

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

77353

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.01.72 (P. 152 914)

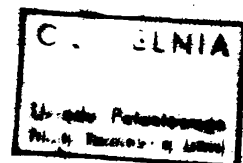
Pierwszeństwo: 15.01.71 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 15.04.73

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

MKP A01n 9/20

Int. Cl². A01N 9/20



Twórcy wynalazku: _____

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

Środek chwastobójczy

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zawierający jako substancję czynną nowe podstawione pochodne m-trójfluorometylofenylomocznika.

Znane jako środki chwastobójcze pochodne m-trójfluorometylofenylomocznika, np. N-m-trójfluorometylofenylo-N,N'-dwumetylomocznik nie wykazują zadawalającego działania chwastobójczego.

Stwierdzono, że dobre właściwości chwastobójcze wykazują nowe, podstawione pochodne m-trójfluorometylofenylomocznika o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ oznacza grupę alkilową, alkenylovą, alkinylovą, cykloalkilową, aralkilową lub arylovą albo grupę o wzorze 2, w którym R₃ ma to samo znaczenie co R₁, a X oznacza atom tlenu lub siarki i R₂ oznacza grupę alkilową o 1-3 atomach węgla, grupę metoksylovą lub atom wodoru.

Nowe, podstawione pochodne m-trójfluorometylofenylomocznika wykazują działanie chwastobójcze szczególnie wobec chwastów jednoliściennych, odmian prosa i chwastów dwuliściennych w dawkach 1-5 kg substancji czynnej na jeden hektar. Substancje te stosuje się do zwalczania niepożądanych roślin w uprawach bawełny, kukurydzy, zboża i trzciny cukrowej. Dawkowanie substancji prowadzi się przez bezpośrednie traktowanie roślin lub gleby substancjami czynnymi, które stosuje się w postaci drobnego rozproszenia, na przykład w postaci roztworu, zawiesiny, emulsji lub pyłu.

Skuteczność biologiczna wymienionych substancji w dużym stopniu niezależna jest od grupy R₁, która ma wyżej podane znaczenie, ponieważ skutecznym czynnikiem jest ugrupowanie o wzorze 3.

Pochodne mocznika otrzymuje się w reakcji chlorków kwasu N-m-trójfluorometylofenylo-N- α -metoksy- (względnie -metylotio- lub -acyloksy-) -karbaminowego z odpowiednimi pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi aminami.

Produktem wyjściowym dla podstawionego chlorku kwasu karbaminowego jest chlorek kwasu N-m-trójfluorometylofenylo-N-chlorometylokarbaminowego, który wytwarza się w dwustopniowej reakcji. W pierwszym stopniu reakcji m-trójfluorometyloanilina reaguje z paraformaldehydem, a w drugim stopniu fosgenuje się powstałą sześciohydrotriaszynę względnie N-metyleno- (m-trójfluorometyloanilinę). Chlorki kwasu N-m-trójfluorometylofenylo-N- α -metoksy- (względnie -metylotio- lub -acyloksy-) -karbaminowego otrzymuje się przez reakcję chlorku kwasu N-m-trójfluorometylofenylo-N-chlorometylokarbaminowego z odpowiednimi alkoholami, merkaptanami, lub kwasami karboksylowymi.

Sposób wytwarzania objaśniają niżej podane przykłady.

Przykład I. Wytwarzanie N-m-trójfluorometylofenylo-N-metoksymetylo-N',N'-dwumetylomocznika.

322 części wagowych m-trójfluorometyloaniliny i 120 części wagowych paraformaldehydu w 200 częściach wagowych benzenu ogrzewa się do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną i oddziela powstałą w reakcji wodę. Po zakończeniu reakcji, to jest gdy przestanie wydzielać się woda, oddestylowuje się mieszaninę poreaekcyjną pod zmniejszonym ciśnieniem aż temperatura pozostałości osiągnie 100°C. W reakcji otrzymuje się 1, 3, 5, -trój-(m-trójfluorometylofenylo)-sześciohydrotriazynę.

2 mole fosgenu wprowadza się do 50 części wagowych chloroformu w temperaturze 0°C i wkrapla do przygotowanego roztworu w temperaturze 0°C 1 mol 1, 3, 5-trój-(m-trójfluorometylofenylo)-sześciohydrotriazyny w 50 częściach chloroformu. Następnie całość pozostawia się do osiągnięcia temperatury pokojowej i ogrzewa do temperatury wrzenia 2–3 godziny pod chłodnicą zwrotną.

