

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

102149

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 26.07.77 (P. 199854)

Pierwszeństwo: 28.07.76 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.78

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981

Int. Cl². A01N 9/12

Int. Cl³. A01N 43/80



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu : BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen (Republika Federalna Niemiec)

Środek chwastobójczy

Przedmiotem omawianego wynalazku jest nowy, cenny środek chwastobójczy, zawierający jako substancję czynną tiolokarbaminiany izoksazolilometylu.

Z francuskiego opisu patentowego nr 2205514 wiadomo, że estry imidazolowe kwasu tiolokarbaminowego są czynne chwastobójczo.

Nie podano nic o rodzaju aktywności chwastobójczej, na przykład o selektywności i tolerowaniu przez rośliny uprawne oraz o stosowanych ilościach. Substancje czynne wykazują nieznaczne działanie chwastobójcze.

Liczne tiolokarbaminiany znane są jako środki chwastobójcze, a niektóre z nich osiągnęły duże znaczenie w praktyce rolnej i ogrodniczej do zwalczania niepożądanego wzrostu. Ogólnie substancje te odznaczają się dobrym działaniem przeciw niepożądanym trawom, jednak różnią się działaniem wobec poszczególnych rodzajów z tej rodziny. Przykładowo do zwalczania głuchego owsa stosuje się N,N-dwupropylotiolokarbaminian etylu, np. opis patentowy RFN nr 1031571, podczas gdy w zaleceniach stosowania N,N-dwupropylotiolokarbaminianu propylu, np. opis patentowy RFN nr 1031571, producent nie wymienia głuchego owsa, N,N-dwupropylotiolokarbaminian etylu wykazuje dobre działanie przeciw *Setaria* spp, natomiast działanie N,N-dwuzopropylotiolokarbaminianu 2,3-dwuchloroallilu odpada tu, np. opis patentowy RFN nr 1142464. Niektóre związki tej klasy obok zwalczania niepożądanych traw mogą również niszczyć Cyperaceen i niektóre chwasty szerokolistne. Przykładowo N,N-dwupropylotiolokarbaminian propylu wykazuje wobec *Cyperus* spp. bardzo pewne działanie, natomiast N,N-dwuzopropylotiolokarbaminian 2,3-dwuchloroallilu nie daje prawie żadnego efektu wobec tych rodzajów chwastów. Istotnym kryterium przy stosowaniu tych środków są różnice w selektywności ich wobec poszczególnych roślin uprawnych. Tak N-etylo-N-cykloheksylotiolokarbaminian etylu, opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 995316, stosuje się przeważnie w uprawach buraków.

N,N-dwuzopropylotiolokarbaminian etylu, opis patentowy RFN nr 1031571, stosuje się przede wszystkim w uprawach kukurydzy. Szczególnie zadziwiająca jest różnica w przypadku N,N-dwuzopropylotiolokarbaminianu 2,3-dwuchloroallilu i N,N-dwuzopropylotiolokarbaminianu 2,3,3-trójkloroallilu, opis patentowy RFN nr 1142464. Obydwa związki można stosować bezproblemowo w uprawach roślin szerokolistnych, takich jak

buraki i rzepak, natomiast w przypadku upraw zbóż producenci i rozprowadzający polecają tylko N,N-dwuzopropylotiolokarbaminian 2,3,3-trójkloroallilu, ponieważ jest on mniej agresywny wobec tych upraw.

Znane tiolokarbaminiany **wykazują** na ogół wysoką prężność pary, co przedstawia następujące zestawienie:

Substancja czynna	Prężność pary w temperaturze	
	mm Hg	°C
N,N-dwupropylotiolokarbaminian etylu	34×10^{-3}	25
N,N-dwuzobutylotiolokarbaminian etylu	13×10^{-3}	25
N,N-dwupropylotiolokarbaminian propylu	$10,4 \times 10^{-3}$	25
N-etylo-N-cykloheksylotiolokarbaminian etylu	$6,2 \times 10^{-3}$	25
N,N-dwuzopropylotiolokarbaminian 2,3-dwuchloroallilu	$1,5 \times 10^{-4}$	25
N,N-dwuzopropylotiolokarbaminian 2,3,3-trójkloroallilu	$1,2 \times 10^{-4}$	25
sześciodworo-1H-azepino-1-tiolokarbaminian etylu	$5,6 \times 10^{-3}$	25

(opis patentowy RFN nr 1300947)

Celem uniknięcia strat przez parowanie te wszystkie substancje czynne muszą być wrabiane w glebę. Taki sam cel można osiągnąć poza wrabianiem w przypadku ostatniej wymienionej substancji czynnej przez spiętrzenie wody na polach ryżowych.

Chociaż wrabianie środków chwastobójczych w glebę z szeregu powodów oceniane jest na ogół pozytywnie, to jednak ta metoda stosowania wykazuje znacznie niedogodności, na przykład dodatkowe obciążenie robocizną oraz konieczność posiadania specjalnych narzędzi do wrabiania. Te niedogodności są szczególnie odczuwalne w mało zmechanizowanych gospodarstwach. Gleba bruzdek siewnych zostaje nadmiernie spulchniona, tak że w czasie suszy pewne nasiona mają trudności wschodu, natomiast na obszarach z silnymi opadami deszczu przez to dodatkowe wrabianie w glebę wzmacnia się niebezpieczeństwo erozji, zwłaszcza na pochyłym terenie.

W bardzo burzliwych i suchych strefach spulchanianie gleby przyczynia się do znoszenia jej przez wiatr. Z tych powodów próbuje się w wymienionych wyżej warunkach przy uprawianiu gleby wzruszać ją jak najmniej, system minimalnej obróbki gleby, reduced tillage. Z tego względu poszukuje się substancje czynne takie, które wykazują alternatywę przy stosowaniu. W dziedzinie tiolokarbaminianów z ich specyficznymi właściwościami nie ma jeszcze takich związków, z wyjątkiem stosowanych w uprawach ryżu, a mianowicie sześciodworo-1H-azepino-1-tiolokarbaminianu etylu i N,N-dwuetylotiolokarbaminianu 4-chlorobenzylu. W ostatnim czasie prowadzono doświadczenia w tym kierunku przez wytwarzanie tiolokarbaminianów sulfotlenków.

Stwierdzono, że silne działanie chwastobójcze i przy tym również działanie selektywne wykazują tiolokarbaminiany izoksazolilometylu o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza atom wodoru, grupę alkilową, ewentualnie podstawioną grupą alkilową grupę cykloalkilową, aryloalkilową albo ewentualnie podstawioną grupę arylową, R^2 oznacza atom wodoru, ewentualnie podstawioną grupę alkilową, arylową albo atom chlorowca, R^3 i R^4 oznaczają atom wodoru albo grupę alkilową, a R^5 i R^6 niezależnie od siebie oznaczają grupę alkilową, alkenylową, ewentualnie podstawioną grupą alkilową grupę cykloalkilową, alkoksyalikilową albo chlorowcoalkilową i dodatkowo R^5 i R^6 oznaczają razem z atomem azotu ewentualnie podstawiony niską grupą alkilową pierścień heterocykliczny o 4, 5, 6 albo 7 członach.

Tiolokarbaminiany izoksazolilometylu o wzorze ogólnym 1 obok rozszerzonego zakresu działania wykazują odmienność w metodach stosowania, która dotychczas nie była znana w tej klasie substancji.

Grupy R występujące w tiolokarbaminianach izoksazolilometylu o wzorze ogólnym 1 mają przykładowo następujące znaczenia: R^1 oznacza atom wodoru, niską grupę alkilową zawierającą do 6 atomów węgla, np. grupę metylową, etylową, n-propylową, izopropylową, n-butylową, II-rzęd.butylową, izobutylową, III-rzęd.butylową, n-pentylową, 2-pentylową, 3-pentylową, n-heksylową;

ewentualnie podstawioną niskimi grupami alkilowymi grupę cykloalkilową zawierającą razem do 8 atomów węgla, np. grupę cyklopropylową, cyklopentylową, cykloheksylową, cyklooktylową;

dalej oznacza grupę aryloalkilową, np. grupę benzylową, 1-feniloetylową, 2-feniloetylową;

albo ewentualnie podstawioną grupę arylową, np. grupę fenyloową, chlorofenyloową, fluorofenyloową, dwuchlorofenyloową, trójfluorometylową;

R^2 oznacza atom wodoru, ewentualnie podstawioną niską grupę alkilową zawierającą do 6 atomów węgla, np. grupę metylową, etylową, izopropylową, chlorometylową;

dalej grupę arylową, np. fenyloową, albo atom chlorowca, np. atom chloru, bromu albo jodu;

R^3 i R^4 oznaczają atom wodoru albo niską grupę alkilową, zwłaszcza metylową;

R^5 i R^6 niezależnie od siebie oznaczają niską grupę alkilową zawierającą do 6 atomów węgla, np. grupę metylową, etylową, n-propylową, izopropylową, n-butyłową, II-rzęd.butyłową, izobutyłową, n-pentylową, 2-pentylową, 3-pentylową albo n-heksylową;

niską grupę alkenylową zawierającą do 4 atomów węgla, np. grupę alilową, metyloalilową, buten-2-ylową-1, buten-4-ylową-1;

dalej oznacza ewentualnie podstawioną niskimi grupami alkilowymi grupę cykloalkilową zawierającą razem do 8 atomów węgla, np. grupę cyklopropylową, cyklobutyłową, cyklopentylową, cykloheksylową, 2-metylocyklopentylową;

grupę alkoksyalkilową zawierającą razem do 6 atomów węgla, np. grupę 2-metoksyetylową, 2-etoksyetylową, 1-metoksy-2-propylową, 3-metoksypropylową;

grupę chlorowcoalkilową zawierającą do 4 atomów węgla, np. grupę 2-chloroetylową, 1-chloro-2-propylową, 3-chloropropylową;

oraz R^5 i R^6 razem z atomem azotu oznaczają ewentualnie podstawiony jedną albo kilkoma niskimi grupami alkilowymi pierścień heterocykliczny zawierający razem do 10 atomów węgla, np. azetydynę, 2-metyloazetydynę, 2,4-dwumetyloazetydynę, 2,4,4-trójmetyloazetydynę, pirolidynę, 2-metylopirolidynę, 2-etylopirolidynę, 2,5-dwumetylopirolidynę, piperidynę, 2-metylopiperidynę, 2-etylopiperidynę, 2-metylo-5-etylopiperidynę, sześciowodoroazepinę, 2-metylo-sześciowodoroazepinę, 2,3-dwumetylosześciowodoroazepinę, siedmiometylenoiminę, dwucyklo-(3,2,2)-3-azanonan, morfolinę, 2,6-dwumetylomorfolinę, 3,5-dwumetylomorfolinę.

Substancje czynne środka według wynalazku o wzorze ogólnym 1 wytwarza się według podanych schematów przez reakcję halogenku albo alkonosulfonianu izoksazoliometylu z solą kwasu tiolokarbaminowego.

Sposób A: Reakcję prowadzi się według schematu 1, przy czym podstawniki R^1 do R^6 mają wyżej podane znaczenia, X oznacza atom chlorowca albo grupę alkanosulfonową, a M oznacza atom metalu alkalicznego albo ewentualnie podstawioną dwiema lub trzema grupami alkilowymi grupę amonową. Stosowane w sposobie A substancje wyjściowe o wzorze ogólnym 2 są znane albo można je wytwarzać drogą reakcji tlenków nityli z halogenkami acetylenu. Substancjami tymi są przykładowo 5-chlorometylo-3-metyloizoksazol, 5-bromometylo-3-etyloizoksazol, 5-chlorometylo-3-izopropylizoksazol, 5-bromometylo-3-III-rzęd.butyloizoksazol, 5-chlorometylo-3,4-dwumetyloizoksazol, 5-(1'-chloroetylo)-3-metyloizoksazol, 5-bromo-metylo-3-fenylizoksazol, 5-chlorometylo-3-(3',4'-dwuchlorofenyl)-izoksazol, 5-bromometylo-3-cykloheksyloizoksazol. Związki takie, jak 5-chlorometyloizoksazol i 5-bromometylo-3-metylo-4-chloroizoksazol oraz 5-bromometylo-3-metylo-4-bromoizoksazol znane są z literatury, np. Kochetkow i współpracownicy, Chemical Abstract 47, 2167 (1953); Khim, Geterotsikl Soedin 1974, 602. Odpowiednie alkanosulfoniany izoksazoliometylu wytwarza się ze znanych izoksazoliometanoli, Gazz, chim. ital. 69, 536 (1939), w zwykły sposób przez reakcję z chlorkami kwasu alkanosulfonowego w obecności środków wiążących chlorowodór, jak na przykład pirydyny. Halogenki izoksazoliometylu wytwarza się na przykład w następujący sposób.

