



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 24.V.1963 (P 101 695)

Pierwszeństwo: 28.V.1962 Szwajcaria

Opublikowano: 12.X.1966

Kl. 45 1, 19/02

MKP A 01 n 9/42

UKD 632.954
: 547

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazyleja (Szwajcaria)

Środek do zwalczania chwastów i mikroorganizmów
fitopatogennych

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania chwastów i mikroorganizmów fitopatogennych, który jako substancję czynną zawiera związek o ogólnym wzorze 1 lub w jego izomerycznej postaci o wzorze 2, w którym R_1 oznacza resztę fenyłową, ewentualnie podstawioną niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym lub grupą $-\text{CF}_3$ albo nasyconą lub nienasyconą, korzystnie niskocząsteczkową resztę alifatyczną, R_2 oznacza wodór albo nasycony lub nienasycony, korzystnie niskocząsteczkowy rodnik alkilowy albo resztę fenyłową, która może być podstawiona co najmniej jednym, korzystnie niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym lub alkoksylowym, co najmniej jednym atomem chlorowca, korzystnie atomem Cl, Br lub F albo co najmniej jedną grupą NO_2 , CF_3 lub grupą o wzorze 3, w którym A i A' oznaczają wodór lub niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, a R_3 oznacza wodór lub korzystnie niskocząsteczkowy rodnik alkilowy albo resztę $\text{R}-\text{CO}-$, w której R stanowi korzystnie niskocząsteczkowy rodnik alkilowy. Związki te można również stosować w postaci soli lub czwartorzędowych pochodnych amoniowych ewentualnie z dodatkiem nośników, środków emulgujących, dyspergujących, zwilżających, rozprzeczających, rozpuszczalników, nawozów, substancji polepszających przyczepność i innych środków chwastobójczych i szkodnikobójczych.

Wśród wymienionych środków należy zwrócić szczególną uwagę na te, które jako substancję

2

czynną zawierają związek o wzorze ogólnym 1 lub o wzorze 2, w którym R_1 oznacza grupę fenyłową, metylową lub alkilową, R_2 oznacza wodór, grupę fenyłową, ewentualnie podstawioną atomem chloru lub niskocząsteczkową grupę alkilową, a R_3 oznacza wodór lub grupę acetylową albo sole tych związków lub ich czwartorzędowy związek amoniowy z siarczanem dwumetylowym.

Związek o wzorze 4 jest specjalnie wartościowy, ponieważ dzięki swemu specyficznemu działaniu selektywnemu nadaje się z dobrym skutkiem do zwalczania chwastów na uprawach roślin okopowych, zwłaszcza na uprawach buraków cukrowych lub cebuli, przy jednoczesnym ochranianiu tych upraw.

Związki o ogólnym wzorze 1 lub 2 można wytworzyć znanymi metodami. Jedną z nich przedstawiono na schemacie 1.

Tiosemikarbazyd (A) podstawiony w pozycji 4, w którym symbole R_1 i R_2 mają znaczenie takie jak we wzorze 1 acyluje się w pozycji 1 za pomocą kwasu karboksylowego lub jego pochodnej zdolnej do reakcji i zamyka się pierścień iminotiodwuazolinowy, na przykład przez odszczepienie wody za pomocą chlorku acetyl.

W wielu przypadkach przed odszczepieniem wody nie potrzeba wyodrębniać związku B, który można otrzymać również w reakcji hydrazidu kwasu karboksylowego z olejkami gorczycznymi. Ze związków o wzorach ogólnych 1 lub 2, wystę-

pujących w postaci chlorowodorów, wówczas, gdy do ich otrzymywania stosuje się chlorek acetylu, można przy użyciu wodorotlenków metali alkalicznych otrzymać wolne zasady.

Jak już wspomniano, środki według wynalazku mogą zawierać oprócz substancji czynnych o ogólnym wzorze 1 lub 2 także różne dodatki. Tym samym istnieje dla nich możliwość stosowania licznych form użytkowych, które są dokładnie opisane poniżej.

