



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 451,9/20

Zgłoszono: 18.IX.1968 (P 129 122)

Pierwszeństwo: 19.IX.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP A01n 9/20

Opublikowano: 31.XII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Carl Metzger, Dieter Borrmann, Richard
Wegler, Ludwig Eue, Helmuth Hack

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

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający jako składnik czynny nowe 1,2,4-triadiazolilo-(5)-amidy kwasów karboksylowych.

Wiadomo, że amidy kwasów karboksylowych, takie jak 3,4-dwuchloroanilid kwasu propionowego (opis patentowy NRF nr 1 039 779), karbaminiany jak N-3-chlorofenylokarbaminian izopropylu (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2 734 911) oraz tiazolilomoczniki jak, np. N-(5-metylo-tiazolilo-2)-N'-metylomocznik (patrz belgijski opis patentowy nr 679 138) można stosować jako herbicydy.

Stwierdzono, że 1,2,4-tiadiazolilo-(5)-amidy kwasów karboksylowych o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, chlorowcoalkilowy o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla lub fenoksylową, R' oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, chlorowcoalkilowy o 1—3 atomach węgla lub rodnik fenylo-
15
20
25
30

Amidy kwasów karboksylowych o wzorze ogólnym 1 można wytworzyć różnymi sposobami. Szczególnie dogodny sposób otrzymywania amidów kwasów karboksylowych o wzorze 1 polega na: a) reakcji chlorowcoamidów kwasów karboksylowych o wzorze R-CO-Hal, w którym R ma wyżej podane
25
30

2

kwasy lub b) reakcji bezwodników kwasowych o wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie, z 5-amino-tiadiazolami o wzorze 2.

Przy stosowaniu chlorku monochloroacetylu i 3-fenylo-5-amino-1,2,4-tiadiazolu jako substancji wyjściowych przebieg reakcji według sposobu a) przedstawia schemat 1. Przy stosowaniu bezwodnika kwasu propionowego i 3-propylo-5-amino-1,2,4-tiadiazolu jako substancji wyjściowych przebieg reakcji według sposobu b) przedstawia schemat 2. Stosowane
5
10
15
20
25
30

5-amino-tiadiazole stosowane jako substancje wyjściowe są określone wzorem 2. We wzorze tym R' oznacza korzystnie atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, cykloalkilowy o 5—6 atomach węgla, chlorowcoalkilowy o 1—2 atomach węgla i 1—3 atomach chloru, fluoru i/lub bromu, grupę alkilomerkapto o 1—3 atomach węgla oraz

rodnik arylowy. Podane aminotiadiazole są już częściowo znane.

Przy reakcji według a) i b) stosuje się jako rozcieńczalnik przeważnie obojętne rozpuszczalniki organiczne. Takimi rozpuszczalnikami są węglowodory aromatyczne jak benzen, toluen, dalej etery jak eter etylowy, czterowodofuran, dioksan, estry jak ester metylowy lub etylowy kwasu octowego lub nityle jak acetonityl. W sposobie b) stosuje się korzystnie nadmiar bezwodnika jako rozpuszczalnik. Jako środki wiążące kwasy można stosować wszystkie znane środki wiążące kwasy. Takimi środkami są korzystnie wodorotlenki metali alkalicznych, węglany metali alkalicznych i trzeciorzędowe aminy. Szczególnie przydatnymi są zwłaszcza trójetyloamina i pirydyna. Temperatury reakcji mogą wahać się w szerokim zakresie. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 20–120°C, korzystnie w temperaturze 20–100°C, stosując na 1 mol aminotiadiazolu około 1 mola chlorku kwasowego lub 1–2 moli bezwodnika kwasowego. Przeróbkę mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się znany sposób.

Substancje czynne środka według wynalazku oddziałują na rozwój roślin i w związku z tym mogą być stosowane do defoliacji lub wysuszenia zielonych części roślin służąc jako środki pomocnicze ułatwiające zbiory. Szczególnie jednak okazują się przydatne przy zwalczaniu chwastów. Pod pojęciem chwastów rozumie się w szerokim znaczeniu wszystkie rośliny rosnące w miejscach w których są niepożądane. Substancje czynne działają jako herbicydy totalne lub selektywne w zależności przede wszystkim od użytej ilości.