Przepis A1. Związek o wzorze 4

238 g bromku propargilu, 476 g fenyloizocyjanianu i 158 g nitroetanu rozpuszcza się w 1500 ml toluenu i w celu zaktywowania fenyloizocyjanianu roztwór ten zadaje się w temperaturze 15–20°C 1 ml trójetyloaminy. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się przez 3 godziny w temperaturze 15–30°C i co godzinę dodaje doń 1 ml trójetyloaminy, czyli razem 4 ml. Następnie miesza się całość przez 1 godzinę w temperaturze 70°C, po czym oziębia. Wydzielony osad odsacza się pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość przemywa 1 litrem toluenu. Połączone przesącze zatęża się, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu pompy olejowej.

W temperaturze 59–61°C/0,2 mm Hg destyluje 310 g, to jest 88% wydajności teoretycznej, 3-bromometylo-5-metyloizoksazolu o $n_D^{25} = 1,5168$.

Wzór sumaryczny C_5H_6BrNO – 176

Obliczono: C 34,2 H 3,4 N 7,9 Br 45,5

Znaleziono: C 34,0 H 3,4 N 8,0 Br 45,4

Widmo NMR przy 60 MHz, w $CDCl_3$, wartość δ : 2,3 (3H,s), 4,44 (2H,s), 6,15 (1H,s)

Widmo NMR ^{13}C w $CDCl_3$, wartość ppm w stosunku do czterometylosilanu: 167,2 (C), 160,1 (C), 104,5 (CH), 18,8 (CH_2), 11,3 (CH_3).

Przepis A2. Związek o wzorze 5

93,5 g chlorku acetylohydroksymoilu (Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 1677 1907), 90 g chlorku izobutylnu i 1500 ml benzenu miesza się i w temperaturze 15–20°C wkrapla doń 105 g trójetyloaminy. Następnie miesza się całość przez 1 godzinę w temperaturze 20–25°C i przez 1 godzinę w temperaturze 70°C. Po ochłodzeniu sączy się mieszaninę reakcyjną i przesącze zatęża, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu

pompy olejowej. Otrzymuje się 133 g, to znaczy 92% wydajności teoretycznej, substancji o temperaturze wrzenia 48–50°C/0,05 mm Hg; $n_D^{25} = 1,4740$.

Wzór sumaryczny: C_6H_8NOCl – 145,5

Obliczono: C 49,6 H 5,5 N 9,7 Cl 24,5

Znaleziono: C 49,5 H 5,7 N 10,0 Cl 24,0

Widmo NMR przy 60 MHz w $CDCl_3$, wartość δ : 1,78 (d,3H), 2,3 (s,3H), 5,05 (9,1H), 6,09 (s,1H).

Widmo NMR ^{13}C w $CDCl_3$, wartość ppm w stosunku do czterometylosilanu: 171,5 (C), 159,8 (C), 102,5 (CH), 47,4 (CH), 23,3 (CH_3), 11,5 (CH_3).

Przepis A3. Związek o wzorze 6.

Do roztworu 119 g bromku propargilu, 95 g nitropropanu i 440 g trójetiloaminy w 1200 ml chloroformu wkrapla się w temperaturze 0°C 155 g tlenochlorku fosforu. Następnie mieszaninę reakcyjną utrzymuje się przez 30 minut w temperaturze 20°C, a potem ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny. Po ochłodzeniu sączy się ją, przesącz zatęża i pozostałość przenosi do wody. Fazę wodną ekstrahuje się toluenem i połączone fazy toluenowe przemywa wodą, a następnie suszy siarczanem sodowym. Odsącza się siarczan sodowy, a przesącz zatęża. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu pompy olejowej. Pożądaný związek destyluje w temperaturze 78–79°C/0,1 mm Hg. Otrzymuje się 150 g, to jest 79% wydajności teoretycznej; $n_D^{25} = 1,5108$.

Wzór sumaryczny: C_6H_8BrNO – 190

Obliczono: C 37,9 H 4,7 N 7,4 Br 42,0

Znaleziono: C 38,0 H 4,6 N 7,6 Br 41,7

W odpowiedni sposób wytwarza się:

związek o wzorze 7 $n_D^{25} = 1,4806$ związek o wzorze 11

związek o wzorze 8 $n_D^{25} = 1,5500$ związek o wzorze 12

związek o wzorze 9 związek o wzorze 13.

związek o wzorze 10

Związkami o wzorze ogólnym 3 są sole kwasów tiolokarbaminowych. Typowymi przedstawicielami tych związków, wytwarzanymi w zwykły sposób, są sole sodowe albo ewentualnie podstawione dwiema lub trzema grupami alkilowymi sole amonowe kwasów N,N-dwumetylotiolokarbaminowego, N,N-dwuetylotiolokarbaminowego, N,N-dwuizopropylotiolokarbaminowego, N,N-dwu-n-propylotiolokarbaminowego, N,N-dwu-n-butylotiolokarbaminowego, N,N-dwuzobutylotiolokarbaminowego, N-etylo-N-n-butylotiolokarbaminowego, N-etylo-N-izopropylotiolokarbaminowego, N-etylo-N-cykloheksylotiolokarbaminowego, N,N-dwu-allilotiolokarbaminowego, dalej kwas N-azetydynotiolokarbaminowego, N-pirolidynotiolokarbaminowego, N-piperydynotiolokarbaminowego, N-sześciowodorooazepinotiolokarbaminowego oraz ich pochodnych podstawionych w pierścieniu 1–3 grupami metylowymi i/albo etylowymi.

Proces sposobem A prowadzi się w obecności dowolnych obojętnych rozpuszczalników organicznych, takich jak na przykład węglowodory, np. cykloheksan, benzen, toluen, albo chlorowcowane węglowodory, np. chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, chlorobenzen, albo etery, np. eter dwuetylowy, eter dwuizopropylowy, czterowodorofuran, dioksan, eter dwumetylowy glikolu etylenowego, albo niskie alkohole, albo ketony, np. metanol, etanol, izopropanol, aceton, metyloetyloketon, cykloheksanon, albo nityle, np. acetonityl, albo woda. Ewentualnie stosuje się także mieszaniny tych rozpuszczalników.

W celu wytworzenia substancji czynnych środka według wynalazku najkorzystniejszy jest sposób A.

Można również wybrać sposób B polegający na reakcji izoksazolilometylmerkaptanów albo ich soli z chlorkami kwasu karbaminowego.

Sposób B. Reakcję prowadzi się według schematu 2, przy czym podstawniki R^1 do R^6 mają wyżej podane znaczenia, a Y oznacza atom wodoru, atom metalu alkalicznego albo ewentualnie podstawioną dwiema lub trzema grupami alkilowymi grupę aminową.

Związki wyjściowe o wzorze ogólnym 14 wytwarza się znanymi metodami z halogenków izoksazolilometylu o wzorze ogólnym 2 drogą reakcji z siarkowodorem albo jego solami, np. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tom IX, strona 1–18. W szczególności wymienia się następujące merkaptany o wzorze ogólnym 14: 3-metyloizoksazolilo-5'-metylmerkaptan, 3-etyloizoksazolilo-5'-metylmerkaptan, 3-fenylizoksazolilo-5'-metylmerkaptan, 3-metyloizoksazolilo-5-(1'-etylo)-merkaptan.

Jako chlorki karbamylu o wzorze ogólnym 15 można wymienić: chlorek N,N-dwumetylokarbamylu, chlorek N,N-dwuetylokarbamylu, chlorek N,N-dwu-n-propylokarbamylu, chlorek N,N-dwuizopropylokarbamylu,

chlorek N,N-dwu-n-butylokarbamylu, chlorek N-etylo-N-n-butylokarbamylu, chlorek N-etylo-N-izopropylkarbamylu, chlorek azetyldyno-1-karbamylu, chlorek pirolidyno-1-karbamylu, chlorek piperydyno-1-karbamylu, chlorek sześciowodoroazepino-1-karbamylu oraz ich pochodnych podstawionych w pierścieniu 1–3 grupami metylowymi i/albo etylowymi.

Proces sposobem B prowadzi się korzystnie w obecności akceptora chlorowodoru. W tym celu stosuje się dowolne zasady nieorganiczne, np. wodorowęglany, węglany albo wodorotlenki metali alkalicznych, albo zasady organiczne, jak alkohole metali alkalicznych, np. metanolan sodu, albo trzeciorzędowe aminy, np. trójetyloaminę, N,N-dwumetylocykloheksyloaminę, albo nasycone lub nienasycone związki heterocykliczne zawierające azot, np. N-metylopiperydynę, pirydynę albo chinolinę. Reakcję prowadzi się korzystnie z zastosowaniem jednego z rozpuszczalników albo ich mieszanin wymienionych w sposobie A. Poza tym tiolokarbaminiany izoksazolilometylu o wzorze ogólnym 1 wytwarza się według schematu 3 drogą reakcji estru izoksazolilometylowego kwasu tiochlorowęglowego z drugorzędową aminą.

Sposób C. Reakcję prowadzi się według schematu 3, przy czym podstawniki R^1 do R^6 mają wyżej podane znaczenia. Ester kwasu tiochlorowęglowego o wzorze ogólnym 16 wytwarza się zwykłymi metodami z izoksazolilometylomerkaptanów o wzorze ogólnym 14, w którym Y oznacza atom wodoru i fosgeny.

Jako związki o wzorze ogólnym 16 można wymienić przykładowo: chlorek 3-metyloizoksazolilo-5-metylotiokarbonylu, chlorek 3-etyloizoksazolilo-5-metylotiokarbonylu, chlorek 3-fenylizoksazolilo-5-metylotiokarbonylu. Jako drugorzędowe aminy o wzorze ogólnym 17 stosuje się zwłaszcza aminy takie jak dwumetyloamina, dwuetyloamina, dwu-n-propyloamina, dwuizopropyloamina, dwu-n-butyloamina, N-etylo-n-butyloamina, N-etylo-n-izopropyloamina, azetydyna, pirolidyna, piperydyna, sześciowodoroazepina oraz ich pochodne podstawione w pierścieniu jedną do trzech grupami metylową i/albo etylową. Proces sposobem C prowadzi się w obecności wymienionych w sposobie A obojętnych rozpuszczalników, mniej korzystnie w alkoholach albo wodzie, i ewentualnie z dodatkiem jednego z wymienionych w sposobie B środków wiążących chlorowódor.

Proces sposobem A prowadzi się szczegółowo w następujący sposób. Do roztworu albo zawiesiny co najmniej jednego mola tiolokarbaminianu o wzorze ogólnym 3 wkrapla się, ewentualnie w jednym z wymienionych rozpuszczalników, w temperaturze -20 – $+50^{\circ}\text{C}$ jeden mol halogenku izoksazolilometylu względnie alkanosulfonianu izoksazolilometylu o wzorze ogólnym 2. W celu uzupełnienia reakcji miesza się całość przez 3–12 godzin w temperaturze 0 – 80°C . Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną wylewa się do wody, produkt reakcji ekstrahuje ewentualnie rozpuszczalnikiem organicznym nie mieszającym się z wodą, a następnie wyodrębnia przez destylację albo krystalizację.

Proces sposobem B prowadzi się przykładowo w następujący sposób. Roztwór jednego mola izoksazolilometylomerkaptanu o wzorze ogólnym 14 w rozpuszczalniku poddaje się reakcji z co najmniej jednym molem chlorku kwasu karbaminowego o wzorze ogólnym 15 w obecności przynajmniej jednego mola jednej z wymienionych zasad nieorganicznych albo organicznych, przy czym temperatury reakcji wynoszą -10 – 80°C , a czasy reakcji 1–12 godzin. Tiolokarbaminian o wzorze ogólnym 1 wyodrębnia się w wyżej opisany sposób.