Po tym okresie czasu oddestylowuje się rozpuszczalnik i pozostałość frakcjonuje. W reakcji otrzymuje się chlorek kwasu N-m-trójfluorometylofenylo-N-chlorometylokarbaminowego. Wydajność 45%. Temperatura wrzenia 110°C przy 0,5 mm Hg.

1 mol chlorku kwasu N-m-trójfluorometylofenylo-N-chlorometylokarbaminowego miesza się przez 6 godzin z 6 molami metanolu w temperaturze 50°C i w atmosferze przepływu azotu. Następnie nie przerywając przepływu azotu miesza się jeszcze przez noc, po czym oddestylowuje nadmiar metanolu i pozostałość frakcjonuje. W reakcji otrzymuje się chlorek kwasu N-m-trójfluorometylofenylo-N-metoksymetylokarbaminowego. Wydajność co najmniej 90%. Temperatura wrzenia 98°C przy 0,3 mm Hg.

W podobny sposób jak wyżej wytwarza się następujące zestawione w tablicy 1 chlorki kwasów karbaminowych o wzorze ogólnym 4.

Tablica 1

X	R ₁	Wzór sumaryczny	Ciężar cząsteczkowy	Temperatura wrzenia lub topnienia °C
O	wzór 5	C ₁₂ H ₁₃ ClF ₃ NO ₂	295,5	0,5 mm 122–124
O	-CH ₂ -C≡CH	C ₁₂ H ₁₃ ClF ₃ NO ₂	291,5	0,3 mm 116–118
O	wzór 6	C ₁₇ H ₂₅ ClF ₃ NO ₂	365,5	0,3 mm 148–150
O	-(CH ₂) _n -CH ₃	C ₂₁ H ₃₁ ClF ₃ NO ₂	421,5	0,4 mm 154–156
O	wzór 7	C ₁₅ H ₁₇ ClF ₃ NO ₂	335,5	0,5 mm 139–142
O	wzór 8	C ₁₆ H ₁₃ ClF ₃ NO ₂	343,5	0,3 mm 144–145
O	wzór 9	C ₁₇ H ₁₅ ClF ₃ NO ₂	357,5	0,3 mm 152–153
O	wzór 10	C ₁₅ H ₁₁ ClF ₃ NO ₂	329,5	0,1 mm 143
S	-CH ₃	C ₁₀ H ₉ ClF ₃ NOS	283,5	0,4 mm 108–110
S	-(CH ₂) _n CH ₃	C ₁₁ H ₃₁ ClF ₃ NOS	437,5	0,5 mm 160–161

0,21 mola dwumetyloaminy rozpuszcza się w 100 ml cykloheksanu i wkrapla w temperaturze pokojowej 0,1 mola chlorku kwasu N-m-trójfluorometylofenylo-N-metoksymetylokarbaminowego, całość miesza się przez noc, po czym dodaje wodę i oddziela fazę organiczną. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik i pozostałość poddaje destylacji frakcjonowanej pod zmniejszonym ciśnieniem. W reakcji otrzymuje się N-m-trójfluorometylofenylo-N-metoksymetylo-N', N'-dwumetylomocznik. Temperatura wrzenia 87–90°C przy 0,01 mm Hg.

W podobny sposób jak wyżej można wytworzyć następujące zestawione w tablicy 2 pochodne mocznika o wzorze ogólnym 1.

Tablica 2

X	R ₁	R ₂	Wzór sumaryczny	Ciężar cząsteczkowy	Temperatura wrzenia lub topnienia °C
S	CH ₃	CH ₃	C ₁₂ H ₁₅ F ₃ N ₂ OS	292	0,01 mm 92–93
S	CH ₃	OCH ₃	C ₁₂ H ₁₅ F ₃ N ₂ O ₂ S	308	0,03 mm 91–92
O	-CH ₂ -C≡CH	CH ₃	C ₁₄ H ₁₅ F ₃ N ₂ O ₂	300	0,01 mm 84
O	wzór 7	CH ₃	C ₁₇ H ₂₃ F ₃ N ₂ O ₂	344	0,02 mm 108–110

