

ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

176584

Bejelentés napja: 1975. IX. 16.

(NI—192)

Nemzetközi osztályozás:

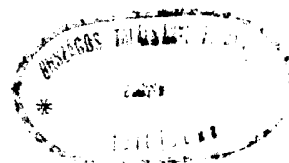
A 01 N 9/02

C 07 C 49/30

Elsőbbsége: Japán:
1974. IX. 20. (107 654/74)

Közzététel napja: 1980. IX. 27.

Megjelent: 1981. IX. 30.



Feltalálók:

Hirono Yoshihiko, mérnök, Hiratsuka-shi,
Ishikawa Hisao, mérnök, Odawara-shi,
Naohara Takeshi, mérnök, Hiratsuka-shi,
Suda Hiroshi, mérnök, Naka-gun,
Kawana Takashi, mérnök, Naka-gun,
Kanagawa-ken, Japán

Szabadalmas:

Nippon Soda Company, Limited,
Tokió, Japán

Kétféle hatóanyagot tartalmazó herbicid készítmény

1

A találmány új, megnövelt hatékonyságú herbicid készítményre vonatkozik. Közelebbről a találmány tárgya olyan herbicid készítmény, amely összesen 5—90 súly% mennyiségben hatóanyagként

a) valamely (I) általános képletű ciklohexán-1,3-dion-származékot — amelynek képletében R_1 etil- vagy propilcsoportot jelent, és Y jelentése hidrogénatom vagy metoxi-karbonilcsoport —

vagy annak alkálifémsóját, valamint

b) 3-(metoxi-karbonil-amino)-fenil-N'-3'-metil-fenil)-karbamátot tartalmaz 3:1—1:3 súlyarányban. (I) általános képletű hatóanyagként tehát például 2-[1-(allil-oxi-amino)-propilidén]-5,5-dimetil-ciklohexán-1,3-diont, 2-[1-(allil-oxi-amino)-butilidén]-5,5-dimetil-ciklohexán-1,3-diont, 2-[1-(allil-oxi-amino)-butilidén]-4-(metoxi-karbonil)-5,5-dimetil-ciklohexán-1,3-diont vagy az utóbbi nátriumsóját tartalmazhatja a találmány szerinti készítmény.

A találmány szerinti herbicid készítmény hatóanyagait a megvédendő haszonnövény és az irtandó gyomnövény jellegének figyelembevételével választjuk meg. Gyakran ugyanis különböző herbicid hatású vegyületek keveréke bizonyos gyomok együttesének irtására olyan készítményt ad, amely nemcsak az irtandó gyomnövényekre nézve fitotoxikus, hanem a haszonnövényekre is.

A találmány kidolgozásakor célul tűztük ki olyan, többféle herbicid hatású vegyületből álló herbicid készítmények kidolgozását, amelyek komplementer hatásúak és ezért képesek irtani nagyszámú gyomnövényt,

2

ugyanakkor pedig felhasználási arányuk alacsony lehet. Ezért a találmány szerinti új herbicid készítmények hatóanyaga kétféle szelektív herbicid hatású vegyületből, mégpedig egy fűfélékhez tartozó gyomnövények irtására alkalmas vegyületből és egy széleslevelű gyomnövények irtására alkalmas vegyületből áll.

Az említett (I) általános képletű ciklohexán-1,3-dion-származékok különösen hatásosak fűfélékhez tartozó gyomnövények szelektív irtásában.

5 Az (I) általános képletű vegyületek feltételezhetően az A reakcióvázlatban ábrázolt háromféle tautomer forma alakjában fordulnak elő. Az (I) általános képletű vegyületeket ugyanakkor a B reakcióvázlat szerint állítjuk elő. A B reakcióvázlatban szereplő R_1 és Y jelentése az (I) általános képletnél megadott.

10 A (VII) általános képletű kiindulási vegyületek közül az 5,5-dimetil-2-acil-3-hidroxi-2-ciklohexán-1-on-származékok a C reakcióvázlatban ábrázolt módon állíthatók elő, ahol a C reakcióvázlatban szereplő R_1 helyettesítő jelentése az (I) általános képletnél megadott.

