



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.07.1969 (P. 134 858)

Pierwszeństwo: 17.07.1968 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 27.11.1975

Kl. 451,9/12

MKP A01n 9/12

CZYTELNICIA

Urzędu Patentowego
Wielki Dział

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Agripat S.A., Bazylea (Szwajcaria)

Środek chwastobójczy

1 Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający jako substancję biologicznie czynną nowe pochodne 1,3,4-tiadiazolilo-(2)-moczniaka.

Nowe pochodne 1,3,4-tiadiazolilo-(2)-moczniaka znajdujące się w środku chwastobójczym według wynalazku mają wzór ogólny 1, w którym R_1 oznacza grupę węglowodorową alifatyczną albo cykloalifatyczną, nasyconą albo nienasyconą, ewentualnie typu eterowego lub podstawioną chlorowcem, zawierającą najwyżej 6 atomów węgla, R_2 oznacza atom wodoru albo niższą alifatyczną lub cykloalifatyczną grupę węglowodorową zawierającą najwyżej 6 atomów węgla, R_3 oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową zawierającą 6 atomów węgla, a R_4 oznacza grupę węglowodorową alifatyczną albo cykloalifatyczną, nasyconą albo nienasyconą, ewentualnie typu eterowego albo podstawioną chlorowcem albo niższą grupę alkoksylową zawierającą najwyżej 10 atomów węgla.

We wzorze ogólnym 1 R_1 , R_2 i R_4 jako alifatyczne grupy węglowodorowe o łańcuchach prostych lub rozgałęzionych oznaczają zwłaszcza niższe grupy alkilowe takie, jak grupa metylowa, etylowa, n-propylowa, izopropylowa, n-butyłowa, II-rz. butylowa, III. rzęd. butylowa, izobutyłowa, a także grupa pentylowa i heksylowa oraz normalne, nienasycone, alifatyczne grupy węglowodorowe na przykład grupy alkenylowe lub alkiny-

2 lowa, a także propenylowa, propynylowa i alki-
lopropynylowa. Wymienione alifatyczne grupy węglowodorowe oznaczone we wzorze ogólnym 1 symbolami R_1 i R_2 mogą zawierać jeden lub kilka atomów chlorowca takiego jak fluor, brom i/lbo jod. Alifatycznymi grupami typu eterowego mogą być grupy alkoksylowe i alkilotio, przy czym ich część alkilową stanowią niższe grupy alkilowe. W tych złożonych grupach alkoksylowych i alkilotioalkilowych liczba atomów węgla korzystnie nie powinna przekraczać 6. R_1 , R_2 i R_4 jako cykloalifatyczne grupy węglowodorowe są korzystnie nasyconymi grupami cykloalkilowymi. R_1 i R_2 jako grupa cykloalkilowa jest grupą monocykliczną i zawiera najwyżej 6 atomów węgla, podczas gdy R_4 jako grupa cykloalkilowa może być grupą zarówno mono-, jak i policykliczną i zawiera do 10 atomów węgla. Są to takie grupy, jak grupa cyklopropylowa, 1-metylocyklopropylowa, cyklobutyłowa, cyklopentylowa, cykloheksylowa, cykloheptyłowa, cyklooktyłowa, dwucykloheksylowa, dwucykloheptyłowa, dwucyklooktyłowa, trójcyklononyłowa, czterocyklononyłowa.

Nowe pochodne 1,3,4-tiadiazolilo-(2)-moczniaka o wzorze ogólnym 1, otrzymuje się działaniem 2-amino-1,3,4-tiadiazolu o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie na ester kwasu chlorowcomrówkowego albo na fosgen w obecności środka wiążącego kwas, a na-

3

stepnie otrzymaną pochodną karbaminową poddaje się reakcji z aminą o wzorze ogólnym 3, w którym R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie. Jako ester kwasu chlorowcomrówkowego stosuje się korzystnie chloromrówczan fenylu i ester fenylowy kwasu chlorotio węglowego. W ten sposób otrzymuje się takie pochodne kwasu karbaminowego, jak ester O-fenylowy kwasu N-(5-tio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)-karbaminowego, ester O-(S)-fenylowy kwasu N-(5-tio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)-tiokarbaminowego, chlorek N-(5-tio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)-karbamylu z prawie ilościową wydajnością.

Estry fenylowe kwasu chlorowcomrówkowego i chlorowcotio węglowego są znane albo można je otrzymać w znany sposób. Porównaj D. G. Crosby et al [J. Am. Chem. Soc. 76, 4458 (1954)].

Jako substancję wiążącą kwasy stosuje się najkorzystniej trzeciorzędowe aminy takie jak trójalkiloaminy, zasady pirydynowe, a także wodorotlenki i tlenki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych. Temperatura reakcji mieści się w zakresie temperatur od 0 do 150°C. Reakcja pomiędzy pochodną kwasu karbaminowego i pierwszo- lub drugorzędową aminą o wzorze ogólnym 3 przebiega w temperaturze znajdującej się w zakresie temperatur od -40° do 150°C, najkorzystniej od 0 do 100°C. Te nowe pochodne mocznika otrzymuje się z dobrą wydajnością i o dużej czystości. Nowe związki są trwałe, rozpuszczają się w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych, są jednak trudno rozpuszczalne w wodzie.

