

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89154

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP A01n 9/14

Zgłoszono: 20.04.73 (P. 162 050)

Pierwszeństwo: 22.04.72 Republika
Federalna
Niemiec

Int. Cl.² A01N 9/14

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.74

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Badische Anilin — und Soda-Fabrik AG.,
Ludwigshafen (Republika Federalna Niemiec)

Środek chwastobójczy

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy.

Widomo już, że N-1-propylo-anilid kwasu chlorooctowego stosuje się jako herbicyd. Działanie jego jest jednak niezadawalające.

Stwierdzono, że podstawione amidy kwasów O-[aminosulfonylo]-glikolowych o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, taki jak na przykład metylowy, etylowy, propylowy, i-propylowy, n-butyłowy, i-butyłowy, II-rzęd.-butylowy, pentylowy, heksylowy, cykloalkilowy taki jak np. cyklopentylowy, cykloheksylowy lub grupę chlorowcoalkilową jak np. (*α*-chloroetylową), a pierścień amidowy, zawierający azot stanowi ewentualnie dwupierścieniowa cykloalkilimina ewentualnie podstawiona niższym rodnikiem alkilowym i która może zawierać dodatkowe heteroatomy, mają lepsze działanie chwastobójcze.

Według podanej definicji do grupy karbonamidowej mogą wchodzić np. niżej podane iminy: polimetylenoiminy: np. czterometylenoimina, pięciometylenoimina, 2-metylopięciometylenoimina, 3-metylopięciometylenoimina, 4-metylopięciometylenoimina, 2,4-dwumetylopięciometylenoimina, 2,5-dwumetylopięciometylenoimina, 2,6-dwumetylopięciometylenoimina, 2,4,6-trójmetylopięciometylenoimina, sześciometylenoimina, 2-metylosześciometylenoimina, 3-metylosześciometylenoimina, 4-metylosześciometylenoimina, siedmiometylenoimina, ośmiometylenoimina, 3-azabicyklo/3,2,2/nonan;

morfoliny: np. morfolina, 2-metylomorfolina, 2,5-dwumetylomorfolina, 2,6-dwumetylomorfolina, tiomorfolina, S,S-dwutlenek tiomorfoliny; piperazyny: np. 1-metylopiperazyna.

Nowe związki można stosować jako herbicydy w ilościach 0,1–10 kg/ha, przed siewem, po siewie, przed wzejściem lub po wzejściu roślin uprawnych.

Szczególnie skutecznie działają na trawy (Graminae) i stosuje się je jako herbicydy na przykład w uprawach następujących roślin: kukurydza (*Zea mays*), soja (*Glicine max. hispida*), bawełna (*Gossypium hirsutum*), buraki (*Beta vulgaris*), sorgo (*Sorghum bicolor*), rzepak (*Brassica napus*), groch (*Pisum sativum*), fasola (*Phaseolus vulgaris*) i sałata (*Lactuca sativa*).

Nowe związki wytwarza się przez reakcję podstawionego amidu kwasu glikolowego z chlorkiem aminosulfonylu wobec akceptora kwasu np. trójetyloaminy lub pirydyny.

Nowe środki można stosować w postaci roztworów, emulsji, zawiesin, zawiesin olejowych, proszków do opylarń lub granulatów. Postacie robocze zależą całkowicie od celów stosowania. W każdym przypadku winny one zawierać substancję w postaci dobrze zdyspergowanej.

Do wytwarzania roztworów do bezpośredniego opryskiwania stosuje się frakcje oleju mineralnego o średniej do wysokiej temperaturze wrzenia na przykład naftę, olej dieslowy, dalej oleje smoły węglowej oraz oleje roślinnego i zwierzęcego pochodzenia, ponadto cykliczne węglowodory, np. czterowodoronaftalen i alkilowanie naftaleny.

Wodne preparaty robocze można przygotować z koncentratów emulsji, past lub proszków zwilżalnych przez dodanie wody. Do wytworzenia emulsji substancje same lub rozpuszczone w wodzie homogenizuje się w wodzie za pomocą zwilżaczy lub dyspergatorów. Można również otrzymywać koncentraty składające się z substancji czynnej zwilżającej, przyczepnej, emulgującej lub dyspergującej i ewentualnie rozpuszczalnika, które następnie można rozcieńczać wodą. Do gotowych cieczy do opryskiwań można dodać oleje różnych typów.

Proszki do opylarń można otrzymać przez zmielenie substancji czynnych ze stałym nośnikiem, np. gliną lub nawozem sztucznym.