15 Feltételezhető, hogy a kiindulási vegyületekként használt (VII) általános képletű vegyületek az (I) általános képletű vegyületekhez hasonlóan háromféle tautomer formájában fordulnak elő.

20 Az (I) általános képletű vegyületek alkálifémsóit, például nátrium- és káliumsóit állítjuk elő, hogy a megfelelő (I) általános képletű vegyületet nátrium- vagy kálium-hidroxiddal reagáltatjuk vizes oldatban vagy valamilyen szerves oldószerrel, például acetonnal, metanolal, etanolal vagy dimetil-formamiddal alkotott oldat-

ban. A képződő sókat szűrés vagy pedig a reakcióelegy bepárlása útján különítjük el.

Bizonyos (I) általános képletű vegyületek a D reakcióvázlatban ábrázolt módon hidrátokat képeznek. A D reakcióvázlatban szereplő R₁ és Y helyettesítők jelentése az (I) általános képletnél megadott.

A találmány szerinti kompozíciókban alkalmazható (I) általános képletű vegyületekre az alábbi I. táblázatban sorolunk fel példaként néhány vegyületet. A táblázatban az olvadáspont után zárójelben esetleg szereplő (b) betű arra utal, hogy az adott vegyület bomlik.

I. táblázat

A vegyület sorszáma	Kémiai név	Fizikai állandó (olvadáspont vagy törésmutató)
1	2-[1-(allil-oxi-amino)-propilidén]-5,5-dimetil-ciklohexán-1,3-dion	n _D ²⁴ 1,5119
2	2-[1-(allil-oxi-amino)-butilidén]-5,5-dimetil-ciklohexán-dion	n _D ²¹ 1,5089
3	2-[1-(allil-oxi-amino)-butilidén]-4-(metoxi-karbonil)-5,5-dimetil-ciklohexán-1,3-dion	n _D ^{24,5} 1,5063
4	2-[1-(allil-oxi-amino)-butilidén]-4-(metoxi-karbonil)-5,5-dimetil-ciklohexán-1,3-dion-nátriumsó	192 °C (b)

A továbbiakban az (I) általános képlet alá eső vegyületeket az I. táblázatban megadott sorszámokkal fogjuk jelölni.

Mint korábban említettük, felismertük, hogy valamely (I) általános képletű vegyület vagy alkálifémsója és a 3-(metoxi-karbonil-amino)-fenil-N'-(3'-metil-fenil)-karbamát keveréke szinergetikus herbicid hatást mutat a kétféle hatóanyagból álló keverék additív szelektív herbicid hatásához képest.

Az alábbiakban részletesen ismertetjük a találmány szerinti készítmények herbicid hatásával kapcsolatos ismereteinket.

A találmány szerinti herbicid készítményekhez használt 3-(metoxi-karbonil-amino)-fenil-N-(3'-metil-fenil)-karbamát általánosan elfogadott neve a Phenmedipham.

Az említett karbamátszármazékot széleslevelű gyomnövények irtására használják elsősorban cukorrépában, azonban fűfélékhez tartozó gyomnövényekkel szembeni herbicid hatása elhanyagolható.

Ha azonban ezt a karbamátszármazékot valamely (I) általános képletű vegyülettel keverjük össze, a kapott herbicid készítmény a fűfélékhez tartozó és a széleslevelű gyomnövények tökéletes kipusztítására alkalmas kisebb felhasználási arányban, mint egyes komponensei. Ugyanakkor a készítmény nem mérgező a haszonnövényekre.

A találmány szerinti herbicid készítményeket közvetlenül juttathatjuk a talajra kikelés előtti alkalmazásban vagy a növényzet lombzatára kikelés utáni alkalmazásban, vagy továbbá bensőségesen összekeverhetjük a talajjal. Felhasználási arányuk a hatóanyag-tartalomra vonatkoztatva talajkezelés vagy lombzatkezelés esetén

általában legalább 100 g/hektár, előnyösen legalább 250 g/hektár.

A találmány szerinti herbicid készítmények alkalmazhatók szilárd vagy folyékony halmazállapotú felhasználásra kész formulázások alakjában.