Pochodne 1,3,4-tiadiazolilo-(2)-mocznika o wzorze ogólnym 1, w którym R_3 oznacza atom wodoru, można otrzymać przez poddanie 2-amino-1,3,4-tiadiazolu o wzorze ogólnym 2 reakcji z izocyjanianem o wzorze ogólnym R_4 -NCO.

Reakcję tę prowadzi się w środowisku obojętnych wobec stosowanych substancji wyjściowych rozpuszczalników i rozcieńczalników. W tym celu stosuje się węglowodory alifatyczne, aromatyczne i chlorowcowęglowodory takie jak benzen, toluen, ksylen, chloroform, chlorowane etyleny, amidy N,N-dwualkilowe takie, jak dwualkiloformamid, eter i związki eterowe, wyższe ketony takie jak keton metylowoetylowy.

Nowe pochodne 1,3,4-tiadiazolilo-(2)-mocznika o wzorze ogólnym 1, otrzymuje się również poddając 5-merkpto-1,3,4-tiadiazolilomocznik o wzorze ogólnym 4, w którym B oznacza atom wodoru, jon sodu lub potasu albo równoważnik jonowy metalu ziem alkalicznych, a R_2 , R_3 i R_4 mają takie same znaczenie jak we wzorze ogólnym 1, reakcji z halogenkiem o wzorze ogólnym R_1 -Hal, w którym Hal oznacza atom chloru, bromu albo jodu, a R_1 ma znaczenie podane przy wzorze ogólnym 1.

Reakcję tę prowadzi się ewentualnie w obecności zasady i w środowisku obojętnego wobec stosowanych substancji wyjściowych rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika. Temperatura reakcji mieści się w zakresie temperatur od 0° do 150°C najkorzystniej od 20° do 100°. Zamiast związku o wzorze ogólnym R_1 -Hal można stosować odpowiednie estry różnych kwasów, na przykład ester kwasu

4

siarkowego, taki jak siarczan alkilu albo ester aromatycznego kwasu sulfonowego takiego jak kwas O-toluenosulfonowy.

Nowe pochodne 1,3,4-tiadiazolilo-(2)-mocznika otrzymuje się także poddając 2-amino-1,3,4-tiadiazol o wzorze ogólnym 2, reakcji z halogenkiem karbamylu o wzorze ogólnym 5, w którym Hal, R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie w obecności środka wiążącego kwas.

Substancje wyjściowe o wzorze ogólnym 2 można otrzymać w znany sposób na przykład poddając odpowiednią pochodną tiosemikarbazydu reakcji z dwusiarczkiem węgla w środowisku pirydyny, a następnie otrzymany 2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiadiazol poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym R_1 -Hal (L. L. Bamba The Chemistry of Heterocyclic Compounds, str. 143 (1952)).

Wzór ogólny 2 obejmuje obok znanych związków także związki dotychczas nie opisane. Pochodne 5-merkpto-1,3,4-tiadiazolilomocznika o wzorze ogólnym 4 są nowymi związkami i mogą być otrzymane w wyniku reakcji pomiędzy grupą aminową 2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiadiazolu i estrem fenylowym kwasu chlorowcomrówkowego lub fosgenem i aminą o wzorze ogólnym 3 albo izocyjanianem o wzorze ogólnym R_4 -NCO.

Niektóre pochodne zarówno 2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiadiazolu o wzorze ogólnym 2, jak i 5-merkpto-1,3,4-tiadiazolilomocznika o wzorze ogólnym 4 wykazują własności mikrobobójcze.

Nowe pochodne 1,3,4-tiadiazolilo-(2)-mocznika o wzorze ogólnym 1 wykazują szczególne własności herbicydowe i mogą być stosowane do zwalczania chwastów jedno- i dwuliściennych. Szczególnie korzystne własności herbicydowe wykazują nowe pochodne mocznika o wzorze ogólnym 1, zawierające atom wodoru co najmniej w położeniu R_2 albo R_3 . Nowe pochodne mocznika stosowane w dużych stężeniach działają jako herbicyd totalny, a w niższych jako herbicyd selektywny. Przy ich pomocy można zwalczać bardzo odporne, głęboko ukorzeniające się chwasty takie jak rośliny strączkowe i baldaszkowate. Mogą one być z powodzeniem stosowane zarówno przed jak i po wschodowo. Przez ich zastosowanie można zniszczyć lub zahamować w rozwoju chwasty polne takie jak prosowate (*Panicum* sp), gorczycowate (*Sinapis* sp), komosowate (*Chenopodiaceae*), wyczyniec polny (*Alopecurus agrestis*), rumiankowate (*Matricaria* sp) nie czyniąc szkody roślinom uprawnym takim jak zboża.