Roztwory dające się rozpylać, do stosowania bezpośredniego prócz substancji czynnej zawierają frakcje olejów mineralnych o temperaturze wrzenia od wysokiej do średniej, zwłaszcza powyżej 100°C, jak np. olej do silników wysokoprężnych lub nafta oświetleniowa, olej ze smoły węglowej, oleje pochodzenia roślinnego albo zwierzęcego, węglowodory takie jak alkilowane naftaleny, czterowodoronaftalen, ewentualnie mieszaniny ksylenów, cykloheksanoli, ketonów, chlorowcowane węglowodory, jak czterochloroetan, trójchloroetylen lub trój- albo czterochlorobenzen.

Jako wodne formy użytkowe mogą być stosowane koncentraty do emulsji, pasty lub pyły do zawiesin wodnych. Jako środki emulgujące lub dyspergujące dodawane są produkty niejonowe, na przykład produkty kondensacji tlenku etylenu z alifatycznymi alkoholami, aminami lub kwasami karboksylowymi o długim łańcuchu zawierającym około 10—30 atomów węgla, jak np. produkt kondensacji alkoholu okta-decyłowego z 25—30 molami tlenku etylenu; kwasów tłuszczowych oleju sojowego z 30 molami tlenku etylenu; technicznej oleiloaminy i 15 molami tlenku etylenu lub dodecylomerkaptanu z 12 molami tlenku etylenu. Można również stosować produkty kondensacji tlenku etylenu z hydroaromatycznymi policyklicznymi kwasami karboksylowymi lub aminami. Spośród anionowoczynnych środków emulgujących stosuje się: sól sodową sulfoestru alkoholu dodecyłowego, sól sodową kwasu doodecylobenzenosulfonowego, sól potasową lub trójetanoloaminową kwasu olejowego lub abietynowego albo mieszanin tych kwasów, lub sól sodową kwasów sulfonaftenowych. Jako kationowoczynne środki dyspergujące wchodzi w rachubę czwartorzędowe związki amoniowe i fosfoniowe, jak na przykład chlorek cetylopyridyniowy albo chlorek dwuhydroksyetylobenzylododecyloamoniowy.

Środki stosowane w postaci pyłu lub w postaci proszku do rozsypywania zawierają jako stałe nośniki talk, kaolin, bentonit, piasek, węglan wapnia, fosforan wapnia, węgiel, mąkę z korka, mąkę drzewną i inne materiały pochodzenia roślinnego. Preparaty mogą również zawierać dodatki substancji polepszających rozproszenie, przyczepność lub zdolność przenikania np. kwasy tłuszczowe, żywice, kleje, kazeinę lub alginiany. Bardzo korzystne jest również stosowanie preparatów w postaci granulowanej.

Środek według wynalazku może także zawierać nawozy, takie jak superfosfaty lub mocznik. Oprócz związków o wzorze ogólnym 1 lub 2 można do środka tego wprowadzać jeszcze inne herbicydy, na przykład chlorowcowane kwasy fenoksy-

kanokarboksylowe, chlorowcowane kwasy benzoowe lub fenylooctowe; albo odpowiednie nitryle chlorowcowanych kwasów tłuszczowych, ich sole, estry i amidy; niektóre trzecio- lub czwartorzędowe aminy o działaniu chwastobójczym, jak na przykład dodecyloheksametylenoimina lub jej sole; bromek 1,1'-etylenodwupirydyniowy; pochodne triazyny o działaniu chwastobójczym; niektóre związki heterocykliczne o działaniu chwastobójczym, na przykład 2-chlorobenzotiazol, 3-amino-1,2,4-triazol, hydrazyd kwasu maleinowego, 3,5-dwumetyloczerowodoro-1,3,5-tiodiazyno-2-tion, a także prostsze substancje herbicydowe, jak pięciochlorofenol, dwunitrokrezol, dwunitrobutylofenol i kwas naftyloftalaminowy.