A találmány szerinti herbicid készítmények felhasználásra kész formulázásai közül megemlíthetjük a nedvesíthető porkészítményeket, emulgálható koncentrátumokat, porozható készítményeket, granulált készítményeket, vízdoldható porokat és aeroszolokat. Az említett formulázásokhoz szilárd halmazállapotú hordozóanyagként használhatunk például bentonitot, diatomaföldet, apatitot, gipszet, talkumot, pirofillitet, vermikulitot és agyagokat. Folyékony halmazállapotú hordozóanyagként használhatunk például vizet, kerozint, ásványolajat, petróleumot, lakkbenzint, benzolt, xilolt, ciklohexánt, ciklohexanont, dimetil-formamidot, etanolt és acetont. Bizonyos esetekben homogén és stabil formulázások előállíthatósága céljából felületaktív anyagokat is adagolunk a formulázásokhoz.

A találmány szerinti herbicid készítmények felhasználhatók úgy is, hogy összekeverjük őket más, a mezőgazdaságban és kertgazdálkodásban szokásosan használt kemikáliákkal, így például növényi tápanyagokkal, műtrágyákkal, inszekticidekkel, akaricidekkel, fungicidekkel, herbicidekkel és nematódákkal.

A találmány szerinti herbicid készítményekben a hatóanyagok mennyisége a konkrét esetben alkalmazott felhasználásra kész formulázás jellegétől függ, és így például nedvesíthető porkészítményekben 5—80 súly%, előnyösen 10—60 súly%, emulgálható koncentrátumokban 5—70 súly%, előnyösen 20—60 súly% és porozható készítményekben 5—30 súly%, előnyösen 5—10 súly%.

Így az említett nedvesíthető porkészítmények és emulgálható koncentrátumok felhasználásuk előtt vízzel meghatározott hatóanyag-koncentrációra hígíthatók és folyékony szuszpenzióként vagy folyékony emulzióként felhasználhatók talajkezelésre vagy lombzatkezelésre. A porozható készítményeket közvetlenül használjuk fel talajkezelésre vagy lombzatkezelésre.

A találmány szerinti herbicid készítmények formulázására az alábbi példákat adjuk meg.

1. példa — Emulgálható koncentrátum	
Komponens	Súlyrész
1. vegyület	20
Phenmedipham	20
xilol	35
dimetil-formamid	15
polioxietilén-feniléter	10

A komponenseket összekeverjük és egymásban oldjuk. 40 súly% hatóanyagot tartalmazó emulgeálható koncentrátumot kapunk. Gyakorlati alkalmazása során vízzel kívánt koncentrációra hígítjuk és emulzióként permetezzük.

2. példa — Nedvesíthető porkészítmény	
Komponens	Súlyrész
4. vegyület	15
Phenmedipham	30
diatomaföld	23
nátrium-alkilszulfát	8
talkum	24

A komponenseket egymással bensőségesen összekeverjük, majd finom szemcseméretre aprítjuk. Így 45 súly% hatóanyagot tartalmazó nedvesíthető por-készítményt kapunk. Gyakorlati felhasználása során vízzel kívánt koncentrációra hígítjuk és szuszpenzióként permetezzük.

3. példa — Szemcsés készítmény

Komponens	Súlyrész
3. vegyület	5
Phenmedipham	3
talkum	35
bentonit	15
agyag	35
nátrium-alkilszulfát	7

A komponenseket egymással bensőségesen összekeverjük, majd finom szemcseméretre aprítjuk. A finom szemcséket granuláló berendezéssel 0,5—1,0 mm átmérőjű granulátumokká dolgozzuk fel. Így 8 súly% hatóanyagot tartalmazó porozható készítményt kapunk. Gyakorlati felhasználása során közvetlenül alkalmazzuk.

4. példa — Emulgálható koncentrátum

Komponens	Súlyrész
2. vegyület	20
Phenmedipham	20
xilol	35
dimetil-formamid	15
polioxietilén-feniléter	10

A komponenseket összekeverjük és egymásban oldjuk. Így 40 súly% hatóanyagot tartalmazó emulgálható koncentrátumot kapunk. Gyakorlati felhasználása során vízzel kívánt koncentrációra hígítjuk és emulzióként permetezzük.