W celu określenia własności herbicydowych nowych związków przebadano następujące pochodne 1,3,4-tiadiazolilomocznika:

1. N - [5 - metylotio - 1,3,4-tiadiazolilo - (2)] - N,N'-dwumetylomocznik
2. N - [5-metylotio - 1,3,4-tiadiazolilo - (2)] - N'-metylomocznik
3. N - [5 - (2 - propynylo - 1,3,4-tiadiazolilo-(2)) - N'-metylomocznik
4. N - [5 - (2' - chloroallilotio) - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)] - N' - metylomocznik
5. N - [5 - (2' - chloroallilotio) - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)] - N,N' - dwumetylomocznik

6. N - [5 - izopropylotio - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)] -
- N' - metylomocznik
7. N - [5 - metylotio - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)] - N,
N' - dwumetylomocznik
8. N - [5 - metylotio - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)] - N - 5
- cyklopropylo - N' - metylomocznik
9. N - [5 - metylotio - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)] - N,
N' - dwumetylomocznik
10. N - [5 - metylotio - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)] - N' -
- metoksy - N' - metylomocznik 10
11. N - [5 - izopropylotio - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)]
- N' - N' - dwumetylomocznik
12. N - [5 - (2' - etoksyetylotio) - 1,3,4 - tiadiazolilo -
- (2)] - N' - metylomocznik
13. N - [5 - (3' - jodo - 2 - propynylo) - 1,3,4 - tia- 15
diazolilo - (2)] - N' - metylomocznik
14. N - [5 - (2' - chloroallilotio) - 1,3,4 - tiadiazolilo -
- (2)] - N', N' - dwumetylomocznik
15. N - [5 - (2' - etoksyetylotio) - 1,3,4 - tiadiazolilo -
- (2)] - N', N' - dwumetylomocznik
16. N - [5 - metylotio - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)] - N' -
- metylo - N' - n - butylomocznik 20
17. N - [5 - allilotio - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)] - N' -
- metylomocznik
18. N - [5 - etylotio - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)] - N' - 25
- metylomocznik
19. N - [5 - metylotio - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)] - N' -
- cyklopropylomocznik
20. N - [5 - metylotio - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)] - N' -
- allilomocznik
21. N - [5 - allilotio - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)] - N', N' -
- dwumetylomocznik 30
22. N - [5 - metylotio - 1,3,4 - tiadiazolilo - (2)] - N' -
- metylo - N' - (3 - butyn - 2 - ylo) - mocznik.

a) Badanie wpływu na kiełkowanie nasion.

Metoda:

Substancję biologicznie czynną miesza się z obo-
jętnym nośnikiem (talkiem) w stosunku 1:9.
Otrzymany 10% preparat miesza się następnie z 40
ziemią ogrodniczą tak, aby 1 litr ziemi zawierał
0,5 g substancji biologicznie czynnej. Ziemią tą
napęlnia się szalki Petriego i zasiewa owsem, sto-
kłosą, gorczycą i wyką. Wyniki badań ocenia się
po 20 dniach od momentu zasiania i wyraża je
w skali 10-stopniowej.

W skali tej 10 oznacza brak uszkodzeń (rośliny
badane nie różnią się od roślin kontrolnych), 9—1
oznacza wzrastający stopień uszkodzeń, 0 oznacza
obumaranie roślin.

b) Badanie działania herbicydowego na rośliny:

Metoda:

Szalki Petriego napęlniono ziemią ogrodniczą
i zasiano w niej owies i gorczycę. Ciecz oprysko-
wą przygotowano z 25% emulsji rozcieńczając ją
wodą tak, aby otrzymać stężenie substancji bio-
logicznie czynnej wynoszące 0,5 g w 100 ml wody
i taką dawką traktowano 1 m² powierzchni wów-
czas kiedy rośliny gorczycy znajdowały się w
stadium cztero-sześciolistnym. Ocenę wyników ba-
dań dokonano po 14 dniach od momentu zabiegu
i wyrażono je w skali 10-stopniowej opisanej
wyżej. Rezultaty badań na kiełkowanie i dzia-
lanie herbicydowe:

Substancja biologicz- nie czynna	Badanie wpływu na kiełkowanie nasion, (Ocena działania po 20 dniach.)				Badanie działania herbicydowego na rośliny. (Ocena działania po 14 dniach.)	
	owies	sto- kłosa	gor- czyca	wyka	owies	gor- czyca
1	2	3	4	5	6	7
1	0	0	0	0	2	0
2	0	0	0	0	3	0
3	0	0	0	0	—	—
4	0	0	0	0	7	0
5	0	0	0	0	1	0
6	0	0	0	0	—	—
7	0	0	0	0	7	0
8	0	0	0	0	7	0
9	0	0	0	0	—	—
10	0	0	0	0	4	0
11	0	0	0	0	7	1
12	0	0	0	0	3	2
13	1	0	0	2	—	—
14	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0
16	0	0	0	1	2	0
17	0	0	0	1	1	0
18	0	0	0	0	1	0
19	0	0	0	0	—	—
20	0	0	0	0	—	—
21	0	0	0	2	—	—
22	1	0	0	2	—	—

Badania przedwzchodowe na owsie.