Proces sposobem C prowadzi się przykładowo, jak następuje. Roztwór jednego mola estru kwasu tiochlorowęglowego o wzorze ogólnym 16 w obojętnym rozpuszczalniku organicznym poddaje się reakcji z co najmniej jednym molem aminy o wzorze ogólnym 17, przy czym jako środek wiążący kwas stosuje się co najmniej jeden mol jednej z wymienionych w sposobie B zasad nieorganicznych albo organicznych. Reakcję prowadzi się w temperaturze -10 – $+80^{\circ}\text{C}$. w ciągu 1–12 godzin jak w sposobie B, zależnie od rodzaju składników reakcji, zasady i rozpuszczalnika. Tiolokarbaminian wyodrębnia się w wyżej opisany sposób.

Poniższe przykłady objaśniają sposób wytwarzania tiolokarbaminianów izoksazolilometylu o wzorze ogólnym 1, będących substancją czynną środka według wynalazku. W przykładach części podane są wagowo.

P r z y k ł a d I. Do mieszaniny składającej się ze 102 części N-etylocykloheksyloaminy, 80,8 części trójetyloaminy i 700 części chlorku metylenu wprowadza się w temperaturze 0°C 60,0 części gazowego tlenosiarczku węgla, po czym całość miesza przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie w temperaturze 0°C wkrapla się w ciągu 1 godziny 105,3 części 3-metylo-5-chlorometyloizoksazolu, a potem miesza przez 10 godzin w temperaturze pokojowej. Utworzoną sól odsacza się pod zmniejszonym ciśnieniem, a przesącz przemycza kolejno wodą, 1N kwasem solnym i wodą, a potem suszy. Pozostałość po usunięciu rozpuszczalnika poddaje się destylacji i otrzymuje 194,2 części N-etylo-N-cykloheksylotiolokarbaminianu 3-metylo-5-izoksazolilometylu o temperaturze wrzenia 176 – $179^{\circ}\text{C}/0,2$ tora. Temperatura topnienia: 60 – 62°C .

P r z y k ł a d II. Do mieszaniny 21,2 części dwuizopropyloaminy i 100 części toluenu wprowadza się w temperaturze 0°C 8,0 części gazowego tlenosiarczku węgla, po czym całość miesza przez 0,5 godziny w temperaturze 0°C i w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie wkrapla się w ciągu 15 minut 19,0 części 4-etylo-5-bromometyloizoksazolu i miesza przez 3 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną przerabia się w sposób opisany w przykładzie I i otrzymuje 21,8 części N,N-dwuizopropylotiolokarbaminianu 3-etylo-5-izoksazolilometylu o temperaturze wrzenia 154 – $156^{\circ}\text{C}/0,3$ tora; $n_D^{25} = 1,5089$.

Przykład III. Do mieszaniny 25,8 części 3-metyloizoksazolilo-5-metylomerkaptanu, 100 części eteru i 50 części pirydyny wkrapla się podczas chłodzenia 29,8 części chlorku N,N-dwuetylokarbamylu, a następnie całość ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny. Mieszaninę reakcyjną przerabia się w sposób opisany w przykładzie I i otrzymuje 35,8 części N,N-dwuetylotiolokarbaminianu 3-metylo-5-izoksazolilometylu o temperaturze wrzenia 136–138°C/0,05 tora.

Według jednego z wymienionych sposobów wytwarza się tiolokarbaminiany izoksazolilometylu o wzorze ogólnym, w którym podstawniki R¹ do R⁶ mają znaczenia podane w tablicy I.

Przykłady działania chwastobójczego substancji czynnych środka według wynalazku.

Nowe i nieoczekiwane działanie substancji czynnych środka według wynalazku potwierdzone zostało szeregiem doświadczeń. Doświadczenia te obejmowały w zasadzie trzy grupy.

I. Doświadczenia w cieplarni.

Do prób stosowano parafinowane kubki tekturowe o pojemności 200 cm³ oraz glebę gliniasto-piaszczystą zawierającą około 1,5% wagowych substancji humusowych. Nasiona roślin doświadczalnych zasiano płytko, oddzielnie według gatunku. Bezpośrednio potem nanoszono substancje czynne, czyli stosowano traktowanie przedwzchodowe. Substancje czynne suspendowano albo emulgowano w wodzie jako środka rozprzeczającym i opryskiwano powierzchnię gleby za pomocą subtelnie rozdrobniających dysz. Przed traktowaniem środkiem chwastobójczym naczynia nawilgocono lekko, tak że kontaktował się on z wilgotną glebą. Po naniesieniu środka przykryto naczynia przezroczystą folią plastikową, aż do wejścia roślin. Folia ta zapobiegała odparowywaniu wody i łatwo lotnych substancji oraz jednocześnie uzyskiwano bardziej równomierne wschody roślin doświadczalnych, o ile nie zostały one uszkodzone przez chemikalia. Traktowanie powzchodowe prowadzono dopiero wówczas, gdy rośliny osiągnęły wysokość 3–10 cm. Przykrycia nie stosowano.

Zależnie od wymagań roślin doświadczalnych odnośnie temperatury naczynia stawiano w chłodniejszej, o temperaturze 10–20°C, albo cieplejszej, o temperaturze 18–30°C, części cieplarni. Doświadczenia prowadzono w ciągu 2,5–6 tygodni. W tym czasie uprawiano rośliny i oceniano ich reakcję na poszczególne traktowania. Badane substancje czynne, każdorazowo ich dozowanie w kg/ha oraz rodzaje roślin doświadczalnych przedstawione są w tablicach. Do oceny zastosowano skalę 0–100, przy czym 0 oznaczało brak uszkodzenia albo normalne wejście roślin, natomiast 100 oznaczało całkowite zniszczenie ich względnie brak wejścia.

II. Doświadczenia w polu.

Doświadczenia prowadzono na małych działkach o różnej wielkości, posiadających glebę gliniasto-piaszczystą o pH 5–6 i zawartości 1–1,5% substancji humusowych. Substancje czynne stosowano odpowiednio do okresów wysiewu roślin uprawnych, od wczesnej do późnej jesieni oraz wczesną i późną wiosną. Nanoszono je w postaci emulsji albo suspensji w wodzie jako środka rozprzeczającym, za pomocą napędzanego silnikiem opryskiwacza zmontowanego na nośniku narzędzi. Najczęściej stosowano metodę wrabiania przed wysiewem (Preplant incorporation) i sposób stosowania przedwzchodowego (Preemergence surface application). W niektórych doświadczeniach badano również działanie substancji czynnych przy opryskiwaniu podczas wschodów roślin uprawnych i chwastów oraz w sposobie nanoszenia powzchodowego (Postemergence) po wykształceniu kilku liści właściwych. Wszystkie doświadczenia prowadzono w ciągu kilku miesięcy, podczas których w pewnych odstępach czasu dokonywano oceny stosując skalę 0–100.

III. Działanie chwastobójcze przez fazę gazową.

Godne uwagi działania chwastobójcze tiolokarbaminianów izoksazolilometylu nawet wówczas, gdy nie wrabiano ich w glebę, co konieczne było w przypadku znanych tiolokarbaminianów, nasuwa wniosek, że straty substancji czynnych przez odparowanie w przypadku tych związków były bardzo małe. W celu przesłedzenia tego wniosku przeprowadzono w cieplarni następujące doświadczenie: delikatny owies uprawny zasiano w sposób opisany w odcinku I – Doświadczenia w cieplarni, i traktowano różnymi dawkami chwastobójczymi substancji czynnych. Następnie przykryto naczynia, jednak nie folią plastikową lecz ustawiono je parami w cylindrach szklanych o pojemności 5 litrów. Pary składały się w danym przypadku z jednego naczynia traktowanego i jednego naczynia nie traktowanego. Dla porównania cylindry kontrolne zawierały tylko nie traktowane naczynia. W celu zahamowania wymiany gazu z powietrzem zewnętrznym brzegi cylindrów posmarowano wazeliną i otwory nakryto szklaną płytką. Łatwo parujące substancje mogły więc ulatniać się z powierzchni gleby naczyń traktowanych do przestrzeni cylindra i być może wywierać wpływ na kiełkowanie i roztwój badanych roślin w równoległych naczyniach, pierwotnie nie posiadających substancji czynnych. Temperatura w cylindrach szklanych wahała się od 11°C w porze rannej do 30°C w południe przy napromieniowaniu słońcem. Oceny dokonano po upływie 14 dni, gdy rośliny w cylindrach kontrolnych posiadały wysokość 13–15 cm i różnice między poszczególnymi traktowaniami były dobrze dostrzegalne. Obok oceny wizualnej oznaczono dla każdego naczynia świeżą masę wyrosniętych pędów owsa. Wyniki przedstawione są w tablicy XI.

Poszczególne wartości uzyskane w różnych doświadczeniach i zebrane w tablicach I–XII dają następujący obraz.

1. Wprowadzenie grupy izoksazolilometylowej do tiolokarbaminianów doprowadziło do przesunięcia, a zwłaszcza rozszerzenia działania ich w porównaniu ze znanymi tiolokarbaminianami. Tak na przykład niektóre związki przejawiały aktywność, która obejmowała aktywność N,N-dwuiizopropylotiolokarbaminianu 2,3-dwuchloroallilu względnie N,N-dwuiizopropylotiolokarbaminianu 2,3,3-trójkloroallilu, jak również N,N-dwupropylotiolokarbaminianu etylu, co pokazują tablice II, III i V. W innych przypadkach stwierdzono podobną, czasem nieco słabszą sprawność chwastobójczą niż przy N-etylo-N-cykloheksylotiolokarbaminianu etylu. Selektowność wobec roślin uprawnych była jednak nieporównywalnie dużo większa, co widać z tablicy VI.

W tym miejscu należy podkreślić, że znane tiolokarbaminiany zostały użyte jako środki chwastobójcze do doświadczeń tylko na podstawie swego działania. Związki podobne pod względem budowy do substancji czynnych środka według wynalazku dotychczas nie były znane. Znany jako środek chwastobójczy tiolokarbaminian z heterocyklicznym pierścieniem posiadał aktywność bez znaczenia, co przedstawia tablica III. Zupełnie nie działał odpowiedni dwutiolokarbaminian. Dalszy przykład działania chwastobójczego nowych tiolokarbaminianów izoksazolilometylu zawiera tablica IV.

2. Znane tiolokarbaminiany ze względu na właściwą sobie fitotoksyczność i konieczne dla działania chwastobójczego wrabianie oraz kwestię zakresu chwastów wchodzą w rachubę do stosowania przy **specyficznych** roślinach uprawnych albo ich grupach, np. rodzajach szerokolistnych, natomiast nowe związki wykazują częściowo lepszą i rozszerzoną selektowność, co przedstawiają tablice III, V, VI i VII. Selektowność substancji czynnych środka według wynalazku można przy tym wyjaśnić fizjologią roślin jak też częściowo polega ona na sposobie stosowania. Jeżeli chodzi o sposób stosowania, to nieruchome, rozprowadzone na powierzchni gleby substancje nie kontaktują się w ilościach fitotoksycznych z nieco głębiej leżącymi nasionami i korzeniami roślin uprawnych. Selektowność ta staje się widoczna przy związkach, które po naniesieniu można pozostawić na powierzchni gleby. Natomiast selektowność staje się znikoma, jeżeli substancje czynne ze względu na swą wysoką prężność pary albo inne powody muszą być wrobione w glebę celem uniknięcia strat przez parowanie.

3. Substancje czynne środka według wynalazku przy wrabianiu w glebę przed zasiewem wykazywały podobne działanie jak znane substancje czynne. Przy stosowaniu bez wrabiania w glebę przewyższały one odpowiednie w danym przypadku dla odnośnej uprawy znane tiolokarbaminiany, co wykazuje tablica VIII. Godny uwagi był tu fakt, że na przykład N,N-dwuiizopropylotiolokarbaminian 3-metylo-5-izoksazolilometylu przy stosowaniu przedwschodowym bez wrabiania (surface application) zwalczał niepożądane rośliny w uprawach kukurydzy podobnie dobrze jak znane, stosowane przedwschodowo, znaczące środki chwastobójcze o innej budowie, co przedstawia tablica IX. Również zwalczanie podczas wschodów i po wzejściu roślin niepożądanych było skuteczne, podczas gdy rośliny uprawne pozostały nienaruszone – tablica VIII i X.