Środek według wynalazku, oprócz chwastów zwalcza także niepożądane rośliny uprawne. Można go stosować zarówno przed wzejściem, jak też po wzejściu roślin. Zależnie od ilości zastosowanego środka można uzyskać działanie selektywne lub całkowite zniszczenie chwastów.

Środek według wynalazku może być stosowany nie tylko jako herbicyd, ale zastosowany w stężeniu nie wywołującym objawów fitotoksycznych doskonale przeciwdziała szkodliwym mikroorganizmom, na przykład grzybom takim jak Alternaria solani, Phytophthora infestans, i Septoria appii i inne wywołującym choroby roślin o dużym znaczeniu.

W przytoczonych przykładach, które ilustrują sposób wytwarzania związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku, sposób sporządzania preparatów chwastobójczych oraz sposób ich stosowania, temperatury podane są w stopniach Celsjusza, a procenty oznaczają procenty wagowe.

Przykład I. a) 5-fenylolimino-1,3,4-tiodwiazolina (wzór 5).

60 g 4-fenylotiosemikarbazydu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną z 200 ml 98—100-procentowego kwasu mrówkowego w ciągu 5 minut. Oziębiony roztwór reakcyjny wlewa się do około 1 litra wody, powstały biały osad odsącza i suszy w próżni. Wydajność — 45 g. Temperatura topnienia 174—176° po przekrystalizowaniu z mieszaniny alkoholu i wody.

b) Produkt metylowania związku podanego pod a) za pomocą siarczanu dwumetylowego (wzór 6).

12 g 5-fenylolimino-1,3,4-tiodwiazoliny ogrzewa się przez krótki czas z 75 ml siarczanu dwumetylowego. Roztwór reakcyjny oziębia się do 40° i wstrząsa z eterem. Produkt reakcji wytrącający się w postaci jasnożółtych higroskopijnych kryształków odsącza się i przekrystalizowuje z mieszaniny absolutnego alkoholu i eteru. Temperatura topnienia wynosi 127—132°.

Przykład II. a) 5-fenylolimino-2-metylo-1,3,4-diodwiazolina (wzór 4).

50 g 4-fenylotiosemikarbazydu roztwarza się w 200 ml benzenu i w trakcie chłodzenia mieszaninę lodu i soli kuchennej zadaje 75 ml chlorku acetylu. Po około 3 godzinach usuwa się mieszaninę oziębiającą a papkowatą masę reakcyjną ogrzewa w ciągu 30 minut do temperatury 60°. Następnie odstawia się ją do oziębienia, po czym wylewa do

około 1 litra lodowatej wody, zobojętnia stężonym amoniakiem, odsącza, osad przemywa dobrze wodą, następnie trochę acetonem i w końcu eterem, po czym suszy. Wydajność jest prawie ilościowa. Produkt można przekrystalizować z alkoholu. Ma on temperaturę topnienia 193—194°.

b) Pochodna N-acetylowa związku podanego pod a) (wzór 7).

50 g 4-fenylotiosemikarbazydu rozpuszcza się w 50 ml dioksanu i zadaje po kropki w ciągu 10 minut 125 ml chlorku acetylu. Temperatura szybko wzrasta do 90° a przy końcu dodawania spada do 60°. W ciągu 3 godzin ogrzewa się masę do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Roztwór reakcyjny zagęszcza się, a lepka pozostałość roztwarza w 200 ml wody i alkalizuje ługiem sodowym. Po odsączeniu osadu przekrystalizowuje się go z alkoholu. Wydajność — 50 g produktu o temperaturze topnienia 147—149°.

Sposobem podanym w przykładzie II można także wytworzyć związki o wzorach: 8 (temperatura topnienia 110—112°), 9 (temperatura topnienia 188—190°) i 10 (temperatura topnienia 218—219°).