Metoda:

W świeżo przygotowanych rozsadnikach wy-
siano nasiona rośliny badanej (owsa) i potraktowa-
no zawiesiną wodną substancji biologicznie
czynnej przygotowaną z 25% proszku zawiesino-
wego. Zastosowano dawkę 110 ml cieczy oprysko-
wej na 1 m² powierzchni.

Stężenie substancji biologicznie czynnej w kg/ha:		3	2	1,5
Działanie herbicydowe na chwasty w %	N-[5-metylotio- -1,3,4-tiadiazolilo (2)]-N',N'-dwumety- lomocznik (według wynalazku)	95%	90%	90%
	N-[1,3-benzotiazol- ilo(2)]-N'metylo- mocznik (związek znany z patentu Stanów Zjednoczo- nych Ameryki nr 2756135)	30%	0%	0%
Działanie fitotoksyczne na owies	N-[5-metylotio- -1,3,4-tiadiazolilo(2)] N',N'-dwumetylo- mocznik	2	2	2
	N-[1,3-benzotiazol- ilo(2)]-N'metylo- mocznik	1	1	1

Badano chwasty takie jak *Chemopodium album*, *Polygonum pers.*, *Capsella bursa past.*, *Sinapis arv.* zasiane w sposób naturalny.

Rezultaty badań:

Działanie herbicydowe na rośliny uprawne i chwasty oceniano po 62 dniach. Jako wzorzec zastosowano znany herbicyd.

Wnioski końcowe:

Substancja biologicznie czynna środka według wynalazku wykazuje korzystne selektywne działanie herbicydowe i w stosowanych dawkach nie wykazuje wcale albo w małym stopniu działanie fitotoksyczne na rośliny uprawne, podczas gdy substancja porównywana wykazuje słabe (albo całkowity brak) działanie herbicydowe w stosunku do chwastów i roślin uprawnych. W dalszych trzech badaniach stosowano następujące substancje biologicznie czynne:

I. N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N,N'-dwumetylomocznik (według wynalazku);

II. N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-metylomocznik (według wynalazku);

III. N-[1,3-benzotiazolilo-(2)]-N'-metylomocznik (związek znany z patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2756135);

IV. N-[3-trójfliuorometylofenylo]-N,N'-dwumetylomocznik (związek znany z patentu belgijskiego 594227);

V. N-[3,4-dwuchlorofenylo]-N,N'-dwumetylomocznik (związek znany z patentów Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2655444—447).

Badania powschodowe na lnie.

Metoda:

Nasiona lnu zasiano w świeżo przygotowanych rozsadnikach i potraktowano zawiesiną wodną substancji biologicznie czynnej, sporządzoną z 25% proszku zawiesinowego, po 22 dniach od wejścia roślin. W badaniach stosowano dawkę 110 ml cieczy opryskowej na m² powierzchni. Badano również chwasty takie jak *Chenopodium album*, *Polygonum pers.*, *Capsella bursa past.*, *Sinapis arv.* zasiane w sposób naturalny.

Rezultaty badań:

Po upływie 32 dni od momentu zabiegu oceniono działanie fitotoksyczne badanych substancji biologicznie czynnych na rośliny uprawne i ich działanie herbicydowe na chwasty.

Jako wzorce stosowano znane herbicydy:

Substancja biologicznie czynna (stosowane stężenie 0,75 kg/ha)	Działanie herbicydowe na chwasty:	Działanie fitotoksyczne na len
I	90	1
II	90	1
III	0	1
IV	70	1
V	55	1

Wnioski końcowe:

Substancje biologicznie czynne środka według wynalazku wykazują w stosowanych stężeniach bardzo dobrą skuteczność herbicydową wobec

chwastów zasianych w sposób naturalny i małą fitotoksyczność w stosunku do lnu, podczas gdy substancje porównywane nie są wprawdzie fitotoksyczne w stosunku do lnu, ale również nie wykazują wcale (albo nie wystarczającą) skuteczności herbicydowej wobec badanych chwastów.

Badania przedwschodowe na sztucznie zasianych chwastach takich jak *Galium apar.*, *Pastinaca sat.*, *Sinapis alba*, *Vicia sat.* (Chwasty zasiane w sposób naturalny nie były brane pod uwagę.)

Metoda:

Nasiona wymienionych chwastów zasiano w świeżo przygotowanych rozsadnikach i potraktowano zawiesiną wodną sporządzoną z proszku zawiesinowego zawierającego 25% badanej substancji biologicznie czynnej. Stosowano 160 ml cieczy opryskowej na 1 m² powierzchni.

Rezultaty badań:

Skuteczność herbicydową w stosunku do zasianych chwastów oceniono po 54 dniach. Jako substancje porównawcze stosowano znane herbicydy.

