



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.09.76 (P. 202376)

Pierwszeństwo: 29.09.75 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 18.07.77

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1979

Int. Cl²: A01N 9/12
A01N 9/02

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Stauffer Chemical Company, Westport (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający jako substancję czynną mieszaninę izomerów cis i trans S-izopropyl-1-(5-etylo-2-metylopiperydynokarbotionianu), a ponadto obojętny nośnik.

Z brytyjskiego opisu patentowego nr 1236875 znane jest działanie chwastobójcze wielu S-alkilopodstawionych 1-(dwupodstawionych piperydynokarbotionianów), w tym również S-izopropyl-1-(5-etylo-2-metylopiperydynokarbotionianu). W opisie tym podano, że pierścień piperydynowy jest układem o sztywnej strukturze i dlatego opisane związki mogą istnieć w różnych konformacjach stereochemicznych, zwłaszcza w konfiguracjach cis i trans.

We wspomnianym opisie patentowym stwierdzono, że związki tego typu są skuteczne w zwalczaniu chwastów. Okazało się, że szczególnie aktywny jest S-izopropyl-1-(5-etylo-2-metylopiperydynokarbotionian). Aktywność tego związku potwierdziły próby skringowe i badanie prowadzone na polach bawełny.

Stwierdzono, że aktywność chwastobójcza S-izopropyl-1-(5-etylo-2-metylopiperydynokarbotionianu) zależy od ilości izomeru cis. Ściślej biorąc, stwierdzono, że aktywność chwastobójcza mieszaniny izomerów cis i trans S-izopropyl-1-(5-etylo-2-metylopiperydynokarbotionianu), zwłaszcza zawierającej co najmniej około 20% izomeru cis, a

2

najkorzystniej zawierającej 60—65% izomeru cis, nieoczekiwanie znacznie różni się od aktywności związku zawierającego czysty izomer trans.

5 Środek chwastobójczy według wynalazku zawiera mieszaninę izomerów cis i trans S-izopropyl-1-(5-etylo-2-metylopiperydynokarbotionianu), korzystnie zawierającą co najmniej około 20% izomeru cis, a najkorzystniej 60—65% izomeru cis, jako substancję czynną oraz obojętny nośnik.

10 Środek chwastobójczy według wynalazku stosuje się w ilości skutecznej, na obszarze wymagającym odchwasczenia, przy czym jest on szczególnie odpowiedni do zwalczania niepożądanego roślinności w obecności pewnych gatunków roślin uprawnych, zwłaszcza bawełny.

15 Określenie „środek chwastobójczy” oznacza substancję ograniczającą lub modyfikującą wzrost roślin. Określenie „ilość skuteczna chwastobójczo” oznacza taką ilość środka, która wywiera oczekiwany wpływ modyfikujący wzrost roślin. Wpływ modyfikujący obejmuje wszelkie odchylenia od normalnego rozwoju roślin, takie jak: zniszczenie, wysychanie, zahamowanie rozwoju, karłowatość, wypuszczanie pędów, opadanie liści, schnięcie, pobudzanie i regulację wzrostu, skarlienie itp. Określenie „rośliny” oznacza kiełkujące nasiona, wschodzące siewki i prawidłowo rozwijającą się uprawę, z jej częścią nadziemną i korzeniami.

20 Sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku, czyli mieszaniny izomerów cis

i trans S-izopropyl-1-(5-etylo-2-metylopiperydy-nokarbotionianu) polega na poddaniu 2-metylo-5-etylopiperydydy reakcji z wodorem, w obecności katalizatora, takiego jak rod osadzony na węglu aktywnym jako nośniku, przy czym otrzymuje się 2-metylo-5-etylopiperydydy, w postaci mieszaniny izomerów cis i trans, którą poddaje się reakcji z chlorotiomrówczanem izopropylu. Drugi etap procesu, czyli reakcję 2-metylo-5-etylopiperydydy z chlorotiomrówczanem prowadzi się stosując stechiometryczny nadmiar mieszaniny izomerów cis i trans 2-metylo-5-etylopiperydydy, w obecności obojętnego rozcieńczalnika.

Stwierdzono, że środek chwastobójczy według wynalazku zawierający jako substancję czynną mieszaninę izomerów cis i trans S-izopropyl-1-(5-etylo-2-metylopiperydydy-nokarbotionianu) ma w niskich dawkach lepsze własności chwastobójcze wobec pewnych gatunków chwastów, w porównaniu ze środkiem zawierającym tylko izomer trans. Korzystne jest, ażeby substancję czynną środka stanowiła mieszanina zawierająca co najmniej około 20% izomeru cis, a najkorzystniej 60—65% izomeru cis.