Przykład III. 5-alliloimino-2-metylo-1,3,4-tiodwuazolina (wzór 11).

47 g 4-allilotiosemikarbazydu ogrzewa się w 60 ml acetonitrylu do temperatury 50°. Przy wkraplaniu 75 ml chlorku acetylu mieszanina reakcyjna ogrzewa się do około 85° i powstaje biały osad. Następnie w ciągu 2 godzin reakcja przebiega w temperaturze 60°, po czym mieszaninę reakcyjną odparowuje się pod próżnią do sucha. Stałą pozostałość przekrystalizowuje się z mieszaniny absolutnego alkoholu i eteru. Wydajność przy jednorazowym przekrystalizowaniu chlorowodoru wynosi 30 g. Temperatura topnienia 166° po uprzednim spiekaniu.

Przykład IV. a) 5-alliloamino-1,3,4-tiodwuazolina (wzór 12).

30 g 4-allilotiosemikarbazydu ogrzewa się do wrzenia w 50 ml 98—100-procentowego kwasu mrówkowego w ciągu 3 minut. Roztwór reakcyjny zagęszcza się w próżni i pozostałość roztwarza w 35 ml acetonitrylu. Roztwór ten traktuje się 32 ml chlorku acetylu i utrzymuje w temperaturze 60° w ciągu 2—3 godzin. Następnie zagęszcza się go w próżni, a pozostałość przekrystalizowuje z mieszaniny absolutnego alkoholu i eteru. Wydajność chlorowodoru wynosi 19 g. Temperatura topnienia 125—130°.

b) Pochodna N-acetylowa związku podanego pod a) (wzór 13).

55 g chlorowodoru związku otrzymanego w sposób opisany powyżej miesza się z 200 ml eteru i traktuje około połową obliczonej teoretycznie ilości sproszkowanego wodorotlenku sodowego, alkalizuje się przez dodawanie kroplami 30 procentowego roztworu wodorotlenku sodowego i odsącza od wytrąconego chlorku sodowego. Po kilkakrotnym przemyciu osadu eterem, przesącz zagęszcza się. Otrzymaną pozostałość krystaliczną (42 g wolnej zasady związku o wzorze 12) roztwarza się w 50 ml bezwodnika octowego i ogrzewa się w ciągu 10 minut do temperatury 110°. Po zagęszczeniu

roztworu reakcyjnego pozostałość krzepnie w postaci dużych kryształków o temperaturze topnienia 54—57°. W celu lepszego oczyszczenia tak otrzymaną masę krystaliczną destyluje się w próżni. Temperatura wrzenia 140—142°/0,1 mm Hg. Temperatura topnienia 57—59°.

Przykład V. 5-metyloimino-2-fenyl-1,3,4-tiodwuazolina (wzór 14).

42,4 g 4-metylotiosemikarbazydu miesza się z 200 ml suchego dioksanu i 56 ml trójetyloaminy i oziębiając mieszaninę lodu z solą kuchenną dodaje po kropki 56 g chlorku benzoilu. Po zakończeniu dodawania mieszaninę reakcyjną ogrzewa się na łaźni wodnej w ciągu 15 minut i następnie po oziębieniu miesza z około 1 litrem wody. Po odsączeniu i wysuszeniu osadu otrzymuje się 55 g białego proszku surowego 4-metylo-1-benzotiosemikarbazydu, który roztwarza się w 250 ml suchego benzenu i do którego w trakcie oziębiania mieszaninę z lodu i soli dodaje się po kropki 45 ml chlorku acetylu. Po upływie 1 godziny ogrzewa się przez 15 minut na łaźni wodnej i następnie mieszaninę reakcyjną odparowuje pod próżnią. Pozostałość roztwarza się w wodzie i powstały wodny roztwór po oddzieleniu składników oleistych alkalizuje rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się 14 g 5-metyloimino-2-fenyl-1,3,4-tiodwuazoliny, która po przekrystalizowaniu z rozcieńczonego alkoholu ma temperaturę topnienia 184°.

