a kártevőirtó szerek készítésénél szokásos — anyag használható erre a célra.

Alkalmas vivőanyagok a természetes és szintetikus kréták és szilikátok, például természetes szilícium-oxidok, így diatomaföld; magnézium-szilikátok, például talkum; magnézium-alumínium-szilikátok, például attapulgit és vermikulit; alumínium-szilikátok, például kaolinit, montmorillonit és csillám; kalcium-karbonátok; kalcium-szulfát; szintetikus hidrált szilícium-oxidok és szintetikus kalcium- vagy alumínium-szilikátok; elemek, így például szén és kén; természetes és szintetikus gyanták, így például kumaringyanták, poli(vinil-klorid) és sztirolpolimerek és kopolimerek; szilárd poliklór-fenolok; bitumen; viaszok, így például méhviasz, parafinviasz és klórozott ásványi viasz; és szilárd műtrágyák, például szuperfoszfát, lehetnek.

Alkalmas folyékony vivőanyagok például a víz, alkoholok, így például izopropanol, glikolok; ketonok, így például acetone, metil-etil-keton, metil-izobutil-keton és ciklohexanon; éterek; aromás szénhidrogének, így például benzol, toluol és xilol; ásványolaj-frakciók, így például kerozin, világítóolajok; klórozott szénhidrogének, így például szén-tetraklorid, perklor-etilén, triklóretán, ide számítva a cseppfolyósított, rendes körülmények között gáz alakú vegyületeket is, továbbá e különböző folyékony vivőanyagok elemei említhetők.

A felületaktív anyag valamely emulgálószer, diszpergálószer vagy nedvesítőszer lehet. Ezek az anyagok nemionosak vagy ionosak lehetnek. Felületaktív anyagként a herbicidok és az inszekticidok készítésénél szokásosan alkalmazott anyagok használhatók. Megfelelő felületaktív anyagok példáulként a poliakrilsav és a ligninszulfonsav nátrium- és káliumsói; zsírsavak vagy alifás aminok vagy amidok, amelyek legalább 12 szénatomot tartalmaznak a molekulában, etilén-oxiddal és/vagy propilén-oxiddal alkotott kondenzációs termékei, glicerín-zsírsavészterek, szorbitán-, szukróz- vagy pentaeritrit-zsírsavészterek; ezeknek etilén-oxiddal és/vagy propilén-oxiddal alkotott kondenzációs termékei; zsírsavaknak vagy alkoholoknak vagy alkil-fenoloknak, például p-oktil-fenolnak vagy p-oktil-krezolnak etilén-oxiddal és/vagy propilén-oxiddal alkotott kondenzációs termékei; e kondenzációs termékek szulfátjai vagy szulfonátjai; alkálifém- vagy alkáli-

földfém-sói, előnyösen nátriumsói, olyan kénsav vagy szulfonsavésztereknek, amelyek legalább 10 szénatomot tartalmaznak a molekulában, például nátrium-laurilszulfát, nátrium-szekunder-alkilszulfátok, szulfonált ricinusolaj nátriumsói, és nátrium-alkilarilszulfonátok, így nátrium-dodecylbenzolszulfonát; etilén-oxid-polimerek, továbbá etilén-oxid- és propilén-oxid-kopolimerek említhetők.

A találmány szerinti kompozíciók nedvesíthető porokként, szóróporokként, granulátumokként, oldatokként, emulgálható koncentrátumokként, emulziókként, szuszpenziós koncentrátumokként és aeroszolokként készíthetők el, és általában 0,5–96 súly%, előnyösen 0,5–75 súly% hatóanyagot tartalmaznak. A nedvesíthető porok szokásosan 25, 50 vagy 75 súly% hatóanyagot és rendszerint adalékként szilárd vivőanyagot, 3–10 súly% diszpergálószer, és szükség esetén 0–10 súly% stabilizátort és/vagy más adalékanyagot, így behatolást elősegítő szert vagy ragasztóanyagot tartalmaznak. A szóróporokat rendszerint hasonló összetétellel készítjük, mint a nedvesíthető porokat, de nem tartalmaznak diszpergáló szereket, és rendszerint a felhasználáskor hígítjuk további szilárd vivőanyaggal olyan használatra kész készítmény előállítása érdekében, amely 0,5–10 súly% hatóanyagot tartalmaz. Granulátumokat szokásosan 10 és 100 BS mesh szemcse nagyságúra készítünk, és agglomerációs vagy impregnációs módszerrel állítunk elő. A granulátumok általában 0,5–25 súly% hatóanyagot és 0–10 súly% adalékanyagot, így stabilizátort, felszabadulásléssítőt és kötőanyagot tartalmaznak. Az emulgálható koncentrátumok rendszerint az oldószer, és szükség esetén segédoldószer, mellett 10–50 súly/tf% hatóanyagot, 2–20 súly/tf% emulgálószer és 0–20 súly/tf% megfelelő adalékot, így stabilizátort, behatolást elősegítő anyagot korróziógátlót tartalmaznak. A szuszpenziós koncentrátumok rendszerint stabilis, nem-üledő, ömleszthető terméket, 10–75 súly% hatóanyagot, 0,5–15 súly% diszpergálószer, 0,1–10 súly% szuszpendálószer, így védőkolloidot és tixotróp anyagot, 0–10 súly% alkalmas adalékot, így habzásgátlót, korróziógátlót, stabilizáló szert, behatolást elősegítő szert és ragasztóanyagot, továbbá vivőanyagként vizet vagy egy olyan szerves folyadékot, amelyben a hatóanyag lényegesen nem oldódik; bizonyos szerves sókat oldhatunk a vivőanyagokban annak érdekében, hogy megakadályozzuk az üledést és bevitelünk fagyásgátló anyagokat a víz fagyásának megakadályozására.

