

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 142086

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 85 05 15 (P. 253400)

Pierwszeństwo: 84 05 16 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 86 08 12

Opis patentowy opublikowano: 88 11 30

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
P. O. Box 100
00-900 Warszawa

Int. Cl.⁴ A01N 43/74

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

ŚRODEK CHWASTO- I GRZYBOBÓJCZY

Przedmiotem wynalazku jest środek chwasto- i grzybobójczy zawierający nowe 6-chloro-benzazoliloksyacetamidy jako substancję czynną.

Wiadomo, że określone benzazoliloksyacetamidy, jak np. 2-/benzotiazol-2-ilo/-N-metylo-oksyacetanilid, mają właściwości chwastobójcze, zwłaszcza selektywne właściwości chwastobójcze (np. opis patentowy RFN DOS nr 2903966 i europejski opis patentowy nr 5501). Znanie są również pewne 5-chlorobenzoksazoliloksyacetamidy jako środki chwastobójcze (np. opis patentowy RFN DOS nr 3038652).

Działanie chwastobójcze tych związków w stosunku do roślin szkodliwych, jak również tolerancja ważnych roślin uprawnych jest jednak nie zawsze w pełni zadowalająca. Natomiast o grzybobójczym działaniu tych znanych benzazoliloksyacetamidów w ogóle dotychczas nie słyszano.

Stwierdzono, że lepsze właściwości chwastobójcze oraz właściwości grzybobójcze wykazują nowe 6-chlorobenzazoliloksyacetamidy o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki, R^1 i R^2 niezależnie od siebie oznaczają rodnik alkilowy, alkenylowy, alkinyłowy, ewentualnie podstawiony rodnik cykloalkilowy lub cykloalkenylowy, grupę chlorowcoalkilową, alkoksyalikilową, alkoksyalikilenoksyłową lub alkoksylową, rodnik aralkilowy lub ewentualnie podstawiony rodnik aryłowy, albo R^1 i R^2 wraz z atomem azotu, z którym są związane, oznaczają ewentualnie podstawiony, nasycony lub nienasycony rodnik heterocykliczny zawierający ewentualnie dalsze heteroatomy.

Nowe 6-chlorobenzazoliloksyacetamidy o wzorze 1, w którym podstawniki mają znaczenie wyżej podane, otrzymuje się w ten sposób, że 6-chlorobenzazole o wzorze 2, w którym X ma znaczenie wyżej podane, a A oznacza grupę odszczepialną przyciągającą elektrony, poddaje się reakcji z amidami kwasu glikolowego o wzorze 3, w którym R^1 i R^2 mają znaczenie wyżej podane,

ewentualne w obecności rozcieńczalnika i ewentualnie w obecności środka wiążącego kwas oraz ewentualnie w obecności katalizatora.

Stwierdzono, że nowe 6-chlorobenzazoliloksyacetamidy o wzorze 1 wykazują właściwości chwastobójcze, zwłaszcza selektywne właściwości chwastobójcze, a ponadto właściwości grzybobójcze.

Niespodziewanie nowe 6-chlorobenzazoliloksyacetamidy o wzorze 1 wykazują znacznie polepszoną aktywność chwastobójczą przeciwko trudnym do zwalczania chwastom przy porównywalnej wysokiej tolerancji w przypadku ważnych roślin uprawnych, a równocześnie lepszą aktywność grzybobójczą w porównaniu ze znanymi benzazoliloksyacetamidami, takimi jak N-metylo-2-benzotiazoliloksyacetanilid, które są związkami zbliżonymi pod względem budowy chemicznej i zakresu działania.

Nowe 6-chlorobenzazoliloksyacetamidy są ogólnie określone wzorem 1. Korzystne są związki o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki, a R^1 i R^2 niezależnie od siebie oznaczają prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1-8 atomach węgla, prosty lub rozgałęziony rodnik alkenylowy i alkinyłowy o 2-8 atomach węgla, ewentualnie jedno- lub wielopodstawiony jednakowymi lub różnymi podstawnikami rodnik cykloalkilowy lub cykloalkenylowy o 3-7 atomach węgla, przy czym jako podstawniki bierze się zwłaszcza pod uwagę rodniki alkilowe o 1-4 atomach węgla, dalej oznaczają proste lub rozgałęzione grupy alkoksylowe, alkoksyalikilenoksylowe lub alkoksyalikilowe o 1-8 atomach węgla w poszczególnych grupach alkilowych lub alkilenowych, rodniki chlorowcoalkilowe o 1-8 atomach węgla i 1-5 atomach chlorowca, zwłaszcza fluoru, chloru i bromu, rodniki aralkilowe o 6-10 atomach węgla w części aryłowej i 1-2 atomach węgla w części alkilowej, dalej ewentualnie jedno- lub wielopodstawiony jednakowymi lub różnymi podstawnikami rodnik aryłowy o 6-10 atomach węgla, przy czym jako podstawniki bierze się pod uwagę chlorowce, proste lub rozgałęzione grupy alkilowe, alkoksylowe lub alkilotio o 1-4 atomach węgla, grupy chlorowcoalkilowe, chlorowcoalkoksylowe i chlorowcoalkilotio o 1-2 atomach węgla i 1-5 atomach chlorowca, zwłaszcza fluoru, chloru i bromu, a także grupy nitrowe, albo R^1 i R^2 wraz z atomem azotu, z którym są związane, oznaczają ewentualnie jedno- lub wielopodstawiony jednakowymi lub różnymi podstawnikami, nasycony lub nienasycony, 5-7-członowy układ heterocykliczny, przy czym jako podstawniki bierze się pod uwagę proste lub rozgałęzione rodniki alkilowe o 1-6 atomach węgla, również w postaci skondensowanego układu pierścieniowego, rodniki aryłowe o 6-10 atomach węgla, również w postaci skondensowanego układu pierścieniowego, albo grupy dioksyalikilenowe o 2-3 atomach węgla.