ciąg dalszy tablicy 2

O	-CH ₃	H	C ₁₁ H ₁₃ F ₃ N ₂ O ₂	262	0,01 mm 111-113
O	wzór 8	H	C ₁₇ H ₁₇ F ₃ N ₂ O ₂	338	0,05 mm 112-114
O	wzór 8	CH ₃	C ₁₈ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₂	352	0,02 mm 102-103
O	-(CH ₂) ₁₁ CH ₃	CH ₃	C ₂₃ H ₃₇ F ₃ N ₂ O ₂	430	0,01 mm 124-127
O	wzór 5	CH ₃	C ₁₄ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₂	304	0,01 mm 99-101
O	-C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₃ H ₁₇ F ₃ N ₂ O ₂	290	0,02 mm 89- 92

Przykład II. Rozpuszcza się 0,1 mola chlorowodoru O,N-dwumetylohydroksyloaminy w 30 ml wody i dodaje 70 ml chloroformu. Następnie wkrapla się w temperaturze 10°C do roztworu 0,1 mola wodorotlenku sodowego w 16 ml wody, 0,1 mola chlorku kwasu N-m-trójfluorometylofenylo-N-metoksymetylokarbaminowego, utrzymując temperaturę 10°C. Po dwugodzinnym mieszaniu oddziela się warstwę chloroformową, oddestylowuje rozpuszczalnik a pozostałość poddaje destylacji frakcjonowanej.

W reakcji otrzymuje się N-ni-trójfluorometylofenylo-N-metoksymetylo-N'-metylo-N'-metoksymocznik. Temperatura wrzenia 91-94°C przy 0,05 mm Hg.

Przykład III. Do 54,4 części chlorku kwasu N-chlorometylo-N-(m-trójfluorometylofenylo)-karbaminowego wkrapla się 72 g kwasu octowego w temperaturze 70°C i w atmosferze przepływu azotu. Następnie roztwór ogrzewa się przez 4 godziny w temperaturze 80-85°C i destyluje. W reakcji otrzymuje się 40 części chlorku kwasu N-acetoksymetylo-N-(m-trójfluorometylofenylo)-karbaminowego o wzorze 11. Temperatura wrzenia 119-122°C przy 0,05 mm Hg.

100 części cykloheksanu z 5 częściami dwumetyloaminy miesza się i do mieszaniny w temperaturze pokojowej wkrapla się 14 części chlorku kwasu N-acetoksymetylo-N-(m-trójfluorometylofenylo)-karbaminowego. Mieszaninę miesza się jeszcze przez noc w temperaturze pokojowej, po czym produkt reakcji zadaje się wodą, dobrze wytrząsa, oddziela fazę organiczną, suszy i dekantuje. W reakcji otrzymuje się 6,5 części N-acetoksymetylo-N-(m-trójfluorometylofenylo)-N', N'-dwumetylomocznika o wzorze 12. Temperatura wrzenia 133-135°C przy 0,1 mm Hg.

W niżej podanej tabeli 3 zestawione są odmiany pochodnych mocznika o wzorze ogólnym 13.

Tablica 3

X	R ₁	R ₂	Wzór sumaryczny	Ciężar cząsteczkowy	Temperatura wrzenia lub topnienia +/, °C
S	CH ₃	CH ₃	C ₁₃ H ₁₅ F ₃ N ₂ O ₂ S	320	0,01 mm 140-144
O	-CH ₂ CH ₃	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₇ F ₃ N ₂ O ₄	334	0,02 mm 145-147
O	-C(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₁₆ H ₂₁ F ₃ N ₂ O ₃	346	++/
O	wzór 10	CH ₃	C ₁₈ H ₁₇ F ₃ N ₂ O ₃	366	++/
O	-CH ₃	H	C ₁₂ H ₁₃ F ₃ N ₂ O ₃	290	0,01 mm 148-150
O	wzór 8	CH ₃	C ₁₉ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₃	380	++/

Pochodne mocznika z oznaczeniem⁺ można destylować tylko w bardzo wysokiej próżni, ponieważ łatwo następuje rozkład związku.

Pochodne mocznika z oznaczeniem⁺⁺ są lepkiem olejem i nie dają się destylować.

Stwierdzono niespodziewanie, że silne działanie chwastobójcze w zasadzie nie zależy istotnie od rodzaju podstawników R₁ o znaczeniu jak wyżej.