Vizes diszperziók és emulziók, például ilyen kompozíciók úgy készíthetők, hogy valamely nedvesíthető port vagy koncentrátumot vízzel hígítunk, szintén a találmány oltalmi körébe tartoznak. Ezek az emulziók víz—az olajban vagy olaj—a vízben típusúak lehetnek és vastag majonéz-szerű állagúak.

A találmány szerinti vegyület, a herbicid kompozíciók előállítását és alkalmazását a következő példákon mutatjuk be.

1. példa

Izopropil-N-benzoil-N-(3,4-diklór-fenil)-2-aminopropionát előállítás.

4,45 g (0,01 mól) ezüst-N-benzoil-N-(3,4-diklór-fenil)-2-aminopropionát és 30 ml izopropil-bromid elegyét 6 óra hosszat visszafolyatás közben forraljuk. Ezután a reakcióelegyet szűrjük, és az oldószert lepároljuk, így módon olajos maradékot kapunk. A maradékot csökkentett nyomáson desztilláljuk és így 3,5 g (92%) színtelen olajat kapunk.

Fp. 172—174°/0,3 Hgmm.

Elemzés $C_{19}H_{19}Cl_2NO_3$ képletre

Számított: C 60,0; H 5,0; N 3,7%

Talált: C 59,9; H 4,9; N 3,7%.

2. példa

Izopropil-N-benzoil-N-(3,4-diklór-fenil)-2-aminopropionát előállítás.

6,78 g (0,02 mól) N-benzoil-N-(3,4-diklór-fenil)-2-aminopropionsavat feloldunk 100 ml izopropanolban, és az oldatot 6 óra hosszat visszafolyatás közben forraljuk, és ezalatt száraz hidrogén-klorid-gázt vezetünk át az elegyen. Az elegyet ezután lehűtjük és nátrium-hidrogén-karbonát-oldatba öntjük. A vizes elegyet (2×250 ml) éterrel extraháljuk, az éteres réteget elkülönítjük, nátrium-szulfát (Na_2SO_4) felett szárítjuk és bepároljuk. Így módon 6,0 g (79%) izopropil-N-benzoil-N-(3,4-diklór-fenil)-2-aminopropionátot kapunk.

Fp. 174°/0,3 Hgmm.

3. példa

Szelektív herbicid tulajdonságok bemutatása

25 db árpaszemet (Imber fajta) vagy 30 db vadzabszemet (*Avena fatua*) No. 1 John Innes-féle komposztba ültettünk, 7 cm átmérőjű cserepekben. Abban az esetben, ha a növények az 1—2½ leveles állapotot elérték, a cserepeket a vizsgálandó vegyület 1:1 arányú aceton/víz-eleggyel készített olyan oldatával permetezzük meg, amely nedvesítőszert és ragasztóanyagot tartalmazott. Az árpa-növényeket 10—0,6 kg/ha-os, a vadzabot 2,0—0,15 kg/ha-os adagokkal permetezzük meg. A kezelést négy alkalommal ismételtük meg. A cserepeket körülbelül 21 °C-on üvegházban tartottuk napi 16 órás fényhatásnak kitéve.

