



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.09.1972 (P. 157 756)

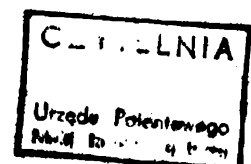
Pierwszeństwo: 16.09.1971 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1976

MKP A01n 9/22

Int. Cl.² A01N 9/22



Twórcy wynalazku: Julius Jakob Fisch, Kang Lin

Uprawniony z patentu: E.I. du Pont de Nemours and Company, Wil-
mington (Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, zawierający nowe 1,3,5-triazynodiony o wzorze 1, w którym R₁ oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 3—8 atomach węgla, rodnik cykloalkiloalkilowy o 4—7 atomach węgla, rodnik alkenylowy o 3—4 atomach węgla, rodnik alkinyłowy o 3—4 atomach węgla, rodnik benzyłowy lub grupę o wzorze 2, w którym Y oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodnik metylowy, rodnik etylowy, grupę nitrową, grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupę alkilotio o 1—4 atomach węgla, grupę cyjanową lub grupę trój-fluorometylową, Z oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodnik metylowy, rodnik etylowy, grupę nitrową, grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla lub grupę alkilotio o 1—4 atomach węgla, R₂ we wzorze 1 oznacza atom wodoru, grupę acylową o 1—3 atomach węgla lub kation, taki jak lit, sód, potas, wapń, magnez, bar, R₃ oznacza grupę o wzorze SR₄ lub OR₄, w którym R₄ oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, cykloalkilowy o 3—6 atomach węgla, alkenylowy o 3—4 atomach węgla, alkinyłowy o 3—4 atomach węgla lub benzyłowy, a X₁ i X₂ oznaczają atom tlenu lub siarki.

Znane s-triazyny o wzorze 5 i 6 o właściwościach chwastobójczych przedstawiono w „Pesticides”, Chemical Week z 12 i 19 kwietnia 1969 r.

Związki te przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 909 420.

2

Najbardziej korzystną postacią 1,3,5-triazynodionów o wysokiej aktywności są związki o wzorze 1, w którym R₁ oznacza rodnik alkilowy o 3—4 atomach węgla, R₂ oznacza atom wodoru, R₃ oznacza grupę o wzorze SCH₃, SC₂H₅, OCH₃ lub OC₂H₅, a X₁ i X₂ oznaczają atom tlenu.

Środek według wynalazku jako substancję czynną zawiera korzystnie 3-III rzęd. butylo-6-metylotio-s-triazynodion-2,4/1H,3H/, 3-II rzęd. butylo-6-metylotio-s-triazynodion-2,4/1H,3H/, 3-izopropyl-6-metylotio-s-triazynodion-2,4/1H,3H/, 3-izopropyl-6-metoksy-s-triazynodion-2,4/1H,3H/, 3-izopropyl-6-etoksy-s-triazynodion-2,4/1H,3H/.

Korzystnie do zwalczania chwastów stosuje się 3-/p-chlorofenyl/-6-metoksy-s-triazynodion-2,4/1H,3H/ i 3-/p-chlorofenyl/-6-metylotio-s-triazynodion-2,4/1H,3H/.

Sposób wytwarzania nowych 1,3,5-triazynodionów prowadzi się według schematu 1—12, przy czym we wzorach występujących w tych schematach symbole R₁, R₃, X₁ i X₂ mają wyżej podane znaczenie.

Syntezę allofanoimidów i 3-tioallofanoimidów z pseudomocznika, a także syntezę 1-tioallofanoimidów i 1,3-dwutioallofanoimidów z tiopseudomocznika (schemat 1), prowadzi się w sposób analogiczny do opisanego w Organic Synthesis 42, 87, w której opisano sposób wytwarzania metylo-4-fenyl-3-tioallofanoimidu (1-fenyl-2-tio-4-metylizobiuretanu).

