



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

200247

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 47/30

(22) Přihlášeno 30 11 70
(21) (PV 3540-79)

(40) Zveřejněno 31 12 79

(45) Vydáno 15 06 83

(72) (73)

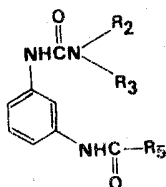
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

TEACH EUGENE GORDON, EL CERRITO (Sp. st. a.)

(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby účinné látky

Vynález se týká herbicidního prostředku, jehož účinnou složku tvoří deriváty močoviny.

Předmětem vynálezu je herbicidní prostředek, obsahující jako účinnou látku sloučeninu obecného vzorce I



(I),

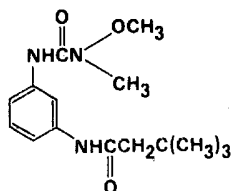
ve kterém značí

R₂ alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku nebo vodík,
R₃ furfuryl nebo alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku,
R₅ ethylcykloalkyl se 6 až 8 atomy uhlíku, pinonoyl, alkyl s 1 až 10 atomy uhlíku, halogenovaný alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, 2,4-dichlorfenoxymethyl, fenyl substituovaný halogenem nebo alkylem s 1 až 6 atomy uhlíku.

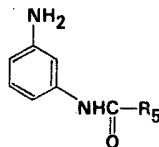
Sloučeniny obecného vzorce I mají preemergentní i postemergentní herbicidní účinnost.

Zvláště výhodnou účinnou látkou je 1-/m-terc.butylacetamidofenyl/-3-methyl-3-methoxy-močovina vzorce

200247

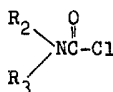


Tyto účinné látky se podle vynálezu s výhodou připravují tak, že se sloučenina obecného vzorce II



(II),

ve kterém R_5 má shora uvedený význam, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III



(III),

ve kterém

R_2 a R_3 mají shora uvedený význam,

v přítomnosti akceptoru halogenvodíku nebo, značí-li R_2 ve sloučenině obecného vzorce I vodík, též se sloučeninou obecného vzorce IV



(IV),

ve kterém R_3 má shora uvedený význam.

Dále je uvedeno několik příkladů přípravy sloučenin obecného vzorce I.

Příklad 1

Příprava 1-(3'-3-cyklopentylpropionamidofenyl)-ethylmočoviny

10,8 g N-meta-amidofenyl-N'-ethylmočoviny se rozpustí ve 100 cm³ acetonu obsahujícího 6,7 g triethylaminu a po kapkách se současně míchá se přidá 10,6 g 3-cyklopentylpropionylchloridu. Směs se nalije do vody, kde vykřystaluje produkt. Ten se pak odfiltruje, promyje hydroxidem sodným, roztokem kyseliny chlorovodíkové a vodou, až se získá neutrální filtrát. Produkt se vysuší ve vakuu v sušárně. Získá se 17,8 g produktu o t. t. 197 až 200 °C.

Příklad 2

Příprava 1-(3'-pinonoylamidofenyl)-3-ethylmočoviny

10,8 g N-meta-aminofenyl-N'-ethylmočoviny se rozpustí v 100 cm³ acetonu obsahujícího 6,7 g triethylaminu a po kapkách se současně míchá se přidá 13,3 g pinonoylchloridu. Reakční směs se nalije do vody, kde vykřystaluje produkt. Ten se odfiltruje, promyje hydroxidem sodným a pak se suší přes noc ve vakuové sušárně. Produkt je krystalický. Získá se 21,5 g surového produktu, který se vyčistí promýváním vodou, až je matečná kapalina zásaditá. Filtrát se kontinuálně promývá vodou až do neutrální reakce a pak 5% roztokem kyseliny chlorovodíkové a znovu vodou do neutrální reakce. Produkt se vysuší ve vakuové su-

šárně. Získá se 16,4 g produktu, t. t. 164 až 167 °C.