Az értékelést a bepermetezés után 10—14 nappal végeztük. Az árpát talajszinten levágtuk,

megmértük a súlyát, és ezt a kezeletlen árpa súlyához viszonyítva százalékban fejeztük ki. A vadzabnövekedés százalékos csökkenését vizuálisan értékeltük, 100%-os gátlásnak vettük azt az esetet, ha a növények nem növekedtek a bepermetezés után, és a legjobban megnövekedett kezeletlen növényt választottuk összehasonlítási alapként. Ezeket az adatokat használtuk fel a növekedésgátláshoz szükséges adatok számításánál ($GID = \text{Growth Inhibition Dosages}$), ahol az árpa 10%-os növekedéscsökkenését okozó adagot (GID_{10}) viszonyítottuk a vadzab 90%-os növekedéscsökkenését okozó adaghoz (GID_{90}). A „szelektivitási tényező” a vizsgált vegyületre a GID_{10} árpa

GID_{90} vadzab

hányadosból adódik. A vizsgálat eredményeit a következő táblázatban adjuk meg. Vonatkoztatási vegyületként a közeli rokonságban levő etil-N-benzoil-N-(3,4-diklór-fenil)-2-aminopropionátot választottuk. Ez a vegyület az 1 164 160 lajstromszámú angol szabadalmi leírásban meg van említve. A táblázatban a (IV) általános képletben szereplő Y helyettesítőt is megadjuk.

Példa	Vegyület	GID_{10} árpa (kg/ha)	GID_{90} vadzab (kg/ha)	szelek- tivitási tényező
1	$-CH_2(CH_3)_2$	1,39	2,3	0,60
Összehasonlító	$-C_2H_5$	0,028	1,00	0,03

Ezekből az eredményekből látható, hogy a találmány szerinti vegyület jobb szelektivitással rendelkezik, mint az összehasonlításhoz szolgáló rokon vegyület.

4. példa

Szabadföldi összehasonlító kísérletek eredményeinek bemutatása

Júlia, Proctor és Zephir árpa-parcellákat a találmány szerinti készítménnyel kezelünk. Összehasonlításként azonos árpa-parcellákat az 1 164 160 számú, nagy-britanniai szabadalmi leírásban ismertetett N-benzoil-N-(3,4-diklór-fenil)-2-aminopropionsav-etil-észtert tartalmazó

1. táblázat

A felvitt készítményben levő hatóanyag és ennek mennyisége (kg/ha)		Árpa (Júlia) 200*	Árpa (Proctor) 30*	Árpa (Zephir) 3*	Árpa (Proctor) 130*
Az 1 164 160. sz. nagy-britanniai szab. leírásból ismert etil-észter- származék	0,75 kg/ha	170 ⁰ / ₀	50 ⁰ / ₀	70 ⁰ / ₀	94 ⁰ / ₀
Találmány szerinti propil-észter-származék	1,0 kg/ha 1,5 kg/ha	129 ⁰ / ₀ 133 ⁰ / ₀	101 ⁰ / ₀ 105 ⁰ / ₀	97 ⁰ / ₀ 102 ⁰ / ₀	148 ⁰ / ₀ 158 ⁰ / ₀

*az árpa-parcellán négyzetméterenként levő vadzab hozzávetőleges száma.

Szabadalmi igénypontok

készítménnyel kezeljük. A felvitt készítményben levő hatóanyag mennyiségét és az árpahozamnak a kezeletlen parcellákon kapott eredményekhez viszonyított %-os változását az 1. táblázat tünteti fel. A kezeletlen parcellák hozamát 100%-nak tekintjük.

A szabadföldön mért eredmények azt bizonyítják, hogy a találmány szerinti propil-észter-származék az árpaföldeken eredményesen alkalmazható. Alacsony vadzab-szennyezettségű parcellákon kezelés után a terméshozam nem csökken, magas vadzab-szennyezettségű parcellákon a terméshozam javul. Az árpának az etil-észter-származékkal szemben mutatott nagy fitotoxicitása miatt az etil-észter-származékkal való kezelés előnytelen, az árpa károsodása miatt a terméshozam csökkenése mutatkozik.

1. Szelektív hatású herbicid kompozíció vadzab irtására árpában, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,5—96 súly% mennyiségben (II) képletű izopropil-N-benzoil-N-(3,4-diklór-fenil)-2-aminopropionátot és egy vivőanyagot vagy valamely felületaktív anyagot, vagy mind vivőanyagot, mind felületaktív anyagot tartalmaz.

2. Eljárás a (II) képletű izopropil-N-benzoil-N-(3,4-diklór-fenil)-2-aminopropionát előállítására, azzal jellemezve, hogy a (III) képletű savat izopropil-alkohollal reagáltatjuk, vagy a (III) képletű sav ezüstsóját valamely izopropil-halogeniddel reakcióba hozzuk.

1. ábra

A kiadásért felel: a Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó igazgatója

83. 32 210 Petőfi Nyomda, Kecskemét — Felelős vezető: Ablaka István igazgató