Środek według wynalazku można stosować, np. przy następujących roślinach: dwuliścieniowe jak gorczyca (*Sinapis*), pieprzyca (*Lepidium*), przytulia czepna (*Galium*), gwiazdnica pospolita (*Stellaria*), rumianek (*Matricaria*), żółtlica drobnokwiatowa (*Galinsoga*), komosa (*Chenopodium*), pokrzywa (*Urtica*), starzec (*Senecio*), bawełna (*Gossypium*), buraki (*Beta*), marchew (*Daucus*), fasola (*Phaseolus*), ziemniaki (*Solanum*), kawa (*Coffea*); jednoliścienne jak tymotka (*Phleum*), wiechlina (*Poa*), kostrzewa (*Festuca*), (Eleusine), włóknica (*Setaria*), życica (*Lolium*), stokłosa (*Bromus*), chwastnica jednostronna (*Echinochloa*), kukurydza (*Zea*), ryż (*Oryza*), owies (*Avena*), jęczmień (*Hordeum*), pszenica (*Triticum*), proso (*Panicum*), trzcina cukrowa (*Saccharum*). W zależności od zastosowanych ilości substancja czynna działa albo jako totalny herbicyd albo jako środek chwastobójczy niszczący tylko rośliny niepożądane.

Środek według wynalazku można otrzymać w postaci roztworów, emulsji, zawiesin, proszków, granulatów. Wytwarza się znany sposóbem, np. przez zmieszanie substancji czynnej z rozrzedzalnikami to jest ciekłymi rozpuszczalnikami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie przy zastosowaniu środków powierzchniowoczących to jest emulgatorów i/lub dyspergatorów. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można również stosować jako rozpuszczalniki dodatkowe rozpuszczalniki organiczne. Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się głównie związki aromatyczne takie jak ksylene i benzen;

chlorowane związki aromatyczne takie jak chlorobenzeny; parafiny takie jak frakcje ropy naftowej; alkohole takie jak metanol i butanol; silnie polarne rozpuszczalniki takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz wodę. Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne takie jak kaoliny, tlenki glinu, talk i krede i syntetyczne mączki mineralne takie jak wysokodispersyjny kwas krzemowy i krzemiany. Jako emulgatory niejonotwórcze i anionowe stosuje się emulgatory takie jak estry polioksyetyleny i kwasu tłuszczowego, etery polioksyetyleny i alkoholu tłuszczowego, np. eter alkiloarylowo poliglikolowy, alkilosulfoniany i arylosulfoniany. Jako dyspergatory stosuje się np. ligninę, ługi posiarczynowe i metylocelulozę. Substancja czynna w środku według wynalazku może być zmieszana z innymi znanymi substancjami czynnymi. Zestawy zawierają na ogół 0,1–95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5–90% wagowych.

Substancję czynną można stosować samą lub w postaci zestawów z innymi składnikami lub gotowych do użycia preparatów takich jak roztwory, pasty i granulaty. Środek według wynalazku stosuje się w znany sposób, np. przez polewanie, opryskiwanie mgławicowe, rozpylanie mgławicowe, opylanie lub rozsiewanie. Substancje czynne można stosować zarówno przed wejściem roślin jak również po wejściu roślin. Przy stosowaniu substancji czynnych po wejściu roślin stężenie substancji czynnej może wahać się w szerokich granicach, przeważnie wynosi ono 0,1–5%. Przy stosowaniu przed wejściem roślin dawka również może wahać się w szerokich granicach, przeważnie wynosi 1–50 kg na hektar.

Poniższy przykład wyjaśnia bliżej sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład I. Do 17,7 g (0,1 mola) 3-fenilo-5-amino-1,2,4-tiadiazolu w 200 ml eteru dodano 10,1 g (0,1 mola) trójetyloaminy i wdroplono powoli w temperaturze 20°C 14,7 g (0,1 mola) chlorku dwuchloroacetylu. Mieszano dalej w ciągu 30 minut, odsączono wytrącony chlorowodorek trójetyloaminy, przesącz odparowano a pozostałość przekrystalizowano z metanolu. Otrzymano 3-fenilo-1,2,4-triadiazolilo-(5)-amid kwasu dwuchlorooctowego o wzorze 9 topi się w temperaturze 163°C. W analogiczny sposób wytworzono tiadiazole o wzorze 1 podane w poniższej tablicy.