Przygotowuje się porcje S-izopropyl-1-(5-etylo-2-metylopiperydydy-nokarbotionianu) zawierające różne ilości izomerów cis i trans, wynoszące od 100% izomeru trans do 90% izomeru cis. Poszczególne próbki zostały oznaczone następującymi symbolami literowymi zestawionymi w tabelicy I.

Tabela I

Próbka	Stosunek izomeru cis/trans
A	44/56
B	45/55
C	85/15
D	0/100
E	63/37*
F	90/10
G	24/76
H	89/11
I	0/100
J	22/78

* Średni stosunek izomeru cis/trans produktów otrzymanych w różnych procesach, w których zawartość izomeru cis wahała się w granicach 60—65%.

Badania skuteczności chwastobójczej prowadzone przed zasianiem roślin dla próbek zawierających różne mieszaniny izomerów, a w pewnych przypadkach czysty izomer trans S-izopropyl-1-(5-etylo-2-metylopiperydydy-nokarbotionianu) wykazały, że dla wielu roślin, zwłaszcza chwastów i innych niepożądanych roślin efekt zastosowania różnych mieszanin izomerów i 100% izomeru trans badanego związku czynnego jest praktycznie taki sam. Tak więc, przy różnych poziomach dawkowania różne próbki oznaczone symbolami A — I były albo tak samo skuteczne lub tak samo nieskuteczne wobec pewnych chwastów. Jednakże wobec innych chwastów występowała zasadnicza różnica skuteczności przy niskich dawkach, zwy-

kle rzędu 0,168 g/m² lub mniejszych pomiędzy próbkami zawierającymi nieco izomeru cis, a tymi, które zawierały tylko izomer trans. Ponadto, mieszanina izomerów zawierająca 60—65% izomeru cis wykazywała mniejszą tendencję do wywoływania karłowacenia bawełny niż mieszanina izomerów zawierająca znacznie mniejszą ilość izomeru cis, rzędu 22%. Karłowacenie bawełny w ciągu pierwszych 2 tygodni jej wzrostu jest uważane za niekorzystny skutek, który jak się wydaje, związany jest ze słabym rozwojem korzeni stanowiących uboczny system korzeniowy dostarczający substancji odżywczych, nawet wtedy, gdy karłowacenie to samoistnie z czasem zanika.

Precyzując bliżej wszystkie przygotowane próbki były bardzo skuteczne przeciw takim roślinom jak wyczyniec, palusznik krwawy, trawa wodna, dzika trawa i rośliny miernikowcowate. Jednak z podanych w dalszej części wyników testów widać znaczne różnice przy niskich poziomach dawkowania dla łoża osypującej, pewnych gatunków Avena fatura, portulaki z Florydy i cibory. Występujące w tablicach liczby oznaczają procent zniszczenia podany w skali od 0, które oznacza brak uszkodzeń do 100, które oznacza całkowite zniszczenie rośliny.

Przykład I. Badania porównawcze prowadzono stosując określone poniżej próbki, które stosowano przed wysianiem roślin do gliniasto-piaszczystej gleby znajdującej się na tacach o wymiarach 20×30×8 cm. Dawkę rzędu 0,056—0,112 g/m² stosowano na następujące rośliny: trawę wodną, wyczyniec, palusznik krwawy, sorgo, owies, ciborę i komosę białą. Wyniki badania podano w tablicy II.

Jak wynika z tablicy różne dawki mają praktycznie taki sam wpływ na takie rośliny jak: trawa wodna, wyczyniec, palusznik krwawy i komosa biała. Żadna z próbek nie działała chwastobójczo na ciborę w dawce 0,056 g/m². Natomiast przy dawce 0,112 g/m² 100% próbek trans D I i 76% próbki trans G było znacznie mniej skuteczne przeciw ciborze niż pozostałe próbki.

Przykład II. Próbkę C i D zawierające odpowiednio 85% izomeru cis i 100% izomeru trans porównywano pod kątem ich działania na bawełnę i dużą liczbę różnych chwastów przy dawkach 0,056—0,896 g/m². Roztwór podstawowy wprowadzono przed zasiewem roślin na tacach wypełnionych gliniastą ziemią o wymiarach 20×30×8 cm, w taki sam sposób jak opisany w badaniu 1. Żadna z próbek nie była fitotoksyczna wobec bawełny w dawce 0,224 g/cm² lub niższej. Wszystkie próbki były fitotoksyczne wobec bawełny w około 20% w dawce 0,448 g/m² i wyższych. Obie próbki były tak samo skuteczne wobec trawy wodnej i cibory. Jednak jak widać z następujących wyników próbka C zawierająca dużo izomeru cis była ogólnie biorąc bardziej skuteczna przeciw komosie białej i wyczyniowi w niskich dawkach (0,056 g/m² 0,112 g/m²) niż próbka D zawierająca 100% izomeru trans.