Granulaty można otrzymać przez związanie substancji czynnych na powierzchni nośników stałych. Ponadto stosując oleje można otrzymać zawiesiny do bezpośredniego opryskiwania. Nowe związki można mieszać z nawozami, i septycydami, fungicydami lub innymi herbicydami.

Poniższe przykłady IV–XIV ilustrują wynalazek, nie ograniczając jego zakresu. Przykłady I–IV mają charakter informacyjny i wyjaśniają, w jaki sposób wytwarza się najczęściej stosowane substancje czynne.

P r z y k ł a d I. Sześciometylenoamid kwasu 0-[izopropylamino-sulfonylo]-glikolowego.

Do roztworu 23,6 części wagowych sześciometylenoamidu kwasu glikolowego i 20,2 części wagowych trójetyloaminy w 660 częściach wagowych dwuchlorometanu dodaje się w temperaturze 0°C roztwór 32 części wagowych chlorku izopropylamino-sulfonylu w 92 częściach wagowych dwuchlorometanu.

Po 2 godzinach mieszaninę reakcyjną przemywa się rozcieńczonym kwasem solnym, wodą, roztworem dwuwęglanu sodu i ponownie wodą. Po osuszeniu siarczanem magnezu wydziela się z fazy organicznej przy zatężeniu pod zmniejszonym ciśnieniem surowy produkt o temperaturze topnienia 75–82°C, po przekrystalizowaniu z mieszaniny benzen/eter naftowy, czysty związek topi się w temperaturze 87–88°C. Związek przedstawia wzór 2.

W podobny sposób można wytworzyć związki o wzorze 1 zestawione w tablicy I.

Podstawione amidy kwasu glikolowego stosowane jako związki wyjściowe można otrzymać w znany sposób.

Na przykład siedmiometylenoamid kwasu glikolowego otrzymuje się przez reakcję siedmiometylenoiminy z 2,3-dioksolano-2,4-dionem (J.Chem.Soc. 1951, 1357).

P r z y k ł a d II. Siedmiometylenoamid kwasu glikolowego.

Do roztworu 41,5 części wagowych siedmiometylenoiminy w 90 częściach wagowych czterowodorofuranu wprowadza się, mieszając, w temperaturze 30–35°C roztwór 38 części wagowych 1,3-dioksolano-2,4-dionu w 90 częściach wagowych czterowodorofuranu. Po ustaniu wydzielenia się CO₂ roztwór reakcyjny zatęże się pod zmniejszonym ciśnieniem, a oleistą pozostałość destyluje się. Temperatura wrzenia 112–114°C/0,05 tor; $n_D^{25} = 1,5022$. Otrzymany związek przedstawia wzór 4. Otrzymuje się również amidy kwasu glikolowego w wyniku termicznego odszczepiania wody z glikolanów aminowych.

P r z y k ł a d III. Sześciometylenoamid kwasu glikolowego.

Mieszaninę 480 części wagowych sześciometylenoiminy i 670 części wagowych 57% wodnego roztworu kwasu glikolowego ogrzewa się do temperatury 195–210°C do ustania destylacji wody. Następnie pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Temperatura wrzenia 115–125°C/0,1 tor; $n_D^{25} = 1,4990$. Otrzymany związek przedstawia wzór 5.

Według przykładu II i III otrzymuje się między innymi następujące amidy kwasu glikolowego; związek o wzorze 6 o temperaturze topnienia 42–44°C, związek o wzorze 7 o temperaturze topnienia 39–41°C; związek o wzorze 8 o $n_D^{25} = 1,4860$; związek o wzorze 9, związek o wzorze 10, związek o wzorze 11, związek o wzorze 12 o $n_D^{25} = 1,4920$, związek o wzorze 13 o temperaturze topnienia 54–56°C, związek o wzorze 14, związek o wzorze 15 o temperaturze topnienia 70–72°C, związek o wzorze 16, związek o wzorze 17, związek o wzorze 18 o temperaturze topnienia 164–166°C, związek o wzorze 19, związek o wzorze 20, związek o wzorze 21 o temperaturze wrzenia 108–115°C/0,1 mm Hg; $n_D^{20} = 1,4881$.

