



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

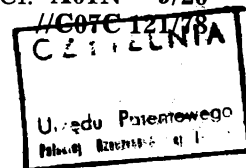
Zgłoszono: 28.04.77 (P. 197702)

Pierwszeństwo: 30.04.76 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.78

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1979

Int. Cl.² A01N 9/20



Twórca wynalazku: Erich Schmidt, Friedrich Arndt

Uprawniony z patentu: Schering Aktiengesellschaft, Bergkamen (Republika Federalna Niemiec) i (Berlin Zachodni)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, zawierający nośniki i/lub substancje pomocnicze oraz substancję czynną na osnowie estru kwasu karbanilowego (N-fenylokarbaminowego).

Wiadomo, że określone estry kwasu karbanilowego, na przykład ester izopropylowy kwasu karbanilowego i ester izopropylowy kwasu 3-chloro-karbanilowego, wykazują działanie chwastobójcze (opis patentowy RFN nr 833274). Związki te jednakże nie działają zadowalająco w niższych dawkach przeciwko chwastom dwuliściennym, a ponadto mają bardzo ograniczoną selektywność.

Celem wynalazku było znalezienie środka wspomnianego wyżej rodzaju, który by wykazywał silne działanie chwastobójcze przeciwko chwastom dwuliściennym również w niższych dawkach, a ponadto posiadał dobre właściwości selektywne.

Stwierdzono, że zalety takie posiada środek chwastobójczy, który zawiera jako substancję czynną co najmniej jeden nowy ester kwasu karbanilowego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza alifatyczną grupę węglowodorową, X oznacza grupę alkilową lub alkoksyłową albo atom chlorowca, a n oznacza liczbę 0 lub 1.

Związki o wzorze 1 wykazują doskonałe działanie chwastobójcze przeciwko chwastom dwuliściennym, a także przeciwko chwastom jednoliściennym, takim jak *Stellaria media*, *Senecio vulgaris*, *Matricaria chamomilla*, *Lamium amplexicaule*, *Centaurea cyanus*, *Amaranthus retroflexus*,

2

Galium aparine, *Chrysanthemum segetum*, *Ipomoea purpurea*, *Polygonum lapathifolium*, *Avena fatum*, *Alopecurus myosuroides*, *Echinochloa crus galli*, *Setaria italica*, *Digitaria sanguinalis*, *Poa annua* i inne.

Ze względu na doskonałe właściwości selektywne związków o wzorze 1 można je stosować z dobrym skutkiem w uprawach rolnych, takich jak lucerna, fasola, bawełna, soja, orzech ziemny i pszenica oraz w innych uprawach.

Stwierdzono ponadto, że związki o wzorze 1 wykazują działanie pozbawiające liści oraz właściwości regulujące wzrost roślin.

Nowe związki działają już w sposób zadowalający w dawkach od 0,5 kg/ha, przy czym można je stosować bez uszkodzenia roślin uprawnych aż do 5 kg/ha i więcej zarówno w metodzie przedwzėjściem, jak i po wzejściu.

Nowe związki można stosować pojedynczo, w mieszaninie pomiędzy sobą, albo w mieszaninie z innymi substancjami czynnymi. W zależności od celu stosowania można wprowadzać niżej wymienione chwastobójcze substancje czynne, które można dodawać do związków o wzorze 1 ewentualnie bezpośrednio przed użyciem: podstawione aniliny, podstawione kwasy arylokarboksylowe oraz ich sole, estry i amidy, podstawione etery, podstawione kwasy arsenowe oraz ich sole, estry i amidy, podstawione benzimidazole, podstawione benzizotiazole, podstawione dwutlenki benzotiadiazynonu, pod-