Produkt reakcji prowadzonej według schematu 1, poddaje się następnie w temperaturze 0—45°C w obecności rozpuszczalnika, np. chlorku metylenu, reakcji z równoważną ilością chloromrówczanu lub chlorotiomrówczanu i w obecności równoważnej 5 ilości zasady, takiej jak trójetylamina (schemat 2 i 3). Po zakończeniu reakcji roztwór chlorku metylenu przemywa się wodą, suchy i odparowuje rozpuszczalnik, otrzymując alkoksykarbonyloalfofanoimid, alkilotiokarbonyloalfofanoimid, alkoksykarbonylotioalfofanoimid, alkilotiokarbonylotioalfofanoimid, alkoksykarbonylodwtioalfofanoimid i alkilotiokarbonylodwtioalfofanoimid.

Jeżeli w wyżej wymienionej reakcji stosuje się chlorodwtiomrówczan, wówczas otrzymuje się al- 15 kilotiokarbonyloalfofanoimid, alkilotiokarbonylotioalfofanoimid i alkilotiokarbonylodwtioalfofanoimid.

Produkty reakcji według schematu 2 i 3 destyluje się pod chłodnicą z zasadą, taką jak metanolan w czasie odpowiednim do uzyskania cyklizacji (schemat 4 i 5). Po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość 20 rozpuszcza się w wodzie. Po zakwaszeniu roztworu wodnego wytrąca się jako produkt końcowy s-triazynodion, tio-s-triazynodion lub s-triazynodwtiodion w postaci sproszkowanego ciała stałego.

Produkty reakcji według schematu 2 i 3 otrzymuje się także w reakcji pseudomocznika lub tiopseudomocznika najpierw z chloromrówczanem lub chlorotiomrówczanem albo chlorodwtiomrówczanem jak przedstawiono na schemacie 6 i 7, a następnie poddając produkty reakcji według schematu 6 i 7 reakcji z izocyjanianem lub izotiocyjanianem według schematów 8 i 9, przy czym we wzorach występujących w tych schematach R_1 , R_3 , X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenie.

Ewentualnie sposobem według wynalazku alfofanoimid otrzymany w reakcji według schematu 1, poddaje się reakcji z fosgenem lub tiofosgenem w temperaturze 0—100°C, otrzymując według schematu 11 s-triazynodion.

S-triazynodion w postaci soli, którą stosuje się samą lub po poddaniu acylacji do otrzymania 1-podstawionych związków analogicznych, wytwarza się według schematu 11 i 12.

Związki o wzorze 1 stosuje się jako środki chwastobójcze do selektywnego niszczenia chwastów na polach roślin uprawnych, kukurydzy cukrowej, ryżu, szparagów, kapustnych, a zwłaszcza drzew owocowych. Związki te mogą być stosowane po wejściu lub przed wejściem roślin, korzystnie po wejściu roślin w ilości od 1/2 do 10 kilogramów/hektar. Sposób stosowania i ilość zależą od rodzaju uprawy, typu gleby, warunków klimatycznych i ilości chwastów.

Związki te stosuje się także w połączeniu z innymi środkami chwastobójczymi, takimi jak linuron, monuron, diuron, terbacil i paraquat do polepszenia ich właściwości chwastobójczych.

Środki chwastobójcze według wynalazku wytwarza się znanymi sposobami odpowiednimi do wytwarzania środków chwastobójczych o podobnych właściwościach.

Środek chwastobójczy występuje w postaci pro-

szku rozpuszczalnego i zwilżalnego, zawiesziny w oleju, roztworu, dyspersji wodnej, pyłu, granulek lub środków o wysokim stężeniu. Środek chwastobójczy według wynalazku zawiera 1—99% wagowych aktywnego składnika (obejmującego co najmniej jeden związek o ogólnym wzorze 1). Środek według wynalazku zawiera co najmniej jeden związek w ilości około 0,1—20% wagowych oraz zasadniczo biologicznie obojętną substancję stałą lub ciekłą rozcieńczalnik w ilości 5—99% wagowych. W tablicy 1 przedstawiono różne przykłady środków chwastobójczych według wynalazku.