P ř í k l a d 3

Příprava 1-(m-isobutyramidofenyl)-3-methyl-3-furfurylmočoviny

Uvedená sloučenina se připraví reakcí 12,3 g 1-aminofenyl-3-methyl-3-furfurylmočoviny s 8,0 g isobutyranhydridu za přítomnosti několika kapek kyseliny sírové. Směs se míchá a pak nalije do vody. Produkt se izoluje. Výtěžek je 14,1 g uvedené sloučeniny, $n_D^{30} = 1,5467$.

P ř í k l a d 4

Příprava 1-(m-2,4-dichlorfenoxyacetamidofenyl)-3-methyl-3-methoxymočoviny

Pro přípravu uvedené sloučeniny se nechá reagovat 7,8 g N-m-aminofenyl-N'-methyl-N'-methoxymočoviny v 100 cm³ acetonu obsahujícího 4,5 g triethylaminu s 9,6 g 2,4-dichlorfenoxyacetylchloridu. Produkt se izoluje z acetonu, odfiltruje, promyje vodou a pak vysuší. Získá se 13,0 g uvedené sloučeniny, t. t. 139 až 143 °C.

P ř í k l a d 5

Příprava 1-(m-pivaloylamidofenyl)-3-methyl-3-methoxymočoviny

Pro přípravu uvedené sloučeniny se nechá reagovat 11,7 g N-m-aminofenyl-N'-methyl-N'-methoxymočoviny rozpuštěné v 100 cm³ acetonu, obsahujícího 6,5 g triethylaminu, se 7,3 g pivaloylchloridu. Produkt se izoluje z acetonu, promyje s vysuší. Získá se 11,2 g uvedené sloučeniny, $n_D^{30} = 1,5463$

P ř í k l a d 6

Příprava 1-(m-pentafluorpropionamidofenyl)-3-methyl-3-methoxymočoviny

Uvedená sloučenina se připraví reakcí 9,8 g N-m-aminofenyl-N'-methyl-N'-methoxymočoviny rozpuštěné v 100 cm³ acetonu, obsahujícího 5,5 g triethylaminu, s 9,2 g pentafluorpropionylchloridu probublávaného do roztoku. Produkt se izoluje z acetonu, promyje a vysuší. Získá se 10,9 g uvedené sloučeniny, t. t. 118 až 119 °C.

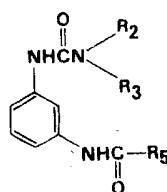
P ř í k l a d 7

Příprava 1-(m-terc.butylacetamidofenyl)-3-methyl-3-methoxymočoviny

9,7 g 1-(m-aminofenyl)-3-methyl-3-methoxymočoviny v 100 cm³ acetonu obsahujícího 5,5 g triethylaminu se nechá reagovat s 6,8 g terc.butylacetylchloridu. Produkt se izoluje oddělením z acetonu. Získá se 15,1 g 1-(m-terc.butylacetamidofenyl)-3-methyl-3-methoxymočoviny, $n_D^{30} = 1,5452$.

Následuje tabulka sloučenin, které byly připraveny podle popsaných postupů. Pro identifikaci a přesné označení byly sloučeniny očíslovány.