stawione benzoksazyny, podstawione benzoksazy-
nony, podstawione benzotiazole, podstawione benzo-
tiadiazole, podstawione biurety, podstawione chi-
noliny, podstawione karbaminiany, podstawione
alifatyczne kwasy karboksylowe oraz ich sole,
estry i amidy, podstawione aromatyczne kwasy
karboksylowe oraz ich sole, estry i amidy, podsta-
wione tio- lub dwutiofosforany karbamoiloalkilo-
we, podstawione chinazoliny, podstawione kwasy
cykloalkilamidotiolokarboksylowe oraz ich sole,
estry i amidy, podstawione cykloalkilokarbonami-
do-tiazole, podstawione kwasy dwukarboksylowe
oraz ich sole, estry i amidy, podstawione sulfonia-
ny, dwuwodorobenzofuranilu, podstawione dwu-
siarczki, podstawione sole dwupirydyliowe, podsta-
wione dwutiokarbaminiany, podstawione kwasy
dwutiofosforowe oraz ich sole, estry i amidy, pod-
stawione moczniki, podstawione sześciowodoro-1H-
-karbotiolany, podstawione hydantoiny, podstawio-
ne hydrazydy, podstawione sole hydrazoniowe, pod-
stawione izoksazolopirymidony, podstawione imi-
dazole, podstawione izotiazolopirymidony, podsta-
wione ketony, podstawione naftochinony, podsta-
wione nityle alifatyczne, podstawione nityle ara-
matyczne, podstawione oksadiazole, podstawione oks-
adiazynony, podstawione oksadiazolidynodiony,
podstawione oksadiazynodiony, podstawione feno-
le oraz ich sole i estry, podstawione kwasy fosfo-
nowe oraz ich sole, estry i amidy, podstawione
chlorki fosfoniowe, podstawione fosfonoalkilogli-
cyny, podstawione fosforyny, podstawione kwasy
fosforowe oraz ich sole, estry i amidy, podstawio-
ne piperydyny, podstawione pirazole, podstawione
kwasy pirazoloalkilokarboksylowe oraz ich sole,
estry i amidy, podstawione sole pirazoliowe, pod-
stawione alkilosiarczany pirazolowe, podstawione
pirydazyny, podstawione pirydazony, podstawione
kwasy pirydynokarboksylowe oraz ich sole, estry
i amidy, podstawione pirydyny, podstawione pi-
rydynokarboksylany, podstawione pirydynony,
podstawione pirymidony, podstawione kwasy
pirolidynokarboksylowe oraz ich sole, estry
i amidy, podstawione pirolidyny, podsta-
wione kwasy arylosulfonowe oraz ich sole, estry
i amidy, podstawione styreny, podstawione cztero-
wodorooksadiazynodiony, podstawione czterowodo-
rometanoindeny, podstawione czterowodorodiazo-
lotiony, podstawione czterowodorotiadiazynotiony,
podstawione czterowodorotiadiazolodiony, podsta-
wione tiadiazole, podstawione aromatyczne amidy
kwasów tiokarboksylowych, podstawione kwasy
tiokarboksylowe oraz ich sole, estry i amidy, pod-
stawione tiolokarbaminiany, podstawione kwasy
tiofosforowe oraz ich sole, estry i amidy, podsta-
wione triazyny, podstawione triazole, podstawione
uracyle i podstawione uretydynodiony.

Ponadto można też stosować inne dodatki, na
przykład nie fitotoksyczne dodatki powodujące sy-
nergistyczne podwyższenie działania chwastobójcze-
go, takie jak środki zwilżające, emulgatory, roz-
puszczalniki i dodatki oleiste.

Nowe substancje czynne lub ich mieszaniny sto-
suje się korzystnie w postaci preparatów, takich
jak proszki, środki do rozsypywania, granulaty,
roztwory, emulsje lub zawiesiny, z dodatkiem cie-

kich i/lub stałych nośników względnie rozcień-
czalników i ewentualnie środków zwilżających,
zwiększających przyczepność, emulgujących i/lub
dyspergujących.

Jako ciekłe nośniki stosuje się na przykład wodę,
alifatyczne i aromatyczne węglowodory, takie
jak benzen, toluen, ksylen, cykloheksanon, izofo-
ron, sulfotlenek dwumetylowy, dwumetyloforma-
mid, a także frakcje ropy naftowej. Jako stałe no-
śniki stosuje się na przykład substancje mineral-
ne, takie jak tonsil, żel krzemionkowy, talk, kao-
lin, ataklay, wapień, kwas krzemowy oraz produk-
ty roślinne, na przykład mączki.

Jako substancje powierzchniowe czynne stosuje
się na przykład ligninosulfonian wapnia, eter alki-
lofenylowy polioksyetylenu, kwasy naftalenosulfo-
nowe oraz ich sole, kwasy fenolosulfonowe oraz
ich sole, produkty kondensacji formaldehydu, siar-
czany alkoholi tłuszczowych, a także podstawione
kwasy benzenosulfonowe oraz ich sole.

Udział substancji czynnej w poszczególnych pre-
paratach może zmieniać się w szerokich granicach.
Środki według wynalazku zawierają na przykład
około 10—80% wagowych substancji czynnej, około
90—20% wagowych stałych lub ciekłych nośników
oraz ewentualnie do 20% wagowych substancji po-
wierzchniowo czynnych.

Środki nanosi się w znany sposób, na przykład
stosując wodę jako nośnik w cieczy do opryskiwa-
nia w ilości około 100—1000 litrów/ha. Środki we-
dług wynalazku można stosować również tak zwa-
ną metodą „Low-Volume” i „Ultra Low Volume”,
a także w postaci tak zwanych mikrogranulatów.

