

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89 818

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.02.74 (P. 169153)

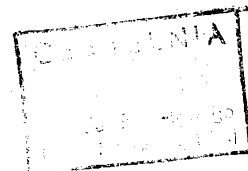
Pierwszeństwo: 01.03.73
Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP
A01n 9/20

Int. Cl.²
A01N 9/20



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Schering Aktiengesellschaft,
Bergkamen (Republika Federalna Niemiec i Berlin Zachodni)

Środek do zwalczania chwastów w uprawach bawełny

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania chwastów w uprawach bawełny, na podstawie karbaminianów.

Chwastobójcze działanie karbaminianów jest znane. Takie jest np. działanie chwastobójcze następujących związków: N-[3-/N'-dwuetylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian etylowy (według polskiego opisu patentowego nr 57942 i szwajcarskiego opisu patentowego nr 488399), N-[3-/N'-dwumetylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian alilowy, N-3-[N'-metylo-/N'-fenylo/-karbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy, N-3-[N'-etylo-/4'-metylofenylo/-karbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy i analogiczne karbaminiany (według szwajcarskiego opisu patentowego nr 488399), N-3-[N'-etylo-N'-/4'-metylofenylo/-karbamylloksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy, N-[3-/N'-metylo-N'-fenylo-karbamylloksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy, N-[3-/N'-dwumetylokarbamylloksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy, N-[3-/N'-dwuetylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian II-rz.-butylowy i analogiczne karbaminiany (według ogłoszeniowego opisu patentowego RFN nr 2020729).

Jednakże te karbaminiany są głównie substancjami chwastobójczymi w uprawach buraka cukrowego. Karbaminiany te nie wykazują dostatecznej selektywności wobec upraw bawełny przy równoczesnym utrzymaniu silnego działania chwastobójczego.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego środka do zwalczania chwastów, który zwłaszcza można stosować w uprawach bawełny. Cel ten osiąga się za pomocą środka na podstawie karbaminianów, który według wynalazku zawiera jako substancję czynną co najmniej jeden związek o ogólnym wzorze I, w którym R₁ oznacza rodnik alilowy lub ewentualnie podstawiony chlorowcem rodnik alkilowy o 1-4 atomach węgla, R₂ oznacza rodnik alilowy, ewentualnie podstawiony chlorowcem rodnik alkilowy o 1-4 atomach węgla, grupę cykloheksylową, benzylową lub fenyletylową, R₃ oznacza rodnik metylowy lub etylowy, a X oznacza atom tlenu lub siarki, grupa metylowa, etylowa, chloroetylowa, n-propylowa, izopropylowa, n-butylova, izobutylova, II-rzęd.butylowa i III-rzęd.butylowa.

Środki według wynalazku są niespodziewanie dobrze tolerowane przez bawełnę w każdym stadium rozwoju, przy czym rośliny uprawne nie zostają uszkodzone przez środek nawet w stadium kiełkowania. Ta

nadszpiewanie dobra tolerancja oznacza wielki postep techniczny, gdyz umozliwia zwalczanie chwastow w tych uprawach niezaleznie od stadium rozwoju w dowolnym okresie czasu zapewniajacy optymalne warunki zwalczania chwastow, wystepujacych w uprawie. Takiej mozliwosci nie zapewniaja stosowane dotychczas w uprawach bawełny środki chwastobójcze oprarte na fenylomocznikach, które można stosować dopiero w określonym stadium rozwoju bawełny, w którym jednak chwasty również są już lepiej rozwinięte, a tym samym trudniejsze do zwalczania.

Nadto stwierdzono, że analogowe pod względem budowy karbaminiany nie wykazują wobec upraw bawełny dostatecznej selektywności przy równocześnie silnym działaniu chwastobójczym.

Środki według wynalazku działają szczególnie korzystnie przy stosowaniu po wzejściu (post-emergence), przy czym środki te działają nie tylko na już wzeszłe chwasty, lecz ze względu na swe działanie pozostałościowe w glebie, działają również na kiełkujące chwasty tak, że osiąga się w ten sposób przedłużone działanie niszczące.

Poza uprawami bawełny środki według wynalazku można stosować również w uprawach marchwi, orzeszków ziemnych i ryżu do zwalczania chwastów, przy czym w uprawach tych działają również wybitnie selektywnie.