Szczególnie korzystne są związki o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki, a R^1 i R^2 niezależnie od siebie oznaczają proste lub rozgałęzione rodniki alkilowe o 1-6 atomach węgla, proste lub rozgałęzione rodniki alkenylowe i alkinyłowe o 2-6 atomach węgla, ewentualnie jedno- do trzykrotnie, jednakowo lub różnie podstawiony przez grupę metylową lub etylową rodnik cykloalkilowy lub cykloalkenylowy o 5-7 atomach węgla, dalej oznaczają proste lub rozgałęzione grupy alkoksylowe, alkoksyalikilenoksylowe lub alkoksyalikilowe o 1-6 atomach węgla w poszczególnych grupach alkilowych, grupy chlorowcoalkilowe o 1-6 atomach węgla i 1-5 atomach chlorowca, zwłaszcza fluoru, bromu i chloru, rodniki benzylowe oraz ewentualnie 1-3-krotnie, jednakowo lub różnie podstawione rodniki fenylowe, przy czym jako podstawniki szczególnie korzystne są rodniki metylowe, etylowe, grupy metoksylowe, metylotio, trójfluorometylowe, trójfluorometoksylowe, trójfluorometylotio, fluor, chlor lub grupy nitrowe, albo R^1 i R^2 wraz z atomem azotu, z którym są związane, tworzą ewentualnie 1-3-krotnie, jednakowo lub różnie podstawiony rodnik heterocykliczny o wzorze 4, 5, 6 i 7, przy czym jako podstawniki korzystnie wymienia się rodniki metylowe, etylowe i fenylowe.

Jako szczególnie korzystne związki wymienia się związki zebrane w tablicy 1.

T a b l i c a 1
Związki o wzorze 1

X	R ¹ ₂	R ² ₃	lub NR ¹ R ² ₄
0	CH ₃	CH ₃ O-CH ₂ -	
0	CH ₃	wzór 8	
0	CH ₃	wzór 9	
0	CH ₃	F ₃ C-CH ₂ -	
0	CH ₃	wzór 10	
0	CH ₃	wzór 11	
0	CH ₃	wzór 12	
0	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₂ -	
0	CH ₂ =CH-CH ₂ -	CH ₂ =CH-CH ₂ -	
0			wzór 13
0			wzór 14
0			wzór 7
0			wzór 15
0	CH ₃	HC≡C-CH ₂ -	
0	CH ₃ O	wzór 16	
0	/CH ₃ / ₂ CHO-	C ₂ H ₅ O-CH ₂ CH ₂ O-	
0	CH ₃	wzór 17	
0	CH ₃	wzór 18	
S	CH ₃	CH ₃ O-CH ₂ -	
S	CH ₃	HC≡C-CH ₂ -	
S	CH ₃	wzór 8	
S	CH ₃	wzór 9	
S	CH ₃	F ₃ C-CH ₂ -	
S	CH ₃	wzór 18	
S	CH ₃	wzór 17	
S	CH ₃	wzór 10	
S	CH ₃	wzór 11	
S	CH ₃ -	wzór 12	
S	CH ₃ O-	wzór 16	

c.d. tablicy 1

1	2	3	4
S	$/CH_3/2CHO-$	$/CH_3/2CH-$	
S	C_2H_5	$CH_2-CH-CH_2-$	
S	$CH_2-CH-CH_2-$	$CH_2-CH-CH_2-$	
S			wzór 14
S			wzór 13
S			wzór 7
S			wzór 15
S			wzór 19
O			wzór 4
S			wzór 20
O			wzór 20
O	CH_3-	$CH_2-CH-CH_2-$	
S	CH_3-	$CH_2-CH-CH_2-$	
O	CH_3O-CH_2-	wzór 16	
S	CH_3O-CH_2-	wzór 16	
O	$CH_3/CH_2/3-$	$CH_3/CH_2/3-$	
S	$CH_3/CH_2/3-$	$CH_3/CH_2/3-$	
O	C_2H_5-	$/CH_3/2CH-$	
S	C_2H_5-	$/CH_3/2CH-$	
O	$/CH_3/2CH-$	$C_2H_5OCH_2CH_2-O-$	
S	$/CH_3/2CH-$	$C_2H_5OCH_2CH_2-O-$	
O	CH_3-	wzór 21	
S	CH_3-	wzór 21	
S	CH_3-	wzór 22	
S	CH_3-	wzór 23	
O	CH_3-	wzór 22	
O	CH_3-	wzór 7	
S	CH_3-	wzór 24	
O	CH_3-	wzór 24	
S	CH_3-	wzór 25	
S	CH_3-	wzór 26	