Jak już wspomniano, środki chwastobójcze według wynalazku mogą być stosowane jako roztwory, emulsje, zawiesiny, lub środki do rozpylania. Postacie użytkowe środków zależne są całkowicie od celów stosowania i w każdym przypadku muszą zapewniać dobre rozproszenie substancji czynnej.

Celem wytworzenia roztworów nadających się bezpośrednio do rozpryskiwania można stosować jako cieczy do rozpryskiwania węglowodory o temperaturach wrzenia powyżej 150°C, np. czterohydronaftalen lub alkiłowany naftalen, lub cieczy organiczne o temperaturach wrzenia powyżej 150°C, posiadające jedną lub kilka grup

funkcjonalnych, np. grupa ketonowa, grupa eterowa, grupa estrowa, lub grupa amidowa, przy czym grupa ta może stanowić podstawnik przy łańcuchu węglowodorowym, albo być częścią składową pierścienia heterocyklicznego.

Wodne postaci użytkowe sporządzić można z koncentratów emulsji, past lub zwilżalnych proszków (proszki do rozpryskiwania) przez zmieszanie z wodą. Celem wytworzenia emulsji można substancje lub rozpuszczone substancje w rozpuszczalnikach homogenizować w wodzie lub w rozpuszczalnikach organicznych przy pomocy środków zwilżających lub dyspergujących, np. produktów addycyjnych politlenku etylu. Można również wytworzyć koncentraty nadające się do rozcieńczenia wodą, składające się z substancji czynnej, środka emulgującego lub dyspergującego i ewentualnie rozpuszczalnika. Ponadto można wytworzyć z olejami dyspersję olejową.

Środki do rozpylania wytwarza się przez zmieszanie lub wspólne zmielenie substancji czynnej ze stałym nośnikiem, np. krzemionką, talkiem, gliną lub nawozem.

Przykład IV. W szklarni napełniono doświadczalne donice glebą gliniasto-piaskową i zasiano oddzielnie nasionami *Gossypium hirsutum*, *Echinochloa crus-galli*, *Poa annua*, *Poa trivialis* i *Chenopodium album*.

Następnie glebę w donicach potraktowano substancjami czynnymi o wzorach 14, 15 i 16 w ilości 2 kg na 1 hektar i dla porównania 2 kg na 1 hektar substancji czynnej w postaci N-m-trójfluorometylofenylo-N', N'-dwumetylomocznika. W każdym przypadku do rozproszenia substancji czynnej stosowano 500 litrów wody na 1 hektar.

Po 4–5 tygodniach substancje czynne o wzorze 14, 15 i 16 w porównaniu ze związkiem porównawczym wykazały silniejsze działanie chwastobójcze. Wyniki badań zestawiono w następującej tabelicy 4.

Tabela 4

Rodzaj roślin	Substancja czynna			
	o wzorze 14	o wzorze 15	o wzorze 16	porównawcza
Rośliny uprawne:				
<i>Gossypium hirsutum</i>	0	0	0	0
Rośliny nieuprawne:				
<i>Echinochloa crus-galli</i>	86	98	87	80
<i>Poa annua</i>	95	97	92	85
<i>Poa trivialis</i>	90	98	90	80
<i>Chenopodium album</i>	97	100	97	95

0 = bez szkody; 100 = całkowite zniszczenie

Przykład V. Rośliny *Triticum vulgare*, *Echinochloa crus-galli*, *Poa annua*, *Poa trivialis*, *Chenopodium album* i *Sinapis arvensis* o wysokości 6–18 cm potraktowano substancjami czynnymi o wzorach 14, 15 i 16 w ilości po 1,5 kg na 1 hektar i dla porównania 1,5 kg na 1 hektar substancji czynnej w postaci N-m-trójfluorometylofenylo-N', N'-dwumetylomocznika. W każdym przypadku do rozproszenia substancji czynnej stosowano 500 litrów wody na 1 hektar. Po 3–4 tygodniach stwierdzono, że substancje czynne o wzorach 14, 15 i 16 wykazują w porównaniu ze związkiem porównawczym silniejsze działanie chwastobójcze w stosunku do chwastów jedno- i dwuliściennych. Wyniki badań zestawiono w następującej tabelicy 5.