P r z y k ł a d IV. W naczyniach wypełnionych gliniastym piaskiem umieszczonych w szklarni wysiewa się nasiona bawełny (*Gossypium hirsutum*) soi (*Soja hispida*), buraków (*Beta vulgaris*), wyczyrca polnego (*Alopecurus myosuroides*), owsa gluchego (*Avena fatua*), wiechliny jednorocznej (*Poa annua*), *Eleusine indica*,

Setaria faberii i chwastnicy jednostronnej (*Echinochloa crus galli*). Następnie glebę traktuje się sześciometylenoamidem kwasu 0-[izopropylloaminosulfonylo]-glikolowego (I) i porównawczo N-izopropylloanilidem kwasu chlorooctowego (II) w dawkach 1,5 kg/ha każdorazowo zdyspergowanych w 500 litrach wody.

Po 4–5 tygodniach substancja czynna wykazuje, przy tej samej tolerancji przez rośliny uprawne, znacznie silniejsze działanie chwastobójcze niż substancja czynna II.

Wynik podaje się w tablicy II.

Przykład V. Rośliny takie jak bawełnę (*Gossypium hirsutum*), soję (*Soja hispida*), ryż (*Oryza sativa*), kukurydzę (*Zea mays*), buraki (*Beta vulgaris*), wyczyniec polny (*Alopecurus myosuroides*), wiechlinę zwyczajną (*Poa trivialis*), owies głuchy (*Avena fatua*), Eleusina indica, ciborę (*Cyperus esculentus*), i chwastnicę jednostronną (*Echinochloa crus galli*) o wysokości 3–17 cm traktuje się dawkami 1 kg/ha zdyspergowanymi każdorazowo w 500 litrach wody sześciometylenoamidu kwasu 0-[izopropylloaminosulfonylo]-glikolowego (I) i porównawczo N-izopropylloanilidem kwasu chlorooctowego (II).

Po 3–4 tygodniach stwierdzono, że substancja czynna I ma korzystniejszą selektywność w stosunku do bawełny, soi i buraków oraz lepsze działanie chwastobójcze niż substancja czynna (II).

Wyniki podaje się w tablicy III.

Przykład VI. Miesza się 90 części wagowych związku I z 10 częściami wagowymi N-metylo- α -pirolidonu i otrzymuje się roztwór nadający się do stosowania w postaci mniejszych kropeł.

Przykład VII. Rozpuszcza się 20 części wagowych związku w mieszaninie składającej się z 80 części wagowych ksylenu, 10 części wagowych produktu addycji 8–10 moli tlenu etylenu do 1 mola N-jednoetanolamidu kwasu olejowego, 5 części soli wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego i 5 części wagowych produktu addycji 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Wlewa się i drobno dysperguje roztwór w 100 000 częściach wagowych wody otrzymując wodną zawiesinę zawierającą 0,02% wagowo substancji czynnej.

Przykład VIII. Rozpuszcza się 20 części wagowych związku I w mieszaninie składającej się z 40 części wagowych cykloheksanonu, 30 części wagowych izobutanolu. 20 części wagowych produktu addycji 7 moli tlenu etylenu do 1 mola izooktylofenolu i 10 części wagowych produktu addycji 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Roztwór wylewa się i drobno dysperguje w 100 000 części wagowych wody otrzymując wodną zawiesinę zawierającą 0,02% wagowo substancji czynnej.

Przykład IX. Rozpuszcza się 20 części wagowych związku I 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 addycji 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Roztwór wylewa się i drobno dysperguje w 100 000 częściach wagowych wody otrzymując wodną zawiesinę zawierającą 0,02% wagowo substancji czynnej.

Przykład X. Miesza się dobrze 20 części substancji czynnej I z 3 częściami wagowymi soli sodowej kwasu dwuizobutylo-naftaleno- α -sulfonowego, 17 częściami wagowymi soli sodowej kwasu ligninosulfonowego z ługu posiarzynowego i 60 częściami wagowymi sproszkowanego żelu krzemionkowego i następnie miele się w młynie młotowym. Mieszaninę dysperguje się drobno w 20 000 części wagowych wody otrzymując ciecz do opryskiwania zawierającą 0,1 części wagowej substancji czynnej.

Przykład XI. Miesza się dokładnie 3 części wagowe związku I z 97 częściami wagowymi drobnoziarnistego kaolinu. Otrzymuje się w ten sposób proszek do opylania zawierający 3% wagowe substancji czynnej.

Przykład XII. Miesza się dokładnie 30 części wagowych związku I z mieszaniną składającą się z 92 części wagowych sproszkowanego żelu krzemionkowego i 8 części wagowych oleju parafinowego, natryskanego na powierzchnię żelu.

Otrzymuje się w ten sposób preparat substancji czynnej o dobrej przyczepności.