Sposobem podanym w tym przykładzie wytwarza się także związki o wzorach 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 i 25.

Przykład VI. 20 g związku o wzorze 4 miesza się w mieszalniku z 25 g drobno roztartego SiO₂, 3,5 g produktu kondensacji 1 mola dodecylomerkaptanu z 12 molami tlenu etylenu, 1,5 g produktu kondensacji 1 mola p-nonylofenolu z 9 molami tlenu etylenu i 50 g kaolinu (Bulus alba) i następnie miele w dezyntegratorze. Otrzymuje się subtelny proszek, który można w sposób dowolny dyspergować w wodzie.

Przykład VII. Doniczki w cieplarni napełnia się ziemią i zasiewa następującymi gatunkami nasion: Phaseolus vulgaris, Soja max, Medicago sativa, Lactuca sativa, Spinacea oleraces, Daucus carota, Linum usitatissimum, Calendula chrysanthia, Beta vulgaris, Dactylis glomerata, Poa trivialis, Alopecurus myosuroides, Allium cepa.

a) Obróbka przed wejściem roślin za pomocą zawiesziny do rozpylania wytworzonej według przykładu VI, zawierającej jako substancję czynną związek według przykładu II a) nastąpiła w 2 dni po wysianiu. Ilość użytej substancji czynnej wynosi 20 kg/hektar. Przy ocenie w około 20 dni po obróbce stwierdzono, że wszystkie wymienione rośliny z wyjątkiem Beta vulgaris, Soja max i Phaseolus vulgaris, których wzrost praktycznie został niezahamowany, obumarły.

b) Obróbka po wejściu wymienionych roślin nastąpiła w sposób podany pod a), ale dopiero po upływie około 10 dni po wysianiu, gdy u odnośnych roślin rozwinęła się jedna para listków. Ilość

stosowanej substancji czynnej wynosi 20 kg na hektar.

W 18 dni po obróbce wszystkie wymienione rośliny z wyjątkiem *Allium cepa* i *Beta vulgaris*, których wzrost praktycznie został niezahamowany obumarły. Wzrost *Phaseolus vulgaris* został silnie zahamowany.

Przykład VIII. Korytka napełnia się ziemią rolną, zawierającą nasiona różnych chwastów i zasiewa burakami cukrowymi. Po upływie 6 lub 8 dni po zasianiu korytek obrabia się je za pomocą zawiesziny do rozpylania otrzymanej w sposób opisany w przykładzie VI, zawierającej substancję czynną otrzymaną tak jak w przykładzie IIA w ilości 20 kg substancji czynnej na hektar.

Przy ocenie po upływie 11 dni po obróbce stwierdza się, że w okresie tym 95% chwastów uległo zniszczeniu, natomiast buraki cukrowe nie zostały uszkodzone. W doświadczeniach kontrolnych, w których zasiane rośliny nie były poddawane obróbce stwierdza się istnienie następujących chwastów: *Rumex*, *Crepis*, *Chenopodium*, *Taraxacum*, *Polygonum*, *Stellaris*, *Vernica*, *Sonchus*, *Senecio*, *Medicago*, *Daucus*, *Raphanus*.

Podobne działanie chwastobójcze osiąga się jeżeli w warunkach takich jak w przykładzie VII a, b oraz w przykładzie VIII stosuje się zawiesinę do rozpylania, zawierającą jako substancję czynną jeden ze związków otrzymanych w sposób według przykładu Ia, II — związki o wzorach 8, 9 i 10; III, Va oraz związek o wzorze 15.

Przykład IX. Według sposobu opisanego w przykładzie VI, wytwarza się preparat do opryskiwania, zawierający jako substancję czynną związek o wzorze 12 w postaci chlorowodoru otrzymany według przykładu IVa, z którego można w dowolny sposób utworzyć subtelną dyspersję z wodą.