Tabela 5

Rodzaj roślin	Substancja czynna			
	o wzorze 14	o wzorze 15	o wzorze 16	porównawcza
Rośliny uprawne:				
<i>Triticum vulgare</i>	5	5	0	5
Rośliny nieuprawne				
<i>Echinochloa crus-galli</i>	92	97	94	85
<i>Poa annua</i>	90	96	92	82
<i>Poa trivialis</i>	93	96	91	80
<i>Chenopodium album</i>	98	97	97	95
<i>Sinapis arvensis</i>	99	98	98	95

0 = bez szkody; 100 = całkowite zniszczenie

Przykład VI. Odłóg porośnięty roślinami *Raphanus raphanistrum*, *Vicia villosa*, *Gonolobus arvensis*, *Galeopsis tetrahit*, *Cyperus esculentus*, *Echinochloa crus-galli*, *Digitaria sanguinalis*, *Cynodon dactylon*, *Lolium perenne*, *Alopecurus myosuroides* i *Agropyron repens* o wysokości wzrostu roślin 10–30 cm potraktowano substancjami czynnymi o wzorach 14, 15 i 16 w ilości po 4 kg na 1 hektar. W każdym przypadku do rozproszenia substancji czynnej stosowano 500 litrów wody na 1 hektar. Po 3 tygodniach chwasty jedno- i dwuliścienne całkowicie wyginęły.

Przykład VII. Poletka doświadczalne obsiano *Chenopodium album*, *Sinapis arvensis*, *Cyperus esculentus*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum*, *Dactylis glomerata* i *Setaria viridis*. Następnie potraktowano poletka substancjami czynnymi o wzorach 14, 15, 16 w ilości po 4 kg na 1 hektar. W każdym przypadku do rozproszenia substancji czynnej stosowano 500 litrów wody na 1 hektar. Po 5 tygodniach stwierdzono, że rośliny całkowicie wyginęły.

Przykład VIII. Miesza się 90 części wagowych związku o wzorze 14 z 10 częściami wagowymi N-metylo- α -pirolidonu i otrzymuje roztwór, który nadaje się do stosowania w postaci bardzo drobnych kropelek.

Przykład IX. Rozpuszcza się 20 części wagowych związku o wzorze 15 w mieszaninie składającej się z 80 części wagowych ksylenu, 10 części wagowych produktu przyłączenia 8–10 moli tlenu etylenu do 1 mola N-monoetanoloamidu kwasu olejowego i 5 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Po dobrym wymieszaniu roztworu ze 100 000 częściami wagowymi wody otrzymuje się wodną zawiesinę zawierającą 0,02% wagowego substancji czynnej.

Przykład X. Rozpuszcza się 20 części wagowych związku o wzorze 15 w mieszaninie składającej się z 40 części wagowych cykloheksanu, 30 części wagowych izobutanolu, 20 części wagowych produktu przyłączenia 7 moli tlenu etylenu do 1 mola izooktylofenolu i 10 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Po dobrym wymieszaniu roztworu ze 100 000 częściami wagowymi wody, otrzymuje się wodną zawiesinę zawierającą 0,02% wagowego substancji czynnej.

Przykład XI. Rozpuszcza się 20 części wagowych substancji o wzorze 14 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 tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Po dobrym wymieszaniu roztworu ze 100 000 częściami wagowymi wody otrzymuje się wodną zawiesinę zawierającą 0,02% wagowego substancji czynnej.

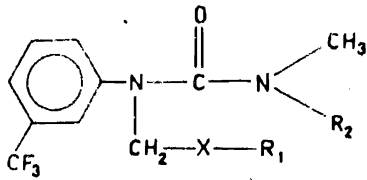
Przykład XII. Miesza się starannie 20 części wagowych substancji czynnej o wzorze 15 z 3 częściami wagowymi soli sodowej kwasu dwu-izobutylo-naftaleno- α -sulfonowego, 17 częściami wagowymi soli sodowej kwasu ligninosulfonowego z ługów posulfitowych i 60 częściami wagowymi sproszkowanego żelu krzemionkowego. Następnie mieszaninę miele się w młynie młotkowym. Po dobrym wymieszaniu w 20 000 częściach wagowych wody otrzymuje się ciecz do rozpryskiwania, zawierającą 0,1% wagowego substancji czynnej.