Środki według wynalazku działają na wiele gatunków chwastów, na przykład takie, jak *Setaria verticillata*, *Amarantus spinosus*, *Datura stramonium*, *Portulaca oleracea*, *Xanthium pensylvanicum*, *Eleusine indica*, *Rottboellia exaltata*, *Sinapis* sp., *Solanum* sp., *Stellaria media*, *Senecio vulgaris*, *Lamium amplexicaule*, *Centaurea cyanus*, *Amarantus retroflexus*, *Galium aparine*, *Chrysanthemum segetum*, *Echinochloa crus galli*, *Setaria italica*, *Ipomoea purpurea*, *Polygonum lapathifolium*, *Digitaria sanguinalis*, *Setaria faberi*.

Środki według wynalazku w celu selektywnego zwalczania chwastów stosuje się w ilości około 1–3 kg/ha substancji czynnej. Tę ilość można podwyższyć nawet do 10 kg substancji czynnej na ha bez istotnego wpływu na rośliny uprawne.

Substancje czynne środka według wynalazku można stosować same, w mieszaninie między sobą lub w mieszaninie z innymi substancjami czynnymi. Można również stosować dodatek innych środków ochrony roślin lub środków do zwalczania szkodników, na przykład środków grzybobójczych, niecierpiobójczych lub innych. Można też stosować dodatek na przykład nawozów.

Jeżeli chodzi o rozszerzenie zakresu działania, to można stosować również dodatek innych herbicydów, przy czym jednak oczywiście selektywność wówczas nie zawsze może być utrzymana. Jako herbicydy stosowane w postaci domieszek wymienia się na przykład substancje czynne z grupy estrów kwasu karbaminowego i tiokarbaminowego, podstawione aniliny i anilidy, triazyny, aminotriazole, diazyny, takie jak uracyle, na przykład 3-cykloheksylo-5,6-trójmetylenouracyl, 1-fenilo-4-amino-5-chloropirydazon-6, alifatyczne kwasy karboksylowe i chlorowekarboksylowe, chlorowcowane kwasy benzoesowe i fenyllooctowe, kwasy aryloksykarboksylowe, hydrazydy, amidy, nitryle, kwasy chlorowekarboksylowe, na przykład kwas 2,2-dwuchloropropionowy i jego sole, kwas cztero-fluoropropionowy i jego sole, estry takich kwasów karboksylowych, moczniki, N-fenylomoczniki, 2,3,6-trójklorobenzyloksypropanol, środki zawierające tiocyjan i inne.

W zależności od celu stosowania można dodawać też inne substancje, na przykład niefitotoksyczne dodatki, które łącznie z herbicydami mogą powodować synergistyczne podwyższenie działania, takie jak środki zwilżające, emulgatory, rozpuszczalniki, dodatki oleiste i inne.

Środki według wynalazku stosuje się korzystnie w postaci preparatów takich, jak proszki, środki do rozsypania, granulaty, roztwory, emulsje lub zawiesiny, z dodatkiem ciekłych i/lub stałych nośników lub rozcieńczalników i ewentualnie środków zwilżających, polepszających przyczepność, emulgujących i/lub dyspergujących.

Jako ciekłe nośniki stosuje się na przykład wodę, alifatyczne i aromatyczne węglowodory, takie jak benzen, toluen, ksylen, cykloheksanon, izoforon, a także frakcje ropy naftowej.

Jako stałe nośniki stosuje się substancje mineralne, na przykład tonsil, żel krzemionkowy, talk, kaolin, attaclay, wapienie, kwas krzemowy i produkty roślinne, na przykład mączki.

Jako substancje powierzchniowe czynne stosuje się na przykład ligninosulfonian wapnia, eter polioksyetylenowy oktylofenolu, kwasy naftalenosulfonowe, kwasy fenolosulfonowe, produkty kondensacji z formaldehydem, siarczany alkoholi tłuszczowych i sole metali alkalicznych i metali alkalicznych kwasów tłuszczowych.

Niespodziewanie stwierdzono, że działanie chwastobójcze i selektywność środków według wynalazku można podwyższyć, jeżeli środki te zawierają substancje powierzchniowe czynne w ilościach przekraczających ilości zwykle stosowane.

Stężenie substancji czynnej w rozmaitych kompozycjach może zmieniać się w szerokim zakresie. Na przykład środki mogą zawierać 20–80% wagowych substancji czynnej, około 80–20% wagowych ciekłych lub stałych nośników oraz ewentualnie do 30% wagowych substancji powierzchniowo czynnych.

Środek według wynalazku można stosować w znany sposób, na przykład z wodą w postaci nośnika jako ciecz do opryskiwania w ilości 100–1000 litrów/ha. W przypadku całkowitego niszczenia chwastów można stosować również ciecz do opryskiwania w ilości ponad 1000 litrów/ha. Środki można też stosować w sposobie „Ultra-Low-Volume” oraz w postaci mikrogranulatów.