4. Znana jest fitotoksyczność par N,N-dwuiizopropylotiolokarbaminianu 2,3,3-trójkloroallilu wobec gładkiego owsa. Stwierdzenie to można było potwierdzić w osobnym doświadczeniu wzorcowym. Odnośnie nowych związków okazało się, że przy bezpośrednio traktowanych naczyniach np. N,N-dwuiizopropylotiolokarbaminian 3-metylo-5-izoksazolilometylu był tak samo agresywny wobec owsa uprawnego jako rośliny doświadczalnej, jak N,N-dwuiizopropylotiolokarbaminian 2,3-dwuchloroallilu albo N,N-dwuiizopropylotiolokarbaminian 2,3,3-trójkloroallilu. Rośliny w naczyniach nie traktowanych znajdujących się w tym samym cylindrze szklanym w przypadku nowych związków pozostawały bez uszkodzenia, podczas gdy ich wzrost przy preparatach porównywalnych doznawał uszczerbku w większym lub mniejszym stopniu, co przedstawia tablica XI. Z tego wynika, że z bezpośrednio traktowanych naczyń w przypadku stosowania środka według wynalazku ulatnia się mniej substancji czynnych, niż byłoby potrzeba do uszkodzenia przez fazę gazową sąsiadujących roślin doświadczalnych. Faktycznie zmierzona prężność pary N,N-dwuiizopropylotiolokarbaminianu 3-metylo-5-izoksazolilometylu wynosiła $1,3 \times 10^{-5}$ milibarów w temperaturze 20°C, natomiast prężność pary N,N-dwuiizopropylotiolokarbaminianu 2,3-dwuchloroallilu w takiej samej temperaturze wynosiła $3,7 \times 10^{-4}$.

Przedstawione tu wyniki doświadczeń stanowią oczywiście tylko przykłady reakcji licznych niepożądanych roślin i pożądaných z najróżnorodniejszych rodzin botanicznych. Również stosowane ilości mogą być różne od podanych w przykładach. Zależą one od celu stosowania oraz warunków miejscowych albo wielkości roślin i wynoszą przykładowo 0,1–10 kg substancji czynnej na hektar.

Ta nowa grupa tiolokarbaminianów izoksazolilometylu odznacza się zwłaszcza odmiennymi możliwościami stosowania w porównaniu ze znanymi tiolokarbaminianami.

Zestawienie roślin stosowanych w doświadczeniach

Nazwa łacińska	Skrót użyty w tablicach	Nazwa polska	Nazwa angielska
<i>Alopecurus myosuroides</i>	Alopec. myosur.	wyczyniec polny	slender foxtail
<i>Amaranthus retroflexus</i>	Amar. retrio.	aksamitnik	pigweed
<i>Avena fatua</i>	Avena fat.	głuchy owies	wild oat
<i>Beta vulgaris</i>	Beta vulg.	burak	sugarbeet
<i>Brassica napus</i>		rzepak	rape
<i>Chenopodium album</i>		komosa biała	lambsquarter
<i>Cynodon dactylon</i>	Cynod. dactyl.	płaczycza	Bermudagrass
<i>Cyperus esculentus</i>	Cyper. escul.	migdałki ziemne	yellow nutsedge
<i>Echinochloa crus galli</i>	Echin. c.g.	kurze proso	barnyardgrass
<i>Eleusine indica</i>	Eleus. ind.	manieczka	goosegrass
<i>Euphorbia geniculata</i>	Euph. genic.	ostromlecz	southamerican member of the spurga family
<i>Glycine max</i>		soja	soybeans
<i>Gossypium hirsutum</i>	Gossyp. hirs.	bawełna	cotton
<i>Hordeum vulgare</i>		jęczmień	barley
<i>Lolium multiflorum</i>	Lolium multifi.	żywica włoska	Italian ryegrass
<i>Matricaria spp.</i>	Matric. spp.	rumiankowate	chamomile
<i>Poa annua</i>		wiklina roczna	annual bluegrass
<i>Setaria faberii</i>	Set. fab.	włośnica	giant foxtail
<i>Setaria spp.</i>		włośnicowate	foxtail spp.
<i>Solanum nigrum</i>		czarnojagoda	black nightshade
<i>Sorghum halepense</i>	Sorgh. halep.	trawa sudańska	johnsongrass
<i>Stellaria media</i>		gwiazdnica pospolita	chickweed
<i>Triticum aestivum</i>	Tritic. aest.	pszenica	wheat
<i>Zea mays</i>		kukurydza	Indian corn

Wobec technicznych możliwości stosowania środków według wynalazku albo mieszanki zawierające go można używać do usuwania niepożądanego wzrostu roślin w uprawach jeszcze dalszej poza wymienionymi w tablicach dużej liczby roślin użytkowych. Stosowane stężenia wynoszą 0,1–15 kg/ha albo więcej, zależnie od rodzaju zwalczanych roślin.

Szczegółowe zestawienie roślin użytkowych podane na str. 22.

Nowe tiolokarbaminiany izoksazolilometylu stanowiące substancję czynną środka według wynalazku można mieszać z licznymi przedstawicielami innych grup związków o działaniu chwastobójczym. Przez takie kombinacje uzyskuje się rozszerzenie zakresu działania oraz w niektórych przypadkach efekty synergetyczne. Ze środkiem według wynalazku można mieszać przykładowo następujące związki.

Związek o wzorze ogólnym 29, którego podstawniki R i R¹ mają poniższe znaczenia

R	R ₁
C ₆ H ₅	izopropyl
C ₆ H ₅	-CH(CH ₃)-C≡CH
wzór 30	-CH(CH ₃)-CH ₂ OCH ₃
wzór 31	-CH ₂ -OCH ₃
wzór 31	-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
wzór 32	wzór 33
wzór 32	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
CH ₂ =CH-CH ₂ -	CH ₂ =CH-CH ₂ -

związek o wzorze ogólnym 34, w którym podstawniki R, R¹ i R² mają poniższe znaczenia

	R	R ¹	R ²
wzór 35	H	CH ₃	
wzór 36	H	CH ₃	
wzór 37	H	CH ₃	
wzór 38	H	CH ₃	
wzór 39	H	CH ₃ -CH-C=CH	
wzór 40	H	CH ₃	
wzór 41	CH ₃	H	
wzór 42	CH ₃	H	
wzór 43	H	OCH ₃	
wzór 44	H	OCH ₃	
wzór 45	H	OCH ₃	
wzór 46	H	OCH ₃	

związek o wzorze ogólnym 47, w którym podstawniki R, R¹ i R² mają poniższe znaczenia

R	R ¹	R ²
III-rzęd.C ₄ H ₉	NH ₂	SCH ₃
III-rzęd.C ₄ H ₉	-N=CH-CH(CH ₃) ₂	SCH ₃
C ₆ H ₅ -	NH ₂	CH ₃

związek o wzorze ogólnym 48, w którym podstawnik R ma poniższe znaczenia

R
-N(CH ₃) ₂
wzór 49

związek o wzorze ogólnym 50, w którym podstawniki R, R¹, R², R³ i R⁴ mają poniższe znaczenia:

R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
H	CF ₃	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
H	CF ₃	H	n-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂ Cl
H	SO ₂ NH ₂	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
H	CF ₃	H	n-C ₃ H ₇	wzór 51
CH ₃	CH ₃	H	H	CH(C ₂ H ₅) ₂
H	CF ₃	NH ₂	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇

związek o wzorze ogólnym 52, w którym podstawniki R, R¹ i X mają poniższe znaczenia

R	R ¹	X
III-rzęd.C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	SCH ₃
izo-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Cl
izo-C ₃ H ₇	wzór 53	Cl
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl
C ₂ H ₅	-C(CH ₃) ₂ -CN	Cl
wzór 53	-C(CH ₃) ₂ -CN	Cl
C ₂ H ₅	-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₃	Cl

związek o wzorze ogólnym 54, w którym podstawnik R ma poniższe znaczenie

R	R
H	związek o wzorze 71
CH ₃	związek o wzorze 72
CH ₃ -CCl ₂ -CO-ONa	związek o wzorze 73
CCl ₃ -CO-ONa	związek o wzorze 74
związek o wzorze 55	związek o wzorze 75
związek o wzorze 56	związek o wzorze 76
związek o wzorze 57 i sole	związek o wzorze 77
związek o wzorze 58 i sole	związek o wzorze 78 i sole, przy czym R oznacza atom wodoru
związek o wzorze 59 i sole	związek o wzorze 79 lub sodu
związek o wzorze 60	związek o wzorze 80 i sole
związek o wzorze 61	związek o wzorze 81 oraz sole lub estry
związek o wzorze 62	związek o wzorze 82 oraz sole lub estry
związek o wzorze 63	związek o wzorze 83 oraz sole albo estry
związek o wzorze 64 i sole	związek o wzorze 84
związek o wzorze 65	związek o wzorze 85
związek o wzorze 66	związek o wzorze 86
związek o wzorze 67 i sole	związek o wzorze 87
związek o wzorze 68 i sole	związek o wzorze 88
związek o wzorze 69	związek o wzorze 89
związek o wzorze 70 i sole	

Poza tym korzystne jest także stosowanie środka według wynalazku samego albo w kombinacji z innymi środkami chwastobójczymi zmieszanego z innymi środkami ochrony roślin, jako środkami do zwalczania szkodników i grzybów fitopatogennych albo regulatorami wzrostu. Ciekawe są również mieszanki z roztworami nawozów mineralnych, które stosuje się w celu zlikwidowania niedoborów substancji odżywczych albo mikroelementów.

Środek według wynalazku stosuje się na przykład w postaci odpowiednich do bezpośredniego rozpylania roztworów, proszków, suspensji, również wysokoprocentowych wodnych, olejowych lub innych suspensji albo dyspersji, emulsji, dyspersji olejowych, past, środków do opylania, środków do posypywania albo granulatów przez opryskiwanie, rozpylanie mgławicowe, opylanie, posypywanie albo polewanie. Zastosowane postacie zależą całkowicie od celu stosowania. W każdym przypadku powinny one zapewniać możliwie jak najlepsze rozprawdzenie środka według wynalazku.

W celu wytworzenia odpowiednich do bezpośredniego rozpylania roztworów, emulsji, past i dyspersji olejowych stosuje się frakcje oleju mineralnego o temperaturze wrzenia od średniej do **wysokiej, jak naftę** świetlną albo olej do silników Diesla, poza tym oleje ze smoły węglowej itd., jak również oleje pochodzenia roślinnego albo zwierzęcego, węglowodory alifatyczne, cykliczne i aromatyczne, na przykład benzen, toluen, ksylen, parafinę, czterowodoronaftalen, alkilowane naftaleny albo ich pochodne, na przykład metanol, etanol, propanol, butanol, chloroform, czterochlorek węgla, cykloheksanol, cykloheksanon, chlorobenzen izoforon itd., silnie polarne rozpuszczalniki, jak na przykład dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, N-metylopirolidon, wodę itd.

Wodne postacie stosowania można przygotowywać z koncentratów emulsyjnych, past albo proszków zwilżalnych (proszków natryskowych), dyspersji olejowych przez dodanie wody. W celu wytworzenia emulsji, past albo dyspersji olejowych można substancje jako takie albo rozpuszczone w oleju lub rozpuszczalniku homogenizować w wodzie za pomocą środków zwilżających, zwiększających przyczepność, dyspergujących albo emulgujących. Jednak można również wytwarzać koncentraty odpowiednie do rozcieńczalnia wodą, składające się z substancji czynnej, środka zwilżającego, zwiększającego przyczepność, dyspergującego albo emulgującego i ewentualnie rozpuszczalnika lub oleju.

Jako substancje powierzchniowo czynne wymienia się: sole metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych i sole amonowe kwasu ligninosulfonowego, kwasów naftalenosulfonowych i kwasów fenolosulfonowych, alkiloarylosulfoniany, siarczany alkilowe, alkanosulfoniany, sole metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych kwasu dwubutylnaftalenosulfonowego, siarczanowany oksyetylenowany alkohol laurylowy, siarczany alkoholi tłuszczowych, sole metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych z kwasami tłuszczowymi, sole siarczanowanych heksadekanoli, heptadekanoli i oktadekanoli, sole siarczanowanego eteru glikolu i alkoholu tłuszczowego, produkty kondensacji sulfonowanego naftalenu i pochodnych naftalenu z formaldehydem, produkty kondensacji naftalenu względnie kwasów naftalenosulfonowych z fenolem i formaldehydem, eter oktylofenolowy polioksyetyleny, etoksylowany izooktylofenol, oktylofenol i nonylofenol, etery alkilofenolowe poliglikolu, eter trójbutylofenolowy poliglikolu, alkiloarylopolieteroalkohole, alkohol izotridecyłowy, produkty kondensacji alkoholi tłuszczowych z tlenkiem etylenu, etoksylowany olej rycynowy, etery alkilowe polioksyetyleny, etoksylowany polioksypropylen, acetal monoeteru laurylowego poliglikolu, estry sorbitu, ługi posiarczynowe, ligninę i metylocelulozę.

