



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 18.III.1967 (P 143 400)

Pierwszeństwo: 18.III.1966 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Opublikowano: 10.VII.1971

Kl. 45 I, 19/02

MKP A 01 n, 9/22

UKD

Twórca wynalazku: John Krenzer

Właściciel patentu: Velsicol Chemical Corporation, Chicago
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający nowe związki N-arylo-1,2,4-oksadiazolidynowe jako substancję biologicznie czynną.

Nowe związki stanowiące substancję biologicznie czynną środka według wynalazku mają ogólny wzór 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla lub alkenyloowy o 2—3 atomach węgla, Z oznacza atom tlenu lub siarki, X oznacza atom chlorowca, niższy rodnik alkilowy, niższy rodnik chlorowcoalkilowy, grupę nitrową, a n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 3, przy czym jeżeli n jest większe od 2, to tylko maksymalnie dwa podstawniki X oznaczają grupę nitrową. Określenie „niższy” oznacza rodnik zawierający 1—10 atomów węgla.

Okazało się nieoczekiwanie, że związki o wzorze 1 działają skutecznie jako środki chwastobójcze. Środek chwastobójczy według wynalazku prócz substancji czynnej zawiera również obojętny nośnik.

Nowe związki o wzorze 1 wytwarza się podając reakcji związek o wzorze 2, w którym R² oznacza rodnik —NHR lub rodnik alkoksylowy, alkilotio, dwualkiloaminowy lub atom chlorowca, a R, X i Z mają wyżej podane znaczenie z odpowiednim izocyjanianem o wzorze R—N=C=Z, w którym R i Z mają wyżej podane znaczenie lub w przypadku gdy R² oznacza —NHR z odpowiednim podstawionym halogenkiem acylu o

2

wzorze 3, w którym R³ oznacza rodnik alkoksylowy, alkilotio, grupę dwualkiloaminową lub atom chlorowca, a Y oznacza atom chlorowca.

Odpowiednimi podstawionymi halogenkami acylu o wzorze 3 są chloromrówczany alkilowe, fosgen i chlorek dwualkilokarbamoilu. Gdy w związku o wzorze 2 R² stanowi grupę —NHR, to reakcję można dogodnie przeprowadzać w wodnym roztworze zasady, takim jak wodny roztwór wodorotlenku sodowego, przez dodawanie do wyżej wymienionego izocyjanianu chlorowcowrówczanu takiego jak chloromrówczan alkilu w temperaturze 5—20°C, korzystnie w trakcie mieszania.

Mieszanie kontynuuje się jeszcze po zakończeniu dodawania mocznika. Z mieszaniny poreakcyjnej wydobywa się produkt właściwy za pomocą powszechnie stosowanych metod, takich jak sączenie, dekantacja, ekstrakcja, przemywanie, suszenie, przekrystalizowanie itp.

Związki o wzorze 2, można z łatwością wytworzyć z odpowiedniej N-arylohydroksyloaminy przez reakcję z odpowiednim izocyjanianem lub izotioocyjanianem o wzorze R—N=C=Z, w którym R i Z mają wyżej podane znaczenie. Reakcję tę prowadzi się przez dodanie tego ostatniego związku do roztworu N-arylohydroksyloaminy w odpowiednim rozpuszczalniku, takim jak eter etylowy, korzystnie w niskiej temperaturze w granicach 0—10°C. Wytworzony mocznik lub tiomocznik o wzorze 2 można stosować do dalszej reakcji w roz-

tworze reakcyjnym albo też można go wyodrębnić przez wytrącenie po dodaniu rozcieńczalnika takiego jak pentan i następnie odsączenie i wysuszenie.