Tablica 1

R	R'	Temperatura topnienia w °C
CH ₂ CL	C ₆ H ₅	209
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	177
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	96
C ₂ H ₅	izo-C ₃ H ₇	94
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	123
CH ₃ O	C ₆ H ₅	198
CH ₂ Cl	CH ₃	130
CH ₂ Cl	C ₂ H ₅	118
CH ₂ Cl	izo-C ₃ H ₇	99
C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅	207

Poniższe przykłady wyjaśniają bliżej skuteczność środka według wynalazku.

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

W celu wytworzenia preparatu zmieszano 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodano podaną ilość emulgatora, po czym rozcieńczono koncentrat wodą do pożądanego stężenia. Nasiona roślin próbnych wysiano do normalnej gleby i po 24 godzinach polano otrzymanym preparatem, przy czym utrzymano celowo stałą ilość wody na jednostkę powierzchni. Stężenie substancji czynnej w preparacie nie ma znaczenia, decydująca jest tylko dawka substancji czynnej na jednostkę powierzchni. Po trzech tygodniach określono 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 uszkodzenia lub zahamowanie wzrostu, 3 — ciężkie uszkodzenia lub tylko niedostateczny rozwój lub wzeszło tylko 50% roślin, 4 — rośliny po wykiełkowaniu częściowo zniszczone lub wzeszło tylko 25% roślin, 5 — rośliny całkowicie obumarłe lub w ogóle nie wzeszły. W poniższej tablicy podano substancje czynne, dawki substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 2

Próba przed wzejściem roślin

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej kg/ha	Chenopodium	Sinapis	Avena	Gossypium	Triticum
Związek o wzorze 4 (znany)	40	5	5	5	3	5
	20	4	5	5	2	5
	10	4	4—5	4—5	1—2	5
	5	3	4	4	1	4—5

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej kg/ha	Chenopodium	Sinapis	Avena	Gossypium	Triticum
Związek o wzorze 5 (znany)	40	3	5	4	2	3
	20	1	4	2	0	1
	10	0	2	1	0	0
	5	0	0	0	0	0
Związek o wzorze 6 (znany)	40	5	5	4	4	4—5
	20	5	5	4	4	4
	10	5	4	3—4	3	4
	5	4	2—3	3	1	3
Związek o wzorze 7	40	5	5	1—2	1	1
	20	5	5	1	0	0
	10	5	5	0	0	0
	5	5	5	0	0	0
Związek o wzorze 8	40	5	5	5	5	3
	20	5	5	5	3	2
	10	5	5	3	2	1
	5	5	5	2	0	0

Przykład III. Próba po wzejściu roślin. Rozpuszczalnik: 5 części wagowych acetonu, emulgator: 1 część wagowa eteru alkilorylowopoliglikolowego.

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

W poniższej tablicy podano substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica 3

Próba po wzejściu roślin

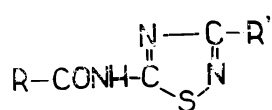
Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Daucus	Avena	Gossypium	Triticum
Związek o wzorze 4 (znany)	0,2	3	3	4—5	2	3	2	3
	0,1	3	3	4	1	3	1	3
	0,5	2	2	3	0	2	1	1
	0,025	2	2	2	0	1	1	1
Związek o wzorze 6 (znany)	0,2	5	5	5	5	2	3	2
	0,1	4	5	5	5	1—2	2—3	1—2
	0,05	3	4—5	4—5	1	1	2	1
	0,020	1	3	4	0	0	0	0