Przykład XIII. Naczynia umieszczone w szklarni wypełnia się gliniastą glebą piaszczystą i wysiewa się nasiona różnych roślin. Bezpośrednio po tym traktuje się substancjami: I (związek o wzorze 22), II (związek o wzorze 23), III (związek o wzorze 24), IV (związek o wzorze 25), V (związek o wzorze 26), VI (związek o wzorze 27), VII (związek o wzorze 28), VIII (związek o wzorze 29), IX (związek o wzorze 30) i porównawczo związkiem X (związek o wzorze 31). Dawki są każdorazowo zdyspergowane w 500 litrach wody w stosunku do hektaru. Dawka wynosi każdorazowo 1,5 kg/ha. Po 4–5 tygodniach stwierdzono, że substancje czynne I–IX mają lepsze działanie chwastobójcze przy takiej samej tolerancji przez rośliny uprawne niż substancja czynna X.

Wynik próby podaje się w tablicy IV.

Przykład XIV. Rośliny o wysokości 3–17 cm znajdujące się w szklarni traktuje się substancjami czynnymi: I (związek o wzorze 22), II (związek o wzorze 23), III (związek o wzorze 24), IV (związek o wzorze 25), V (związek o wzorze 26), VI (związek o wzorze 27), VII (związek o wzorze 28), VIII (związek o wzorze 29),

IX (związek o wzorze 30) i porównawczo substancję czynną X (związek o wzorze 31), każdorazowo zdyspergowanymi lub zemulgowanymi w 800 litrach wody/ha. Dawka wynosi każdorazowo 1 kg/ha substancji czynnej.

Po 3–4 dniach stwierdzono, że substancje czynne I–IX są lepiej tolerowane przez rośliny uprawne niż substancja czynna X.

Wynik prób podaje się w tablicy V.

Zastrzeżenie patentowe

Środek chwastobójczy, z n a m i e n n y t y m, że zawiera stały lub ciekły nośnik oraz podstawiony amid kwasu O-[aminosulfonylo]-glikolowego o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, cykloalkilowy lub grupę chlorowcoalkilową i pierścieniowa grupa amidowa zawierająca azot jest pochodną ewentualnie dwupierścieniowej cykloalkiliminy, ewentualnie podstawionej niższym rodnikiem alkilowym i może zawierać dodatkowe heteroatomy w pierścieniu.

Tablica I

R	Wzór 3	Temperatura topnienia w °C
H	sześciometylenoimina	105–107
CH ₃		107–109
C ₂ H ₅	sześciometylenoimina	100–101
n-C ₃ H ₇		59– 61
n-C ₄ H ₉		44– 46
II-rzęd.-C ₄ H ₉		48– 50
2-chloroetyl		88– 90
CH ₃		124–126
C ₂ H ₅		125–127
n-C ₃ H ₇		83– 85
i-C ₃ H ₇		98–101
H	czterometylenoimina	128–120
CH ₃		142–144
C ₂ H ₅		119–121
n-C ₃ H ₇		83– 84
i-C ₃ H ₇		100–102
n-C ₄ H ₉		89– 91
i-C ₄ H ₉		78– 79
II-rzęd.-C ₄ H ₉		79– 81
2-chloroetyl		137–135
CH ₃	4-metylopięciometylenoimina	124–126
i-C ₃ H ₇		100–102
H	3-aza-bicyklo[3,2,2]-nonan	139–141
CH ₃		111–113
C ₂ H ₅		116–117
n-C ₃ H ₇		78– 80
i-C ₃ H ₇		105–107
n-C ₄ H ₉		91– 93
i-C ₄ H ₉	3-aza-bicyklo[3,2,2]-nonan	92– 94
II-rzęd.-C ₄ H ₉		88– 90
CH ₃		73– 75
C ₂ H ₅		73– 74
n-C ₃ H ₇		52– 53
i-C ₃ H ₇		64– 66
i-C ₃ H ₇		106–108
CH ₃		203–206
i-C ₃ H ₇		144–147
C ₂ H ₅	3-etylo-4-metylopięciometylenoimina	43– 44
i-C ₃ H ₇		71– 72

Tablica II

Roślina	Substancja czynna	
	I	II
Rośliny uprawne	0	0
<i>Gossypium hirsutum</i>	0	0
Soja hispida	0	0
<i>Beta vulgaris</i>	0	0
Chwasty		
<i>Alopecurus myosuroides</i>	100	40
<i>Avena fatua</i>	90	30
<i>Poa annua</i>	100	60
<i>Eleusine indica</i>	100	55
<i>Setaria faberii</i>	100	65
<i>Echinochloa crus galli</i>	100	70