Przykładami stosowanych związków o wzorze 2 są: 1-metylo-3-fenilo-3-hydroksymocznik, 1-metylo-3-/3'-metylofenilo/-3-hydroksymocznik, 1-metylo-3-/3', 4'-dwumetylofenilo/-3-hydroksymocznik, 1-metylo-3-/3'-nitro-4'-metylofenilo/-3-hydroksymocznik, 1-metylo-3-/3'-trójfluorometylofenilo/-3-hydroksymocznik, 1-metylo-3-/4'-chlorofenilo/-3-hydroksymocznik, 1-izopropilo-3-/4'-chlorofenilo/-3-hydroksymocznik, 1-allilo-3-/2',3'-dwuchlorofenilo/-3-hydroksymocznik, 1-metylo-3-/2',4',5'-trójchlorofenilo/-3-hydroksymocznik, 1-metylo-3-/3'-bromofenilo/-3-hydroksymocznik, 1-metylo-3-fenilo-3-hydroksytiomocznik, 1-metylo-3-/4'-chlorofenilo/-3-hydroksytiomocznik, 1-metylo-3-/2',4',5'-trójchlorofenilo/3-hydroksytiomocznik i tym podobne.

N-arylohydroksyloaminy stosowane do wytworzenia moczników lub tiomoczników można otrzymać z nitrobenzenu.

Odpowiednimi izocyjanianami i izotiocyjanianami używanymi do wytwarzania moczników i tiomoczników są monoizocyjaniany oraz monoizotiocyjaniany niższego alkilu i niższego alkenyłu, takie jak izocyjanian metylu, izocyjanian etylu, izocyjanian n-propylu, izocyjanian izopropylu, izocyjanian allilu, izotiocyjanian metylu, izotiocyjanian etylu, izotiocyjanian allilu i tym podobne.

Przykładami związków o wzorze 1, stanowiących substancję czynną w środku chwastobójczym według wynalazku są następujące związki:

Związek nr.

1. 2-/4'-chlorofenilo/- 4-etylo- 1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5
2. 2-/4'-fluorofenilo/-4-metylo- 1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5
3. 2-/3',4'-dwuchlorofenilo/-4-metylo- 1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5
4. 2-/3'-chlorofenilo/-4-metylo- 1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5
5. 2-/3'-metylofenilo/-4-metylo-1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5
6. 2-/4'-chlorofenilo/-4-metylo- 1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5
7. 2-/2',4',5'-trójchlorofenilo/-4-metylo- 1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5
8. 2-/3'-nitro-4'-metylofenilo/-4-metylo- 1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5.

Szczególnie korzystnymi właściwościami odznaczają się związki:

2-/2',4',5'-trójchlorofenilo/-4-metylo- 1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5

2-/4'-chlorofenilo/-4-metylo- 1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5

2-/3',4'-dwuchlorofenilo/-4-metylo- 1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5

2-/3'-nitro-4'-metylofenilo-4-metylo- 1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5

2-/4'-fluorofenilo/-4-metylo- 1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5

2-/3'-chlorofenilo/-4-metylo- 1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5

2-/2',4'-dwuchlorofenilo/-4-metylo- 1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5

2-fenilo-4-metylo-1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5

Środki chwastobójcze mogą być stosowane w postaci preparatów stałych takich jak pyły, granulki lub proszki zwilżalne albo ciekłych takich jak roztwory, aerozole lub koncentraty dające się zemulgować.

Pyły można na przykład wytworzyć przez zmiecenie i mieszanie substancji czynnej ze stałym obojętnym nośnikiem, takim jak talk, glina, krzemionka, pirofilit i tym podobne. Granulaty można wytworzyć przez nasycenie substancją czynną, zazwyczaj rozpuszczoną w odpowiednim rozpuszczalniku nośników granulowanych, takich jak atapulgite lub wermikulit, zwykle o wielkości cząsteczek rzędu 0,3—1,5 mm. Zwilżalne proszki, dające się dyspergować w wodzie lub w oleju do każdego pożądanego stężenia substancji czynnej, można wytworzyć przez włączenie do nich środków zwilżających.

W przypadku, gdy związki o wzorze 1 są dostatecznie rozpuszczalne w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak nafta lub ksylen, można je stosować bezpośrednio w postaci roztworów w tych rozpuszczalnikach. Roztwory środków chwastobójczych można też zdyspergować pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego do postaci aerozoli.

Jednakże najlepszymi chwastobójczymi preparatami ciekłymi są dające się emulgować koncentraty, które zawierają substancję czynną, środek emulgujący, a jako obojętny nośnik rozpuszczalnik.