c.d. tablicy 1

1	2	3	4
0	CH ₃ -	wzór 26	
0	CH ₃ -	n-H ₉ C ₄ -	
S	CH ₃ -	n-H ₉ C ₄ -	
0			wzór 27
S			wzór 27
0			wzór 28
S			wzór 28
0	C ₂ H ₅ -	CH ₂ -CH-	

W przypadku stosowania na przykład 2,6-dwuchlorobenzoksazolu i N-metyloanilidu kwasu glikolowego jako związków wyjściowych, przebieg reakcji można przedstawić za pomocą podanego na rysunku schematu.

Stosowane jako związki wyjściowe 6-chlorobenzazole są ogólnie określone wzorem 2. We wzorze 2 symbol X korzystnie oznacza atom tlenu lub siarki, A oznacza korzystnie atom chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu, albo grupę alkilosulfonylową lub aralkilosulfonylową, zwłaszcza grupę metylosulfonylową lub etylsulfonylową.

6-Chlorobenzazole są znane (np. europejski opis patentowy nr 43 573 lub opis patentowy RFN DOS nr 3025910) albo można je wytwarzać zgodnie ze znanymi metodami w prosty analogiczny sposób.

Stosowane również jako związki wyjściowe amidy kwasu glikolowego są ogólnie określone wzorem 3. We wzorze 3 symbole R¹ i R² korzystnie oznaczają grupy podane już jako korzystne przy omawianiu wzoru 1. Amidy kwasu glikolowego o wzorze 3 są również znane (np. opis patentowy RFN DOS 2904490, europejskie opisy patentowe nr nr 5501 i 29 171, opisy patentowe RFN DOS nr nr 3038598 i 3244956).

Jako rozcieńczalniki stosuje się rozpuszczalniki organiczne lub nieorganiczne. Korzystnie stosuje się węglowodory, takie jak toluen lub cykloheksan, chlorowcowęglowodory, takie jak chlorek metylenu, chloroform, dwuchloroetan lub chlorobenzen, ketony, takie jak aceton lub metyloizobutyloketon, etery, jak eter dwuetylowy, eter dwuizopropylowy lub eter metylo-III-rzęd. butylowy, alkohole, takie jak metanol, etanol lub izopropanol, amidy, takie jak dwumetyloformamid lub dwumetyloacetamid, sulfotlenki, takie jak sulfotlenek dwumetylowy, wodę lub wodne roztwory soli.

Jako sole stosuje się korzystnie chlorki lub siarczany metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, takie jak np. chlorek sodu, chlorek potasu lub chlorek wapnia. Korzystny jest chlorek sodu.

Reakcję prowadzi się korzystnie z zastosowaniem środków wiążących kwas. Jako takie środki stosuje się korzystnie silnie zasadowe związki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, na przykład tlenki, takie jak tlenek sodu, potasu, magnezu i wapnia, wodorotlenki, takie jak wodorotlenek sodu, potasu, magnezu i wapnia i/lub węglany, takie jak węglan sodu, potasu, magnezu i wapnia.

Korzystny może być dodatek 0,01-10% wagowych (w przeliczeniu na wprowadzony amid kwasu glikolowego o wzorze 3) katalizatora przenoszenia faz. Jako katalizatory takie wymienia się na przykład chlorek czterobutyloamoniowy, bromek czterobutyloamoniowy, bromek trójbutylo-metylofosfoniowy, chlorek trójmetylo-C₁₃/C₁₅-alkiloamoniowy, metylosiarczan dwubenzylowo-dwumetyloamoniowy, chlorek dwumetylo-C₁₂/C₁₄-alkilobenzylamoniowy, wodorotlenek czterobutyloamoniowy,

eter 18-koronowy-6, chlorek trójetylobenzyloamoniowy, chlorek trójmetylobenzyloamoniowy, bromek czteroetyloamoniowy.

Temperatura reakcji może się zmieniać w szerokich granicach, przy czym na ogół wynosi ona -50°C do $+100^{\circ}\text{C}$, korzystnie -20°C do $+100^{\circ}\text{C}$.