0 = roślina nie uszkodzona

100 = roślina całkowicie uszkodzona

Tablica III

Roślina	Substancja czynna	
	I	II
Rośliny uprawne		
<i>Gossypium hirsutum</i>	0	10
Soja hispida	5	10
<i>Oryza sativa</i>	10	25
<i>Zea mays</i>	0	0
<i>Beta vulgaris</i>	0	5
Chwasty		
<i>Alopecurus myosuroides</i>	90	40
<i>Poa trivialis</i>	90	30
<i>Avena fatua</i>	75	20
<i>Eleusine indica</i>	95	15
<i>Cyperus esculentus</i>	95	45
<i>Echinochloa crus galli</i>	100	40

0 = roślina nieuszkodzona

100 = roślina całkowicie zniszczona

Tablica IV

Roślina	Substancja czynna w kg/ha									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Rośliny uprawne										
<i>Gossypium hirsutum</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Soja hispida</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Beta vulgaris</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Chwasty										
<i>Alopecurus myosuroides</i>	100	100	100	100	100	100	100	80	85	40
<i>Avena fatua</i>	95	90	90	75	75	50	50	85	95	30
<i>Poa annua</i>	100	100	100	100	100	100	95	90	80	60
<i>Eleusine indica</i>	100	100	100	90	90	90	95	80	80	55
<i>Setaria faberii</i>	100	100	100	100	100	95	70	75	70	65
<i>Echinochloa crus galli</i>	100	100	100	100	100	100	75	95	75	70

0 = roślina nieuszkodzona

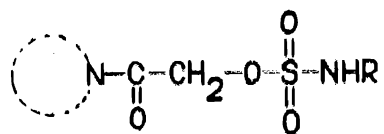
100 = roślina całkowicie zniszczona

Tablica V

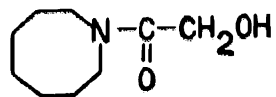
Roślina	Substancja czynna w kg/ha									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Rośliny uprawne										
<i>Gossypium hirsutum</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
<i>Soja hispida</i>	5	0	0	5	5	10	0	0	0	10
<i>Oryza sativa</i>	15	10	15	15	15	0	0	0	0	25
<i>Zea mays</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Beta vulgaris</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
Chwasty										
<i>Alopecurus myosuroides</i>	100	90	80	100	100	50	50	100	75	40
<i>Poa trivialis</i>	95	90	80	95	95	50	50	100	80	30
<i>Avena fatua</i>	80	60	65	70	70	30	40	80	70	20
<i>Eleusine indica</i>	95	90	90	95	95	30	30	70	60	15
<i>Cyperus esculentus</i>	75	75	70	70	70	50	50	60	50	45
<i>Echinochloa crus galli</i>	100	100	95	95	95	50	45	95	60	40