Tabulka I



Slouče- nina č.	R ₂	R ₃	R ₅	t. t. °C
1	H	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -cyklopentyl	197 až 200
2	H	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ -cyklohexyl	189 až 191
3	H	C ₂ H ₅	pinonoyl	164 až 167
4	H	CH ₃	2-CH ₃ -fenyl	159 až 160
5	H	CH ₃	3-CH ₃ -fenyl	195 až 197
6	H	CH ₃	4-CH ₃ -fenyl	219 až 221
7	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -fenyl	129 až 132
8	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃ -fenyl	144 až 147
9	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃ -fenyl	173 až 175
10	OCH ₃	CH ₃	CCl ₃	148 až 150
11	OCH ₃	CH ₃	CF ₃	140
12	OCH ₃	CH ₃	C ₂ F ₅	118 až 119
13	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	107 až 110
14	OCH ₃	CH ₃	terc.C ₄ H ₉	1,5463
15	OCH ₃	CH ₃	CH(CH ₃)C ₃ H ₇	1,5463
16	OCH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₂ C ₃ H ₇	1,5410
17	OCH ₃	CH ₃	3-CH ₃ -fenyl	1,5802
18	OCH ₃	CH ₃	3-chlorfenyl	1,5943
19	OCH ₃	CH ₃	2,4-dichlorfenyl	1,5823
20	OCH ₃	CH ₃	2,4-dichlorfenyl-OCH ₂	139 až 143
21	CH ₃	furfuryl	CCl ₃	1,5908
22	CH ₃	furfuryl	C ₂ F ₅	114 až 116
23	CH ₃	furfuryl	C ₂ H ₅	sklovitá látka
24	CH ₃	furfuryl	CH(CH ₃) ₂	1,5467
25	CH ₃	furfuryl	terc.C ₄ H ₉	1,5613
26	CH ₃	furfuryl	CH(CH ₃)C ₃ H ₇	1,5548
27	CH ₃	furfuryl	CH(C ₂ H ₅) ₂	129 až 131
28	CH ₃	furfuryl	C(CH ₃) ₂ C ₃ H ₇	1,5570

Sloučeniny obecného vzorce I mají, jak již bylo uvedeno, herbicidní účinnost a jsou použitelné k ovládnání růstu různých druhů rostlin. Jejich herbicidní účinnost byla zkoušena následujícím způsobem:

Preemergentní herbicidní zkouška

Den před zkouškou byla semena sedmi různých druhů plevelů zasazena v jednotlivých řádcích za použití jednoho druhu na řádek přes celou šíři krabice. Byla použita semena rosičky krvavé (*Digitaria sanguinalis* /L./ Scop.), bérů sivého (*Setaria glauca* /L./ Beauv.), ježatky kuří nohy (*Echinochloa crusgalli* /L./ Beauv.), ovsa setého (*Avena sativa* /L./), laskavce ohnutého (*Amaranthus retroflexus* /L./), hořčice sítinovitá (*Brassica juncea* /L./ Coss.) a kadeřavého šťovíku (*Rumex crispus* /L./). Bylo zasazeno dostatek semen, aby v řádku vzklíčilo po aplikaci prostředku 20 až 50 semenáčů v závislosti na velikosti rostlin. Po zasazení byly plochy pokropeny. Postřikový roztok byl připraven rozpuštěním 50 mg zkoušené sloučeniny ve 3 cm³ rozpouštědla, jako acetonu, obsahujícího 1% Twen 20[®].

(polyoxyethylen sorbitan monolaurát). Následující den byla každá krabice postřikána roztokem obsahujícím 9,072 kg zkoušené sloučeniny v 363,672 l rozpouštědla na 0,4 ha. K rozstříkání roztoku na povrch půdy bylo použito rozprašovače. Krabice byly umístěny ve skleníku při 26,7 °C a pravidelně zalévány. Za dva týdny byl stanoven stupeň ovlivnění růstu plevelů porovnáním stupně naklíčení a vzrůstu každého plevelu v postřikávaných krabicích s plevely v několika kontrolních krabicích bez použití herbicidu.

Systém hodnocení je následující:

- = žádné významné poškození (0 až 15 % ovlivnění růstu)
- + = slabé poškození (25 až 35 % ovlivnění růstu)
- ++ = mírné poškození (55 až 65 % ovlivnění růstu)
- +++ = silné poškození nebo uhynutí (85 až 100 % ovlivnění růstu)

K vyjádření celkové účinnosti na všech 7 druhů plevelů se použije indexu účinnosti. Je to součet kladných čísel, takže index účinnosti 21 představuje úplné zničení všech 7 druhů plevelů. Výsledky zkoušky jsou uvedeny v tabulce II.