Takie dające się emulgować koncentraty można rozcieńczać wodą i/lub olejem do każdego pożądanego stężenia substancji czynnej w celu stosowania ich jako cieczy do rozpylania. Środkami emulgującymi najpowszechniej stosowanymi w tych koncentraty są powierzchniowo-czynne substancje niejonowe lub mieszaniny substancji niejonowych z anionowymi substancjami powierzchniowo-czynnymi. Przy użyciu pewnych układów emulgatorów można wytworzyć emulsję odwróconą, typu „woda w oleju”, nadającą się do bezpośredniego stosowania.

Typowy środek chwastobójczy według wynalazku wykazuje następujący skład: 10 części wagowych związku nr 1 i 90 części wagowych sproszkowanego talku. Składniki te miesza się w mechanicznym młynie — mieszalniku i rozdrabnia do uzyskania luźnego pyłu, nadającego się do bezpośredniego stosowania.

Środki chwastobójcze według wynalazku stosuje się w znany sposób, który między innymi polega na skontaktowaniu chwastów ze środkiem chwastobójczym. Stężenie substancji czynnej w środku chwastobójczym waha się znacznie zależnie do rodzaju zestawu i celu do jakiego środek jest przeznaczony w granicach 0,05%—95% wagowych, korzystnie 5—75% wagowych.

Środek według wynalazku może zawierać również znane substancje szkodnikobójcze np. owadobójcze, nicieniobójcze, grzybobójcze itp. oraz utrwalacze, środki rozpraszające, dezaktywato-

ry, kleje, środki powodujące przyczepność, nawozy mineralne, aktywatory, środki o działaniu synergicznym i tym podobne.

W środku według wynalazku związku o wzorze 1 można również łączyć z innymi znanymi substancjami chwastobójczymi i/lub ogoławającymi z liści i/lub wysuszającymi i/lub hamującymi wzrost i tym podobnymi. Połączenie tych substancji chwastobójczych i/lub ogoławających z liści i/lub wysuszających itd. ze związkami o wzorze 1 daje środki chwastobójcze bardziej skuteczne w opanowywaniu chwastów, które niejednokrotnie dają wyniki nieosiągalne przy oddzielnym stosowaniu preparatów poszczególnych.

Te znane substancje chwastobójcze, ogoławające z liści, wysuszające i hamujące wzrost roślin są to np. herbicydy typu związków chlorofenoksy, takie jak 2,4-D, 2,4-T, MCPA, MCPB, 4/2, 4-DB/ i tym podobne, typu związków karbaminianowych jak IPC, CIPC, swep, barban itp., typu związków tiokarbaminianowych i dwutiokarbaminianowych takich jak CDEC, metham sodium, EPTC, dwuallan, PEBC itp., typu podstawionych moczników takich jak dwuchloromocznik, fenuron, monuron, diuron, linuron, monolinuron, neburon itp., typu symetrycznych triazyn, takich jak simazyna, chloroazyna, atrazyna, trójetazyna, simeton, prometon, propazyna, ametryna itp., typu związków chloroacetamidowych jak α -chloro-N,N-dwumetyloacetamid, 2-chloro-N,N-dwualliloacetamid, CDEA, α -chloro-N-izopropiloacetamid, 4-/chloroacetylo-/morfolina, 1-/chloroacetylo-/piperydyna itp. herbicydy-chlorowcowane kwasy alifatyczne takie jak TCA, delapon, kwas 2,3-dwuchloropropionowy itp., chlorowcowany kwas benzoowy i typu kwasów fenylooctowych, takich jak 2,3,6-TBA, 2,3,5,6-TBA, dicamba, tricamba, amiben, fenac, kwas 2-metoksy-3,6-dwuchlorofenylooctowy, kwas 3-metoksy-2,6-dwuchlorofenylooctowy, kwas 2-metoksy-3,5,6-tróchlorofenylooctowy itp. i takie związki jak O,S-dwumetyloczterochlorotiereftalan, 2,3,5,6-cztero-chloro-N-metoksy-N-metylotiereftalanin metylu, 2-/ /4-chloro-o-tolilo-/oksy /-N-metoksyacetamid, aminotriazol, octan fenylortęciowy, eudothal, biuret, techniczny chlordan, 2,3,5,6-czterochlorotiereftalan dwumetylu, diquat, erbon, DNC, DNBP, dichlobenil, DPA, difenamid, dwupropalina, trójluralina, solan, dikryl, merphos, DMPA itp. Te herbicydy można także stosować w preparatach według wynalazków w postaci ich soli, estrów, amidów i innych pochodnych, dających się zastosować dla poszczególnego związku macierzystego.

