

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Egz. SŁUŻBOWY
OPIS PATENTOWY

67923

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.VIII.1968 (P 128 592)

Pierwszeństwo: 12.VIII.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 31.XII.1973

Kl. 451,9/20

MKP A01n 9/20

UKD

Współtwórcy wynalazku: Erich Klauke, Engelbert Kühle, Helmuth Hack, Ludwig Eue

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Niemiecka Republika Federalna)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający jako składnik czynny nowe N-arylomoczniki.

Znane jest stosowanie N-arylo-N'-alkilomoczników jako herbicydów. Znane jest ponadto stosowanie N-(3-trójfluorometylofenylo)-N', N'-dwumetylomocznika i N-(4-trójfluorometylofenylo)-N', N'-dwumetylomocznika jako selektywnych herbicydów (brytyjski opis patentowy nr 914 779).

Stwierdzono, że nowe N-arylomoczniki o wzorze 1, w którym R₁ oznacza wodór, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub rodnik alkenyloowy — 2—4 atomach węgla, R₂ oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub rodnik alkenyloowy o 2—4 atomach węgla, wykazuje lepsze selektywne właściwości chwastobójcze niż znane moczniki i w związku z tym mogą być stosowane do zwalczania chwastów w uprawach. Zwłaszcza skuteczne są przy zwalczaniu chwastów w uprawach zbożowych jak pszenica, jęczmień lub kukurydza.

Niszczą przy tym trudno zwalczalne chwasty rosnące w zbożu, np. chwasty dwuliścieniowe jak gwiazdnica pospolita (*Stellaria media*), rumianek (*Matricaria chamomilla*), przetocznik (*Veronica hederifolia*), rdest ptasi (*Polygonum aviculare*) jasnota (*Lamium spec*) jednoliścieniowe jak miotła zbożowa (*Apera spica venti*) i wiechlina jednoroczna (*Poa annua*). Selektywność nowych moczników w uprawach zbożowych występuje nie tylko przy stosowaniu moczników przed wzejściem roślin lecz

2

również przy stosowaniu po wzejściu roślin kiedy rośliny zbożowe stykają się bezpośrednio z herbicydem. Selektywność nowych moczników w zbożach jest niespodziewana gdyż chemicznie podobne związki, już znane, przy podobnej sile chwastobójczej nie wykazują selektywnego działania w uprawach zbożowych.

Substancje czynne środka według wynalazku można przeprowadzić w znane zestawy jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty, granulaty. Otrzymuje się je znany sposóbem, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozrzedzalnikami, a więc ciekłymi rozpuszczalnikami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie przy zastosowaniu środków powierzchniowoczących a więc emulgatorów i/lub dyspersatorów. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje zasadniczo: związki aromatyczne, jak ksylen i benzen, chlorowane związki aromatyczne jak chlorobenzeny, parafiny jak frakcje ropy naftowej, alkohole jak metanol i butanol, silnie polarne rozpuszczalniki jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz wodę; jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne jak kaoliny, tlenki glinu, talk, kredę i syntetyczne mączki mineralne jak wysokodispersyjny kwas krzemowy i krzemiany; jako emulgatory — niejonotwórcze i anionowe emulgatory jak etery polieksyetylenu i alkoholu tłuszczowego estry

polieksyetyleny i kwasu tłuszczowego, np. eter alkiloarylowopoliglikolowy, alkilosulfoniany i arylosulfoniany; jako dyspergatory — ligninę, ługi posiaraczynowe i metylocelulozę.

Substancje czynne środka według wynalazku mogą być zawarte w zestawach w mieszaninie z innymi znanymi substancjami czynnymi. Zestawy zawierają przeważnie 0,1—95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5—90% wagowych. Substancje czynne można stosować same lub w postaci ich zestawów lub przygotowanych z nich preparatów jak gotowe do użycia roztwory, emulsje zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Stosowanie przeprowadza się znanym sposobem np. przez opryskiwanie, rozpylanie mgławicowe, polewanie, rozpylanie i rozsiewanie.