Szczególnie korzystne działanie chwastobójcze
wykazują związki o wzorze 1, w którym R ozna-
cza rodnik alkilowy, alkenylowy, lub alkinylowy
o 1—6 atomach węgla, X oznacza grupę metylową,
metoksyłową lub chlor, a n oznacza zero lub 1.
Jako przykłady rodników alkilowych, alkenylo-
wych i alkinylowych wymienia się rodnik mety-
lowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, neopen-
tylowy, allilowy, 2-metylo-2-propenylowy, 2-propi-
nylowy i 1-metylo-2-propinylowy.

Najkorzystniejsze właściwości chwastobójcze
spośród związków o wzorze 1 wykazuje ester izo-
propylowy kwasu 3-cyjanokarbanilowego.

Nowe związki o wzorze 1 można otrzymywać na
przykład w ten sposób, że a) 3-aminobenzonitryle
o ogólnym wzorze 2, w którym X i n mają zna-
czenie wyżej podane, poddaje się reakcji z estra-
mi kwasu chloromrówkowego o ogólnym wzorze
Cl—CO—OR, w którym R ma znaczenie wyżej
podane, w obecności środka wiążącego kwas, albo
b) izocyjaniany 3-cyjanofenylowe o ogólnym wzo-
rze 3, w którym X i n mają znaczenie wyżej po-
dane, poddaje się reakcji z alkoholami o wzorze
ogólnym R—OH, w którym R ma znaczenie wyżej
podane.

Podany niżej przykład I objaśnia bliżej sposób
wytwarzania substancji czynnej środka według
wynalazku.

Przykład I. Ester izopropylowy kwasu 3-cy-
janokarbanilowego.

Do mieszaniny 11,8 g (0,1 mola) 3-aminobenzoni-
trylu, 140 ml octanu etylu, 90 ml wody i 2,5 g

(0,063 mola) tlenku magnezu wkrapla się, mieszając, 13,5 g (0,11 mola) estru izopropylowego kwasu chloromrówkowego. Mieszaninę pozostawia się do przereagowania w ciągu 3 godzin w temperaturze pokojowej, następnie fazę wodną zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym i przemywa fazę organiczną wodą do odczynu obojętnego. Fazę octanu etylu oddziela się, suszy nad siarczanem magnezu, sączy i odwirowuje. Surowy produkt przekształca się z octanu etylu/heksanu. Otrzymuje się 15,3 g (75% wydajności teoretycznej) produktu o temperaturze topnienia 94—96°C.

W analogiczny sposób można otrzymać następujące związki o wzorze 1:

Związek	Temperatura topnienia °C
ester metylowy kwasu 3-cyjanokarbanilowego	93—95
ester etylowy kwasu 3-cyjanokarbanilowego	48—50
ester allilowy kwasu 3-cyjanokarbanilowego	67—68
ester metylowy kwasu 5-cyjano-2-metylokarbanilowego	100—101
ester etylowy kwasu 5-cyjano-2-metylokarbanilowego	96—97
ester propylowy kwasu 5-cyjano-2-metylokarbanilowego	101—102
ester allilowy kwasu 5-cyjano-2-metylokarbanilowego	94—95
ester allilowy kwasu 5-cyjano-2-metoksykarbanilowego	90—91
ester etylowy kwasu 5-cyjano-2-metoksykarbanilowego	104—105
ester metylowy kwasu 5-cyjano-2-metoksykarbanilowego	120—121
ester izopropylowy kwasu 5-cyjano-2-metylokarbanilowego	127—128
ester propylowy kwasu 3-cyjanokarbanilowego	38—39
ester propylowy kwasu 5-cyjano-2-metoksykarbanilowego	60—61
ester izopropylowy kwasu 5-cyjano-2-metoksykarbanilowego	111—112
ester neopentylowy kwasu 3-cyjanokarbanilowego	125—126
ester 2-metylo-2-propenylowy kwasu 3-cyjanokarbanilowego	75—76
ester 1-metylo-2-propinylowy kwasu 3-cyjanokarbanilowego	113—114
ester 2-propinylowy kwasu 3-cyjanokarbanilowego	135—136
ester izopropylowy kwasu 2-chloro-5-cyjanokarbanilowego	127—129
ester allilowy kwasu 2-chloro-5-cyjanokarbanilowego	84—85
ester izopropylowy kwasu 4-chloro-3-cyjanokarbanilowego	95—96

Nowe związki są dobrze rozpuszczalne w octanie etylu, acetonie i alkoholu. Natomiast słabo rozpuszczają się w benzenie, a w nasyconych węglowodorach i w wodzie są praktycznie nierozpuszczalne.