Proszki, środki do posypywania i opylania wytwarza się przez zmieszanie albo wspólne zmielenie substancji czynnych ze stałym nośnikiem.

Granulaty, na przykład granulaty w otoczkach, nasycane i jednorodne, wytwarza się przez naniesienie substancji czynnych na stałe nośniki. Stałymi nośnikami są na przykład ziemie mineralne, jak silikażel, kwasy krzemowe, żele krzemionkowe, krzemiany, talk, kaolin, glina Attapulgit, wapień, wapno, kreda, glina bolus, less, glina, dolomit, ziemia okrzemkowa, siarczan wapniowy i magnezowy, tlenek magnezowy, mielone tworzywa sztuczne, nawozy, jak na przykład siarczan amonowy, fosforan amonowy, azotan amonowy, moczniki i produkty roślinne, jak mąki zbożowe, mączka z kory drzewnej, drewna i łupin orzecha, sproszkowana celuloza i inne stałe nośniki.

Preparaty zawierają 0,1–95% wagowych, zwłaszcza 0,5–90% wagowych, substancji czynnej.

Do mieszanek albo pojedynczych substancji czynnych można dodawać oleje różnego rodzaju, środki zwilżające lub zwiększające przyczepność, środki chwastobójcze, grzybobójcze, nicieniobójcze, owadobójcze i bakteriobójcze, pierwiastki śladowe, nawozy, środki przeciw pienieniu (np. silikony), regulatory wzrostu, odtrutki albo inne związki o działaniu chwastobójczym.

Ewentualnie można je również dodawać dopiero bezpośrednio przed stosowaniem (mieszanie w zbiorniku). Wymienione związki chwastobójcze można również stosować przed albo po pojedynczych substancjach czynnych środka według wynalazku albo ich mieszaninach.

Środki te dodaje się do środka według wynalazku w stosunku wagowym 1 : 10–10 : 1. To samo dotyczy olejów, środków zwilżających albo zwiększających przyczepność, środków grzybobójczych, nicieniobójczych, owadobójczych i bakteriobójczych oraz **odtrutek** i regulatorów wzrostu.

P r z y k ł a d IV. Miesza się 90 części wagowych związku 1 z 10 częściami wagowymi N-metylo- α -pirolidonu i otrzymuje się roztwór odpowiedni do stosowania w postaci bardzo drobnych kropel.

Przykład V. 20 części wagowych związku 2 rozpuszcza się w mieszaninie składającej się z 80 części wagowych kwasu, 10 części wagowych produktu przyłączenia 8–10 moli tlenku etylenu do 1 mola N-monoetanoloamidu kwasu olejowego, 5 części wagowych soli wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego i 5 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenku etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne rozprowadzenie roztworu w 100000 częściach wagowych wody otrzymuje się wodną dyspersję, zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

Przykład VI. 20 części wagowych związku 3 rozpuszcza się w mieszaninie złożonej z 40 części wagowych cykloheksanonu, 30 części wagowych izobutanolu, 20 części wagowych produktu przyłączenia 7 moli tlenku etylenu do 1 mola izooktylofenolu i 10 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenku etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne rozprowadzenie roztworu w 100000 częściach wagowych wody otrzymuje się wodną dyspersję, zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

Przykład VII. 20 części wagowych związku 4 rozpuszcza się w mieszaninie składającej się z 25 części wagowych cykloheksanolu, 65 części wagowych frakcji oleju mineralnego o temperaturze wrzenia 210–280°C i 10 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenku etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne rozprowadzenie roztworu w 100000 częściach wagowych wody otrzymuje się wodną dyspersję, zawierającą 0,02% wagowe substancji czynnej.

Przykład VIII. 20 części wagowych substancji czynnej 4 miesza się dokładnie i miele w młynku młotkowym z 3 częściami wagowymi soli sodowej kwasu dwuizobutylo-naftaleno- α -sulfonowego, 17 częściami wagowymi soli sodowej kwasu ligninosulfonowego z ługu posiarczynowego i 60 częściami wagowymi sproszkowanego żelu krzemionkowego. Przez dokładne rozprowadzenie mieszanki w 20000 częściach wagowych wody otrzymuje się ciecz do opryskiwania, zawierającą 0,1% wagowych substancji czynnej.

Przykład IX. 3 części wagowe związku 4 miesza się dokładnie z 97 częściami wagowymi subtelnie rozdrobnionego kaolinu. W ten sposób otrzymuje się środek do opylania, zawierający 3% wagowe substancji czynnej.

Przykład X. 30 części wagowych związku 4 miesza się dokładnie z mieszaniną składającą się z 92 części wagowych sproszkowanego żelu krzemionkowego i 8 części wagowych oleju parafinowego, który rozpylono na powierzchni tego żelu krzemionkowego. W ten sposób otrzymuje się preparat substancji czynnej o dobrej przyczepności.

Przykład XI. 40 części wagowych substancji czynnej 5 miesza się dokładnie z 10 częściami wagowymi soli sodowej produktu kondensacji kwas fenolosulfonowy-mocznik-formaldehyd, 2 częściami wagowymi żelu krzemionkowego i 48 częściami wagowymi wody. Otrzymuje się trwałą wodną dyspersję. Przez rozcieńczenie 100000 częściami wagowymi wody otrzymuje się wodną dyspersję, zawierającą 0,04% wagowe substancji czynnej.

Przykład XII. 20 części wagowych substancji czynnej 6 miesza się z 2 częściami wagowymi soli wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego, 8 częściami wagowymi eteru poliglikolu i alkoholu tłuszczowego, 2 częściami wagowymi soli sodowej produktu kondensacji kwas fenolosulfonowy-mocznik-formaldehyd i 68 częściami wagowymi parafinowanego oleju mineralnego. Tak otrzymuje się trwałą dyspersję olejową.

Zastrzeżenie patentowe

Środek chwastobójczy, zawierający substancje czynną oraz stały lub ciekły nośnik, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera tiolokarbaminian izoksazolilometylu o wzorze ogólnym 1, w którym R¹ oznacza atom wodoru, grupę alkilową, ewentualnie podstawioną grupą alkilową grupę cykloalkilową, aryloalkilową albo ewentualnie podstawioną grupę aryłową, R² oznacza atom wodoru, ewentualnie podstawioną grupę alkilową lub aryłową albo atom chlorowca, R³ i R⁴ oznaczają atom wodoru albo grupę alkilową, a R⁵ i R⁶ niezależnie od siebie oznaczają grupę alkilową, alkenylową, ewentualnie podstawioną grupą alkilową grupę cykloalkilową, alkoksylalkilową albo chlorowcoalkilową i dodatkowo R⁵ i R⁶ razem z atomem azotu oznaczają ewentualnie podstawiony niskimi grupami alkilowymi pierścień heterocykliczny o 4, 5, 6 albo 7 członach.

Tablica I

Nr	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Dane fizyczne temperatura wrzenia/tor; temperatura topnienia n _D ²⁰
1	2	3	4	5	6	7	8
3	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	przykład III
4	CH ₃	H	H	H	i-C ₃ H ₇	izo-C ₃ H ₇	143/0.05 (68°C)
5	CH ₃	H	H	H		-(CH ₂) ₆ -	n _D ²⁰ 1.5435
6	CH ₃	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	124/0.05
7	CH ₃	H	CH ₃	H	izo-C ₃ H ₇	izo-C ₃ H ₇	132/0.05
8	CH ₃	H	CH ₃	H		-(CH ₂) ₆ -	160/0.2
9	CH ₃	H	H	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	139/0.05
2	C ₂ H ₅	H	H	H	izo-C ₃ H ₇	izo-C ₃ H ₇	przykład II
10	CH ₃	H	H	H	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	143/0.05
11	CH ₃	H	H	H	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	164/0.2
12	CH ₃	H	H	H	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH=CH ₂	144/0.2
1	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	cyklo-C ₆ H ₁₁	przykład I
13	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	147/0.3
14	CH ₃	H	H	H		-(CH ₂) ₅ -CH(CH ₃)-	170/0.4
15	CH ₃	H	H	H		-(CH ₂) ₅ -	temp.topnienia 72-73°C
16	CH ₃	H	H	H		-CH(CH ₃)-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	148/0.2
17	CH ₃	H	H	H		-CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -	184/0.4
18	wzór 18	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	temp.topnienia 88-90°C
19	wzór 18	H	H	H	izo-C ₃ H ₇	izo-C ₃ H ₇	temp.topnienia 99-101°C
20	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	144/0.1
21	C ₂ H ₅	H	H	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	152/0.2
22	C ₂ H ₅	H	H	H		-(CH ₂) ₆ -	180/0.3
23	C ₂ H ₅	H	H	H		-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₅ -	184/0.3
24	C ₂ H ₅	H	H	H		-CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -	190/0.2
25	C ₂ H ₅	H	H	H	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	168/0.1
26	C ₂ H ₅	H	H	H		-CH(CH ₃)-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	139/0.05
27	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	154/0.1
28	C ₂ H ₅	H	H	H		-CH(C ₂ H ₅)-(CH ₂) ₄ -	170/0.1
29	C ₂ H ₅	H	H	H		-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -	165/0.2
30	C ₂ H ₅	H	H	H		-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	166/0.1
31	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅	cyklo-C ₆ H ₁₁	180/0.1
32	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	izo-C ₃ H ₇	124/0.04
33	CH ₃	H	H	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	200/0.4
34	CH ₃	H	CH ₃	H		-CH(CH ₃)-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	136/0.01
35	CH ₃	H	CH ₃	H		-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₅ -	167/0.01
36	CH ₃	H	CH ₃	H		-CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -	157/0.01
37	CH ₃	H	H	H		-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	temp.topnienia 74-76°C
38	CH ₃	H	H	H	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	152/0.2
39	CH ₃	Cl	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	148/0.2
40	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	148/0.2
41	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	cyklo-C ₆ H ₁₁	187/0.1
42	C ₂ H ₅	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	153/0.1
43	C(CH ₃) ₃	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	144/0.2
44	C(CH ₃) ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	cyklo-C ₆ H ₁₁	168/0.1
45	C(CH ₃) ₃	H	H	H		-CH(CH ₃)-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	142/0.1
46	C(CH ₃) ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	152/0.1
47	CH ₃	Cl	H	H	C ₂ H ₅	cyklo-C ₆ H ₁₁	178/0.2
48	CH ₃	Cl	H	H	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	157/0.2
49	CH ₃	Cl	H	H		-CH(CH ₃)-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	147/0.2
50	CH ₃	Cl	H	H		-CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -	180/0.2
51	CH ₃	H	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	156/0.1
52	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	157/0.2
53	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH=CH ₂	150/0.1
54	CH ₃	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	148/0.1
55	CH ₃	H	CH ₃	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	142/0.1
56	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	148/0.1

ciąg dalszy tablicy I.