Moczniki można stosować przed wejściem roślin uprawnych i po wejściu roślin uprawnych sposobami używanymi przed i po wejściu roślin. Dawki mogą zmieniać się w szerokich granicach i przeważnie wynoszą 0,1—5 kg substancji czynnej na ha korzystnie 0,5—3 kg/ha.

Nowe moczniki o wzorze 1 otrzymuje się przez reakcję izocyjanianu 3-chloro-4-trójfлуorometylofenylu o wzorze 2 z aminami o wzorze 3, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, w obecności rozpuszczalnika.

Przebieg reakcji przy stosowaniu dwumetyloaminy przedstawia załączony schemat. Stosowany jako materiał wyjściowy izocyjanian 3-chloro-4-trójfлуorometylofenylu otrzymuje się znanym sposobem. Jako aminy można stosować w reakcji np. metyloaminę, dwumetyloaminę, metylobutyloaminę, alliloaminę, dwualliloaminę i izopropyloaminę.

Jako rozcieńczalniki można stosować wodę i obojętne rozpuszczalniki organiczne, np. eter jak dioksan i czterowodorofuran, aromatyczne węglowodory jak benzen, toluen i ksylene oraz chlorowane węglowodory jak chlorobenzen. Temperatura reakcji zawiera się w szerszym zakresie temperatur 0—80°C, korzystnie 20—40°C. Dla przeprowadzenia reakcji wprowadza się równomolowe ilości substancji wyjściowych. Nadmiar aminy nie przeszkadza w reakcji. Przeróbkę mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się znanym sposobem.

Sposób otrzymywania substancji czynnej obrazuje niżej podany przykład.

Przykład I. 19 g izocyjanianu 3-chloro-4-trójfлуorometylofenylu rozpuszczono w 50 ml benzenu i intensywnie mieszając w temperaturze 20—30°C zadano 34 ml 50% wodnego roztworu dwumetyloaminy. Odsączono osad i utrzymo po suszeniu 18 g 3-chloro-4-trójfлуorometylofenylomocznika, wzór 6, o temperaturze topnienia 150—152°C.

Stosowany jako materiał wyjściowy izocyjanian 3-chloro-4-trójfлуorometylofenylu otrzymano w na-

stępujący sposób. Do roztworu 450 g fosgenu w 1,5 l chlorobenzenu wkraplono w temperaturze 0—5°C roztwór 425 g 3-chloro-4-metyloaniliny w 1,75 l chlorobenzenu. Przy przepuszczeniu fosgenu ogrzono wsad do temperatury 120°C, przy czym po prawie 1 godzinie powstał klarowny roztwór. W wyniku destylacji otrzymano 356 g izocyjanianu 3-chloro-4-metylofenylu o temperaturze wrzenia 113—114/20 torr.

690 g otrzymanego izocyjanianu 3-chloro-4-metylofenylu chlorowano przy napromieniowaniu ultrafioletem w ciągu 8 godzin w temperaturze 180—200°C, przy czym uzyskano przyrost wagi wynoszącej 300 g. Otrzymano izocyjanian 3-chloro-4-trójfлуorometylofenylu wrze w temperaturze 173—174°C/16 torr. Wydajność 618 g.

136 g otrzymanego izocyjanianu 3-chloro-4-trójfлуorometylofenylu wkrapiano w temperaturze 0°C w ciągu około 2 godzin do 150 ml fluorowodoru. Po kilkogodzinym mieszaniu aż do zakończenia wydzielania się HCl oddestylowano fluorowodor pod próżnią. Krystaliczną pozostałość przeddestylowano w temperaturze 120°C pod azotem. Otrzymano 77 g izocyjanianu 3-chloro-4-trójfлуorometylofenylu. Temperatura wrzenia 93°C/14 torr.