Reakcję prowadzi się na ogół pod normalnym ciśnieniem, lecz również pod ciśnieniem podwyższonym lub obniżonym, np. około $0,1 \times 10^5 \text{Pa}$ do $10 \times 10^5 \text{Pa}$. Do reakcji na 1 mol 6-chlorobenzazolu o wzorze 2 wprowadza się na ogół 0,1-10 moli, korzystnie 0,8-1,2 moli amidu kwasu glikolowego o wzorze 3 i 0,5-10 moli, korzystnie 0,5-3 mole zasady. Kolejność dodawania reagentów można dowolnie zmieniać, można również wprowadzać wszystkie składniki reakcji jednocześnie. Reakcję można prowadzić w sposób ciągły lub nieciągły. Obróbkę prowadzi się w znany sposób.

Substancje czynne o wzorze 1 można stosować jako defolianty, środki wysuszające, środki chwastobójcze, a zwłaszcza środki niszczące chwasty. Pod pojęciem chwastów w najszerszym znaczeniu należy rozumieć wszelkie rośliny rosnące w miejscach, w których są niepożądane. W zależności od stosowanej dawki związki o wzorze 1 można stosować jako totalne lub selektywne środki chwastobójcze.

Nowe substancje czynne można stosować w stosunku do następujących roślin:

chwasty dwuliścienne z gatunków: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Elix, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea;

uprawy dwuliścienne z gatunków: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita;

chwasty jednoliścienne z gatunków: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phlrum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagitaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera;

uprawy jednoliścienne z gatunków: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Zastosowanie nowych substancji czynnych nie ogranicza się jednak w żadnym razie do powyższych gatunków, lecz dotyczy w takim samym stopniu innych roślin.

Nowe substancje czynne w zależności od stężenia nadają się do totalnego niszczenia chwastów, np. na obiektach przemysłowych i torowiskach oraz na drogach i placach z drzewami lub bez drzew. Związki te można również stosować do zwalczania chwastów w uprawach trwałych, takich jak lasy, krzewy ozdobne, sady, winnice, uprawy cytrusów, orzechów, bananów, kawy, herbaty, karczuku, oliwek, kako, owoców jagodowych i uprawy chmielu, a także do selektywnego zwalczania chwastów w uprawach jednorocznych.

Nowe substancje czynne obok doskonałego działania przeciwko roślinom szkodliwym wykazują również dobrą tolerancję u ważnych roślin uprawnych. W związku z tym można je stosować jako selektywne środki do zwalczania chwastów w uprawach jednoliściennych, takich jak zboże i ryż, jak również w uprawach dwuliściennych, jak soja, bawełna, buraki cukrowe i inne.

Ponadto nowe substancje czynne wykazują w odpowiednich dawkach również silne działanie mikrobobójcze, w związku z czym można je stosować w praktyce do zwalczania niepożądanych mikroorganizmów. Nowe substancje czynne nadają się więc do stosowania jako środki ochrony roślin.

Środki grzybobójcze w dziedzinie ochrony roślin stosuje się do zwalczania Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Dobra tolerancja substancji czynnych w stężeniach niezbędnych do zwalczania chorób roślin pozwala na traktowanie nadziemnych części roślin, materiału sadzeniowego i siewnego oraz gleby.

Nowe substancje czynne nadają się też z wysokim skutkiem do zwalczania chorób ryżu, takich jak *Pyricularia oryzae*. Obok działania zapobiegawczego nowe związki wykazują zwłaszcza także właściwości systemiczne.

Substancje czynne można przeprowadzać w znane preparaty, takie jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pianki, pasty, granulaty, aerozole, substancje naturalne i syntetyczne impregnowane substancją czynną, drobne kapsułki w substancjach polimerycznych i w otoczkach do nasion, ponadto preparaty z palną wkładką, jak naboje, świece i spirale dymne i inne oraz preparaty ULV do mgławicowego rozpylania na zimno i ciepło.

Preparaty te można wytwarzać w znany sposób, na przykład przez zmieszanie substancji czynnej z rozcieńczalnikami, a więc ciekłymi rozpuszczalnikami, znajdującymi się pod ciśnieniem skroplonymi gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie z zastosowaniem środków powierzchniowo czynnych, na przykład emulgatorów i/lub dyspergatorów i/lub środków pianotwórczych. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować na przykład rozpuszczalniki organiczne jako środki ułatwiające rozpuszczanie. Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się na ogół związki aromatyczne, takie jak ksylen, toluen albo alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne takie jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, takie jak cykloheksan lub parafiny, na przykład frakcje ropy naftowej, alkohole, takie jak butanol lub glikol oraz ich etery i estry, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, rozpuszczalniki silnie polarne, takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy, oraz woda. Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki i nośniki stosuje się ciecze, które są gazami w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem, takie jak gazy aerozelotwórcze na przykład chlorowcowęglowodory, a także butan, propan, azot i dwutlenek węgla. Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki skalne, takie jak kaoliny, glinki, talk, kreda, atapulgity, montmorylonity lub ziemia okrzemkowa i syntetyczne mączki mineralne, takie jak kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu i krzemiany. Jako stałe nośniki dla granulatów stosuje się skruszone i frakcjonowane mączki naturalne, takie jak kalcyt, marmur, pumeks, sepiolit, dolomit oraz syntetyczne granulaty z mączek nieorganicznych i organicznych, jak również granulaty z materiału organicznego, takiego jak trociny, łupiny orzechów kokosowych, kolby kukurydzy i łodygi tytoniu. Jako emulgatory i/lub środki pianotwórcze stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, takie jak estry polioksyetylenu i kwasów tłuszczowych, etery polioksyetylenu i alkoholi tłuszczowych, na przykład etery alkilarylopoliglikolowe, alkilosulfoniowy, siarczany alkilowe, arylosulfoniowy oraz hydrolizaty białka. Jako dyspergatory stosuje się na przykład ligninowe ługi posulfitowe i metylocelulozę.