5. példa — Nedvesíthető porkészítmény

Komponens	Súlyrész
4. vegyület	66
Phenmedipham	22
diatomaföld	7
nátrium-alkilszulfát	5

Az alábbi kísérleteket végeztük el annak érdekében, hogy összehasonlítsuk a találmány szerinti készítmények herbicid hatékonyságát az egyes hatóanyagok hatékonyságával.

Fűfélékhez tartozó gyomnövényként ecsetpázsit (*Alopecurus aequalis* Sobol var. *amurensis* Ohwi) és széleslevelű gyomnövényként libatop (*Chenopodium album* L.) magvait cserépbén (keresztmetszeti felülete 400 cm²) elültetjük és üvegházban növesztjük. Amikor a növények eléri a harmadik-ötödik levelű állapotot, akkor lombozatukra a kísérleti vegyületet tartalmazó emulgálható koncentrátum vízzel kívánt koncentrációra hígítása útján kapott vizes emulziót permetezzük, egy hektárra vonatkoztatva közel 1000 liter vizet kipermetezve. Három héttel a permetezés után a növények föld feletti részének friss súlyát megmérjük. A kapott eredményeket a II. táblázatban foglaljuk össze.

II. táblázat

Kísérleti vegyület	Felhasználási arány (g/hektár)	Gyomnövény friss súlya a kontroll százalékában			Q**
		ecsetpázsit	libatop	összesen	
1. vegyület	250	83,2	103,1	94,8	0
	500	51,8	100,3	80,0	0
	750	1,0	102,8	63,9	0
	1000	0	101,7	59,0	0
	1500	0	99,4	57,6	0
3. vegyület	250	51,0	105,6	82,7	0
	500	23,3	108,3	72,6	0
	750	0	101,0	58,6	0
	1000	0	99,5	57,7	0
	1500	0	98,8	57,3	0
1. vegyület + Phenmedipham	250+750	31,5	7,4	17,5	0
	500+500	15,6	17,1	16,5	0
	750+250	0	33,7	19,6	0
	750+750	0	2,2	1,3	0
3. vegyület + Phenmedipham	250+750	7,1	6,3	6,6	0
	500+500	0	11,8	6,8	0
	750+250	0	17,6	10,2	0
	750+750	0	0	0	0
4. vegyület	250	55,5	110,0	87,1	0
	500	24,8	104,3	70,9	0
	750	0	102,0	59,2	0
	1000	0	102,0	59,2	0
	1500	0	99,7	57,8	0
2. vegyület	250	65,1	108,0	90,0	0
	500	39,9	110,0	81,1	0
	750	0,5	104,7	60,9	0
	1000	0	101,0	58,6	0
	1500	0	99,9	57,8	0
Phenmedipham	250	94,0	81,7	86,9	0
	500	86,7	33,9	56,1	0
	750	59,6	15,0	33,7	0
	1000	55,5	3,7	25,4	1
	1500	34,4	0	14,5	2
4. vegyület + Phenmedipham	250+750	6,9	6,6	6,7	0
	500+500	0	12,3	7,1	0
	750+250	0	19,9	11,6	0
	750+750	0	0	0	0
2. vegyület + Phenmedipham	250+750	9,6	6,0	7,5	0
	500+500	0	13,0	7,5	0
	750+250	0	25,9	15,0	0
	750+750	0	0,7	0,4	0
kezeletlen kontroll		100 (43,6)*	100 (60,2)*	100 (103,8)*	0

* Grammokban kifejezett friss súly

** Q a cukorrépa (Beta vulgaris L.) szemben tanúsított fitotoxicitás

A cukorrépa szemben tanúsított fitotoxicitás meghatározása során cukorrépa cserepekben 2—5 levelű állapotig növekedni hagyunk, majd a vizsgált vegyületet a növényre permetezzük. Három héttel a permetezés után a fitotoxicitás mértékét a következő értékelési rendszer alapján megállapítjuk:

0=nincs hatás

1=a növények egy része gyengén károsodik

- 2=a növények gyengén károsodnak
 3=a növények közepesen károsodnak
 4=a növények erősen károsodnak
 5=a növények teljesen kipusztulnak.