Tablica 1

Postacie środka chwastobójczego	Procenty wagowe		
	Składnik aktywny	Rozcieńczalnik	Środek powierzchniowo-czynny
Proszki zwilżalne	25—90	0—74	1—10
Zawiesiny w oleju lub roztwory	5—35	55—94	1—10
Dyspersje wodne	10—50	40—89	1—10
Środki do opylania	1—25	70—99	0—5
Granulki	1—35	65—99	0—15
Środki o wysokim stężeniu	90—99	0—10	0—2

Zawartość procentowa poszczególnych związków w środku chwastobójczym według wynalazku, zależy od fizycznych właściwości poszczególnych związków o wzorze 1.

Odpowiedni sposób wytwarzania środków chwastobójczych opisano np. w patentach Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 309 192, 3 235 337, 2 655 445, 2 863 752, 3 079 244, 2 891 855, 2 642 354.

Aktywność chwastobójczą związków o wzorze badano za pomocą testu szklarniowego.

W teście, nasiona palusznika krwawego (*Digitaria* spp.), chwastnicy jednostronnej (*Echinochloa crus-galli*), owsa głuchego (*Avena fatua*), *Cassia* tera, *Ipomoea* spp., rzodkwi zwyczajnej (*Raphanus* spp.), nagietka lekarskiego (*Tagetes* spp.), szczawiu (*Rumex crispus*), fasoli, kukurydzy, soi, ryżu, pszenicy oraz bulwy turzycy, sieje się i przed wschodem roślin traktuje związkiem chemicznym rozpuszczonym w niefitotoksycznym rozpuszczalniku. W tym samym czasie bawełnę mającą pięć liści (obejmuje całość ulistnienia), *Sorghum halepense* mającą pięć liści, palusznik krwawy i chwastnicę jednostronną i *Cyperus rotundus* z dwoma liśćmi traktuje się po wschodzie roślin. Fasolę krzakową w stadium trzech liści i sorgo w stadium czterech liści traktuje się środkami chwastobójczymi po wschodzie roślin. Rośliny poddane działaniu środka i rośliny kontrolne, przechowuje się w szklarniach szesnaście dni, a następnie porównuje i ocenia wizualnie stwierdzając różnice, przy czym rośliny kwalifikuje się. Litera „C” oznacza chlorozę, litera „B” oznacza oparzenie, „G” oznacza opóźnienie wzrostu, „D” oznacza tracenie liści, „U” oznacza brak barwnika,

„S” oznacza bielactwo, „I” oznacza wzrost chlorofilu, „EF” oznacza wczesne kwitnienie, „DF” oznacza opóźnione kwitnienie, „X” oznacza przyspieszenie kiełkowania pachowego, „A” oznacza przyspieszenie wzrostu, a „Y” oznacza liczbę pączków lub kwiatów. Ponadto jakość działania środka chwastobójczego oceniano w skali 0—10, przy czym zero oznacza brak działania, a liczba 10 oznacza maksymalny efekt działania, to jest zupełne zniszczenie lub chlorozę.

Otrzymane wyniki, wskazujące na wysoką aktywność związków, otrzymanych sposobem według wynalazku przedstawiono w tablicy 2. W tablicy 3, symbol α oznacza liczbę 10.

Niżej podane próby obrazują aktywność 3-/p-chlorofenylo-6-metoksy-s-triazyno-2,4/1H,3H/-dionu zapobiegającą wytwarzaniu pyłku.

Próba I. Liście fasoli Tenderette w stadium pączkowania przed owocowym spryskiwano 3-/p-chlorofenylo-6-metoksy-s-triazyno-2,4/1H,3H/-dionem, po 4 tygodniach obserwowano niewielki wpływ na wegetatywny wzrost. Próbie poddawano rośliny 23-dniowe o wysokości 25—30 cm. Rośliny spryskiwano za pomocą dyszy rozpyłowej o wydajności około 130 l/ha. W tablicy 3 przedstawiono wyniki, przy czym na każdy wynik składają się trzy testy szklarniowe.