Preparaty mogą zawierać środki zwiększające przyczepność, takie jak karboksymetyloceluloza, polimery naturalne i syntetyczne, sproszkowane, ziarniste lub w postaci lateksu, takie jak guma arabska, alkohol poliwinylowy i polioctan winylu, oraz naturalne fosfolipidy, jak kefalina i lecytyna, oraz syntetyczne fosfolipidy. Jako dalsze dodatki można też stosować oleje mineralne i roślinne.

Można również dodawać barwniki, takie jak pigmenty nieorganiczne, na przykład tlenek żelaza, tlenek tytanu, błękit żelazowy i barwniki organiczne, takie jak barwniki alizarynowe, azowe i metaloftalocyjaninowe, a także substancje śladowe, takie jak sole żelaza, manganu, boru, miedzi, kobaltu, molibdenu i cynku.

Preparaty zawierają na ogół 0,1-95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5-90% wagowych.

W przypadku stosowania nowych związków jako środków chwastobójczych nowe substancje czynne można stosować jako takie albo w preparatach również w mieszaninie ze znanymi środkami chwastobójczymi, przy czym możliwe są gotowe mieszanki lub mieszaniny w zbiorniku.

Do tych mieszanin stosuje się znane herbicydy, takie jak np. 1-amino-6-etylotio-3-/-2,2-dwumetylopropylo/-1,3,5-triazyno-2,4/1H,3H/-dion lub N-/2-benzotiazolilo/-N,N'-dwumetylomocznik do zwalczania chwastów w zbożu: 4-amino-3-metylo-6-fenilo-1,2,4-triazyn-5/4H/-on do zwalczania chwastów w burakach cukrowych i 4-amino-6-/1,2-dwumetyloetylo/-3-metylo-tio-1,2,4-triazyn-5/4H/-on do zwalczania chwastów w soi. Możliwe, są również mieszaniny z N,N-dwumetylo-N'-/4-chloro-3-metylofenylo/-mocznikiem, N,N-dwumetylo-N'-/4-izopropylofenylo/-mocznikiem, z dalszymi triazynodionami lub kwasami pirydylo-fenoksy-propionowymi. Niektóre z tych mieszanin wykazują zaskakujące właściwości synergistyczne.

Można również stosować mieszaniny z innymi znanymi substancjami czynnymi, takimi jak substancje grzybobójcze, owadobójcze, roztoczebójcze, nicieniobójcze, substancje chroniące przed żerowaniem ptaków, substancje odżywcze dla roślin i środki polepszające strukturę gleby.

Substancje czynne można stosować jako takie, w postaci preparatów lub postaci użytkowych uzyskanych z nich przez dalsze rozcieńczanie, takich jak gotowe do użycia roztwory, zawiesiny, emulsje, proszki, pasty i granulaty. Środki stosuje się w znany sposób, np. przez podlewanie, opryskiwanie, rozpylanie, rozsypywanie. Nowe substancje czynne można stosować zarówno przed jak i po wejściu roślin. Można je również wprowadzać do gleby przed siewem.

Stosowane dawki mogą się wahać w szerokim zakresie. Zależą one głównie od rodzajużądanego efektu. Na ogół w przypadku stosowania tych związków jako środków chwastobójczych dawki wynoszą 0,1-10 kg substancji czynnej na ha powierzchni gleby, korzystnie 0,05-5 kg na ha.

W przypadku stosowania jako środków grzybobójczych nowe substancje czynne również mogą występować w różnych preparatach i postaciach użytkowych w mieszaninie z innymi znanymi substancjami czynnymi, takimi jak środki grzybobójcze, bakterio-bójcze, owadobójcze, roztoczebójcze, nicieniobójcze, chwastobójcze, substancje chroniące przed żerowaniem ptaków, substancje wzrostowe, substancje odżywcze dla roślin i środki polepszające strukturę gleby.

Substancje czynne mogą występować jako takie, w postaci preparatów lub uzyskanych przez dalsze rozcieńczanie postaci użytkowych, takich jak gotowe do użytku roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Środki stosuje się w znany sposób, np. przez podlewanie, zanurzanie, spryskiwanie, rozpylanie, rozpylanie mgławicowe, odymanie, wstrzykiwanie, szlamowanie, powlekanie, opylanie, rozsypywanie, zaprawianie na sucho, na wilgotno, na mokro, zaprawianie w zawieszinie lub inkrustowanie.