Podane niżej przykłady II—IV objaśniają bliżej możliwości stosowania środka według wynalazku.

Przykład II. W cieplarni opryskuje się przed wzejściem buraki cukrowe i pomidory, służące jako rośliny testowe, wymienionymi w tablicy 1 związkami w ilości 5 kg substancji czynnej na hektar, w postaci zawiesiny w 500 litrach wody na hektar. Po upływie 3 tygodni od traktowania określa się wyniki doświadczenia, przy czym przez 0 oznacza się brak działania, a przez 4 oznacza się zniszczenie roślin.

Tablica 1

Substancja czynna	Gorczyca	Pomidory	Buraki
ester metylowy kwasu 3-cyjanokarbanilowego	4	3	—
ester izopropylowy kwasu 3-cyjanokarbanilowego	4	4	4
ester etylowy kwasu 5-cyjano-2-metylokarbanilowego	4	4	4
ester metylowy kwasu 5-cyjano-2-metylokarbanilowego	4	4	3
ester propylowy kwasu 5-cyjano-2-metylokarbanilowego	4	4	3
ester allilowy kwasu 5-cyjano-2-metylokarbanilowego	—	—	3
ester izopropylowy kwasu 2-metylo-5-cyjanokarbanilowego	4	4	4
ester etylowy kwasu 3-cyjanokarbanilowego	4	4	4
ester allilowy kwasu 3-cyjanokarbanilowego	4	4	4
ester izopropylowy kwasu 2-chloro-5-cyjanokarbanilowego	4	4	3
ester propylowy kwasu 3-cyjanokarbanilowego	4	4	4
ester allilowy kwasu 2-chloro-5-cyjanokarbanilowego	3	4	4

Przykład III. Wymienione w tablicy 2 rośliny traktuje się przed wzejściem w cieplarni wymienionymi środkami w ilości 1 kg substancji czynnej na hektar. Środek nanosi się równomiernie na glebę w postaci wodnej zawiesiny w ilości 500 litrów na hektar. Po upływie 3 tygodni określa się wyniki, które wykazują, że środek według wy-

nalazku jest lepszy od środka porównawczego. W tabelicy 2 całkowite zniszczenie oznacza się jako 0, a brak uszkodzeń oznacza się jako 10.

Tabela 2

Roślina	Ester izopropylo- wowy kwasu 3-cyano- -karbanilo- wego (środek według wynalazku)	Ester izopropylo- wowy kwasu 3-chlorokar- banilowego (porów- nawczy)
bawełna	10	10
soja	10	10
Stellaria media	0	0
Senecio vulgaris	0	8
Matricaria chamomilla	0	6
Lamium amplexicaule	0	3
Centaurea cyanus	0	8
Amaranthus retroflexus	0	2
Galium aparine	0	1
Chrysanthemum segetum	0	6
Ipomea purpurea	0	3
Polygonum lapathi- folium	0	0
Echinochloa crus galli	0	0
Digitaria sanguinalis	0	0

Przykład IV. W cieplarni traktuje się wymienione niżej rośliny wymienionym niżej środkiem w ilości 1 kg substancji czynnej na hektar, przy czym środek nanosi się równomiernie na

glebę w postaci wodnej zawiesiny w ilości 500 litrów na hektar. Po upływie 3 tygodni określa się wyniki, które wskazują, że środek według wynalazku jest bardziej selektywny, niż środek porównawczy. Całkowite zniszczenie oznacza się jako 0, a brak uszkodzeń oznacza się jako 10. Wyniki zestawiono w tabelicy 3.

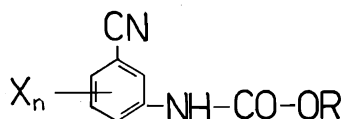
Tabela 3

Roślina	Ester izopropylo- wowy kwasu 3-cyano- karbanilowego (środek według wynalazku)	Ester izopropylo- wowy kwasu 3-chlorokar- banilowego (porównawczy)
Pszenvica	10	6
Alopecurus myosuroides	0	0

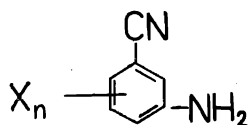
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy, zawierający nośniki i/lub substancje pomocnicze oraz substancję czynną na osnowie estru kwasu karbanilowego, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną co najmniej jeden nowy ester kwasu karbanilowego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza alifatyczną grupę węglowodorową, X oznacza grupę alkilową lub alkoksyłową albo atom chlorowca, a n oznacza liczbę 0 lub 1.

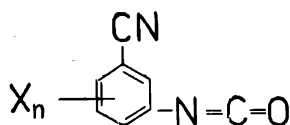
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera ester izopropylo-
wy kwasu 3-cyjanokarbanilowego.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3