Próba II. Pomidory Tiny Tim z pączkami kwiatowymi spryskiwano w sposób analogiczny do opisanego w próbie I i poddano badaniu. Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 3

Ilość kg/ha	Ocena w 3 tygodnie po opryskiwaniu	Ocena w 4 tygodnie po opryskiwaniu	
		Liczba owoców	Waga owoców w g
1,12	2G, DF	0	0
0,28	1X, 1I, DF	0	0
0,7	0	2	1,8
0	0	16	45,9

Tablica 4

Ilość kg/ha	Ocena działania związku		Liczba owoców z jednej rośliny		
	19 dzień	47 dzień	19 dzień	47 dzień	73 dzień
1,12	3C, 28	2C, 1A	0	0	0
0,28	2C, IS	1C, 2A	0	0	1
0,7	0	3A	0	0	12
0	0	0	5	21	20

Próba III. Badaniu poddano spryskane liście kukurydzy, wykazujące rozwój pyłku. Inne rośliny poddane działaniu środka w ilości 4,7 lub 1,12 kg/ha wykazują zanik pyłku lub zmniejszenie ilości pyłku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 1,3,5-triazynodionu o wzorze 1, w którym R_1 oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 3—8 atomach węgla, rodnik cykloalkiloalkilowy o 4—7 atomach węgla, rodnik alkenylowy o 3—4 atomach węgla, rodnik alkinyłowy o 3—4 atomach węgla, rodnik benzyłowy lub grupę o wzorze 2, w którym Y oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodnik metylowy, rodnik etylowy, grupę nitrową, alkoksylową o 1—4 atomach węgla, a'kilotio o 1—4 atomach węgla, cyjanową lub trójfлуorometylową, a Z oznacza atom wodoru, atom chlorowca, rodnik metylowy, rodnik etylowy, grupę nitrową, alkoksylową o 1—4 atomach węgla lub alkilotio o 1—4 atomach węgla, R_2 we wzorze 1 oznacza atom wodoru, grupę acylową o 1—3 atomach węgla lub kation, taki jak lit, sód, potas, wapń, magnez albo bar, R_3 oznacza grupę SR_4 lub OR_4 , w której R_4 oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, cykloalkilowy o 3—6 atomach węgla, alkenylowy o 3—4 atomach węgla, alkinyłowy o 3—4 atomach węgla lub benzyłowy, a X_1 i X_2 oznaczają atom tlenu lub siarki.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 3-III-rzęd. butylo-6-metylotio-s-triazynodion-2,4/1H,3H/.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 3-III-rzęd. butylo-6-metylotio-s-triazynodion-2,4/1H,3H/.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 3-izopropylo-6-metylotio-s-triazynodion-2,4/1H,3H/.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 3-izopropylo-6-metyloksy-s-triazynodion-2,4/1H,3H/.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 3-izopropylo-6-etoksy-s-triazynodion-2,4/1H,3H/.

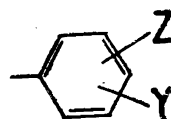
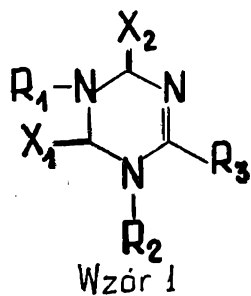
7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 3-/p-chlorofenylo-6-metoksy-s-triazynodion-2,4/1H,3H/.

8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 3-/p-chlorofenylo-6-metylotio-s-triazynodion-2,4/1H,3H/.