Szabadalmi igénypontok

1. Herbicid készítmény, azzal jellemezve, hogy ható- 10
 anyagként összesen 5—90 súly% mennyiségben vala-
 mely (I) általános képletű ciklohexán-1,3-dion-szárma-
 zékot — amelynek képletében
 R₁ etil- vagy propilcsoportot jelent; és
 Y jelentése hidrogénatom vagy metoxi-karbonil-cso- 15
 port —
 vagy annak alkálifémsóját és 3-(metoxi-karbonil-ami-
 no)-fenil-N'-(3'-metil-fenil)-karbamátot tartalmaz
 3:1—1:3, előnyösen 1:1 súlyarányban; továbbá a 20
 100 súly%-hoz szükséges mennyiségben szilárd vagy
 folyékony hordozóanyagot — előnyösen diatomaföldet,
 talkumot, bentonitot, agyagot, xilolt vagy dimetil-
 formamidot — és adott esetben felületaktív anyagot,

előnyösen polioxietilén-fenilétert vagy nátrium-alkil-
 -szulfátot.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény kiviteli alakja,
 azzal jellemezve, hogy valamely (I) általános képletű
 5 vegyületből vagy alkálifémsójából 30—70 súly%-ot tar-
 talmaz.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti készítmény kiviteli
 alakja, azzal jellemezve, hogy (I) általános képletű ható-
 anyagként 2-[1-(allil-oxi-amino)-propilidén]-5,5-dimetil-
 -ciklohexán-1,3-diont tartalmaz.

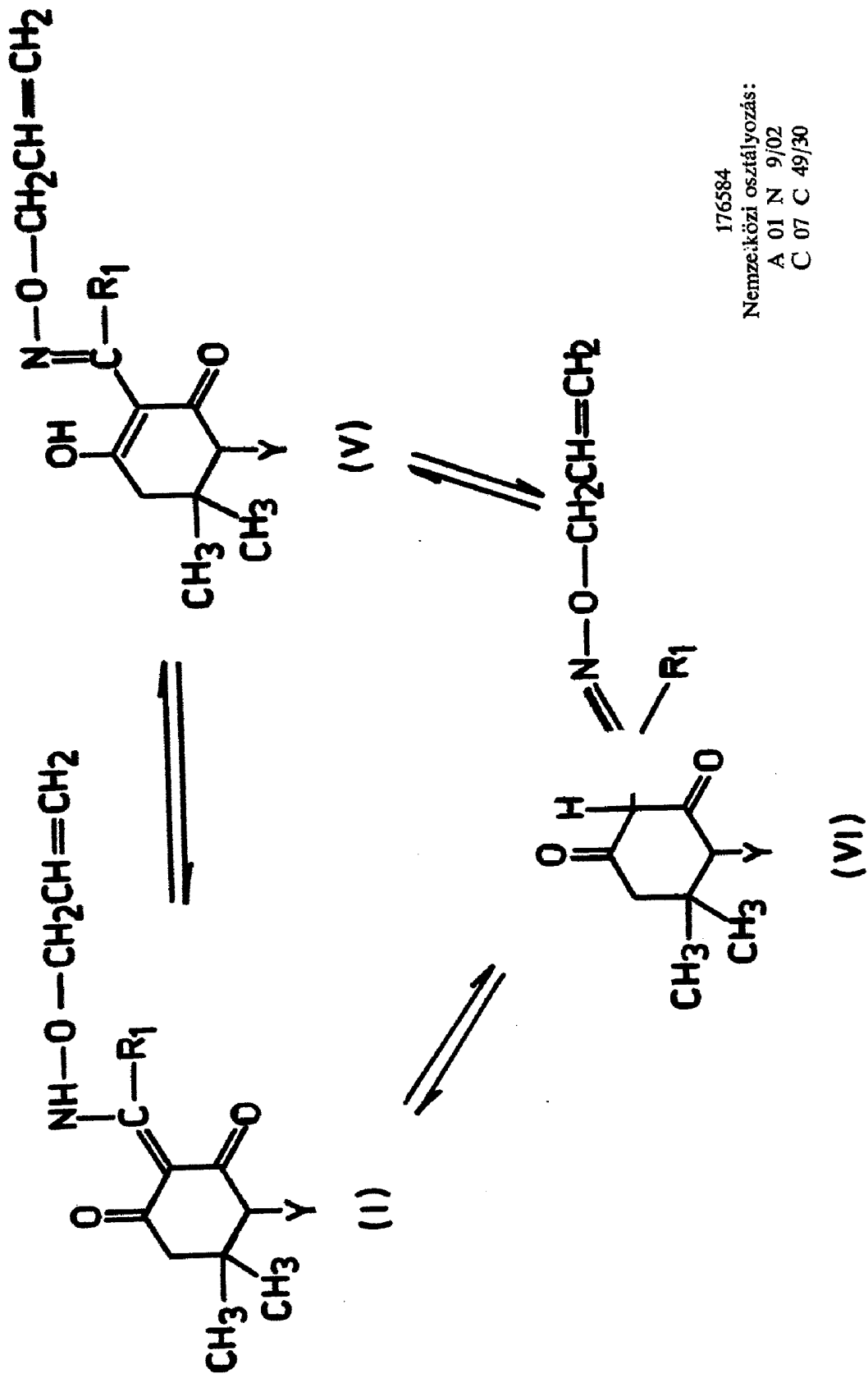
4. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti készítmény kiviteli
 alakja, azzal jellemezve, hogy (I) általános képletű ható-
 anyagként 2-[1-(allil-oxi-amino)-butilidén]-5,5-dimetil-
 -ciklohexán-1,3-diont tartalmaz.

5. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti készítmény kiviteli
 alakja, azzal jellemezve, hogy (I) általános képletű ható-
 anyagként 2-[1-(allil-oxi-amino)-butilidén]-4-(metoxi-
 -karbonil)-5,5-dimetil-ciklohexán-1,3-diont tartalmaz.

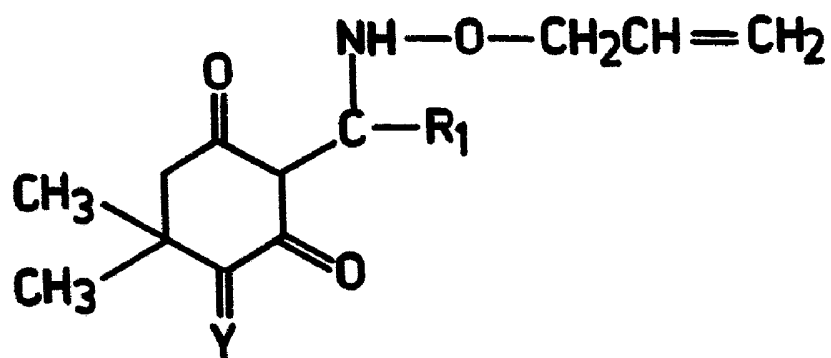
6. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti készítmény kiviteli
 alakja, azzal jellemezve, hogy (I) általános képletű ható-
 anyagként 2-[1-(allil-oxi-amino)-butilidén]-4-(metoxi-
 -karbonil)-5,5-dimetil-ciklohexán-1,3-dion-nátriumsót
 tartalmaz.