Przykład III. Różne mieszaniny izomerów cis i trans badano pod kątem ich skuteczności przeciwko rzepieniowi, kosmatemu palusznikowi krwa-

Tablica II

Prób- ka	Stosunek izomeru cis/trans		Trawa wodna	Wyczyniec	Polusznik krwawy		Sorgo	Owies	Cibora	Komosa biała				
	cis %	trans %			Dawka g/m ²									
			0,056	0,112	0,056	0,112	0,056	0,112	0,056	0,112	0,056	0,112		
A	45	55	70	80	90	95	60	95	0	80	95	98	0	0
C	85	15	60	80	90	95	60	95	0	80	95	98	0	0
D	0	100	70	80	90	95	60	90	0	40	60	80	0	0
E	63*	37*	60	80	90	95	50	95	0	90	95	98	0	0
F	90	10	50	70	90	95	60	90	0	70	80	90	0	0
G	24	76	70	80	90	95	40	90	0	70	80	95	0	0
H	89	11	60	80	90	95	50	95	0	80	95	99	0	0
I	0	100	70	80	90	95	60	90	0	30	90	95	0	0

* Średnie

Tablica III

Próbka	Dawka g/m ²	Procent zniszczenia	
		komosa biał.	wyczyniec
C	0,056	0	70
	0,112	0	95
	0,224	50	98
D	0,448	80	100
	0,896	90	100
	0,056	0	50
	0,112	0	70
	0,224	50	95
	0,448	60	100
	0,896	70	100

wemu, portulace z Florydy i roślinom sierpowatym. Badania prowadzono podając przed wysianiem roślin 0,336 g/m² każdej mieszaniny izomerów cis i trans na pole bawełny, na którym występowały wymienione chwasty. Wyniki badania zestawiono w tablicy IV.

Tablica IV

Stosunek izomerów cis/trans	Uszkodzenie bawełny %	Zniszczenie chwastów %			
		Portulaka z Florydy	Rzpień	Kosmaty palusznik krwawy	Sierpowate
23 : 77	0	50	0	99	0
50 : 50	0	50	0	99	0
77 : 23	0	80	9	99	0

Jak widać z otrzymanych wyników dla wszystkich stosunków izomeru cis/trans uzyskano dobrą ochronę przed kosmatym palusznikiem krwawym, a żadna z próbek nie była skuteczna wobec rzepienia i roślin sierpowatych, natomiast skutek chwastobójczy wobec portulaki z Florydy był tylko częściowo korzystny przy wysokim stosunku izomeru cis/trans (77% cis).

Przykład IV. Badania porównawcze prowadzono w cieplarni na próbkach E, F i I zawierających odpowiednio 63 (średnio), 90 i 0% izomeru cis. Badania prowadzono przy dawkach 0,084—0,672 g/m² w ten sam sposób jak badania 1 i 2. Wyniki są zestawione w tablicy V.

Stopień uszkodzeń oceniano w 17 dniu po zabiegu a fitotoksyczność w 38 dni po zabiegu. Z otrzymanych danych wynika że:

Wobec dzikiego owsa próbki E i F zawierające izomer cis były znacznie bardziej skuteczne przy małych dawkach rzędu 0,084 g/m² niż próbka I zawierająca 100% izomeru trans. Nieco większy skutek wystąpił przy dawce 0,168 g/m².

Wobec łożysk osypującej próbki E i F zawierające izomer cis nie były bardziej skuteczne przy dawkach 0,084 i 0,168 g/m² niż próbka I.

Wobec cibory próbki E i F zawierające izomer cis były znacznie bardziej skuteczne niż próbka I, dotąd, aż dawka osiągnęła 0,672 g/m². Przy tej

Tablica V

Próbka	Stosunek izomerów cis/trans	g/m ²	Zniszczenie roślin %							Fitotoksyczność wobec roślin uprawnych		
			Jęczmień %	Wyczy-niec %	Trawa wodna %	Dziki owies (Avena-fatura)	Łoza osypu-jąca %	Cibora %	Średnio %	Bawełna %	Kuku-rydza %	Buraki cukrowe %
E	63 : 37	0,084	50	60	-70	80	70	20	58	0	-	-
		0,168	95	70	80	100	90	70	84	10	-	-
		0,336	-	-	-	-	-	95	-	25	60	40
		0,672	-	-	-	-	-	100	-	30	75	70
F	90 : 10	0,084	60	50	60	80	80	30	60	0	-	-
		0,168	90	60	80	95	90	60	79	20	-	-
		0,336	-	-	-	-	-	85	-	30	50	30
		0,672	-	-	-	-	-	100	-	30	70	80
I	0 : 100	0,084	10	40	60	20	20	10	20	0	-	-
		0,168	50	60	80	90	70	30	70	10	-	-
		0,336	-	-	-	-	-	70	-	20	50	10
		0,672	-	-	-	-	-	90	-	30	75	30

dawce próbki E i F były tylko nieznacznie skuteczniejsze niż próbka I.