Preparaty wytwarza się w znany sposób, na przykład drogą mieszania i mielenia. Poszczególne składniki można też mieszać ewentualnie na krótko przed stosowaniem na przykład metodą „Tankmix”.

Nowe związki stosowane w środkach według wynalazku jako substancja czynna można wytwarzać sposobem analogicznym do znanych sposobów.

I tak np. związki o wzorze ogólnym 2 albo ich sole z metalami alkalicznymi poddaje się reakcji z chlorkami karbamylu o ogólnym wzorze 3, ewentualnie w obecności trzeciorzędowej zasady organicznej, na przykład trójetyleaminy lub pirydyny, w temperaturze 0–100°C, albo związki o wzorze ogólnym 4 poddaje się reakcji z aminami o ogólnym wzorze 5 w obecności środka wiążącego kwas, na przykład zasady nieorganicznej, takiej jak wodorotlenek sodowy, węglan sodowy lub węglan potasowy, albo trzeciorzędowej zasady organicznej, takiej jak trójetyleamina, albo związki o ogólnym wzorze 6 uwodarnia się katalitycznie, na przykład przy użyciu niklu w metanolu, otrzymując odpowiednią aminę, którą następnie poddaje się reakcji ze związkami o ogólnym wzorze 7 w obecności środka wiążącego kwas, takiego jak zasada nieorganiczna, na przykład wodorotlenek sodowy, węglan sodowy lub węglan potasowy, albo zasada organiczna, na przykład trójetyleamina, przy czym R_1 , R_2 , R_3 i X w powyższych wzorach mają wyżej podane znaczenie. Otrzymane związki o wzorze 1 wyodrębnia się następnie w znany sposób.

Podane niżej przepisy postępowania objaśniają szczegółowo sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przepis 1. Karbaminian etylo-N-[3-/N-etylo-N-izopropylkarbamylloksy/-fenylo] związek nr 1.

Do mieszaniny 5,3 g N-etyloizopropyleaminy, 50 ml wody i 30 ml octanu etylu wkrapla się, mieszając, w temperaturze 10–15°C roztwór 14,6 g estru 3-/N-karboetoksyamino/-fenyloowego kwasu chloromrówkowego w 30 ml octanu etylu i równocześnie roztwór 8,3 g węglanu potasu w 30 ml wody. Następnie miesza się jeszcze w ciągu 30 minut chłodząc lodem, po czym oddziela fazę organiczną i w temperaturze 0°C przemywa niewielką ilością rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego i wodą. Po wysuszeniu nad siarczanem magnezu zatęża się pod obniżonym ciśnieniem pozostałość po odparowaniu zadaje pentanem i chłodzi lodem, przy czym wykrystalizuje produkt reakcji o temperaturze topnienia 65–66°C, z wydajnością 14,1 g (80% wydajności teoretycznej).

Przepis 2. Karbaminian etylo-N-[3-/N,N-dwupropylkarbamylloksy/-fenylo] – związek o wzorze 2.

Roztwór 16,7 g estru metyloвого kwasu 3-hydroksykarbanilowego i 19,6 g chlorku N,N-dwupropylkarbamylu w około 50 ml suchej pirydyny ogrzewa się w ciągu 45 minut na łaźni wodnej do temperatury 90°C. Następnie mieszaninę odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuszcza w octanie etylu, przemywa w temperaturze 0°C niewielką ilością rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego, rozcieńczonego kwasu solnego i wody, suszy roztwór za pomocą siarczanu magnezu i zatęża pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałość po odparowaniu krystalizuje po dodaniu pentanu. Po przekrystalizowaniu z czterowodorofuranu/pentanu otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 82–84°C z wydajnością 21,0 g (68% wydajności teoretycznej).

W analogiczny sposób można wytworzyć związki zebrane w tablicy I.