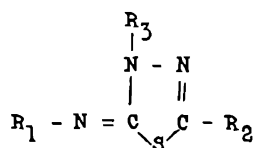
Przykład X. Sadzonki pomidorów obrabia się zawiesiną do opryskiwania wytworzoną według przykładu IX i zawierającą 0,2% substancji czynnej w postaci chlorowodoru, otrzymanego w sposób opisany, w przykładzie IV pod a).

W 2 dni po obróbce niektóre sadzonki pomidorów zakaża się zarodnikami *Alternaria solani*, a inne zarodnikami *Phytophthora infestans*. Po zakażeniu rośliny umieszcza się na okres 2 dni w komorze inkubacyjnej o wilgotności względnej 95–100% i temperaturze 22–26°. Przy ocenie, po upływie 8 dni po zakażeniu, ujawnia się jednoznaczne grzybobójcze działanie związku otrzymanego w sposób opisany w przykładzie IV. Praktycznie u obrabianych sadzonek nie stwierdza się żadnych objawów toksycznych.

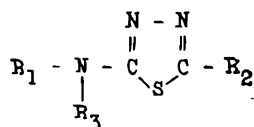
Podobne działanie grzybobójcze uzyskuje się, gdy w powyżej podanych warunkach stosuje się zawiesziny do opryskiwania, zawierające jako substancję czynną jeden ze związków według przykładu Ia, IIc — związek o wzorze 10 i Vb — związek o wzorze 15.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania chwastów i mikroorganizmów fitopatogennych, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze ogólnym 1 lub jego izomer o wzorze 2, w którym R_1 oznacza resztę fenylową, ewentualnie podstawioną niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym albo grupą $-CF_3$, albo nasyconą lub nienasyconą, korzystnie niskocząsteczkową resztę alifatyczną, R_2 oznacza wodór albo nasycony lub nienasycony, korzystnie niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, albo resztę fenylową, która może być podstawiona co najmniej jednym, korzystnie niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym lub alkoksylowym, co najmniej jednym atomem chlorowca, korzystnie atomem Cl, Br lub F, albo co najmniej jedną grupą NO_2 , CF_3 , lub grupą o wzorze 3, w którym A i A' oznaczają wodór lub niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, a R_3 oznacza wodór lub korzystnie niskocząsteczkowy rodnik alkilowy albo resztę $R-CO-$, w której R stanowi korzystnie niskocząsteczkowy rodnik alkilowy lub sól albo czwartorzędową pochodną amoniową tych związków, oraz ewentualnie co najmniej jeden z dodatków takich jak nośniki, środki emulgujące, dyspergujące, zwilżające, rozprowadzające, rozpuszczalniki, nawozy, substancje zwiększające przyczepność i inne środki do zwalczania chwastów lub szkodników.
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 4 lub jego sole albo czwartorzędowy związek amoniowy z siarczanem dwumetylowym.
3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 11 lub jego sole albo czwartorzędowy związek amoniowy z siarczanem dwumetylowym.
4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 9.
5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 10.
6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 15.
7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 23.