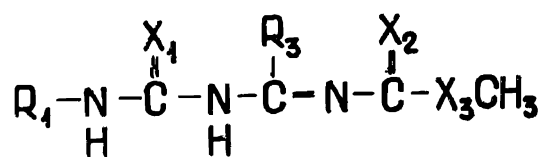
3-izopropyl-6-metoksy-s-triazyno-2,4/1H,3H/-dion	11,12 2,24	8C —	9C —	9C —	αC —	αC —	— 9C	— 7C	αC αC	αC 9C	αC 9C	αC 7C	αC αC	αC 9C	9C 7C	αC αC	1C 0	αC αC	αC αC	αC αC	αC αC	9C 7C	7C 2C	8C 5C	5C 4C	8C 7C
3-izopropyl-6-allylotio-s-triazyno-2,4/1H,3H/-dion	11,1 11,1 2,24 2,24 4,48	2C 9G 1C 0	αC — 9C 5C	8C — 5C 2C	αC — 5C 1C	αC — 9C 4C	— 9C — —	— 7C — —	9C αC	αC 5C	αC 5C	αC 7C	αC αC	αC αC	αC αC	αC αC	0 0	αC 9C	αC 5C	αC 5C	αC αC	7C 1C	5C 0	5C 3C	6C 2C	7C 5C
3-2/-nitrofenyl/-6-metylotio-s-triazyno-2,4/1H,3H/-dion	11,1 2,24 2,24 2,24	—	8C —	2C —	8C —	5C —	— C	— 6C	9C 8C	αC 5C	αC 9C	αC 9C	αC αC	αC 7C	αC 8G	8C 2C 7G 7X	5C 0	αC 9C	αC αC	αC αC	αC αC	αC 9C	5C 3C	8C 6C	αC 8C	
3-4-chlorofenyl/-6-metoksy-s-triazyno-2,4/1H,3H/-dion	11,12 11,12 2,24 2,24 2,24	6C EF —	7C —	0 —	0 —	0 —	— 5G DF Y	— 0 0	0 0	7C 5C	4C 0	8C 7C	αC αC	αC 7C	αC 6C	8C 7C	7C 0	αC αC	αC αC	αC 7C	αC 7C	5G 0	5C 1C	2C 0	9C 4C	

Tabela 2

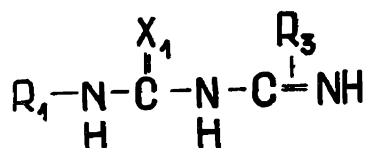
Związek	Ilość kg/ha	Po wzejściu roślin						Przed wzejściem roślin																	
		turzyca	bawełna	chwast Johnsona	palusznik krowy	chwastnica jednostronna	fasola	sorgo	palusznik krowy	chwastnica jednostronna	sorgo	zbiłk	turzyca	chwast Cassia	Ipomoea spp.	gorczyca	rzodkiew zwyczajna	nagietek lekarski	szczaw	fasola	kukurydza	soja	ryż	pszenica	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
sól sodowa 3-/m- trójfłorometylo- fenylo-6-metylotio- s-triazyno-2,4/1H, 3H/-dionu	11,2 11,2 2,24	3C	7B 7D	5B	3B 5G	7C	—	—	9C	9C	7C	6C	8C	1C	αC	αC	αC	αC	αC	5H 8H 9C	4C	7C	1H	5C	4G
		—	—	—	—	—	αC	4C	7C	7C	6C	8C	1C	αC	αC	αC	αC	αC	αC	9C	1C	1H	5C	4G	
3-IIIrzed. butylo- 6-metylotio-S- triazyno-2,4/1H, 3H/-dion	11,2 11,2 2,24	3C 7G	5C	6C	8C	9C	—	—	αE	8G	6G	αC	3G	αC	αC	αC	αC	αC	αC	9C	2G	9C	5C	4C	7G
		—	—	—	—	—	αD	3B	9G	5G	3G	8C	0	αC	αC	αC	αC	αC	αC	9C	0	5C	4C	5C	
3-izopropyl-6- metylotio-s-tria- zyno-2,4/1H,3H/- dion	11,2 2,24	5C	αC	αC	αC	αC	—	—	αC	C	9C	αC	8C	αC	αC	αC	αC	αC	αC	αC	5C	8C	7C	7C	8C
		—	—	—	—	—	αC	2C	αC	C	9C	αC	0	αC	αC	αC	αC	αC	αC	αC	0	8C	7C	7C	αC