1	2	3	4	5	6	7	8
57	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	cyklo-C ₆ H ₁₁	170/0,1
58	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	143/0,1
59	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	146/0,1
60	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	142/0,08
61	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	cyklo-C ₆ H ₁₁	184/0,1
62	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	olej
63	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	90°
64	C ₆ H ₅	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	104°
65	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	164/0,1
66	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	165/0,2
67	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	cyklo-C ₆ H ₁₁	73°C
68	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	172/0,1
69	CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-		6°
70	CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-		140/0,01
71	CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-		1,5297
72	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	-CH(CH ₃)-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -		1,5129
73	CH ₃	H	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH=CH ₂ -		46-47°
74	CH ₃	H	CH ₃	H	wzór 19		1,5258
75	CH ₃	H	CH ₃	H	wzór 20		1,5502

Tablica II

Działanie przeciw ważnym chwastom z rodziny traw w cieplarni
przy traktowaniu przedwiosnowym.
Podstawa cząsteczki – wzór 21

Podstawniki badanych substancji			Substancja czynna Nr	Stosowana Ilość kg/ha	Badane rośliny i procent wschodzenia		
R ¹	R ²	R ³			Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Echinochloa crus galli
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	wzór 22	6	0,75	60	—	80
				1,5	90	—	90
				3,0	100	—	90
			3	0,75	95	0	60
				1,5	100	80	70
				3,0	100	80	75
			4	0,75	90	65	85
				1,5	95	95	90
				3,0	95	100	95
C ₃ H ₇ n	C ₃ H ₇ n	C ₂ H ₅	znana	0,75	90	0	95
				1,5	95	80	95
				3,0	95	80	95
				0,75	40	80	0
				1,5	90	90	20
				3,0	95	95	70

0 = brak uszkodzenia

100 = całkowite zniszczenie

T a b l i c a I I (c.d)

Działanie przeciw ważnym chwastom z rodziny traw w cieplarni
przy działaniu przedwzchodowym

Substancja czynna Nr	Stosowana ilość kg/ha	Badane rośliny i procent uszkodzenia		
		Alopec myosur.	Avena fatua	Echinochloa crus galli
34	2,0	94	98	94
39	2,0	95	92	80
	4,0	100	100	78
40	1,0	80	95	90
	2,0	90	95	95
23	2,0	80	80	90
	4,0	100	100	95
24	2,0	90	60	85
	4,0	100	100	90

0 = brak uszkodzenia

100 = całkowite zniszczenie

T a b l i c a I I I na str. 16

T a b l i c a I V

Przykład działania chwastobójczego nowych tiolokarbaminianów izoksazoliloalkilu
przy stosowaniu przedwzchodowym i powzchodowych w cieplarni

Substancja czynna Nr	Stosowana ilość kg/ha	Stosowana metoda	Badane rośliny i procent uszkodzenia		
			Cyperus escul.	Echinochloa crus galli	Lolium multifl.
26	3,0	VA	—	90	90
	3,0	NA	90	90	90
28	3,0	VA	—	90	70
	3,0	NA	90	90	90
29	3,0	VA	—	90	90
	3,0	NA	70	90	50
33	3,0	VA	—	0	0
	3,0	NA	0	90	50
38	3,0	VA	—	90	30
	3,0	NA	90	90	90

VA = traktowanie przedwzchodowe

NA = traktowanie powzchodowe

0 = brak uszkodzenia

100 = całkowite zniszczenie

T a b l i c a I I I
 Usuwanie niepożądanych roślin i tolerowanie roślin uprawnych przez tiolokarbiniany w cieplarni
 przy działaniu przedwiosnowym
 Podstawa części czki – wzór 21

Podstawniki badanych substancji R ¹ R ² R ³				Substancja czynna Nr	Stosowana ilość kg/ha	Badane rośliny i procent uszkodzenia																		
1	2	3	4			5	Brasica napus	Glycine max	Cosy hirs	Zea mays	Alopec. myosur.	Amar. retro	Cyperus escul.	Echin. c.g.	Eleus ind.	Unph. genic.	Poa annua	Setaria spp	Solanum nigrum	Sorgh. halep.	Stellaria media			
francuski opis patentowy 2205514		wzór 23	znana	1,0 4,0	0	20	—	0	0	0	0	—	—	—	0	0	0	—	0	—	0			
					0	90	—	25	90	20	—	—	10	10	80	—	10	100	100	10	—	—		
					0	0	10	0	100	100	42	90	100	100	100	100	100	100	100	90	90	82	20	
					0	5	20	10	100	100	85	95	100	100	100	100	100	100	100	100	90	90	95	30
					0	15	27	10	100	100	85	95	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	97	60
			2	1,0	0	0	0	0	100	100	60	95	100	100	60	100	100	100	100	72	0			
				2,0	0	5	0	0	100	100	60	95	100	100	95	100	95	100	100	100	95	30		
				4,0	0	15	5	—	100	100	82	95	100	100	95	100	95	100	100	100	95	70		
				1,0	0	0	20	0	80	100	30	57	85	60	70	0	45	10	70	45	10			
				2,0	0	0	25	0	100	100	55	92	100	60	100	15	75	70	70	75	80			
			9	4,0	0	5	45	0	100	100	55	95	100	90	100	100	40	100	90	80				
				1,0	0	0	0	60	100	10	55	22	50	0	30	90	15	90	70					
				2,0	0	0	0	70	100	32	80	85	50	0	45	90	20	80						
				4,0	0	5	15	0	100	100	32	80	95	95	65	100	50	80						
				1,0	0	0	0	60	100	10	55	22	50	0	30	90	15	70						
			10	2,0	0	0	0	0	70	100	32	80	85	50	0	45	90	20	80					
				4,0	0	5	15	0	100	100	32	80	95	95	65	100	50	80						
				1,0	0	0	0	60	100	10	55	22	50	0	30	90	15	70						
				2,0	0	0	0	70	100	32	80	85	50	0	45	90	20	80						
				4,0	0	5	15	0	100	100	32	80	95	95	65	100	50	80						
			13	1,0	0	0	0	0	60	100	10	20	52	20	80	0	90	15	0					
				2,0	0	0	10	80	100	40	85	95	20	90	0	90	45	0						
				4,0	0	0	12	80	100	70	95	100	70	90	55	100	67	0						
				1,0	0	10	0	0	60	100	10	20	52	20	80	0	90	15	0					
				2,0	0	10	0	80	100	40	85	95	20	90	0	90	45	0						
			27	4,0	0	0	10	20	80	100	95	100	70	90	55	100	67	0						
				1,0	0	10	0	0	60	100	10	20	52	20	80	0	90	15	0					
				2,0	0	10	0	80	100	40	85	95	20	90	0	90	45	0						
				4,0	0	10	10	90	100	—	60	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
				1,0	0	10	0	0	60	100	10	20	52	20	80	0	90	15	0					
			27	2,0	0	10	0	0	80	100	40	85	95	20	90	0	90	45	0					
				4,0	0	10	10	90	100	—	60	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
				1,0	0	10	0	0	60	100	10	20	52	20	80	0	90	15	0					
				2,0	0	10	0	80	100	40	85	95	20	90	0	90	45	0						
				4,0	0	10	10	90	100	—	60	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		

1.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
			7	1,0 2,0 4,0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 20	90 90 —	0 0 90	— — —	— — —	— — —	90 90 90	40 90 100	0 — —	90 90 100	— — —	0 0 0
			20	1,0 2,0 4,0	0 0 0	0 0 0	0 0 20	0 0 10	60 100 100	95 — 95	— — —	60 90 95	80 95 95	30 30 70	90 100 100	20 75 95	30 30 70	10 65 95	0 0 0
			21	1,0 2,0 4,0	0 0 0	0 0 10	0 10 20	0 0 0	90 100 100	90 95 100	— — —	85 95 95	90 95 100	100 100 100	100 100 100	55 85 95	70 80 100	60 60 70	0 0 0
			14	1,0 2,0 4,0	0 0 0	0 0 0	5 12 12	0 10 10	100 100 100	90 90 100	20 50 70	80 95 97	85 97 100	30 70 100	90 100 100	40 95 100	90 90 80	45 85 90	0 0 0
			17	1,0 2,0 4,0	0 0 0	0 0 5	10 17 32	0 0 0	60 100 100	100 100 100	15 30 42	85 95 97	85 100 100	90 100 100	100 100 100	35 65 100	100 100 100	47 92 92	100 100 100
			5	1,0 2,0 4,0	0 0 0	0 0 5	0 2 5	0 0 40	90 90 100	90 90 100	35 40 50	55 92 95	60 97 100	45 45 80	80 90 100	5 20 60	30 30 90	15 40 55	0 0 60
wzór 24 C ₂ H ₅				1,0 2,0 4,0	0 0 0	— — —	60 92 92	— — —	100 100 100	— — —	10 40 65	67 80 92	82 92 92	— — —	0 30 90	65 100 100	— — —	10 50 70	0 20 20
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	n-C ₂ H ₇	znana	1,0 2,0 4,0	— — —	5 5 25	0 10 20	0 0 10	— — —	30 70 95	— — —	20 60 70	60 90 90	20 20 90	— — —	20 60 80	0 0 30	30 70 90	— — —
izo-C ₃ H ₇	izo-C ₃ H ₇	CH ₃ -C(Cl)=CHCl	znana	1,0 2,0 4,0	0 0 0	0 15 35	5 17 22	0 0 15	100 100 100	40 40 90	0 10 40	15 75 87	92 95 100	80 80 80	100 100 100	90 95 80	50 80 80	67 85 90	0 0 0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
C_3H_7n	C_3H_7n	C_2H_5	znana	1,0 2,0 4,0	0 0 0	5 5 25	5 10 15	0 0 20	70 90 100	20 20 100	55 75 75	50 50 60	72 95 95	30 30 100	90 90 100	65 95 100	0 0 30	40 57 60	40 40 50
C_2H_5	C_2H_5	wzór 22	znana	1,0 2,0 4,0	0 0 0	0 0 10	0 7 7	10 20 20	100 100 100	95 95 100	30 40 100	80 95 95	100 100 100	90 90 100	100 100 100	80 100 100	50 70 90	90 90 95	0 0 0

0 = brak uszkodzenia

100 = całkowite zniszczenie

T a b l i c a V

Selektywne zwalczanie chwastów z rodziny **traw** w burakach różnymi tiolokarbaminami na polu przy wrabianiu przed zasiewem
Podstawa cząsteczki – wzór 21

Substancja czynna			Stosowana ilość, kg/ha		Badanie rośliny i procent uszkodzenia	
Podstawniki danych substancji	R ²	R ³	Nr		Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides
			2	2,0	5	95
			15	2,0	0	75
			3	2,0	5	80
			10	4,0	0	65
			13	4,0	0	50
			9	4,0	50	70
			14	4,0	50	90
izo- C_3H_7	izo- C_3H_7	$CH_2-C(Cl)-Cl$	znana	2,0	0	30
n- C_3H_7	n- C_3H_7	C_2H_5	znana	4,0	0	80
				2,0	10	80
				4,0	30	95

0 = brak uszkodzenia

100 = całkowite zniszczenie

T a b l i c a V I
Działanie chwastobójcze niektórych tiolokarbaminianów i tolerowanie ich przez rośliny uprawne
przy działaniu przedwiosnowym w cieplarni

Podstawniki badanych substancji			Substancja czynna Nr	Stosowana ilość kg/ha	Badane rośliny i procent uszkodzenia									
R ¹	R ²	R ³			Beta vulg.	Brassica napus	Gossyp. hirs.	Tritic aestivum	Amar. retr.	Cynod. dactyl	Echin. c.g.	Setaria spp.	Solanum nigrum	Sorghum halepense
			1	2,0 4,0	0 0	0 0	5 10	0 0	90 100	75 95	87 92	50 65	95 95	70 75
C ₂ H ₅	wzór 25	C ₂ H ₅	znana	2,0 4,0	0 10	30 40	20 40	100 100	85 92	97 97	92 92	95 95	30 90	90 95
			31	2,0 4,0	0 0	0 0	0 10	0 10	95 100	— —	95 95	85 90	80 90	60 60

0 = brak uszkodzenia
100 = całkowite zniszczenie

T a b l i c a V I I
Tolerowanie niektórych tiolokarbaminianów przez rzepak i pszenicę jarą w polu
przy wrabianiu przed zasiewem

Podstawa cząsteczki – wzór 21

Podstawniki badanych substancji			Substancja czynna Nr	Stosowana ilość kg/ha	Badane rośliny i procent uszkodzenia		
R ¹	R ²	R ³			Brassica napus	Triticum aestivum*	Alopecurus myosuroides**
		CH ₂ -C(Cl)=CHCl	4	2,0 4,0	0 0	0 5	82 95
izo-C ₃ H ₇	izo-C ₃ H ₇		znane	2,0 4,0	0 0	— —	86 100
izo-C ₃ H ₇	izo-C ₃ H ₇	CH ₂ -C(Cl)=C-(Cl) ₂	znana	2,0 4,0	0 0	2 8	58 92
izo-C ₄ H ₉	izo-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	znana	1,5 3,0	0 0	15 82	30 75
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	znana	1,5 3,0	0 10	12 88	25 82

0 = brak uszkodzenia
100 = całkowite zniszczenie

* = pszenica jara

** = chwast z rodziny traw jako wskaźnik działania chwastobójczego

T a b l i c a V I I I
Działanie niektórych tiolokarbaminianów na zboża w polu
zależnie od metody stosowania
Podstawa cząsteczki – wzór 21