Sposobem stosowanym przy otrzymywaniu 3-chloro-4-trójfлуorometylomocznika otrzymano związek o wzorze 7, temperatura topnienia 78°C, oraz związek o wzorze 8, temperatura topnienia 143°C.

Poniższe przykłady obrazują działanie chwastobójcze środka według wynalazku.

Przykład II. Próba po wejściu roślin w warunkach polowych przy stosowaniu proszku zwilżającego. Obojętny nośnik: 0,25% wagowych kaolinu i kwasu krzemowego (3:1), koloid ochronny: 0,3% wagowych siarczianu ligniny, dyspergator: 0,15 części wagowych produktu kondensacji kwasu hydroksyarylosulfonowego i formaldehydu.

W celu wytworzenia skutecznego preparatu zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością środków pomocniczych po czym koncentrat rozcieńczono wodą do pożądanego stężenia. Polowe parcele z roślinami próbnymi o wysokości 3—10 cm spryskano preparatem substancji czynnej do równomiernego zwilżenia roślin. Decydująca jest przy tym dawka substancji czynnej na jednostkę powierzchni. Po trzech tygodniach ustalono stopień uszkodzenia roślin i oznaczono go liczbami umownymi 0—5 które mają następujące znaczenie: 0 brak działania, 1 pojedyncze słabe plamki zgorzeli, 2 wyraźne uszkodzenie liści, 3 pojedyncze liście i części łodygi częściowo obumarłe, 4 rośliny częściowo zniszczone, 5 rośliny całkowicie obumarłe.

W tablicy 1 i 2 podano substancje czynne, ich dawki oraz uzyskane wyniki.

Tablica 1
Próba w polu po wzejściu roślin

Substancja czynna	Dawka substancji czynnej kg/ha	Triticum	Hordeum	Apera spica venti	Poa annua	Matricaria chamomilla	Veronica hederi folia	Polygonum aviculare	Lamium spec	Stellaria media
Związek o wzorze 4 (znany)	2	5	5	5	5	5	5	3,5	5	5
	1	4	4	4	5	4	4	2	4	5
Związek o wzorze 5 (znany)	2	5	5	5	5	5	5	4,5	5	5
	1	5	5	4	5	5	4,5	5	5	5
Związek o wzorze 6	2	1	1	5	5	5	5	5	5	5
	1	0	0	5	5	5	4,5	4,5	5	5

Tablica 2
Próba w polu po wzejściu roślin

Substancja czynna	Dawka substancji czynnej kg/ha	Gossypium	Trachia	Portulacca	Amarantus	Chenopodium
Związek o wzorze 2 (znany)	2	1,5	4	5	5	5
	1	1,0	3	5	5	5
Związek o wzorze 5 (znany)	2	2,5	3	5	5	5
	1	1,5	2,5	4,5	5	5
Związek o wzorze 6	2	0	0	5	5	5
	1	0	0	5	5	5

Przykład III. Próba w polu przed wzejściem roślin. Proszek zwilżający. Obojętny nośnik: 0,25% wagowych kaolinu i kwasu krzemowego (3 : 1), ko-

loid ochronny: 0,05% wagowych siarczanu ligniny,

pomocniczy dyspergator: 0,15% wagowych produktu kondensacji kwasu hydroksyarylosulfonowego i formaldehydu.

W celu wytworzenia skutecznego preparatu zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podanymi środkami pomocniczymi, po czym koncentrat rozcieńczono wodą do pożądanego stężenia, wkrótce po wysianiu roślin próbnych w polu poszczególne parcele polano preparatem substancji czynnej do równomiernego zwilżenia gleby.