Jako chwasty traktuje się niepożądane rośliny, nie mające żadnej wartości przemysłowej i przeszkadzające w uprawach zbóż, we wzroście roślin ozdobnych i w karmieniu żywego inwentarza. Znanych jest wiele gatunków chwastów obejmujących rośliny roczne, takie jak chwasty trawiaste lebiadowe, włośnica, palusznik krwawy, gorczyca polna, tobołki polne, rajgras, przytulia, piaskowiec, owies głuchy, kłosówka wełnista, portulaka pospolita, chwastnica jednostronna i pokrzywy; rośliny dwuletnie, takie jak marchew zwyczajna, łopian większy, dziewanna, ślazi okrą-

głolistny, osiet niebieski, ostrożeń i ostrzeń polity lub rośliny trwałe takie jak kłok biały, życica trwała, perz właściwy, trawa Johansona, ostrożeń polny, płotowy powój polny, psi ząb właściwy, szczaw polny, szczaw kędzierzawy, gatunek cibora, piaskowiec polny i gorczycznik polity. Chwasty te można sklasyfikować jako chwasty szerokolistne lub trawiaste. Ze względów ekonomicznych pożądanym jest, aby opanować wzrost takich chwastów bez szkody dla roślin pożytecznych lub dla żywego inwentarza.

Nowe związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku są szczególnie wartościowe dla zwalczania wielu gatunków chwastów, gdyż zwalczając chwasty są stosunkowo nietoksyczne wobec licznych roślin pożytecznych. I tak związki te nie uszkadzają ryżu, a stosowanie ich nawet zwiększa plony ryżu. Stosowanie 75–150 gramów substancji czynnej na 1 ha może być wystarczające dla dobrego opanowania lekkiego zachwaszczenia w warunkach niepomyślnych dla wzrostu chwastów, a stosowanie około 1,25 kg lub więcej związku aktywnego na 1 ha pozwala na opanowanie bardzo zachwaszczonego obszaru wieloletnimi, wytrzymałymi chwastami w sprzyjających warunkach ich wzrostu.

Toksyczność chwastobójczą nowych związków można wykazać za pomocą licznych metod badawczych, stosowanych w tej dziedzinie, takich jak np. badanie przed wzejściem chwastów i po ich wzejściu.

Poniższe przykłady ilustrują właściwości chwastobójcze środka według wynalazku.

Przykład I. Aktywność chwastobójczą środka według wynalazku przedstawiono za pomocą doświadczeń przeprowadzonych przy zwalczaniu palusznika krwawego przed jego wzejściem. Małe, cieplarniane doniczki z tworzywa sztucznego wypełnione suchą ziemią obsiano palusznikiem krwawym. W dwadzieścia cztery godziny lub krócej po zasianiu, doniczki spryskano wodą aż ziemia stała się wilgotna i badane związki w postaci wodnych emulsji roztworów acetonowych zawierających środki emulgujące, o określonym stężeniu rozpylano nad powierzchnią ziemi. Po opryskaniu doniczki z ziemią umieszczono w cieplarni, utrzymując je w wymaganym cieple i zraszano je wodą codziennie lub częściej.