3 rajz

A reakcióvázlalt

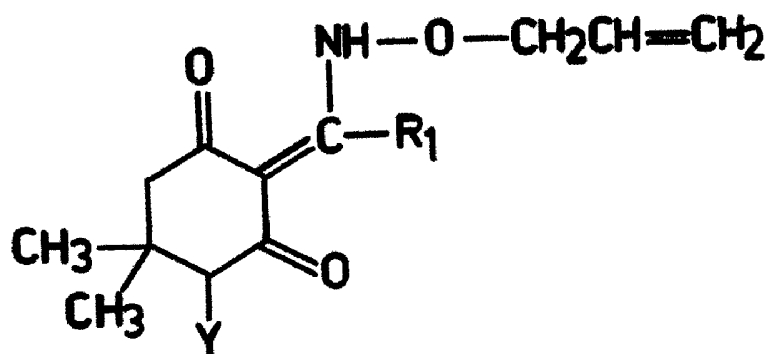
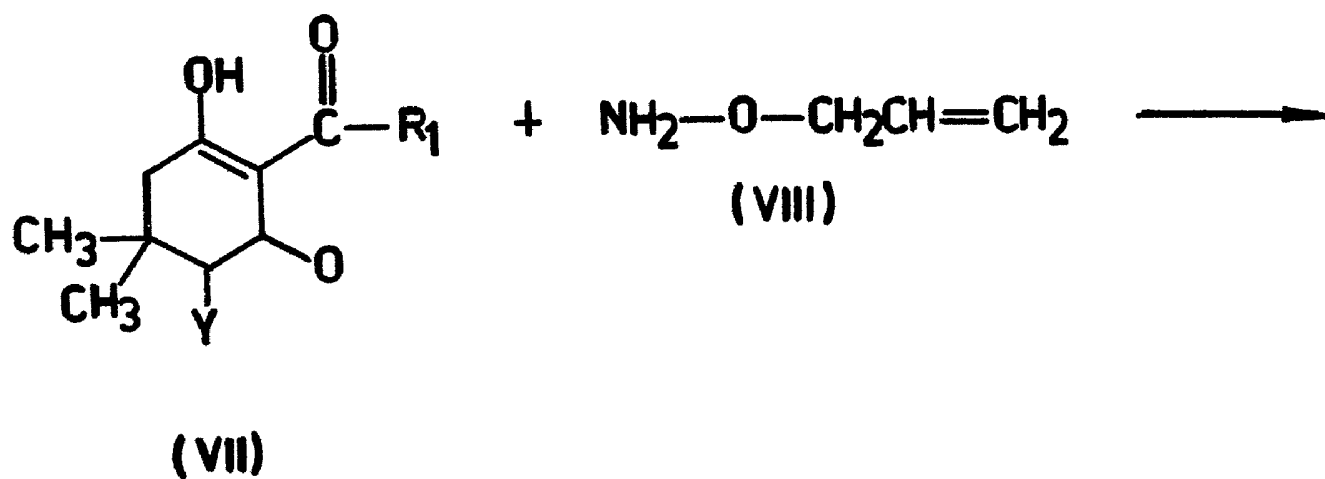


176584
 Nemzetközi osztályozás:
 A 01 N 9/02
 C 07 C 49/30



(I)

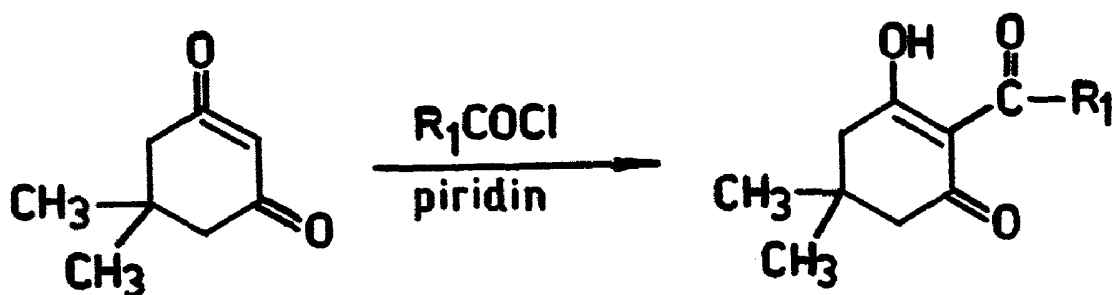
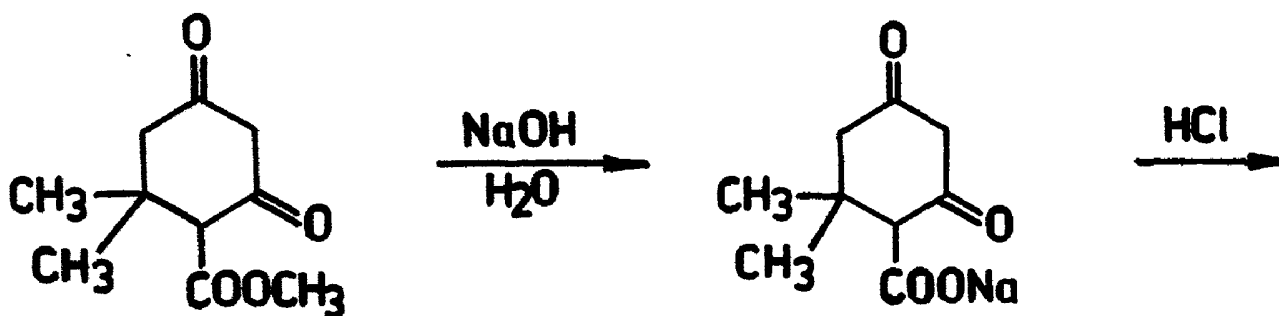
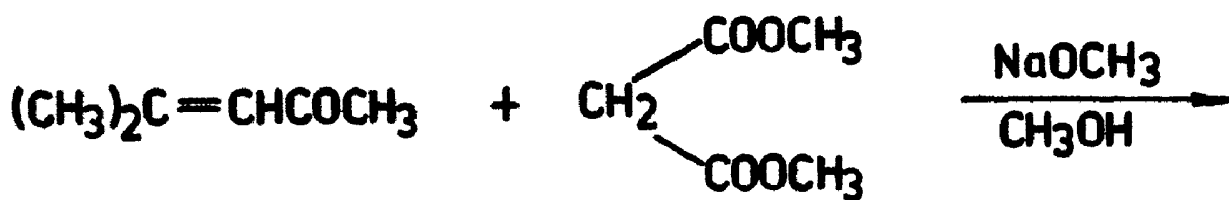
B reakcióvázlat