Przykład XIII. Miesza się dokładnie 3 części wagowe związku o wzorze 16 z 97 częściami wagowymi drobno sproszkowanego kaolinu. W ten sposób otrzymuje się środek do rozpylania, zawierający 3% wagowe substancji czynnej.

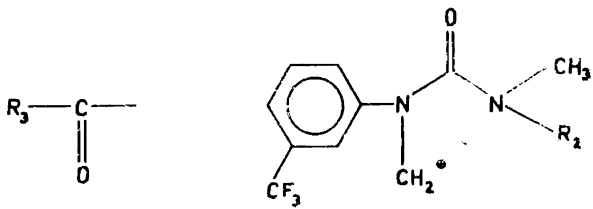
Przykład XIV. Miesza się dokładnie 30 części wagowych związku o wzorze 14 z mieszaniną 92 części wagowych sproszkowanego żelu krzemionkowego i 8 części wagowych oleju parafinowego. Olejem parafinowym zrasza się powierzchnię żelu. W ten sposób otrzymuje się preparat o dobrej przyczepności.

Zastrzeżenie patentowe

Środek chwastobójczy, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera podstawioną pochodną m-trójfлуorometylofenylomocznika o ogólnym wzorze 1, w którym (R_1) oznacza grupę alkilową, alkenylową, alkinyłową, cykloalkilową, aralkilową lub aryłową albo grupę o wzorze 2, w którym (R_3) posiada to samo znaczenie co (R_1), a (X) oznacza atom tlenu lub siarki i (R_2) oznacza grupę alkilową o 1–3 atomach węgla, grupę metoksyłową lub wodór oraz stały lub ciekły nośnik.

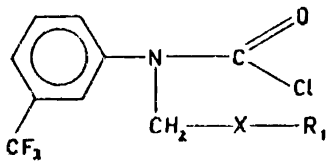


WZÓR 1

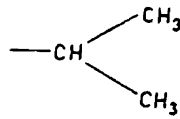


WZÓR 2

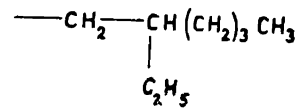
WZÓR 3



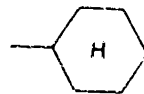
WZÓR 4



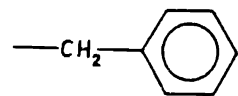
WZÓR 5



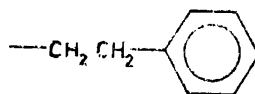
WZÓR 6



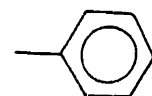
WZÓR 7



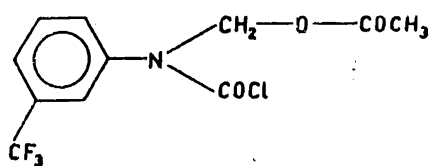
WZÓR 8



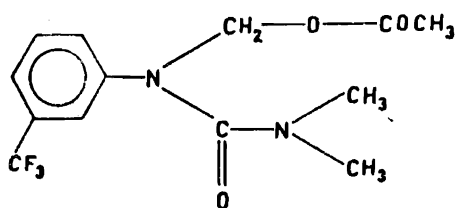
WZÓR 9



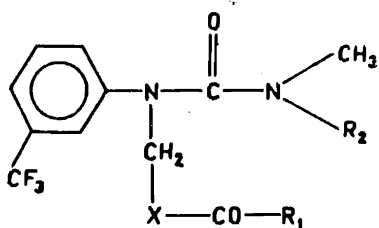
WZÓR 10



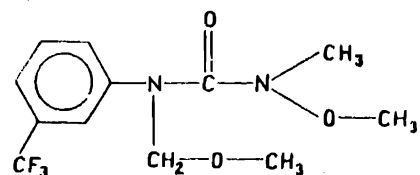
WZÓR 11



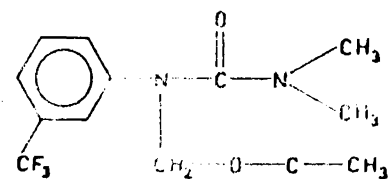
WZÓR 12



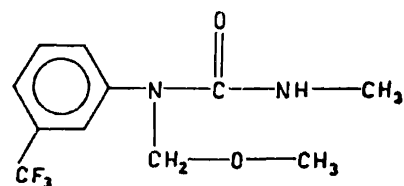
WZÓR 13



WZÓR 14



WZÓR 15



WZÓR 16