Podstawniki badanych substancji R ¹ R ² R ³			Substancja czynna Nr	Stosowana ilość kg/ha	Metoda stosowania ¹	Badane rośliny i procent uszkodzenia			
						Hordeum vulgare ²	Tritic. aest. ³	Alopec. myosur.	Matric. spp
			4	2,0	I	2,5	0	68	9
				2,0	II	0	1,2	85	54
				2,0	III	0	0	93	65
				2,0	IV	0	—	72	20
izo-C ₃ H ₇ , izo-C ₃ H ₇ , CH ₂ -C(Cl)= C(Cl) ₂			znana	2,0	I	0	2,5	70	6
				2,0	II	0	0	51	23
				2,0	III	0	0	42	20
				2,0	IV	—	—	65	5
C ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ , wzór 22			znana	2,0	I	2,5	0	57	0
				2,0	II	0	0	64	30
				2,0	III	0	5	65	65
				2,0	IV	8	—	59	6

1 Metoda stosowania
2 jęczmień ozimy
3 pszenica ozima
0 = brak uszkodzenia
100 = całkowite zniszczenie

I = wrabianie przed zasiewem
II = traktowanie przedwzrostowe po zasiewie
III = opryskiwanie podczas wschodów
IV = traktowanie powzrostowe

T a b l i c a I X
Działanie N,N-dwuwizopropyltiolokarbaminianu 3-metylo-5-izoksazoliłometylu
przy stosowaniu przedwzrostowym w polu bez wrabiania
w porównaniu ze znanymi substancjami czynnymi

Badane substancje	Stosowana ilość	Badane rośliny i procent uszkodzenia		
		Zea mays	Echinochloa crus galli	Chenopodium album
Związek o wzorze 26 Substancja czynna nr 4	2,0	0	80	25
	4,0	0	95	60
(izo-C ₃ H ₇) ₂ -N-C-S-CH ₂ -C(Cl)=CH-Cl Znana	2,0	–	49	15
	4,0	–	85	35
Związek o wzorze 27 Znana	2,0	0	65	20
	4,0	0	95	70
Związek o wzorze 28	2,0	0	55	62
	4,0	0	70	75

0 = brak uszkodzenia
100 = całkowite zniszczenie

Tablica X
Działanie chwastobójcze i tolerowanie przez rośliny uprawne niektórych tiolokarbaminianów
przy stosowaniu powschodowym
Podstawa cząsteczki – wzór 21

R ¹	R ²	R ³	Substancja czynna Nr	Stosowana ilość kg/ha	Badane rośliny i procent uszkodzenia							
					Beta vulg.	Gossyp. hirs.	Alop. myo.	Avena fat.	Cyper. escul.	Echin. c.f.	Eleus. indic.	Set. fab.
			4	1,0 2,0	0 0	0 0	80 90	75 88	65 65	78 78	20 60	55 70
izo-C ₃ H ₇	izo-C ₃ H ₇	CH ₂ -C(Cl)=CH-Cl	znana	1,0 2,0	0 0	– –	50 90	70 70	– –	– –	– –	– –
C ₂ H ₅	wzór 22		znana	1,0 2,0	– –	0 5	– –	20 60	10 30	45 48	10 50	55 55

0 = brak uszkodzenia
100 = całkowite zniszczenie

Tablica XI
Fitotoksyczność fazy gazowej niektórych tiolokarbaminianów wobec uprawnego owsa
w próbie wzorcowej

Podstawa cząsteczki – wzór 21

R ¹	R ²	R ³	Substancja czynna Nr	Stosowana ilość kg/ha	Świeża masa Avena sativa (g)	
					traktowanie bezpośrednie	w naczyniach równoległych
izo-C ₃ H ₇	izo-C ₃ H ₇	CH ₂ -C(Cl)=CHCl		1,0 2,0 4,0	1,3 CDE 0,6 ABC 0,2 AB	2,7 FG 1,9 EF 1,1 BCDE
izo-C ₃ H ₇	izo-C ₃ H ₇	CH ₂ -C(Cl)=C(Cl) ₂		1,0 2,0 4,0	1,8 DEF 1,0 BCDE 0,82 ABDC	2,7 FG 1,5 CDE 1,7 DEF
			4	1,0 2,0 4,0	1,5 CDE 0,8 ABCD 0,2 AB	3,7 H 3,6 GH 3,5 GH
Próba kontrolna nie traktowana				–		3,7 H

Wartości, które posiadają wspólną literę, nie różnią się wyraźnie.

22. Steel, R.G.D. and Torrine, J.H. (Principles and Procedures of Statistics, New York, Toronto, London, 1960, pp. 481)

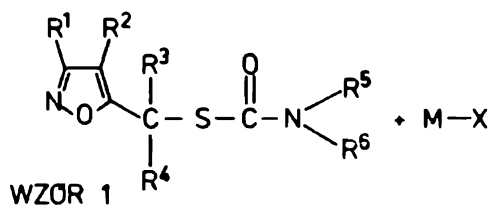
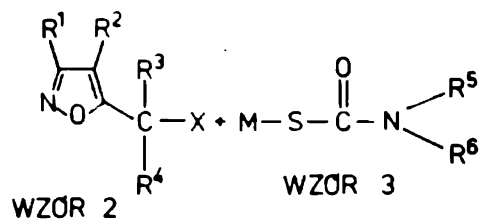
Tablica XII
Selektywne działanie chwastobójcze w ryżu
przy działaniu przedwschodowym w cieplarni

Substancja czynna Nr	Stosowana ilość kg/ha	Badane rośliny i procent uszkodzenia			
		Oryza sativa	Echinochloa crus gallim	Cynodon dactylon	Setaria spp
34	0,5	13	79	75	72
	1,0	19	86	95	92

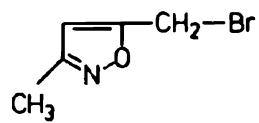
0 = brak uszkodzenia
100 = rośliny nie wzeszły albo zostały zniszczone

Nazwa botaniczna	Nazwa polska	Nazwa angielska
1	2	3
Allium cepa	cebula zwyczajna	onions
Ananas comosus	ananas	pineapple
Arachis hypogaea	orzech ziemny	peanuts (groundnuts)
Asparagus officinalis	szparag	asparagus
Avena sativa	owies	oats
Beta vulgaris spp. altissima	burak cukrowy	sugarbeets
Beta vulgaris spp. rapa	burak pastewny	fooder beets
Beta vulgaris spp. esculenta	burak czerwony	table beets, red beets
Brassica napus var. napus	rzepak	rape
Brassica napus var. napobrassica	brukiew	
Brassica napus var. rapa	białe buraki	turnips
Brassica rapa var. silvestris	rzepak	
Camellia sinensis	krzew herbaty	tea plants
Carthamus tinctorius	szafran polny	safflower
Citrus limon	cytryna	lemon
Citrus maxima	grejfurt	grapefruits
Citrus reticulata	mandarynka	
Citrus sinensis	pomarańcza	orange trees
Coffea arabica (Coffea canephora,		
Coffea liberica)	krzew kawowy	coffee plants
Cucumis melo	melon	melons
Cucumis sativus	ogórek zwyczajny	cucumber
Cynodon dactylon	płaczycza	bermudagrass in turfs and la
Daucus carota	marchew	carrots
Elaeis guineensis	olejowiec	oil palms
Fragaria vesca	poziomka	strawberries
Glycine max	soja	soybeans
Gossypium hirsutum (Gossypium arboreum,		
Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium)	bawełna	cotton
Helianthus annuus	słonecznik	sunflowers
Helianthus tuberosus	słonecznik bulwowy	
Hevea brasiliensis	drzewo kauczukowe	rubber plants
Hordeum vulgare	jęczmień zwyczajny	barley
Humulus lupulus	chmiel zwyczajny	hop
Ipomoea batatas	powój kartoflowy	sweet potato
Lactuca sativa	sałata głowiasta	lettuce
Lens culinaris	soczewica	lentils
Linum usitatissimum	len pospolity	flax
Lycopersicon lycopersicum	pomidory	tomato
Malus spp.	jabłko	apple trees
Manihot esculenta	maniok	cassava
Medicago sativa	lucerna	alfalfa (lucerne)
Mentha piperita	mięta pieprzowa	peppermint
Musa spp.	banan	banana plants
Nicotiana tabacum (N. rustica)	tytoń	tabacco
Olea europaea	oliwka	olive trees
Panicum miliaceum	proso	
Phaseolus lunatus	fasola księżycowa	limabeans
Phaseolus mungo	fasola mungo	mungbeans
Phaseolus vulgaris	fasola zwyczajna	snapbeans, green beans, dry beans
Pennisetum glaucum	proso perłowe	
Petroselinum crispum spp. tuberosum	pietruszka zwyczajna	parsley
Picea abies	jodła, świerk	norway spruce

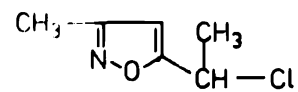
1	2	3
Abies alba	jodła	fir
Pinus spp.	sosna	pine trees
Pisum sativum	groch zwyczajny	english peas
Prunus avium	czereśnia	cherry trees
Prunus domestica	śliwa	plum trees
Prunus persica	brzoskwinia	peach trees
Pyrus communis	grusza pospolita	pear trees
Ribes sylvestre	czarne jagody	red currants
Ribes uva-crispa	agrest	
Ricinus communis	rzącznik	
Saccharum officinarum	trzcina cukrowa	sugar cane
Secale cereale	żyto pospolite	rye
Sesamum indicum	sezam	sesami
Solanum tuberosum	ziemniaki	irish potatoes
Sorghum bicolor (s. (q)ulgare)	sorgo	grain sorghum
Sorghum dochna	sorgo cukrowe	
Spinacia oleracea	szpinak	spinach
Theobroma cacao	drzewo kakaowe	cacao plants
Trifolium pratense	koniczyna czerwona	red clover
Triticum aestivum	pszenica	wheat
Vaccinium corymbosum	borówka	blueberry
Vaccinium vitis-idaea	borówka brusznica	cranberry
Vicia faba	bób	tick beans
Vigna sinensis (V. unguiculata)	krowia fasola	cow peas
Vitis vinifera	winorośl	grapes
Zea mays	kukurydza	indian corn, sweet corn, maize