Tablica I

Związek nr	Nazwa związku	Stała fizyczna (temperatura topnienia lub współczynnik załamania światła)
1	2	3
3	N-[3-/N-etylo-N-benzylkarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	97–98°C
4	N-[3-/N-etylo-N-benzylkarbamylloksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	108–111°C
5	N-[3-/N-etylo-N-benzylkarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian etylowy	93–94°C

1	2	3
6	N- 3-[N-metylo-N-2-fenylo-etylo/-karbamylksy]-fenylo -karbaminian metylowy	88–90°C
7	N-[3-/N-butylo-N-benzylkarbamylksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	82–84°C
8	N-[3-/N-metylo-N-benzylkarbamylksy/-fenylo]-karbaminian etylowy	83–85°C
9	N-[3-/N-metylo-N-benzylkarbamylksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	83–85°C
10	N-[3-/N-butylo-N-benzylkarbamylksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	57–61°C
11	N-[3-/N-metylo-N-benzylkarbamylksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	79–82°C
12	N- 3-[N-metylo-N-2-fenyloetylo/-karbamylksy]-fenylo -karbaminian etylowy	101–103°C
13	N- 3-[N-metylo-N-2-fenyloetylo/-karbamylksy]-fenylo -tiokarbaminian S-metylowy	69–72°C
14	N- 3-[N,N-bis-/2-chloroetylo/-karbamylksy]-fenylo -karbaminian metylowy	58–61°C
15	N- 3-[N,N-bis-/2-chloroetylo/-karbamylksy]-fenylo -karbaminian etylowy	69–72°C
16	N-[3-/N,N-dwupropylokarbamylksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	92–93°C
17	N-[3-/N-etylo-N-butylokarbamylksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	98–100°C
18	N-[3-/N,N-dwu-izobutylokarbamylksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	117–118°C
19	N-[3-/N,N-dwubutylokarbamylksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	57–58°C
20	N-[3-/N-etylo-N-izopropylokarbamylksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	124–126°C
21	N-[3-/N-metylo-N-cykloheksylokarbamylksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	110–113°C
22	N-[3-/N-etylo-N-cykloheksylokarbamylksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	155–156°C
23	N- 3-[N,N-bis-/2-chloroetylo/-karbamylksy]-fenylo -tiokarbaminian S-metylowy	104–106°C
24	N-[3-/N,N-dwuallilo karbamylksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	67–70°C
25	N-[3-/N,N-dwu-izopropylokarbamylksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	177–178°C
26	N-[3-/N-propylo-N-cykloheksylokarbamylksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	102–103,5°C
27	N-[3-/N-izobutylo-N-cykloheksylokarbamylksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	105,5–107°C
28	N-[3-/N,N-dwupropylokarbamylksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	68–69°C
29	N-[3-/N-etylo-N-butylokarbamylksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	69–71°C
30	N-[3-/N-etylo-N-izopropylokarbamylksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	93–95°C

1	2	3
31	N-[3-/N,N-dwualilokarbamyloksy/-fenylo] -karbaminian metylowy	46-48°C
32	N-[3-/N-etylo-N-butylokarbamyloksy/-fenylo] -karbaminian etylowy	57-59°C
33	N-[3-/N,N-dwualilokarbamyloksy/-fenylo] -karbaminian etylowy	$n_D^{20} = 1,5250$
34	N-[3-/N-metylo-N-cykloheksylokarbamyloksy/ -fenylo]-karbaminian metylowy	120-121°C
35	N-[3-/N-metylo-N-cykloheksylokarbamyloksy/ -fenylo]-karbaminian etylowy	77-79°C
36	N-[3-/N-cykloheksylo-N-izobutylokarbamyloksy/ -fenylo]-karbaminian metylowy	105,7-107°C
37	N-[3-/N-cykloheksylo-N-propylokarbamyloksy/ -fenylo]-karbaminian etylowy	91-95°C
38	N-[3-/N-cykloheksylo-N-izopropylokarbamyloksy/ -fenylo]-karbaminian etylowy	134-137°C
39	N-[3-/N-cykloheksylo-N-izopropylokarbamyloksy/ -fenylo]-karbaminian metylowy	128-130°C
40	N-[3-/N-cykloheksylo-N-propylokarbamyloksy/ -fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	116-119°C
41	N-[3-/N-butylo-N-cykloheksylokarbamyloksy/ -fenylo]-karbaminian etylowy	89-93°C
42	N-[3-/N-n-butylo-N-cykloheksylokarbamyloksy/ -fenylo]-karbaminian metylowy	$n_D^{20} = 1,5140$
43	N-[3-/N-cykloheksylo-N-izobutylokarbamyloksy/ -fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	117-119°C
44	N-[3-/N-cykloheksylo-N-II-rzęd.butylokarbamyloksy/ -fenylo]-karbaminian etylowy	98-100°C
45	N-[3-/N-cykloheksylo-N-II-rzęd.butylokarbamyloksy/ -fenylo]-karbaminian metylowy	106-107°C
46	N-[3-/N-1-metylo-2-propinylo-N-metylokarbamyloksy/ -fenylo]-karbaminian metylowy	115-117°C
47	N-[3-/N-izobutylo-N-cykloheksylokarbamyloksy/ -fenylo]-karbaminian etylowy	$n_D^{20} = 1,5210$
48	N-[3-/N-etylo-N-benzylokarbamyloksy/-fenylo] -tiokarbaminian S-etylowy	86-89°C
49	N-[3-/N-cykloheksylo-N-metylo-karbamyloksy/ -fenylo]-tiokarbaminian S-etylowy	144-146°C
50	N-[3-/N,N-dwualilokarbamyloksy/-fenylo] -tiokarbaminian S-etylowy	48-52°C
51	N-[3-/N-etylo-N-izopropylokarbamyloksy/ -fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy	95-96°C
52	N-[3-/N-etylo-N-butylokarbamyloksy/-fenylo] -tiokarbaminian S-etylowy	$n_D^{20} = 1,5445$
53	N-3-[N,N-bis-/2-chloroetylo/-karbamyloksy] -fenylo -tiokarbaminian S-etylowy	100-102°C
54	N-[3-/N-butylo-N-cykloheksylokarbamyloksy/ -fenylo]-tiokarbaminian S-etylowy	122-124°C
55	N-[3-/N-cykloheksylo-N-izobutylo-karbamyloksy/ -fenylo]-tiokarbaminian S-etylowy	140-142°C
56	N-[3-/N-II-rzęd.butylo-N-cykloheksylo-karbamyloksy/ -fenylo]-tiokarbaminian S-etylowy	130-132°C