Przy traktowaniu części roślin stężenie substancji czynnej w postaciach użytkowych może się zmieniać w szerokich granicach. Na ogół stężenie to wynosi 1-0,0001% wagowych, korzystnie 0,5-0,001% wagowych. Przy traktowaniu nasion na ogół stosuje się substancję czynną w ilości 0,001-50 g na kg nasion, korzystnie 0,01-10 g. Przy traktowaniu gleby stosuje się substancję czynną w stężeniu 0,00001-0,1% wagowych, korzystnie 0,0001-0,02% wagowych w miejscu działania.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

P r z y k ł a d I. Związek o wzorze 29 (wzór kodowy 1). Do mieszaniny 3,3 g (0,02 mola) N-metyloanilidu kwasu glikolowego i 1,2 g (0,02 mola) sproszkowanego wodorotlenku potasu w 50 ml izopropanolu wprowadza się w temperaturze -15°C roztwór 4 g (0,02 mola) 2,6-dwuchlorobenzotiazolu w 10 ml acetonitrylu i po zakończeniu dodawania miesza się w ciągu 15 godzin w temperaturze -5°C . Następnie mieszaninę reakcyjną wlewa się do wody, odsysa wytrąconą substancję stałą, przemycza wodą, suszy i przekrystalizowuje z mieszaniny kwas octowy/eter naftowy/1:1/. Otrzymuje się 4 g (75% wydajności teoretycznej) 2-/6-chlorobenzotiazolilo-2/-N-metylo-oksycetanilidu o temperaturze topnienia 108°C .

P r z y k ł a d II. Związek o wzorze 30 (nr kodowy 2). Do mieszaniny 8,2 g (0,05 mola) N-metyloanilidu kwasu glikolowego i 3,1 g (0,05 mola) sproszkowanego wodorotlenku potasu w 80 ml izopropanolu wkrapla się w temperaturze -10°C , mieszając, roztwór 9,4 g (0,05 mola) 2,6-dwuchlorobenzoksazolu w 20 ml izopropanolu i po zakończeniu dodawania miesza się dalej w ciągu 15 godzin w temperaturze -5°C . Następnie mieszaninę reakcyjną wylewa się do wody, odsysa wytrąconą substancję stałą, przemycza wodą i suszy. Otrzymuje się 13 g (82% wydajności teoretycznej) 2-/6-chlorobenzoksazolilo-2/-N-metylo-oksycetanilidu o temperaturze topnienia 139°C .

Analogicznie można wytwarzać związki o wzorze 1 zebrane w tablicy 2.

Tablica 2
Związki o wzorze 1

Nr kodowy związku	R ¹	R ²	względnie NR ¹ R ²	X	tempera- tura top- nienia
1	2	3	4	5	6
3	CH ₃	CH ₃ /CH ₂ /3-		0	78-79°C
4			wzór 19	0	112°C
5			wzór 31	0	82°C
6			wzór 6	0	118°C
7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		0	80°C
8	CH ₃	CH ₃		S	160°C
9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		S	76°C
10	CH ₃	CH ₃ /CH ₂ /3-		S	94°C
11	CH ₃ /CH ₂ /2-	CH ₃ /CH ₂ /2-		S	71°C
12			wzór 31	S	78°C
13			wzór 19	S	98°C
14			wzór 6	S	84°C
15	CH ₂ =CH-CH ₂ -	CH ₂ =CH-CH ₂ -		S	70°C
16			wzór 14	S	88°C
17	CH ₃	wzór 18		S	144°C
18	CH ₃	CH≡C-CH ₂ -		S	115°C
19			wzór 18	S	142°C
20			wzór 7	S	162°C
21	CH ₃	CH ₃ OCH ₂ -		S	77°C
22	CH ₃	wzór 17		S	123°C
23	CH ₃	wzór 32		S	126°C
24	CH ₃ /CH ₂ /3-	CH ₃ /CH ₂ /3-		S	67°C
25	C ₂ H ₅ -	CH ₂ =CH-		S	78°C
26	CH ₂ =CH-CH ₂ -	CH ₂ =CH-CH ₂ -		0	82°C
27	CH ₃	wzór 33		0	65°C
28	/CH ₃ /2CH-	C ₂ H ₅ O-CH ₂ -CH ₂ -O-		0	n _D ²⁰ = 1,5274
29	CH ₃	-S-C ₄ H ₉		0	79°C
30			wzór 14	0	98°C
31	CH ₃	CH ₃		0	120°C
32	CH ₃ -/CH ₂ /2-	CH ₃ -/CH ₂ /2-		0	59°C

Następujące przykłady ilustrują zastosowanie środka według wynalazku. W przykładach tych jako substancję porównawczą stosuje się związek (A) o wzorze 34, czyli 2-/benzotiazolilo-2/-N-metylo-oksycetanilid (znany z opisu patentowego RFN DOS nr 2903966 lub z europejskiego opisu patentowego nr 5501). W przykładzie III stosuje się ponadto jako substancję porównawczą związek (B) o wzorze 35, czyli 2-/5-chlorobenzotiazolilo-2/-N,N-sześciometylenooksycetamid (znany z opisu patentowego RFN DOS nr 3038652).