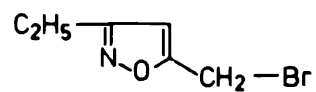
SCHEMAT 1



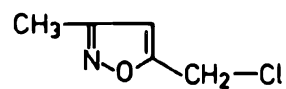
WZOR 4



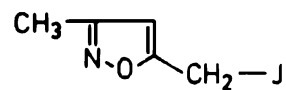
WZOR 5



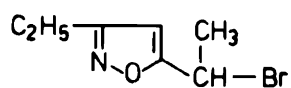
WZOR 6



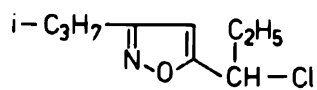
WZOR 7



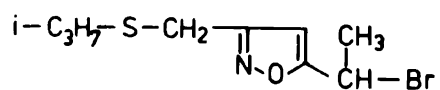
WZOR 8



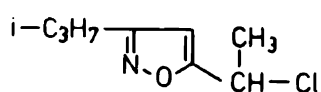
WZOR 9



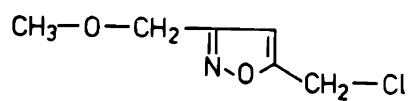
WZOR 10



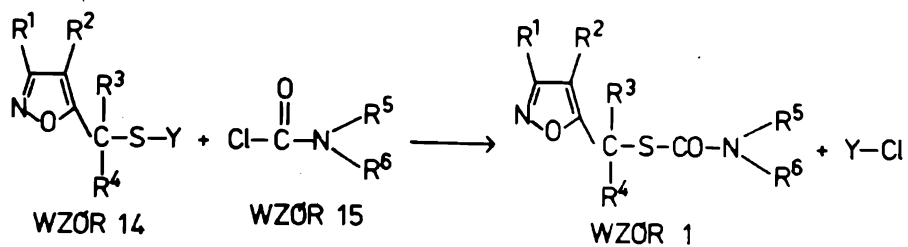
WZOR 11



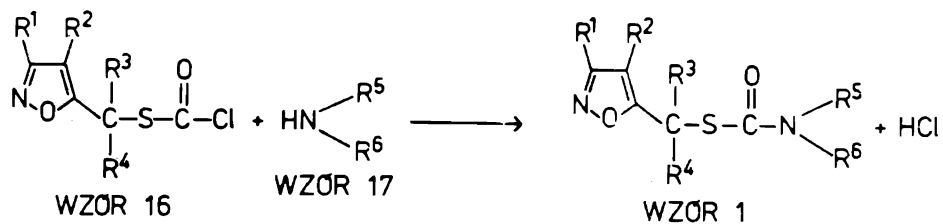
WZOR 12



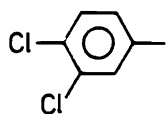
WZÓR 13



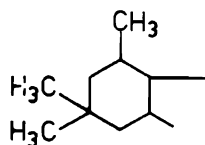
SCHEMAT 2



SCHEMAT 3



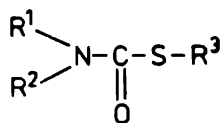
WZÓR 18



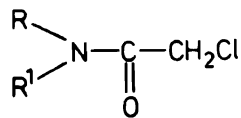
WZÓR 19



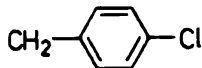
WZOR 20



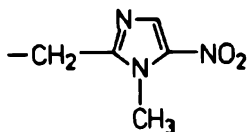
WZOR 21



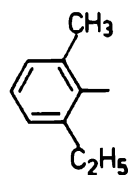
WZOR 29



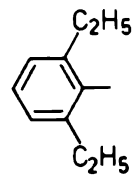
WZOR 22



WZOR 23



WZOR 30



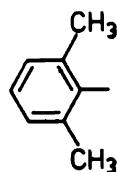
WZOR 31



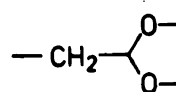
WZOR 24



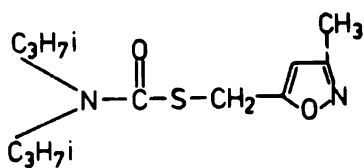
WZOR 25



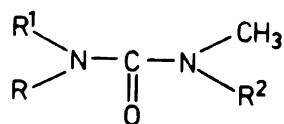
WZOR 32



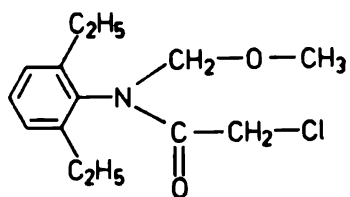
WZOR 33



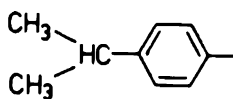
WZOR 26



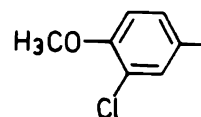
WZOR 34



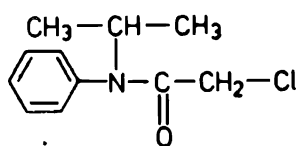
WZOR 27



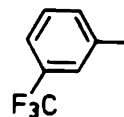
WZOR 35



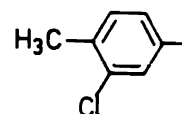
WZOR 36



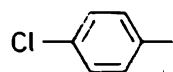
WZOR 28



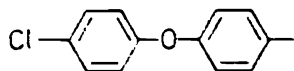
WZOR 37



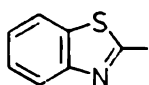
WZOR 38



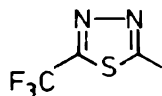
WZOR 39



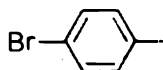
WZOR 40



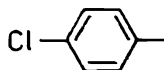
WZOR 41



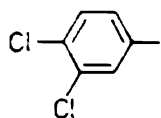
WZOR 42



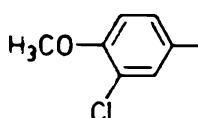
WZOR 43



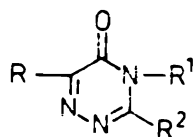
WZOR 44



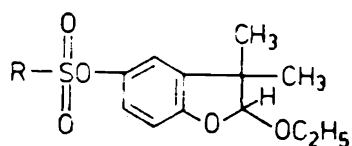
WZOR 45



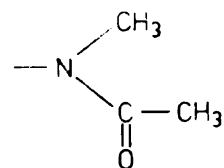
WZOR 46



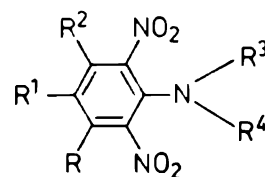
WZOR 47



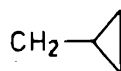
WZOR 48



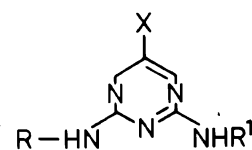
WZOR 49



WZOR 50



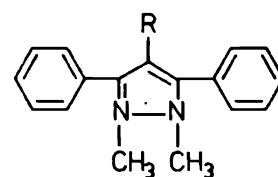
WZOR 51



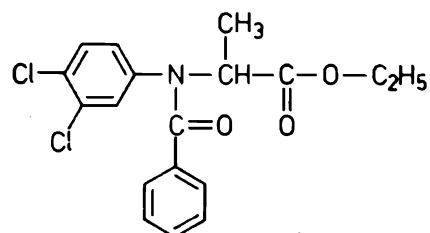
WZOR 52



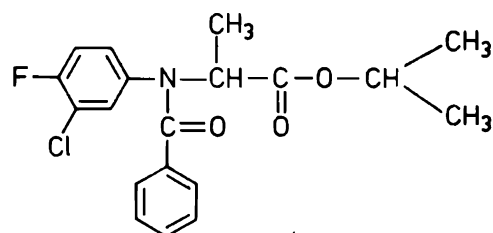
WZOR 53



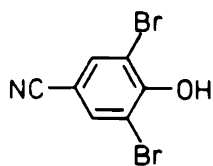
WZOR 54



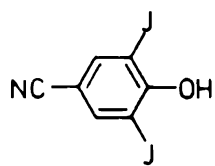
WZOR 55



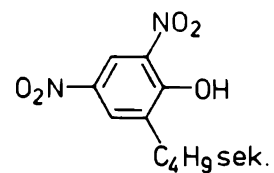
WZOR 56



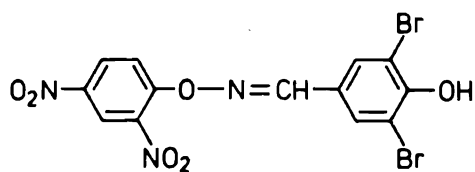
WZOR 57



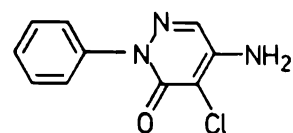
WZOR 58



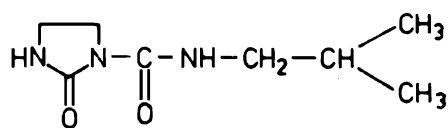
WZOR 64



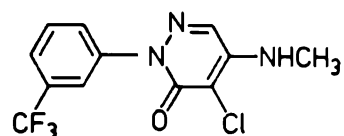
WZOR 59



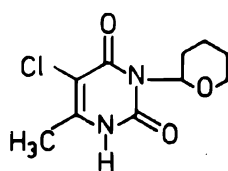
WZOR 65



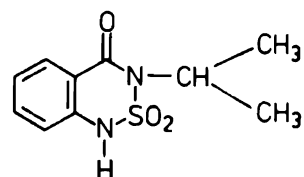
WZOR 60



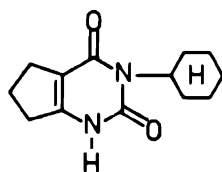
WZOR 66



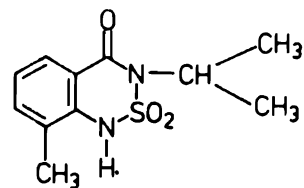
WZOR 61



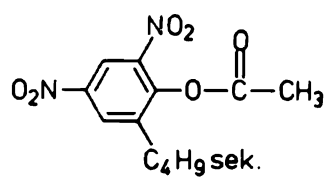
WZOR 67



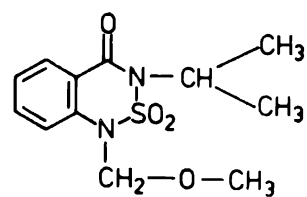
WZOR 62



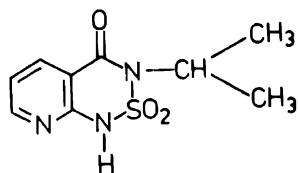
WZOR 68



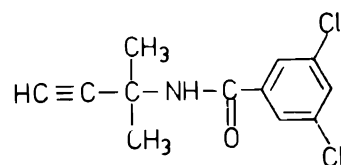
WZOR 63



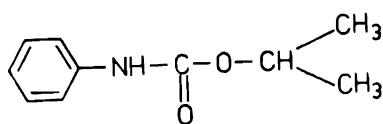
WZOR 69



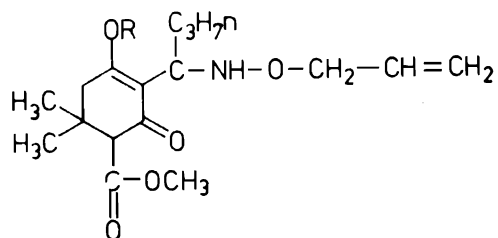
WZOR 70



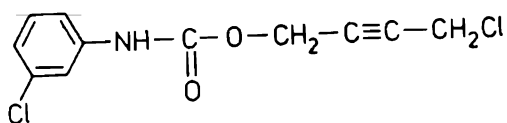
WZOR 77



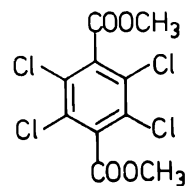
WZOR 71



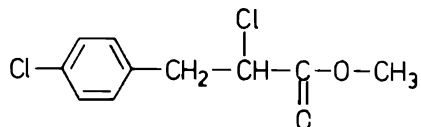
WZOR 78



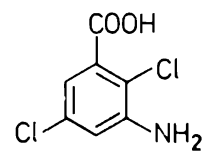
WZOR 72



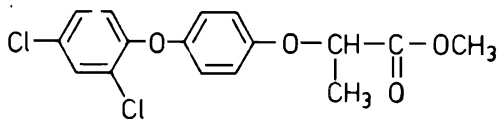
WZOR 79



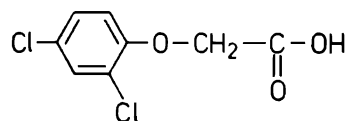
WZOR 73



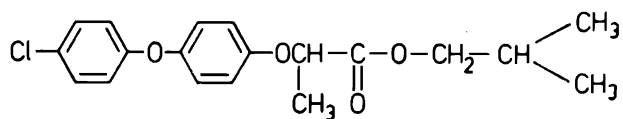
WZOR 80



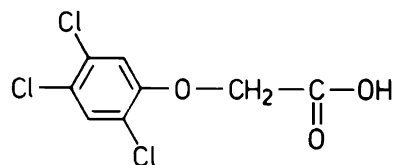
WZOR 74



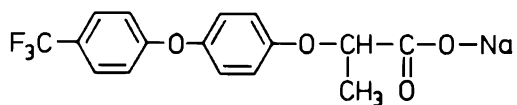
WZOR 81



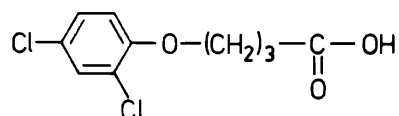
WZOR 75



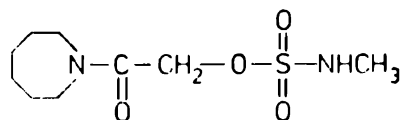
WZOR 82



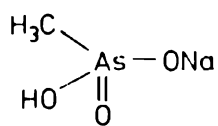
WZOR 76



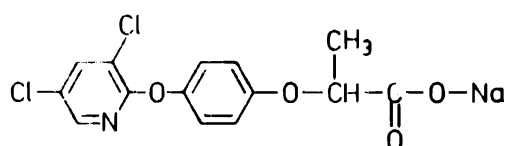
WZOR 83



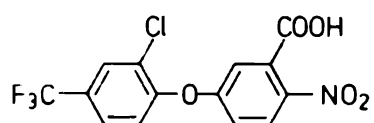
WZOR 84



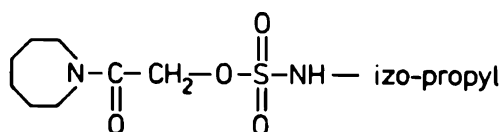
WZOR 85



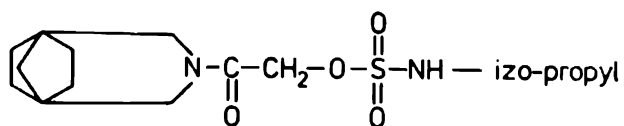
WZOR 86



WZOR 87



WZOR 88



WZOR 89