1	2	3
57	N- 3-[N-etylo-N/2-chloroetylo/-karbamyl- loksy]-fenylo -karbaminian metylowy	100–102°C
58	N- 3-[N-etylo-N/2-chloroetylo/-karbamyl- loksy]-fenylo -karbaminian etylowy	96–98°C
59	N- 3-[N-metylo-N/2-chloroetylo/-karbamyl- loksy]-fenylo -karbaminian etylowy	86–88°C
60	N-[3-/N-benzyl-N-metylokarbamylloksy/-fe- nylo]-tiokarbaminian S-etylowy	68–70°C
61	N- 3-[N-metylo-N/2-feniloetylo/-karbamyl- loksy]-fenylo -tiokarbaminian S-etylowy	84–87°C
62	N-[3-dwuetylokarbamylloksy/-fenylo]- karbaminian S-etylowy	83–84°C
63	N- 3-[N-metylo-N/2-chloroetylo/-karbamyl- loksy]-fenylo -tiokarbaminian S-metylowy	80–82°C
64	N- 3-[N-etylo-N/2-chloroetylo/-karbamyl- loksy]-fenylo -tiokarbaminian S-etylowy	83–85°C
65	N- 3-[N-metylo-N/2-chloroetylo/-karbamyl- loksy]-fenylo -tiokarbaminian S-etylowy	86–88°C
66	N-[3-/N-dwubutylokarbamylloksy/-fenylo]-tio- karbaminian S-etylowy	$n_D^{20} = 1.5250$
67	N-[3-/N-allylo-N-cykloheksylokarbamyl- loksy]-fenylo]-karbaminian metylowy	99–101°C
68	N- 3-[N-etylo-N/2-bromoetylo/-karbamyl- loksy]-fenylo -karbaminian metylowy	117°C
69	N-[3-/N-butylo-N-III-rzęd.butylokarbamyl- loksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	59–62°C
70	N- 3-[N-etylo-N/2-bromoetylo/-karbamyl- loksy]-fenylo -karbaminian etylowy	110°C
71	N- 3-[N-etylo-N/2-chloroetylo/-karbamyl- loksy]-fenylo -tiokarbaminian S-metylowy	98–100°C
72	N- 3-[N-metylo-N/2-chloroetylo/-karbamyl- loksy]-fenylo -karbaminian metylowy	103–104°C
73	N-[3-/N,N-dwupropylokarbamylloksy/-fenylo]- tiokarbaminian S-etylowy	73–74°C

Związki te są dobrze rozpuszczalne w acetonie, cykloheksanonie, octanie etylu, izoforonie, eterze i czterowodorofuranie, a praktycznie nierozpuszczalne w wodzie i benzynie lekkiej.

Spośród wyżej wymienionych związków szczególnie związki o numerach 2, 14, 15, 16, 17, 21, 28, 30 i 34 nadają się jako selektywne środki chwastobójcze w uprawach bawełny, marchwi, orzeszków ziemnych i ryżu.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sporządzanie i stosowanie środka według wynalazku.