Substancja biologicznie czynna (Stosowane stężenie 2; 1 kg/ha)	Skuteczność herbicydowa							
	Pastinaca		Galium		Vicia sat.		Sinapis	
	2	1	2	1	2	1	2	1
I	7	7	8	8	9	9	8	8
II					9	9		
III	1	1	1	1	1	1	1	1
IV	2	1	9	2	7	4	1	1
V	1	1	4	3	7	3	5	3

Wnioski końcowe:

Z podanych rezultatów wyraźnie wynika wyższa skuteczność związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku przy zwalczaniu badanych chwastów w porównaniu ze znanymi herbicydami.

Badania powschodowe na sztucznie zasianych chwastach i kukurydzy.

Metoda:

Nasiona chwastów: *Galium apar.* i *Pastinaca sat.* oraz rośliny uprawnej — kukurydzy zasiano w świeżo przygotowanych rozsadnikach. Po 22 dniach od momentu wejścia badane rośliny potraktowano wodną zawiesiną sporządzoną z proszku zawiesinowego zawierającego 25% badanej substancji biologicznie czynnej. Stosowano 110 ml cieczy opryskowej na 1 m² powierzchni.

Badano również chwasty takie jak *Chenopodium album*, *Polygonum pers.*, *Capsella bursa past.*, *Sinapis arv.* zasiane w sposób naturalny.

Rezultaty badań:

Działanie fitotoksyczne na uprawne rośliny i skuteczność herbicydową wobec wymienionych chwastów badanych substancji biologicznie czynnych oceniono po 31 dniach od chwili zabiegu. Jako substancje porównawcze stosowano znane herbicydy.

Substancja biologicznie czynna (Stosowane stężenia 1; 0,5 kg/ha)	Skuteczność herbicydowa w % w stosunku do naturalnych chwastów		Działanie fitotoksyczne					
			Galium apar.		Pastinaca sat.		Kukurydza	
	1	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5
I	100	95	9	9	9	9	1	1
II	98	95	8	8	9	9	1	1
III	0	0	1	1	2	1	1	1
IV	98	90	1	1	1	1	1	1

Wnioski końcowe:

Tylko oba związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku wykazują bardzo dobrą skuteczność herbicydową w stosunku do naturalnych i sztucznie zasianych chwastów.

Badania nad totalnym zwalczaniem chwastów.
Metoda:

Zachwaszczoną łąkę potraktowano, w środku lata, zawiesiną wodną z proszku zawiesinowego zawierającego 25% substancji biologicznie czynnej. Stosowano 200 ml cieczy opryskowej na 1 m² powierzchni.

Rezultaty badań:

Skuteczność herbicydową badanych związków oceniono po 98 dniach od momentu zabiegu. Jako substancje porównawcze stosowano znane herbicydy.

Substancja biologicznie czynna	Skuteczność herbicydowa w % przy stężeniu substancji biologicznie czynnej w kg/ha:		
	20	6	4
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N',N'-dwumetylomocznik (według wynalazku)	100	98	98
N-[3,4-dwuchlorofenylo]-N',N'-dwumetylomocznik (związek znany z patentów Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2655444-447)	98	90	50
N-(3,4-dwuchlorofenylo)-N'-metoksy-N'-metylomocznik (związek znany z patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2960534)	98	30	0

Wnioski końcowe:

Związek stanowiący substancję czynną środka według wynalazku wykazał bardzo dobrą i długotrwałą skuteczność herbicydową już w stężeniu 4 kg/ha, podczas gdy porównane związki wykazały taki sam wynik dopiero w stężeniu 4—5 razy większym.

Nowe substancje biologicznie czynne nie działają szkodliwie na zboża. Ciężkie uszkodzenia występują dopiero przy dawkach ponad 10 kg/ha podczas gdy znajdujące się w handlu pochodne mocznika N-fenilo-N',N'-dwumetylomocznik (fenuron) i N-3,4-dwuchlorofenilo-N',N'-dwumetylomocznik (diuron) wykazują takie uszkodzenia przy dawkach 2 kg/ha i niższych.

W celu otrzymania preparatu herbicydowego miesza się substancję biologicznie czynną z odpowiednim nośnikiem i/albo środkiem dyspergującym. Dla zwiększenia zakresu stosowania można do takich preparatów dodawać inne herbicydy, na przykład pochodne triazyny takie jak chlorowcodwuamino-s-triazyny, alkoksy- i alkilotiodwuamino-s-triazyny oraz triazole, diazyny takie, jak uracyl, a także alifatyczne kwasy karboksylowe i kwasy chlorowcokarboksylowe, chlorowcopochodne kwasu benzoowego i fenyllooctowego, kwasy aryloksyalkanokarboksylowe, hydrazydy, amidy, nityle i estry tych kwasów karboksylowych, karbaminowych i tiokarbaminowych, pochodne mocznika.