Stężenie substancji czynnej w preparacie nie odgrywa przy tym żadnej roli, decydująca jest dawka substancji czynnej na jednostkę powierzchni. Po 5 tygodniach ustalono stopień uszkodzenia roślin próbnych i oznaczono go umownymi liczbami 0—5 które mają następujące znaczenie: 0 brak działania, 1 lekkie uszkodzenie lub zwolnienie wzrostu, 2 wyraźne uszkodzenie lub zahamowanie wzrostu, 3 ciężkie uszkodzenia i tylko niedostateczny rozwój lub weszło tylko 50% roślin, 4 rośliny po kiełkowaniu częściowo zniszczone lub weszło tylko 25% roślin, 5 rośliny całkowicie obumarłe lub nie weszły.

W tablicy 3 i 4 podano substancje czynne ich dawki oraz uzyskane wyniki.

Tablica 3
Próba w polu przed wzejściem roślin

Substancja czynna	Dawka substancji czynnej kg/ha	Triticum	Hordeum	Zea	Poa annua	Stellaria media	Polygonum aviculare	Matricaria chamomilla	Saunum spec.
Związek o wzorze 4 (znany)	2	4	3	3	5	5	3,5	5	5
	1	3	3	2	4	4,5	2	4	4
Związek o wzorze 5 (znany)	2	5	4,5	3,5	5	5	4,5	5	5
	1	4,5	3,5	3	5	5	4	4	4
Związek o wzorze 6	2	0	0	0	5	5	4,5	5	5
	1	0	0	0	5	5	4	4	4

Tabela 4

Próba przed wejściem roślin w polu

Substancja czynna	Dawka substancji czynnej kg/ha	Gossypium	Arachis	Portulacca	Amarantus	Chonopodium
Związek o wzorze 4 (znany)	2	1,5	3	5	5	5
	1	1	2	5	4,5	5
Związek o wzorze 5 (znany)	2	2	3	5	5	5
	1	1	2	4,5	4,5	5
Związek o wzorze 6	2	0	0	5	5	5
	1	0	0	5	4,5	5

Przykład IV. Próba po wejściu. Rozpuszczalnik: 5 części wagowych acetonu, emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylowopoliglikolowego.

W celu wytworzenia skutecznego preparatu substancji czynnej zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika dodano podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńczono wodą do pożądanego stężenia. Preparatem substancji czynnej zwilżono opryskano próbne rośliny o wysokości 5—15 cm do zwilżenia. Po trzech tygodniach ustalono stopień uszkodzenia roślin i oznaczono liczbami umownymi 0—5 które mają następujące znaczenie: 0 brak działania, 1 pojedyncze lekkie plamki zgorzeli, 2 wyraźne uszkodzenia liści, 3 pojedyncze liście i części łodygi częściowo obumarłe, 4 rośliny częściowo zniszczone, 5 rośliny całkowicie obumarłe. W poniższej tabeli podano substancje czynne ich stężenia oraz uzyskane wyniki.

Tablica 5

Próba po wejściu roślin

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Triticum	Hordeum	Gossynium	Stellaria	Galinsoga	Sinapis
Związek o wzorze 4 (znany)	0,05	3	3	2	5	5	5
	0,025	2	2	1	4,5	4,5	5
Związek o wzorze 5 (znany)	0,05	4	4	3	4,5	5	5
	0,025	2	2	1	4,5	4,5	5
Związek o wzorze 6	0,05	1	0	0	5	5	5
	0,025	0	0	0	5	5	5
Związek o wzorze 7	0,05	0	0	0	5	5	5
	0,025	0	0	0	4,5	4,5	4,5
Związek o wzorze 8	0,05	0	0	0	5	5	5
	0,025	0	0	0	4,5	4,5	5

Przykład IV. Próba przed wejściem roślin. Rozpuszczalnik: 5 części wagowych acetonu, emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylowopoliglikolowego.