Przykład 1. Niżej wymienione rośliny traktuje się po wzejściu (post emergence) w cieplarni substancją czynną w ilości 3 kg/ha. Środki nanosi się na rośliny w stadium młodocianym w postaci emulsji w 500 litrach wody na ha. Określanie wyników prowadzi się po upływie 14 dni od traktowania według następującej skali wartości: 0 = całkowite zniszczenie, 10 = nie uszkodzone. Wyniki wskazują na znacznie lepszą selektywność i silniejsze działanie na chwasty środków według wynalazku w porównaniu ze znanymi środkami. Wyniki zebrane są w tablicy II.

Tablica II

Substancja czynna	Marchew	Bawetna	(Orzeski ziemne	Ryz	Poligenum lapathifolium	Stellaria media	Lanatum amplexicaule	Centauria cyanus	Amarantus retroflexus	Iponoea purpurea	Echinochloa crus galli	Setaria italica	Digitaria sanguinalis	Setaria faberi
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
N-[3- N,N-dwupropylokarbamylloksy/-fenylo] -karbaminian metylowy	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-[3- N-etylo-N-butylokarbamylloksy/-fe- nylo]-karbaminian metylowy	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-[3- N-etylo-N-izopropylokarbamylloksy/ -fenylo]-karbaminian metylowy	10	10	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0
N-[3- N,N-dwuallilokarbamylloksy/-fenylo] -karbaminian metylowy	-	10	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-[3- N,N-dwupropylokarbamylloksy/-fenylo] -karbaminian etylowy	10	10	10	10	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0
N-[3- N-etylo-N-butylokarbamylloksy/-feny- lo]-karbaminian etylowy	10	10	10	10	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0
N-[3- N,N-dwuallilokarbamylloksy/-fenylo] -karbaminian etylowy	-	10	10	-	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
N-[3- N-etylo-N-izopropylokarbamylloksy/- fenylo]-karbaminian etylowy	-	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0
N-[3- N-metylo-N-cykloheksylokarbamyllo- ksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	-	-	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-[3- N-metylo-N-cykloheksylokarbamyllo- ksy/-fenylo]-karbaminian etylowy	-	9	10	9	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
N-[3- N-propylo-N-cykloheksylokarbamyllo- ksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	-	10	10	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[illegible]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
N-[3-/N-cykloheksylo-N-izobutylokarbamyl- oksy/-fenylo]-tiokarbinian S-metylowy	-	-	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
N-[3-/N-cykloheksylo-N-II-rzęd. butylokar- bamyl-oksy/-fenylo]-karbinian etylowy	-	-	10	4	1	4	0	1	0	2	-	-	-	-
N-[3-/N-cykloheksylo-N-II-rzęd. butylokar- bamyl-oksy/-fenylo]-karbinian metylowy	-	10	10	10	10	3	0	1	0	0	2	4	-	-
N- 3-[N-/1-metylo-2-propinylo/-N-metylo- karbamyl-oksy]-fenylo -karbinian metylowy	-	-	9	-	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0
N-[3-/N-izobutylo-N-cykloheksylokarbamyl- oksy/-fenylo]-karbinian etylowy	-	10	10	10	0	0	0	0	0	0	3	1	-	-