Jako dodatkowe herbicydy można stosować takie związki jak: 2-chloro-4,6-dwu(etyloamino)-s-triazyna; 2-chloro-4-etyloamino-6-izopropiloamino-s-triazyna; 2-chloro-4,6-dwu-(metoksypropiloamino)-s-triazyna; 2-metoksy-4,6-dwu-(izopropiloacetamido-6-metoksy-s-triazyna; 2-izopropiloamino-4-metoksypropiloamino-6-metylotio-s-triazyna; 2-metylotio-4,6-dwu(izopropiloamino)-s-triazyna; 2-metylotio-4,6-dwu(etyloamino)-s-triazyna; 2-metylotio-4-etyloamino-6-izopropiloamino-s-triazyna; 2-metoksy-4-etyloamino-6-izopropiloamino-s-triazyna; 2-metoksy-4,6-dwu(etyloamino)-s-triazyna; 2-chloro-4,6-dwu-(izopropiloamino)-s-triazyna; 5-bromo-3-II.rz.butylo-o-metylouracyl; 5-amino-5-chloro-1-fenylpirydazon-(6); 3,6-dwuhydroksy-1,2,3,6-czterowodoropirydazyna; dwunitro-II.rz. butylofenol i jego sole; pięciochlorofenol i jego sole; kwas trójchlorooctowy i jego sole; kwas 2,2-dwuchloropropionowy i jego sole; amid kwasu 2-chloro-N,N-dwuallilooctowego; hydrazyd kwasu maleinowego; kwas 2,3,6-trójchlorobenzoowy i jego sole; kwas 2,3,5,6-czterochlorobenzoowy i jego sole; kwas 2-metoksy-3,5,6-trójchlorobenzoowy i jego sole; kwas 2-metoksy-3,6-dwuchlorobenzoowy i jego sole; kwas 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoowy i jego sole; kwas 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoowy i jego sole; kwas 2-metylo-3,6-dwuchlorobenzoowy i jego sole; nityl 2,6-dwuchlorobenzoowy; 2,6-dwuchlorotiobenzamid; kwas 2,3,6-trójchlorofenylooctowy i jego sole; kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy i jego sole; kwas 2,4,5-trójchlorofenoksyoctowy, jego sole i estry; kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy, jego sole i estry; kwas 2-(2,4,5-trójchlorofenoksy)-propionowy, jego sole i estry; 2-(2,4,5-trójchlorofenoksy)-2,2-dwuchloropropionian etylu; kwas 4-(2,4-dwuchlorofenoksy)-masłowy, jego sole i estry; kwas 4-(2-metylo-4-chlorofenoksy)-masłowy, jego sole i estry; 2,3,6-trójchlorobenzylksypropanol; kwas 4-amino-3,5,6-trójchloropikolinowy; N'-cyklooktylo-N,N-dwumetylomocznik; 3-fenilo-1,1-dwumetylomocznik; 3-(4'-chlorofenilo)-1,1-dwumetylomocznik;

Przytoczone niżej nowe związki o wzorze ogólnym 1 można stosować jako substancję biologicznie czynną w środkach chwastobójczych według wynalazku.

Związek	Tempera- tura top- nienia °C
1	2
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolo- -(2)]-N-allilo-N'-metylomocznik	125—127°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo- -(2)]-N-izopropyllo-N'-metylo- mocznik	108—111°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo- -(2)]-N-cyklopropyllo-N'-metylo- mocznik	126—128°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo- -(2)]-N-allilo-N'-metylomocznik	162—163°
N-[5-(2'-chloroallilotio)-1,3,4-tia- diazolilo-(2)]-N,N'-dwumetylo- mocznik	91—91°
N-[5-(2'-chloroallilotio)-1,3,4-tia- diazolilo-(2)]-N-izopropyllo-N'- metylomocznik	94—95°
N-[5-(2-propynyliotio)-1,3,4-tia- diazolilo(2)]-N'-metylomocznik	182—184°
N-[5-izopropylotio-1,3,4-tia- diazolilo-(2)]-N'-metylomocznik	170—171°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo- -(2)]-N-metylo-N'-metylomocznik	158—160°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo- -(2)]-cykloheksylo-N'-metylo- mocznik	98—101°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo- -(2)]-allilomocznik	153—155°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo- -(2)]-N'-cyklopropylomocznik	184°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo- -(2)]-N'-cykloheksylomocznik	174—176°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo- -(2)]-N'-dwucyklo-(0,1,4)-heptylo- mocznik	185°

dalszy ciąg tablicy

	2
N-[5-acetylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-ośmiowodorometylenopentalenylocznik	232°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-α-chloroetylocznik	165—167°
N-[5-β-etoksyetylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-metylocznik	152—153°
N-[5-β-etylotioetylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-metylocznik	172—173°
N-[5-allilotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-dwumetylocznik	78—80°
N-[5-(3'-jodo-2-propynylo-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N,N'-dwumetylocznik	177—178°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-β-metoksyetylocznik	149—151°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-β-metoksyetylocznik	132—135°
N-[5-cykloheksylo-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-metylocznik	195—199°
N-[5-(2'-chloroallilotio)-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-metylocznik	162—163°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-metylocznik	256°
N-[5-allilotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N,N'-dwumetylocznik	(rozkład) 170—172°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-metylo-N'-1'-metylopropynylocznik	96—98°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-metoksymocznik	116—118°
N-[5-cykloheksylo-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N,N'-dwumetylocznik	115—117°
N-[5-(2'-chloroallilotio)-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N,N'-dwumetylocznik	118—119°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N,N'-dwumetylocznik	192—194°
N-[5-etylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-metylocznik	194—196°
N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N,N'-dwumetylocznik	154—155°

Nowe preparaty herbicydowe otrzymuje się w znany sposób przez wymieszanie związków o wzorze ogólnym I z odpowiednimi nośnikami ewentualnie z dodatkiem obojętnych wobec substancji czynnej środków dyspergujących i rozpuszczalników i zmielenie powstałej mieszaniny. Substancje biologicznie czynne mogą być przygotowane w postaci następujących preparatów herbicydowych.