Rośliny pozostawały w tych warunkach przez okres 15–21 dni, w którym to czasie oszacowano stan roślin i stopień uszkodzenia według następującej skali ocen od 0 do 10: 0 = brak uszkodzeń, 1,2 = lekkie uszkodzenie, 3,4 = średnie uszkodzenie, 5,6 = znaczne uszkodzenie, 7, 8, 9 = silne uszkodzenie i 10 = śmiertelne uszkodzenie. Skuteczność działania środka chwastobójczego przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Związek nr	Stężenie związku na 1 ha	Stopień uszkodzenia
2	10	9,5
3	10	10,—
4	10	10,—
5	10	7,—

Przykład II. Powyższe doświadczenie powtórzone, z tym, że doniczki zamiast palusznikiem krwawym obsiano szczawiem. Skuteczność działania środka przedstawiono za pomocą danych przytoczonych w tablicy 2.

Tablica 2

Związek nr	Stężenie związku na 1 ha	Stopień uszkodzenia
6	5	8
6	10	x
7	5	10
7	10	x
8	10	10
3	10	10
4	10	10
5	10	10

x — nie oznaczono

Przykład III. Działanie chwastobójcze środka przedstawiono także za pomocą doświadczeń przeprowadzonych przy zwalczaniu lebindy po jej wejściu. W doświadczeniach tych opryskano wodną emulsją substancji czynnej w określonej dawce liście roślin lebindy. Po spryskaniu rośliny umieszczono w cieplarni i podlewano codziennie lub częściej nie spryskując wodą liści.

Stan uszkodzenia określano po upływie 10—15 dni od przeprowadzonej obróbki i oceniono go według podanej powyżej skali ocen od 0 do 10. Skuteczność środka chwastobójczego przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Związek nr	Stężenie związku na 1 ha	Stopień uszkodzenia
6	1,25	10
7	1,25	8
3	1,25	10

Przykład IV. Powyższe próby przeprowadzono również dla rośliny kochia. Skuteczność środka przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Związek nr	Stężenie związku na 1 ha	Stopień uszkodzenia
8	2,5	10
4	2,5	10
5	2,5	10

Przykład V. Powyższe doświadczenia przeprowadzono na chwastnicy jednostronnej. Skuteczność środka chwastobójczego według wynalazku przedstawiono w tablicy 5.

Tablica 5

	Związek nr	Stężenie związku na 1 ha	Stopień uszkodzenia
5	6	1,25	10
	6	1,5	x
	7	1,25	3
	7	2,5	10
10	3	1,25	10
	3	2,5	10

x — nie oznaczono

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję biologicznie czynną zawiera związek o wzorze ogólnym I, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla lub rodnik alkenylowy o 2—3 atomach węgla, Z oznacza atom tlenu lub siarki, X oznacza atom chlorowca, niższy rodnik alkilowy, niższy rodnik chlorowcoalkilowy lub grupę nitrową, a n oznacza liczbę całkowitą 0—3, przy czym jeżeli n jest większe od 2, to tylko maksymalnie dwa podstawniki X oznaczają grupę nitrową, łącznie z obojętnym nośnikiem.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję biologicznie czynną zawiera 2-(2',-4',5'-tróchlorofenyl)-4-metylo-1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję biologicznie czynną zawiera 2-(4'-chlorofenyl)-4-metylo-1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję biologicznie czynną zawiera 2-(3',-4'-dwuchlorofenyl)-4-metylo-1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5.

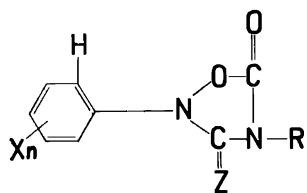
5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję biologicznie czynną zawiera 2-(3'-nitro-4'-metylofenyl)-4-metylo-1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję biologicznie czynną zawiera 2-(4'-fluorofenyl)-4-metylo-1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5.

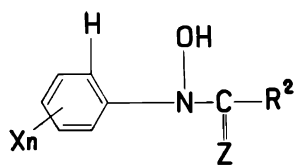
7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję biologicznie czynną zawiera 2-(3'-chlorofenyl)-4-metylo-1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5.

8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję biologicznie czynną zawiera 2-(2',-4'-dwuchlorofenyl)-4-metylo-1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5.

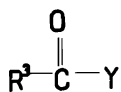
9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję biologicznie czynną zawiera 2-fe-nylo-4-metylo-1,2,4-oksadiazolidynodion-3,5.



Wzór. 1



Wzór. 2



Wzór. 3