P r z y k ł a d III. Test przed. wzejściem. Rozpuszczalnik: 5 części wagowych acetonu. Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodaje podaną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

Nasiona roślin testowych wysiewa się do normalnej gleby i po upływie 24 godzin polewa preparatem substancji czynnej, przy czym utrzymuje się korzystnie stałą ilość wody na jednostkę powierzchni. Stężenie substancji czynnej w preparacie nie odgrywa roli, decydująca jest tylko dawka substancji czynnej na jednostkę powierzchni. Po upływie 3 tygodni ocenia się stopień uszkodzenia roślin w % w porównaniu z rozwojem nietraktowanych roślin kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak działania (jak w przypadku nietraktowanej próby kontrolnej), a 100% oznacza całkowite zniszczenie.

Wyrażną wyższość w działaniu chwastobójczym przy porównywalnej selektywności w stosunku do roślin uprawnych w porównaniu ze znanym stanem techniki wykazują w tym teście np. związki o nr kodowych 3 i 6.

P r z y k ł a d IV. Test po wzejściu. Rozpuszczalnik: 5 części wagowych acetonu. Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodaje podaną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńcza wodą dożądanego stężenia. Preparatem substancji czynnej spryskuje się testowane rośliny o wysokości 5-15 cm tak, aby na jednostkę powierzchni przypadała żądana ilość substancji czynnej. Stężenie w cieczy do opryskiwania dobiera się tak, aby w 2000 litrów wody na ha znajdowała się żądana ilość substancji czynnej. Po upływie 3 tygodni ocenia się stopień uszkodzenia roślin w % w porównaniu z rozwojem nietraktowanych roślin kontrolnych, przy czym 0% oznacza brak działania (jak w przypadku nietraktowanej próby kontrolnej), a 100% oznacza całkowite zniszczenie.

Wyrażną wyższość w działaniu chwastobójczym przy porównywalnej selektywności w stosunku do roślin uprawnych w porównaniu ze znanym stanem techniki wykazuje w tym teście np. związek o nr kodowym 6.

P r z y k ł a d V. Testowanie Pyricularia (ryż) - działanie systemiczne. Rozpuszczalnik: 12,5 części wagowych acetonu. Emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylopoliglikolowego.

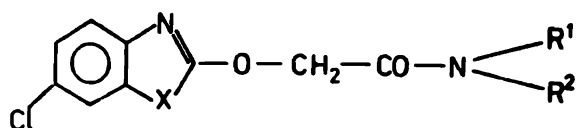
W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i koncentrat rozcieńcza wodą i podaną ilością emulgatora dożądanego stężenia.

W celu zbadania właściwości systemicznych 40 ml preparatu substancji czynnej polewa się glebę standardową, w której wyhodowano młode rośliny ryżu. W 7 dni po traktowaniu rośliny zakaża się wodną zawiesiną zarodników Pyricularia oryzae, po czym rośliny przechowuje się w cieplarni w temperaturze 25°C i przy względnej wilgotności powietrza 100%. W 4 dni po zakażeniu ocenia się stopień porażenia.

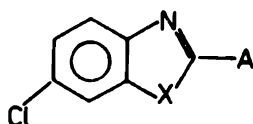
Wyrażną wyższość w działaniu grzybobójczym w porównaniu ze znanym stanem techniki wykazują w tym teście np. związki o nr kodowym 3, 6 i 7.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

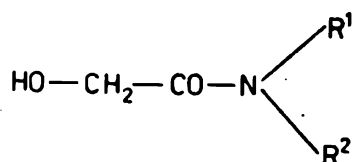
Środek chwastobójczy i grzybobójczy, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera przynajmniej jeden 6-chlorobenzazoliloksyacetamid o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki, a R^1 i R^2 niezależnie od siebie oznaczają rodniki alkilowe, alkenylowe, alkinyłowe, ewentualnie podstawione rodniki cykloalkilowe i cykloalkenylowe, rodniki chlorowcoalkilowe, alkoksyalilowe, alkoksyaliklenoksylowe lub alkoksylowe, rodniki aralkilowe lub ewentualnie podstawione rodniki aryłowe, albo R^1 i R^2 wraz z atomem azotu, z którym są związane, oznaczają ewentualnie podstawiony, nasycony lub nienasycony układ heterocykliczny, który może zawierać dalsze heteroatomy.