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Daucus	Avena	Gossypium	Triticum
Związek o wzorze 7	0,2	5	5	5	5	3—4	1	2
	0,1	4	5	5	5	3	1	2
	0,05	4	5	5	5	0	0	1
	0,025	2	3—4	5	3—4	0	0	0
Związek o wzorze 9	0,2	4—5	5	5	—	4—5	1	2
	0,1	3	5	5	5	2	1	2
	0,05	3	4	5	2	1	1	2
	0,025	1	3	5	2	1	1	1
Związek o wzorze 8	0,2	5	5	5	5	5	4—5	3
	0,1	5	5	5	5	2	4—5	1
	0,05	4—5	5	5	5	0	4	0
	0,025	3	4	4	3	0	3	0

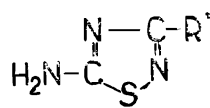
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 1,2,4-tiadiazolilo-(5)-amid kwasu karboksylowego o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, chlorowcoalkilowy o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla lub fenoksylową, R' oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, chlorowcoalkilowy o 1—3 atomach węgla lub rodnik fenylowy.

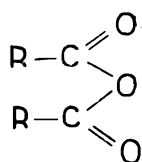
2. Środek chwastobójczy według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1 otrzymany przez reakcję chlorowcoamidów kwasów karboksylowych o wzorze R-CO-Hal, w którym R ma wyżej podane znaczenie a Hal oznacza atom chlorowca z 5-amino-tiadiazolami o wzorze 2, w którym R' ma wyżej podane znaczenie w obecności środków wiążących kwasy, lub w reakcji bezwodników kwasowych o wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie z 5-amino-tiadiazolami o wzorze 2.



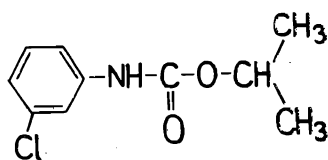
WZÓR 1



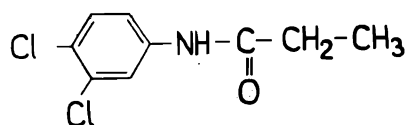
WZÓR 2



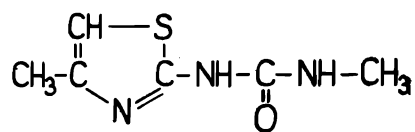
WZÓR 3



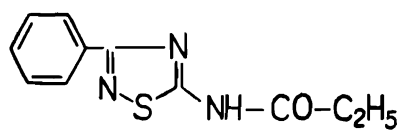
WZÓR 4



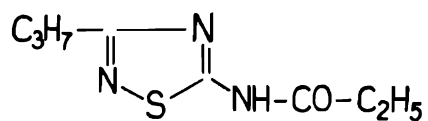
WZÓR 5



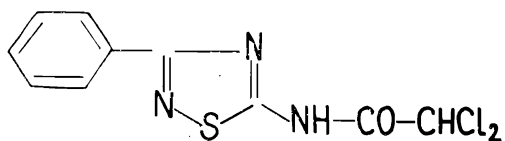
WZÓR 6



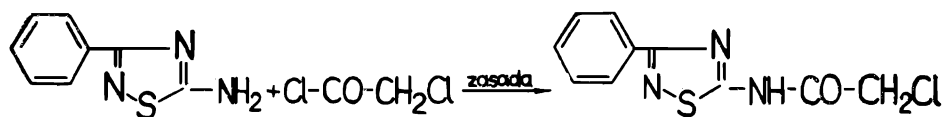
WZÓR 7



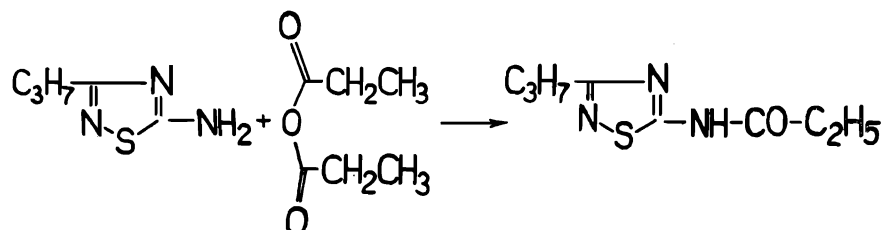
WZÓR 8



WZÓR 9



Schemat 1



Schemat 2