Postemergentní zkouška

Semena 5 druhů plevelů, a to rosičky krvavé, ježatky kuří nohy, ovsa hluchého, hořčice sítinovitá a kadeřavého štovíku, a jedné užitkové rostliny, a to fazolu obecnou (*Phaseolus vulgaris*), byla zasazena do krabic, jak bylo popsáno výše při preemergentní zkoušce. Krabice byly umístěny ve skleníku při 22,2 °C až 29,4 °C a denně zalévány. 10 až 14 dnů po zasazení, kdy se úplně rozvinuly zárodečné listy fazoly obecné a kdy se již začaly tvořit první trojlístky, byly rostliny postřikány. Spray byl připraven rozpouštěním 50 mg zkoušené sloučeniny v 5 cm³ acetonu obsahujícího 1 % Tween 20^R (polyoxyethylen sorbitan monolaurát) a potom přidáním 5 cm³ vody. Roztok byl rozstříkáván rozprašovačem na olistění. Koncentrace spraye byla 0,5 % a jeho množství přibližně 22,44 kg/ha při zachycení veškerého postřiku rostlinou a půdou, avšak při určité ztrátě postřiku se množství odhaduje přibližně na 14 kg/ha.

Ke stanovení defoliace a ovlivnění růstu rostlin se použilo fazolu. Několik dnů před zkouškou byly vybrány dvě nebo tři rostliny fazoly na použitou krabici odříznutím přebytečných slabších rostlin. Postřikávané rostliny byly umístěny zpět do skleníku a tři dny po zkoušce nesměly být listy pokropeny vodou. Půda byla zavlažována slabým proudem vody ze stříkací hadice, aniž by byly navlhčeny listy.

Hodnocení poškození bylo provedeno 15 dnů po zkoušce. Systém hodnocení je též jako u výše popsané preemergentní zkoušky, kde značky (-), (+), (++) a (+++) byly použity pro rozdílná hodnocení poškození a ovlivnění růstu. Byly také zaznamenány příznaky poškození. Maximální index účinnosti při úplném ovlivnění růstu všech 6 druhů použitých rostlin v postemergentní zkoušce je 18, což je součet kladných čísel. Indexy účinnosti jsou uvedeny v tabulce II.

T a b u l k a II

Sloučenina č.	Preemergence	Postemergence
1	0	5
2	0	5
3	0	5
4	18	16
5	12	14
6	12	14
7	15	18

Sloučenina č.	Preemergence	Postemergence
8	15	18
9	15	16
10	21	18
11	21	18
12	21	18
13	20	18
14	21	18
15	21	18
16	21	18
17	18	18
18	18	18
19	18	18
20	17	16
21	17	16
22	17	18
23	13	17
24	15	18
25	16	18
26	17	18
27	17	18
28	11	18

21 = 85 až 100% ovlivnění růstu všech 7 druhů rostlin při preemergentní zkoušce

18 = 85 až 100% ovlivnění růstu všech 6 druhů rostlin při postemergentní zkoušce

Jak je zřejmo z tabulky II, jsou sloučeniny obecného vzorce I vysoce účinnými pre-emergentními a postemergentními herbicidy. Vyrovnají se nejúčinnějším známým herbicidům na bázi derivátů močoviny a navíc mají selektivitu vůči plevelům ať širokolistého nebo trávniho typu.

Herbicidy podle vynálezu se dají aplikovat různým způsobem a v různých koncentracích. V praxi jsou vyráběny s inertním nosičem ve formě vhodné k aplikaci jako prášky, postřiky, máčedla a podobně. Mohou být dispergovány ve vodě pomocí smáčedla nebo se mohou použít ve směsích s organickými kapalinami, v emulzích olej ve vodě, voda v oleji, s přidáním nebo bez přidání smáčedla, dispergačního nebo emulgačního prostředku. Použité množství závisí na povaze semen nebo rostlin, jejichž růst má být ovlivněn, a pohybuje se přibližně od 1 do 5,6 kg/ha. Výhodný způsob aplikace je úzký proužek těsně podle řádkové kultury.