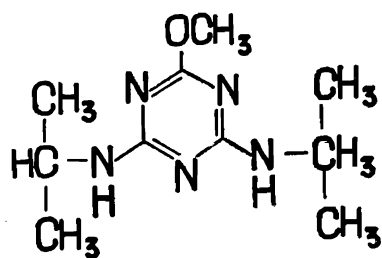
Wzór 2



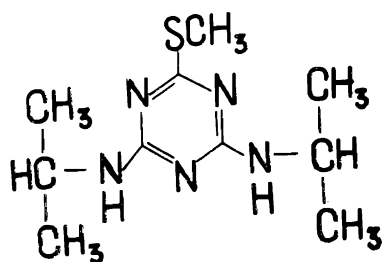
Wzór 3.



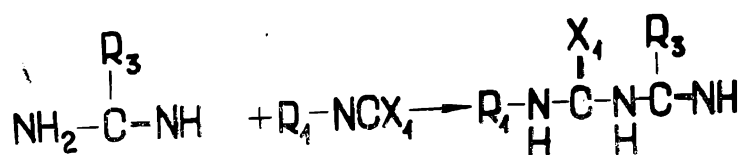
Wzór 4



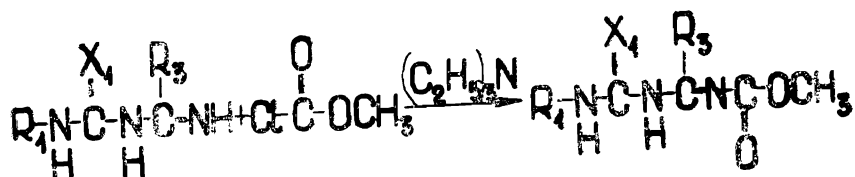
Wzór 5



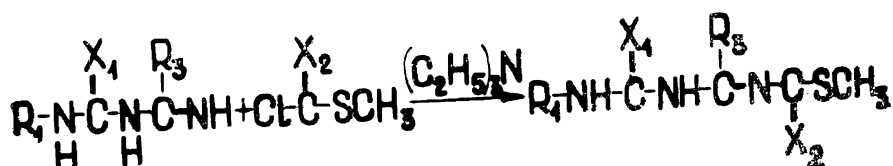
Wzór 6



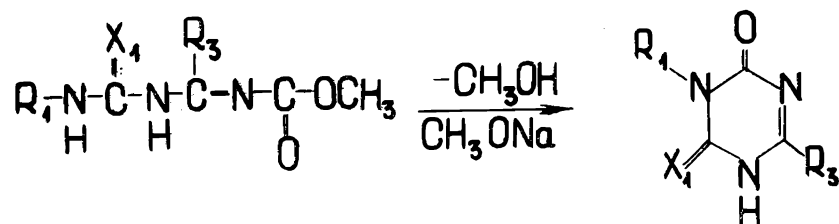
Schemat 1



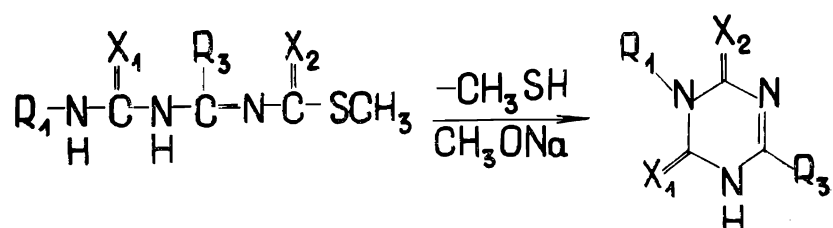
Schemat 2



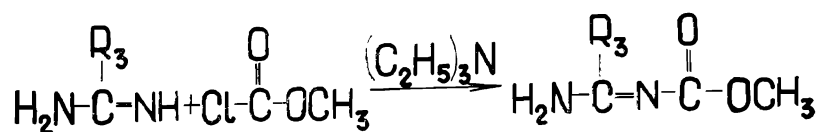