N- 3-[N.N-bis-2-chloroetylo/-karbamyl- oksy]-fenylo -tiokarbinian S-etylowy	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	4	4	-	-
N- 3-[N-etylo-N-/2-chloroetylo/-karbamyl- oksy]-fenylo -karbinian metylowy	10	-	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
N- 3-[N-etylo-N-/2-chloroetylo/-karbamyl- oksy]-fenylo -karbinian etylowy	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	3	2	-	0
N- 3-[N-metylo-N-/2-chloroetylo/-karbamyl- oksy]-fenylo -karbinian etylowy	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	-	1	-	-
N-[3-/N-benzyllo-N-metylokarbamyl-oksy/-fe- nylo]-tiokarbinian S-etylowy	10	10	10	10	1	0	0	2	0	0	-	-	-	-
N-[3-/N-etylo-N-benzyllokarbamyl-oksy/-fe- nylo]-tiokarbinian S-etylowy	-	9	10	10	0	5	0	-	0	0	-	-	-	-
N-[3-/N-cykloheksylo-N-metylokarbamyl- oksy/-fenylo]-tiokarbinian S-etylowy	-	-	10	10	0	0	0	0	0	0	4	0	-	-
N-[3-/N,N-dwuallilokarbamyl-oksy/-fenylo]- tiokarbinian S-etylowy	10	-	10	10	0	0	0	3	0	3	0	0	-	-
N-[3-/N-etylo-N-izopropyllokarbamyl-oksy/- fenylo]-tiokarbinian S-etylowy	10	-	10	10	0	0	4	5	0	0	-	-	-	-
N-[3-/n-etylo-N-butylokarbamyl-oksy/-feny- lo]-tiokarbinian S-etylowy	10	10	10	10	0	1	5	1	0	0	4	2	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
N-[3-/N-dwuetylokarbamylloksy/-fenylo]-tio- karbaminian S-etylowy	10	9	10	-	0	0	0	3	0	2	0	0	0	1
N- 3-[N-metylo-N-/2-chloroetylo/-karbamyllo- ksy]-fenylo -tiokarbaminian S-metylowy	-	-	9	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N- 3-[N-etylo-N-/2-chloroetylo/-karbamyllo- ksy]-fenylo -tiokarbaminian S-etylowy	10	9	9	8	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0
N- 3-[N-metylo-N- 2-chloroetylo/-karbamyllo- ksy]-fenylo -tiokarbaminian S-etylowy	9	10	10	10	0	0	0	0	1	1	2	3	0	1
N-[3-/N-dwubutylokarbamylloksy/-fenylo]- -tiokarbaminian S-etylowy	-	10	10	10	1	2	-	0	0	0	2	0	0	0
N-[3-/N-allilo-N-cykloheksylokarbamylloksy/- fenylo]-karbaminian metylowy	-	-	9	9	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0
N- 3-[N-etylo-N- 2-bromoetylo/-karbamyllo- ksy]-fenylo -karbaminian metylowy	-	8	10	10	2	0	0	0	0	0	3	0	0	0
N-[3-/N-butylo-N-III-rzęd. butylokarbamyllo- ksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	9	10	10	10	-	1	3	-	0	5	-	0	0	-
N- 3-[N-etylo-N-/2-bromoetylo/-karbamyllo- ksy]-fenylo -karbaminian etylowy	10	10	10	10	-	1	0	0	0	2	-	0	0	0
N-3-[N-etylo-N-/2-chloroetylo/-karbamyllo- ksy]-fenylo-tiokarbaminian S-metylowy	8	-	10	-	0	0	0	0	0	0	2	0	6	2
N- 3-[N-metylo-N-/2-chloroetylo/-karbamyllo- ksy]-fenylo -karbaminian metylowy	-	-	10	-	0	0	0	0	0	0	2	0	4	1
N-[3-/N-N-dwupropylokarbamylloksy/-fenylo]- -tiokarbaminian S-etylowy	8	10	10	10	0	3	3	-	3	0	-	0	5	4
Związki porównawcze														
N-[3-/N'-'N'-dwuetylokarbamylloksy/-fenylo]- karbaminian etylowy	2	10	10	10	6	5	3	7	6	10	10	9	10	10
(według polskiego opisu patentowego nr 57942 i szwajcarskiego opisu patentowego nr 488399)														
N-[3-/N,N-dwumetylokarbamylloksy/-fenylo]- karbaminian allilowy	6	10	10	10	6	6	5	5	7	8	10	10	10	10