W celu wytworzenia skutecznego preparatu zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i dodano podaną ilość emulgatora, po czym koncentrat rozcieńczono wodą do pożądanego stężenia. Nasiona roślin próbnych wysiano do normalnej gleby i po 24 godzinach glebę polano preparatem substancji czynnej. Celowo utrzymano stałą ilość wody na jednostkę powierzchni. Stężenie substancji czynnej w preparacie nie odgrywa żadnej roli, decydująca jest dawka sub-

stancji czynnej na jednostkę powierzchni. Po trzech tygodniach ustalono stopień uszkodzenia roślin próbnych i oznaczono go liczbami umownymi 0—5, które mają następujące znaczenie: 0 brak działania, 1 lekkie uszkodzenia lub zwolnienie wzrostu, 2 wyraźne uszkodzenie lub zahamowanie wzrostu, 3 ciężkie uszkodzenia lub tylko niedostateczny rozwój lub weszło tylko 50% roślin, 4 rośliny po kiełkowaniu częściowo zniszczone lub weszło tylko 25% roślin, 5 rośliny całkowicie obumarłe lub nie wzeszły.

W poniższej tablicy podano substancje czynne, ich stężenia oraz otrzymane wyniki.

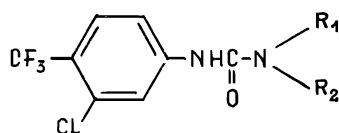
Tablica 6

Substancja czynna	Dawka substancji czynnej w kg/ha	Triticum	Hordeum	Gossypium	Stellaria	Galinsoga	Sinapis
Związek o wzorze 4 (znany)	2	2	2,5	2	5	5	5
	1	1	1,5	1	5	4,5	5
Związek o wzorze 5 (znany)	2	3	3	2,5	5	5	5
	1	2	2	2	4,5	5	5
Związek o wzorze 6	2	0,5	0	0	5	5	5
	1	1	0	0	5	5	5
Związek o wzorze 7	2	0	0	0	5	5	5
	1	0	0	0	4	4,5	5
Związek o wzorze 8	2	0	0	0	5	5	5
	1	0	0	0	4,5	4,5	5

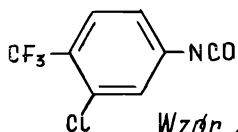
Zastrzeżenie patentowe

Środek chwastobójczy do selektywnego zwalczania chwastów w zbożu, **znamienny tym**, że zawiera N-arylomocznik o wzorze 1, w którym R₁ oznacza

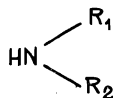
wodór, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub rodnik alkenylowy o 2—4 atomach węgla, R₂ oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla lub rodnik alkenylowy o 2—4 atomach węgla.



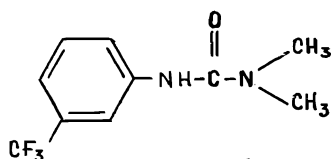
Wzór 1



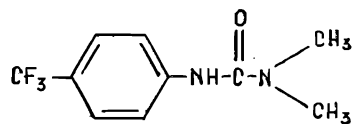
Wzór 2



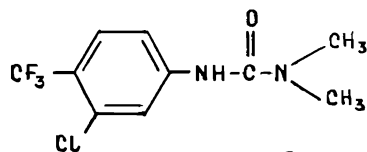
Wzór 3



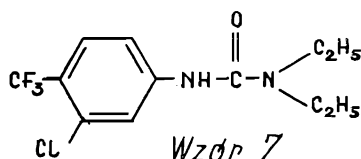
Wzór 4



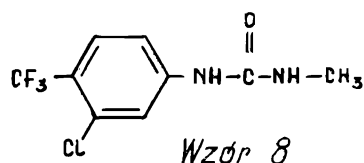
Wzór 5



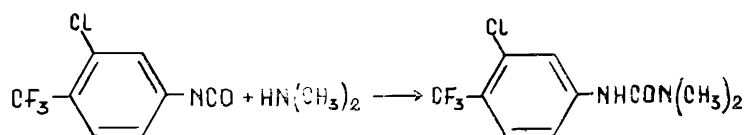
Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8



Schemat