Schemat 3



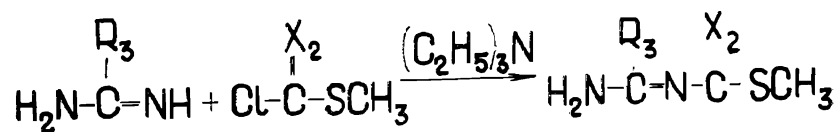
Schemat 4



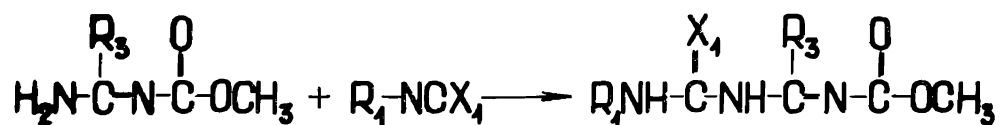
Schemat 5



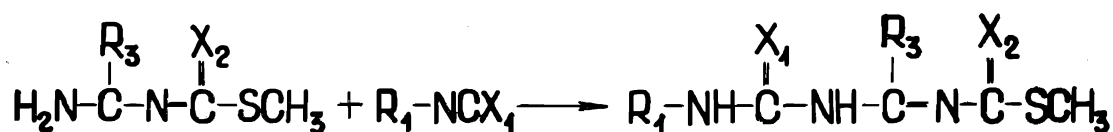
Schemat 6



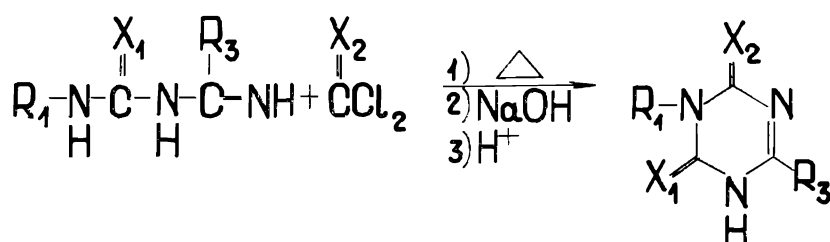
Schemat 7



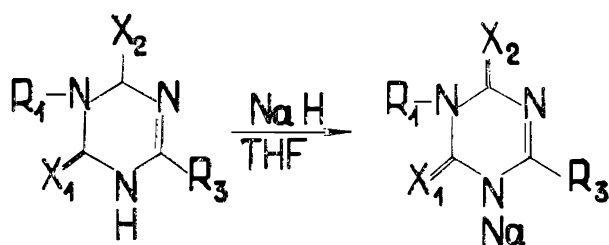
Schemat 8



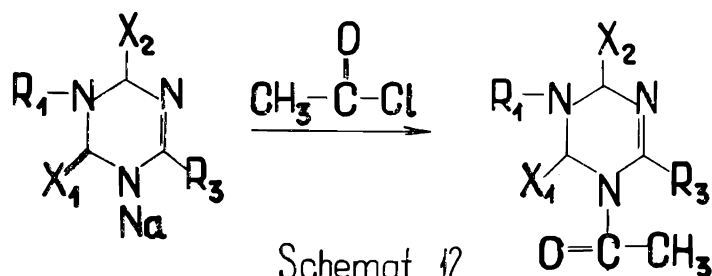
Schemat 9



Schemat 10



Schemat 11



Schemat 12