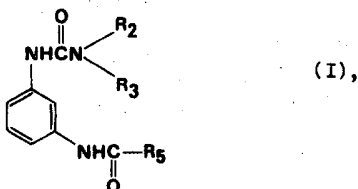
Herbicidy podle vynálezu se aplikují na rostliny běžným způsobem. Prášky a kapalně směsi se mohou aplikovat na rostliny pomocí rozprašovače nebo jako spray. Mohou se také aplikovat z letadel jako prášek nebo postřik, protože jsou účinné ve velmi malých dávkách. K modifikaci a regulaci růstu klíčících semen nebo vyrůstajících semenáčů se například prášky a kapalně směsi aplikují běžnými metodami a s výhodou se zapravují do půdy do hloubky nejméně 1,27 cm pod povrch. Není nutné, aby byly herbicidy smíchány s částicemi půdy. Mohou být aplikovány pouze rozprašováním nebo rozstřikováním po povrchu půdy. Herbicidy podle vynálezu mohou být také aplikovány přidáním do zavlažovací vody přiváděné na pole. Tento způsob umožňuje pronikání směsi do půdy, zároveň s absorbovanou vodou. Práškové směsi, granulované směsi nebo kapalně formy aplikované na povrch půdy mohou být vpraveny pod povrch půdy běžným způsobem, jako plečkováním, vláčením nebo mícháním.

Herbicidní prostředky mohou obsahovat také jiné přísady, např. umělé hnojivo, prostředky na ničení škůdců rostlin apod., používané jako adjuvans nebo v kombinaci s některými z výše popsaných prostředků. Jako jiné herbicidy použitelné v kombinaci se sloučeninami

nami obecného vzorce I lze uvést např. kyselinu 2,4-dichlorfenoxyoctovou, kyselinu 2,4,5-trichlorfenoxyoctovou, kyselinu 2-methyl-4-chlorfenoxyoctovou a jejich soli, estery a amidy; deriváty triazinu jako 2,4-bis(3-methoxypropylamino)-6-methylthio-s-triazin, 2-chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazin a 2-ethylamino-4-isopropylamino-6-methylmerkaptos-triazin; deriváty močoviny jako 3-(3,4-dichlorfenyl)-1,1-dimethylmočovinu a 3-(p-chlorfenyl)-1,1-dimethylmočovinu a acetamidy jako N,N-diallyl-alfa-chloracetamid, N-(alfa-chloracetyl)hexamethylenimin a N,N-diethyl-alfa-bromacetamid a podobně; benzoové kyseliny jako kyselinu 3-amino-2,5-dichlorbenzoovou; thiokarbamáty jako S-propyldipropylthiokarbamát, S-ethyldipropylthiokarbamát, S-ethylcyklohexylethylthiokarbamát, S-ethylhexahydro-1H-azepin-1-thiokarbamát a podobně. Jako umělá hnojiva použitelná v kombinaci s účinnými látkami podle vynálezu lze uvést např. dusičnan amonný, močovinu a superfosfáty. Jiné vhodné příměsi tvoří látky, ve kterých se rostlinný organismus zakoření a roste, tak jako je kompost, hnůj, humus, písek a podobně.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



ve kterém značí

- R_2 alkoxykupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku nebo vodík,
 R_3 furfuryl nebo alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku,
 R_5 ethylcykloalkyl se 6 až 8 atomy uhlíku, pinonoyl, alkyl s 1 až 10 atomy uhlíku, halogenovaný alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, 2,4-dichlorfenoxymethyl, fenyl substituovaný halogenem nebo alkylem s 1 až 6 atomy uhlíku.

2. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 1-(m-terc.butylacetamidofenyl)-3-methyl-3-methoxymočovinu.

3. Způsob výroby účinné látky herbicidního prostředku podle bodu 1, obecného vzorce I

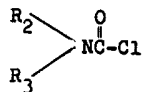


ve kterém R_2 , R_3 a R_5 mají význam uvedený v bodu 1, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce II



ve kterém R_5 má shora uvedený význam,

nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III



(III),

ve kterém

R_2 a R_3 mají shora uvedený význam,

v přítomnosti akceptoru halogenvodíku nebo, značí-li R_2 ve sloučenině obecného vzorce I vodík, též se sloučeninou obecného vzorce IV



(IV),

ve kterém R_3 má shora uvedený význam.