Preparaty stałe takie jak proszki do opylania, granulaty (otoczkowane, impregnowane i jednoodrodne), preparaty dyspergujące w wodzie, takie jak proszki zawieszinowe, pasty, emulsje, preparaty ciekłe, takie, jak roztwory, aerozole.

W celu otrzymania preparatów stałych (proszki do opylania, granulaty) miesza się substancję biologicznie czynną ze stałym nośnikiem. Wielkość ziaren nośnika dla proszków do opylania wynosi

0,075—0,2 mm, a dla granulatów — 0,2 mm i więcej. Preparaty stałe zawierają od 0,5—80% substancji biologicznie czynnej. Wymienione mieszaniny mogą jeszcze zawierać substancje pomocnicze, takie jak dodatki stabilizujące substancję biologicznie czynną i/albo substancje niejonowe, aniono- i kationoczynne, które zwiększają przy-
czepność i kleistość (polepszają zdolność utrzymania się substancji biologicznie czynnej na roślinach) i/albo nadają preparatom lepszą zdolność
zwilżającą oraz polepszają dyspersję preparatów.

Preparaty dyspergujące w wodzie takie jak proszki zwilżalne, pasty i roztwory emulgujące mogą być rozcieńczone wodą do pożądanego stężenia. Preparaty te składają się z substancji biologicznie czynnej, nośnika i ewentualnie z dodatków stabilizujących substancję biologicznie czynną, substancji powierzchniowo czynnych i środków przeciwpieniących oraz rozpuszczalnika. Stężenie substancji biologicznie czynnej wynosi w tych preparatach od 5 do 80%. Proszki zwilżalne i pasty otrzymuje się przez homogeniczne zmieszanie substancji biologicznie czynnej ze środkiem dyspergującym i sproszkowanym nośnikiem w odpowiednich urządzeniach. W niektórych przypadkach korzystne jest stosowanie mieszaniny różnych nośników. Jako środki przeciwpieniące stosuje się takie środki jak silikony. Substancję biologicznie czynną miesza się z wymienionymi substancjami pomocniczymi, miele, przesiewa i frakcjonuje tak, aby wielkość ziaren w proszkach zawieszinowych nie przekraczała 0,02—0,04, a w pastach — 0,003 mm.

W celu otrzymania roztworów emulgujących i past stosuje się środki dyspergujące, rozpuszczalniki organiczne oraz wodę. Stosowane rozpuszczalniki muszą być praktycznie bezwonne, nie wykazywać fitotoksyczności i zbyt dużej palności oraz powinny być obojętne wobec stosowanych substancji biologicznie czynnych.

Nowe środki herbicydowe mogą być również stosowane w postaci roztworów. W tym celu jedną lub kilka substancji biologicznie czynnych o wzorze ogólnym 1 rozpuszcza się w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym, mieszaninie rozpuszczalników albo w wodzie. Stężenie substancji biologicznie czynnej w roztworze powinno wynosić od 1 do 20%. Opisane roztwory mogą zawierać oprócz związków o wzorze ogólnym 1 jeszcze inne środki biologicznie czynne takie, jak inne herbicydy, środki owadobójcze, grzybobójcze, bakterio-bójcze, fungistatyczne i bakteriostatyczne, albo nicieniobójcze dla poszerzenia zakresu ich użyteczności.

Nowe preparaty herbicydowe mogą ewentualnie zawierać również takie substancje, jak nawozy sztuczne i pierwiastki śladowe.

Poniżej podano przykłady preparatów zawierających nowe pochodne mocznika. Części podane w przykładach oznaczają części wagowe.

Przykład I. Granulat.

W celu otrzymania 5% granulatu stosuje się następujące substancje:

5 części N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-alilo-N'-metylomocznika;

0,25 części epichlorohydryny;

0,25 części eteru cetylopoliglikolowego;

3,50 części pologlikolu („Carbowax”)

91 części kaolinu (o ziarnach wielkości 0,3—0,8 mm).

Substancję biologicznie czynną zawiesza się z epichlorohydryną i rozpuszcza w 6 częściach acetonu. W otrzymanym roztworze rozpuszcza się jeszcze poliglikol i eter cetylopoliglikolowy, po czym opryskuje się nim kaolin i odparowuje się aceton pod obniżonym ciśnieniem.