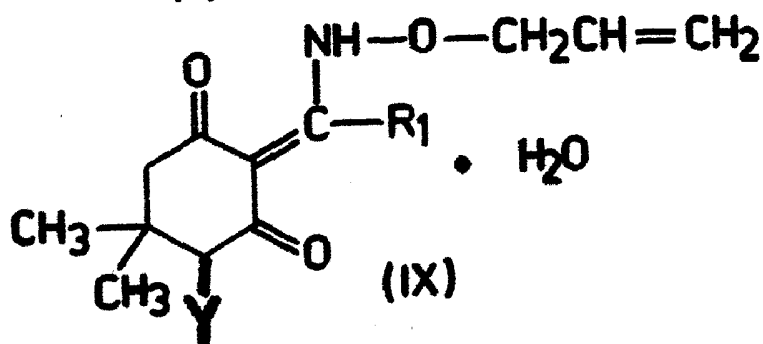
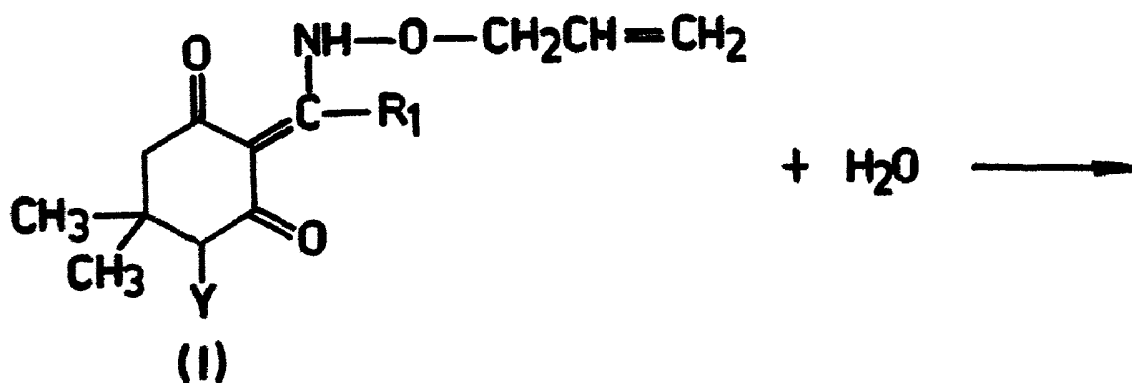
(I)

176584
Nemzetközi osztályozás:
A 01 N 9/02
C 07 C 49/30

C reakcióvázlat



D reakcióvázlat



176584
Nemzetközi osztályozás:
A 01 N 9/02
C 07 C 49/30