Wobec bawełny wszystkie próbki były prawie tak samo fitotoksyczne, przy czym próbka F była nieco bardziej toksyczna od pozostałych.

Z otrzymanych danych wynika, że mieszanina izomerów cis i trans może być stosowana w dawce 0,084 g/m² i, że jest odpowiednio skuteczna w zwalczaniu łoża osypującej, dzikiego owsa, trawy wodnej, a jednocześnie pozostaje skuteczna przeciw wyczyńcowi i ciborze, nie uszkadzając bawełny. Z drugiej strony, aby uzyskać podobne skutki należałoby stosować wyższe dawki mieszaniny zawierającej mniej niż 20% izomeru cis, niż zawierającej tylko izomer trans.

Przykład V. Badania porównawcze na uprawach polowych prowadzono dla próbek E, F i J, zawierających odpowiednio 63 (średnio), 90 i 22% izomeru cis. Badano dawki 0,336, 0,448 i 0,560 g/m² stosując je przed wysianiem bawełny i buraka cukrowego na piaszczysto gliniastej glebie w obecności wielu chwastów. Wyniki obserwowano po 30 i 60 dniach.

Karłowacenie bawełny oceniano po 30 dniach

Tablica VI

Próbka	Dawka g/m ²	Karłowacenie bawełny, %
E	0,336	0
F	0,336	0
J	0,336	5
E	0,448	5
F	0,448	0
J	0,448	10
E	0,560	10
F	0,560	0
J	0,560	15

Porównawcze badanie znanych środków chwastobójczych Cotoran R 80W i Treflan R 4E stosowanych na polach bawełny polecanych (odpowiednio 0,168 i 0,084 g/m² wykazały karłowacenie bawełny odpowiednio w 15 i 10%.

Efekty chwastobójcze oceniano po 60 dniach podano w tablicy VII.

Z otrzymanych wyników można wysunąć następujące wnioski:

Próbka I, zawierająca 22% izomeru cis działa nieco lepiej chwastobójczo niż pozostałe dwie próbki, ale powoduje również większe uszkodzenia bawełny przy wszystkich zbadanych dawkach.

Próbka F, zawierająca 90% izomeru cis nie powoduje uszkodzenia bawełny przy badanych dawkach, ale jest ogólnie najmniej skuteczna przeciw chwastom.

Wszystkie próbki wykazały co najmniej dobre działanie chwastobójcze. Wszystkie próbki powodowały w mniejszym stopniu karłowacenie bawełny niż stosowane porównawczo znane środki chwastobójcze. Wszystkie próbki były co najmniej zadowalająco skuteczne wobec chwastów, nie powodując praktycznie żadnego uszkodzenia buraków cukrowych.

Próbka F, zawierająca około 60% i około 65% izomeru cis okazała się najlepszą mieszanką, która przy każdej dawce miała odpowiednią skuteczność chwastobójczą nie uszkadzając bawełny.

Tablica VII

Próbka	Dawka g/m ²	Przytulia	Sorghum halepense	Chwast herbacyany	Komosa biała	Powój	Cibora
E	0,336	96	96	85	85	90	80
F	0,336	96	96	80	80	90	80
J	0,336	98	98	90	90	90	95
E	0,448	98	98	90	90	90	95
F	0,448	98	98	85	85	90	90
J	0,448	98	98	90	90	90	95
E	0,560	99	99	95	95	95	98
F	0,560	99	99	95	95	95	98
J	0,560	99	99	95	95	95	98

Wyniki uzyskane na polach uprawnych buraka cukrowego są następujące:

Zastrzeżenia patentowe

Tablica VIII

Próbka	Dawka, g/m ²	Liczba pozostających roślin
E	0,336	101
F	0,336	99
J	0,336	92
E	0,448	108
F	0,448	85
J	0,448	93
E	0,560	92
F	0,560	103
J	0,560	94
Cotoran R 80W	0,168	0
Treflan R 45	0,084	0
Kontrolna	—	49

15 1. Środek chwastobójczy składający się z substancji czynnej i obojętnego nośnika, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera mieszaninę izomerów cis i trans S-izopropylo-1-(5-etylo-2-metylopiperydynokarbotionianu).

20 2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera co najmniej około 20% izomeru cis S-izopropylo-1-(5-etylo-2-metylopiperydynokarbotionianu).

25 3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 60—65% izomeru cis S-izopropylo-1-(5-etylo-2-metylopiperydynokarbotionianu).