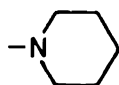
WZÓR 1



WZÓR 2



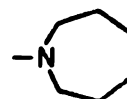
WZÓR 3



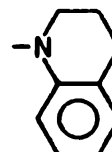
WZÓR 4



WZÓR 5



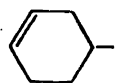
WZÓR 6



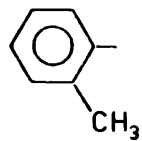
WZÓR 7



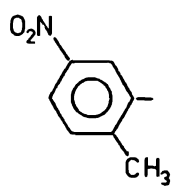
WZÓR 8



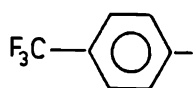
WZÓR 9



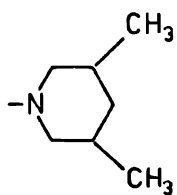
WZÓR 10



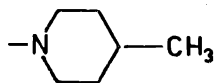
WZÓR 11



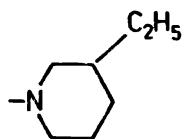
WZÓR 12



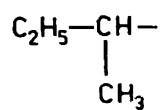
WZÓR 13



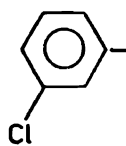
WZÓR 14



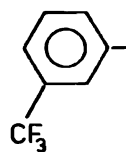
WZÓR 15



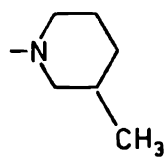
WZÓR 16



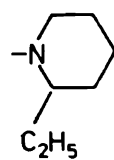
WZÓR 17



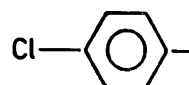
WZÓR 18



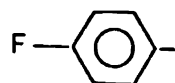
WZÓR 19



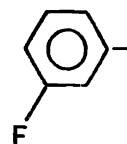
WZÓR 20



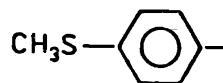
WZÓR 21



WZÓR 22

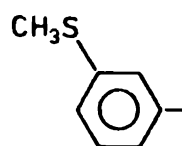


WZÓR 23

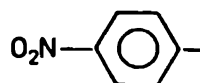


WZÓR 24

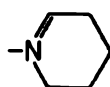
142 086



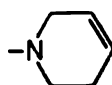
WZOR 25



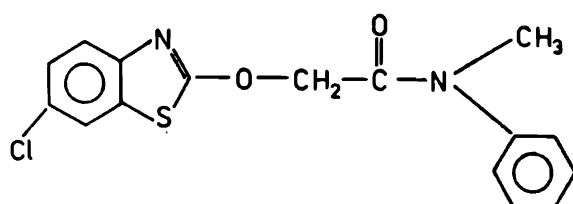
WZOR 26



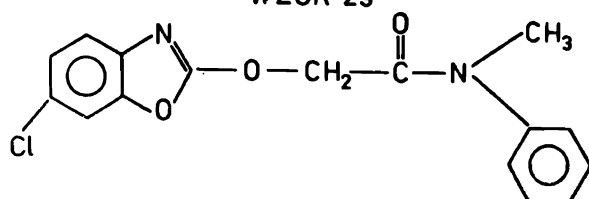
WZOR 27



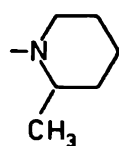
WZOR 28



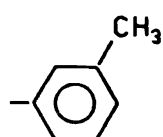
WZOR 29



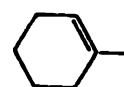
WZOR 30



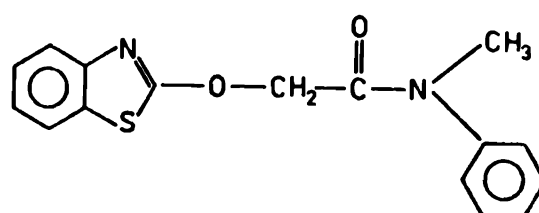
WZOR 31



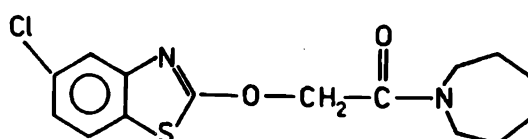
WZOR 32



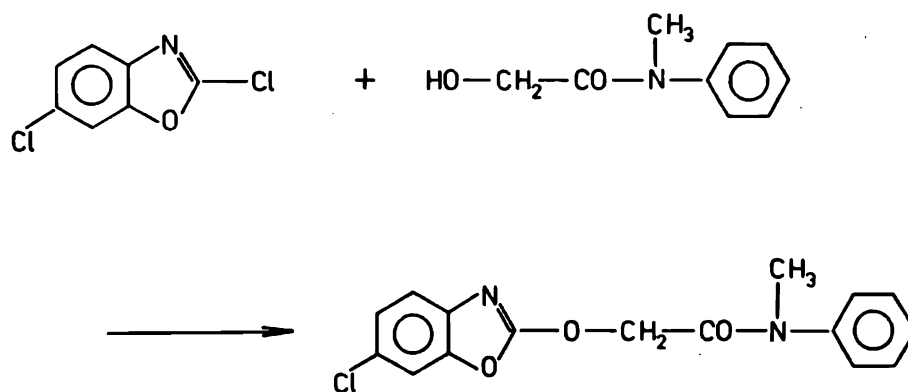
WZOR 33



WZOR 34



WZOR 35



SCHEMAT