0 = roślina nieuszkodzona

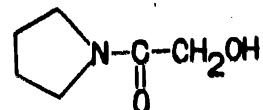
100 = roślina całkowicie zniszczona



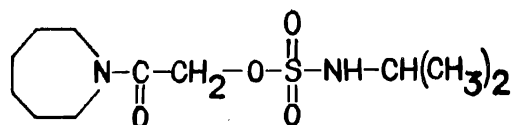
Wzór1



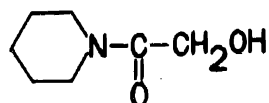
Wzór4



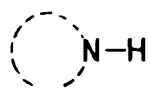
Wzór6



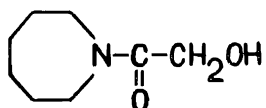
Wzór2



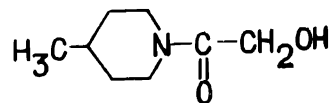
Wzór7



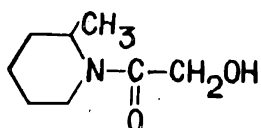
Wzór3



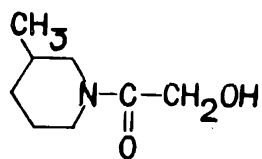
Wzór5



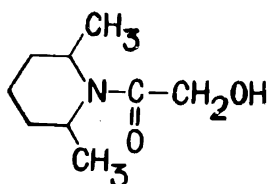
Wzór8



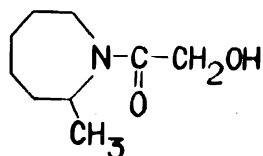
Wzór9



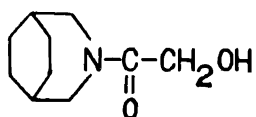
Wzór10



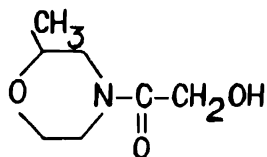
Wzór11



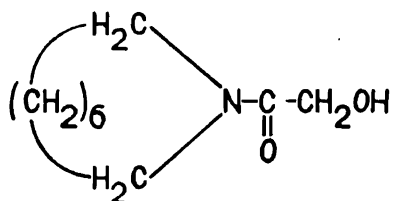
Wzór12



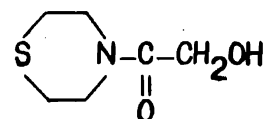
Wzór 13



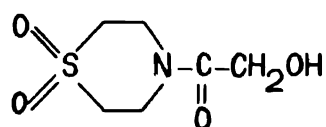
Wzór 16



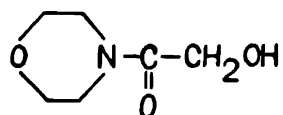
Wzór 14



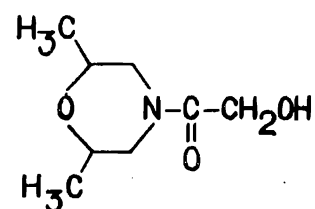
Wzór 17



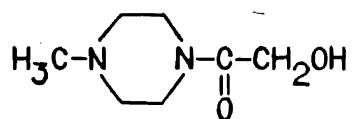
Wzór 18



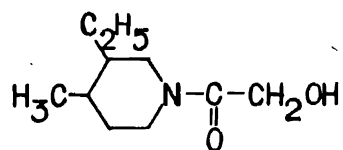
Wzór 15



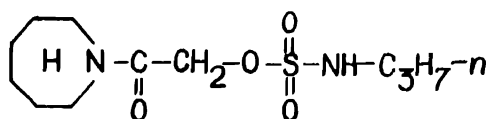
Wzór 19



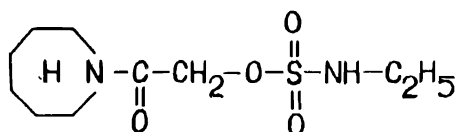
Wzór 20



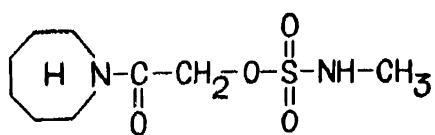
Wzór 21



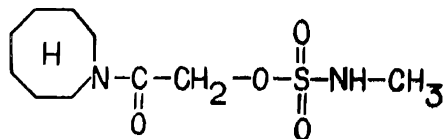
Wzór 22



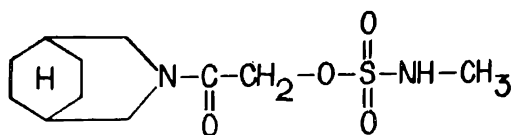
Wzór 23



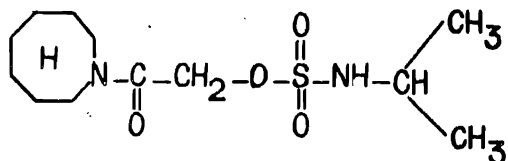
Wzór24



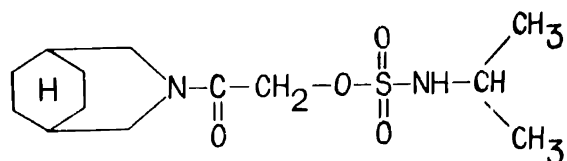
Wzór27



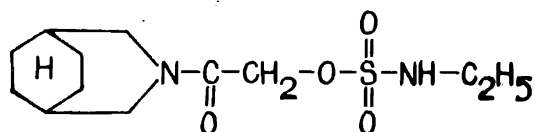
Wzór25



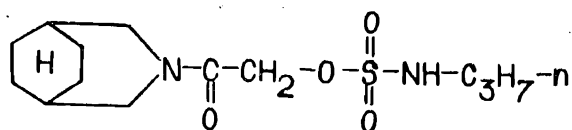
Wzór28



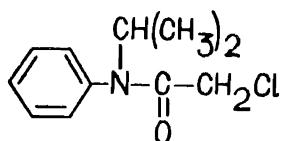
Wzór26



Wzór29



Wzór30



Wzór31