[illegible]

Związki porównawcze nie są w stopniu dostatecznym zgodliwe z bawełną i przeważnie są znacznie mniej skuteczne przeciw chwastom niż związki, stanowiące substancję czynną środka według wynalazku.

Przykład II. Niżej wymienione rośliny opryskuje się przed wzejściem (pre-emergence) w cieplarni substancją czynną w ilości 3 kg/ha. Środek stosuje się w postaci wodnej emulsji w ilości 500 litrów na ha. Po upływie 14 dni ocenia się wyniki według systemu określonego w przykładzie I. Uzyskane wyniki potwierdzają doskonałą tolerancję bawełny, marchwi, orzeszków ziemnych, ziemniaków i ryżu wobec środków według wynalazku przy bardzo dobrym działaniu niszczącym w stosunku do chwastów. Znany środek natomiast stosowany w odpowiedniej ilości nie wykazuje żadnego działania.

Wyniki zebrane są w tablicy III, przy czym 0 oznacza całkowite zniszczenie, a 10 oznacza brak uszkodzeń.

Tablica III

Substancja czynna	1	2	Marchew	Bawełna	Orzeszki ziemne	Ziemniaki	Ryż	Poligenum lapathifolium	Stellaria media	Lanatum amplexicaule	Centraurea cyanus	Amarantus retroflexus	Chrysanthemum segetum	Ipomea purpurea	Echinochloa crus galli	Setaria italica	Digitaria sanguinalis	Setaria faberi
N-[3-N,N-dwupropylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	3	0	1	0	1	0	0	1
N-[3-N-etylo-N-butyllokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	1	1	1	0	3	4	1	1
N-[3-N-etylo-N-izopropylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	2
N-[3-N,N-dwuallilokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	1	0	1	2	1	1
N-[3-N-metylo-N-cykloheksylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	1	4	1	1	1
Związek porównawczy	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	1	4	1	1	1
N-3-[N-3-metylofenylo/-karbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	1	4	1	1	1

Przykład III. Rośliny w stadium młodzieńczym opryskuje się w cieplarni, stosując substancję czynną w ilości 2 kg/ha, przy czym środek stosuje się w postaci wodnej emulsji w ilości 500 litrów wody na ha. Wyniki określa się analogicznie, jak w przykładach I i II po upływie 14 dni od traktowania.

Środki według wynalazku nawet przy stosowaniu w wyżej wymienionych ilościach wykazują jeszcze doskonałe działanie chwastobójcze. Wyniki zebrane są w tablicy IV, przy czym 0 oznacza całkowite zniszczenie, a 10 oznacza brak uszkodzeń.

Tablica IV

Substancja czynna	Amarantus spinosus	Xanthium pensilvanicum	Portulaca oleracea	Setaria verticillata	Rottboellia exaltata	Echinochloa indica
1	2	3	4	5	6	7
N-[3-/N,N-dwupropylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	0	0	0	0	0,6	2
N-[3-/N-butylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	0	0	0	0	1	4
N-[3-/N-etylo-N-izopropylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	0	0	0	0	0,6	1
N-[3-/N,N-dwuallilokarbamilloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy	0	0	0	0	1	1
N-[3-/N-etylo-N-butylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian etylowy	0	0	0	0	—	—
N-[3-/N,N-dwuallilokarbamilloksy/-fenylo]-karbaminian etylowy	0	0	0	0	—	—
N-[3-/N-etylo-N-izopropylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian etylowy	0	0	0	0	—	—

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania chwastów w uprawach bawełny, na podstawie karbaminianów, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden związek o ogólnym wzorze I, w którym R₁ oznacza rodnik allilowy lub ewentualnie podstawiony chlorowcem rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla, R₂ oznacza rodnik allilowy, ewentualnie podstawiony chlorowcem rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla, grupę cykloheksylową, benzyłową lub fenyletylową, R₃ oznacza rodnik metylowy lub etylowy, a X oznacza atom tlenu lub siarki.

2. Środek według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera N-[3-/N,N-dwupropylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian etylowy.

3. Środek według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera N-[3-/N,N-bis-/2-chloroetylo/-karbamylloksy]-fenylo -karbaminian etylowy.

4. Środek według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera N-[3-/N,N-bis-/2-chloroetylo/-karbamylloksy]-fenylo -karbaminian metylowy.

5. Środek według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera N-[3-/N,N-dwupropylokarbamylloksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy.

6. Środek według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera N-[3-/N-etylo-N-butylokarbamylloksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy.

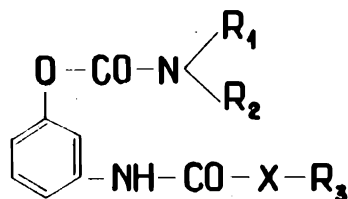
7. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera N-[3-/N-metylo-N-cykloheksylokarbamylloksy/-fenylo]-tiokarbaminian S-metylowy.

8. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera N- 3-[N,N-bis-/2-chloroetylo/-karbamylloksy]-fenylo -tiokarbaminian S-metylowy.

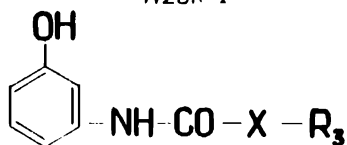
9. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera N-[3-/N,N-dwupro-pylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy.

10. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera N-[3-/N-etylo-N-izopropylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy.

11. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera N-[3-/N-metylo-N-cykloheksylokarbamylloksy/-fenylo]-karbaminian metylowy.



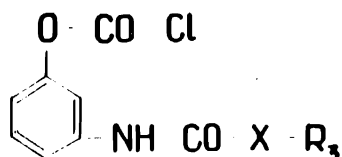
Wzór 1



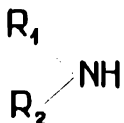
Wzór 2



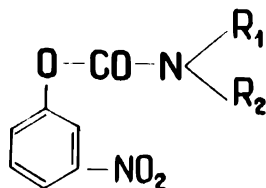
Wzór 3



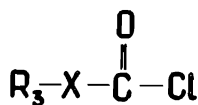
Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7