Przykład II. Proszek zwilżalny.

Preparaty: a) 50%, b) 25% i c) 10% zawierają następujące składniki:

a) 50 części N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-N'-dwumetylomocznika;

50 części soli sodowej kwasu dwubutylo-naftylo-sulfonowego;

3 części produktu kondensacji mieszaniny złożonej z kwasu naftalenosulfonowego, fenylosulfonowego i formaldehydu (3 : 2 : 1)

20 części kaolinu

22 części kredy

b) 25 części N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-metylomocznika

5 części soli sodowej oleilometylotaurynowego

2,5 części produktu kondensacji mieszaniny złożonej z kwasu naftalenosulfonowego i formaldehydu

0,5 części karboksymetylocelulozy

5 części obojętnego krzemianu potasowo-glinowego

62 części kaolinu

c) 10 części N-[propyn-(2)-ylo-(1)-tio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-metylomocznika

3 części mieszaniny soli sodowych siarczanów na-

syconych alkoholi tłuszczowych

5 części produktu kondensacji kwasu naftalenosulfonowego i formaldehydu,

82 części kaolinu.

Substancję biologicznie czynną nanosi się na odpowiedni nośnik (kaolin i kredę), miesza się z innymi składnikami i miele. Otrzymany proszek zwilżalny dobrze się zwilża i tworzy z wodą trwałą zawiesinę. Przez odpowiednie rozcieńczenie proszku zwilżalnego otrzymuje się zawiesinę o pożądanym stężeniu substancji biologicznie czynnej. Tego rodzaju zawiesiny stosuje się do zwalczania chwastów w uprawach roślin użytkowych.

Przykład III. Pasta

45% pasta zawiera następujące składniki:

45 części N-[5-metylotio-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N-alilo-N'-metylomocznika

5 części krzemianu sodowoglinowego

14 części eteru cetylopoliglikolowego (Genapol 0080)

1 część eteru cetylopoliglikolowego (Genapol 0050)

2 części oleju wrzecionowego

10 części poliglikolu („Carbowax”)

23 części wody.

Substancję biologicznie czynną miesza się dokładnie z innymi składnikami w odpowiednim urządzeniu i następnie miele. Otrzymuje się pastę tworzącą z wodą zawiesinę, która może być rozcieńczona wodą do pożądanego stężenia. Otrzymaną zawiesinę opryskuje się jarzyny.

15

Przykład IV. Roztwór emulgujący.

10% roztwór emulgujący zawiera:

10 części N-[5-(2-propynylo)-1,3,4-tiadiazolilo-(2)]-N'-metylomocznika

15 części eteru oleilopoliglikolowego o 8 grupach oksyetylenowych,

75 części izoforonu.

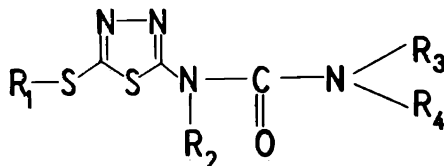
Składnik roztworu emulgującego miesza się razem. Otrzymany roztwór emulguje w wodzie, a powstałą emulsję można rozcieńczyć wodą do 10 pożądanego stężenia. Emulsje te stosuje się do zwalczania chwastów w uprawach roślin użytko-
nych takich, jak bawełna, kukurydza.

Zastrzeżenie patentowe

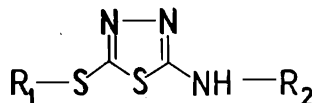
Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję biologicznie czynną co najmniej jedną pochodną 1,3,4-tiadiazolilo-(2)-mocz-

16

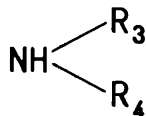
nika o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza grupę węglowodorową alifatyczną albo cykloalifatyczną, nasyconą albo nienasyconą, ewentualnie typu eterowego lub podstawioną chlorowcem, zawierającą najwyżej 6 atomów węgla, R_2 oznacza atom wodoru albo niższą alifatyczną lub cykloalifatyczną grupę węglowodorową zawierającą najwyżej 6 atomów węgla, R_3 oznacza atom wodoru albo niższą grupę alkilową zawierającą najwyżej 6 atomów węgla, a R_4 oznacza grupę węglowodorową alifatyczną albo cykloalifatyczną, nasyconą albo nienasyconą, ewentualnie typu eterowego albo podstawioną chlorowcem lub niższą grupę alkoksylową zawierającą najwyżej 10 atomów węgla łącznie z odpowiednimi do zwalczania chwastów środkami dyspergującymi i/lub nośnikami i ewentualnie innymi herbicydami i środkami do zwalczania szkodników.



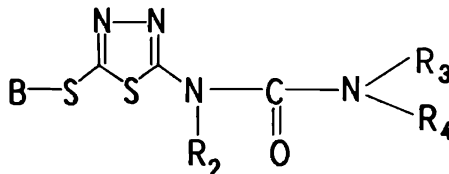
Wzór 1



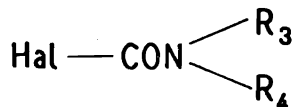
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5