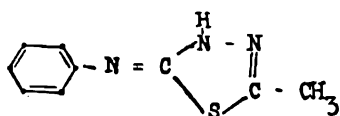
WZÓR 1



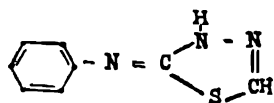
WZÓR 2



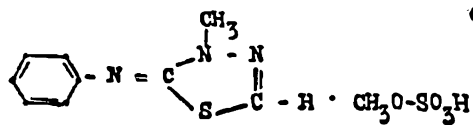
WZÓR 3



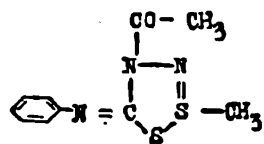
WZÓR 4



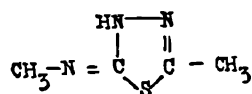
WZÓR 5



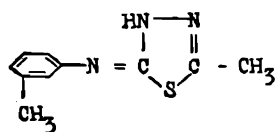
WZÓR 6



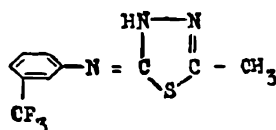
WZÓR 7



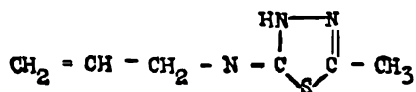
WZÓR 8



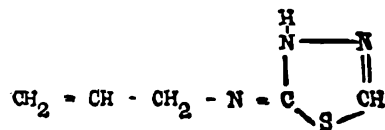
WZÓR 9



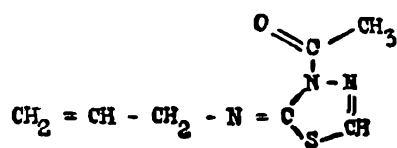
WZÓR 10



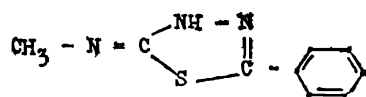
WZÓR 11



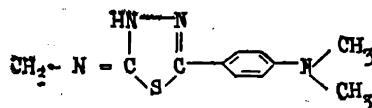
WZÓR 12



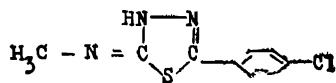
WZÓR 13



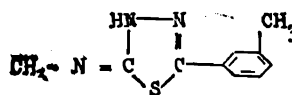
WZÓR 14



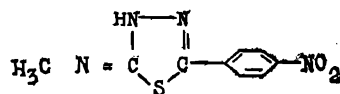
WZÓR 21



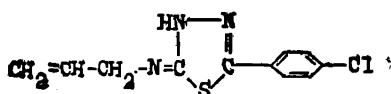
WZÓR 15



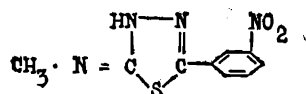
WZÓR 22



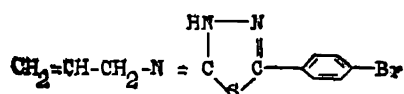
WZÓR 16



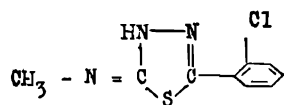
WZÓR 23



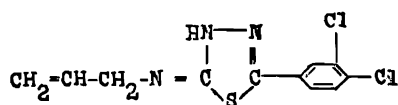
WZÓR 17



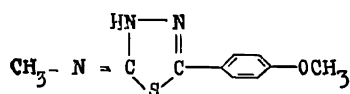
WZÓR 24



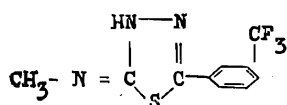
WZÓR 18



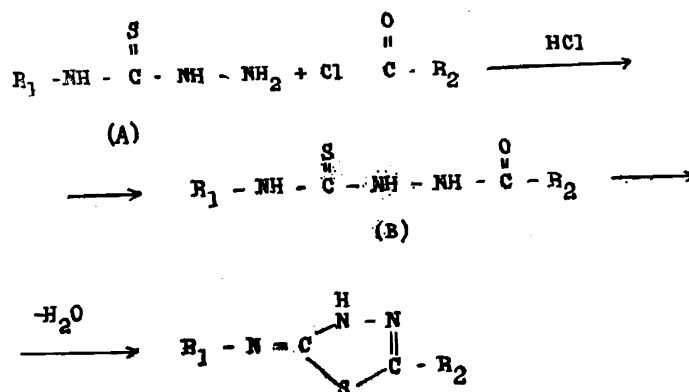
WZÓR 25



WZÓR 19



WZÓR 20



Schemat 1