

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

130980

Patent dodatkowy nr

do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 03 25 (P. 222 990)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 10 02

Opis patentowy opublikowano: 1987 10 15

Int. Cl⁸

C07C 103/34//
A01N 37/30

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Monsanto Company, St. Louis,
Missouri (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania nowych orto-alkoksypodstawionych 2-chlorowcoacetanilidów i środek chwastobójczy zawierający nowe 2-chlorowcoanilidy

1

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania nowych orto-alkoksypodstawionych 2-chlorowcoacetanilidów o działaniu chwastobójczym, środek chwastobójczy zawierający te związki, stosowany do selektywnego zwalczania niepożądanego rośliności w uprawach rolniczych, takich jak uprawy roślin jednoliściennych, na przykład, pszenicy, sorgo i ryżu oraz dwuliściennych, na przykład, buraka cukrowego i soi.

Znane są sposoby syntezy 2-chlorowcoacetanilidów, posiadających różne podstawniki w pierścieniu fenylovym oraz przy anilidowym atomie węgla.

Znane są pochodne 2-chlorowcoacetanilidów, w których podstawniki, takie jak grupa alkilowa, alkoksylowa i/lub alkoksyalikilowa lub inne umieszczone są w pierścieniu fenylovym lub na atomie azotu; patrz, na przykład, opisy patentowe RFN nr nr 2 402 983 i 2 405 183, oraz opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 966 811 i 3 976 471.

W wymienionym opisie patentowym RFN nr 2 402 983 zastrzega się podobne związki, podstawione w położeniu 2' i 6' grupą alkilową i/lub alkoksyalikilową oraz grupą alkoksyalikilową przy atomie azotu. Jednak grupa alkoksyalikilowa przyłączona do atomu azotu, w cząsteczce związku według opisu patentowego RFN nr 2 402 983, nie może posiadać mniej niż dwa atomy węgla rozdzielające atom azotu od atomu tlenu, w odróżnieniu od pod-

2

stawionego grupą alkoksymetylową 2-chlorowcoacetanilidu. Ponadto, w wymienionym opisie patentowym RFN, nr 2 402 983, nie zastrzega się żadnego związku 2-chlorowcoacetanilidu posiadającego grupę alkoksyalikilową przyłączoną do pierścienia anilidowego, ponadto nie zastrzega się w tym opisie jakiegokolwiek sposobu wytwarzania takich związków.

W opisie patentowym RFN nr 2 405 183 i w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 966 811 i 3 976 471 zastrzeżono związki 2-chlorowcoacetanilidów, posiadające przyłączone do pierścienia fenylovego grupy alkoksyalikilowe, lecz w innych położeniach niż pożądanego według wynalazku związki orto (to znaczy podstawione w położeniu 2' i 6'). Ponadto, podstawniki atomu azotu w związkach według wymienionych opisów nr nr 3 966 811 i 3 976 471 są inne niż podstawniki w związkach według niniejszego wynalazku, to znaczy w opisie 3 966 811 przedstawia się jako podstawnik grupę 2,2-dwualkoksyalikilową, zaś w opisie nr 3 976 471 grupę alkilidenoaminooksymetylową.

Znane są również 2-chlorowcoacetanilidy, w których cząsteczce atom azotu podstawiony jest grupą alkoksyalikilową lub dwualkoksyalikilową, lecz w pierścieniu fenylovym posiadają inne podstawniki. Typowe przykłady takich związków, przedstawiono w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 442 945, 3 547 620, 3 983 174,

3 952 056, 3 937 730, 4 019 894, 4 021 224, 4 025 554 i 4 086 080.

Sposoby wytwarzania związków analogicznych do związków których sposób wytwarzania jest przedmiotem wynalazku opisano w wyżej wymienionych opisach patentowych. Przykładowy znany sposób obejmuje chlorowcoacetylowanie odpowiednio podstawionej aniliny, na przykład drugorzędowych amin aromatycznych, w których cząsteczce pierścień fenyłowy i atom azotu są odpowiednio podstawione. Inny sposób obejmuje reakcję odpowiednio podstawionej aniliny z chlorowcoalkoholami, na przykład z chlorowcopropanolem, w celu przyłączenia łańcucha hydroksyalkilowego do atomu azotu, następnie przeprowadzenie chloroacetylowania i na koniec przeprowadzenie eteryfikacji grupy hydroksyalkilowej przy użyciu alkoholu, w celu uzyskania odpowiedniego związku N-alkoksyalkilowego.

Jeden z wcześniejszych sposobów polega na chlorowcoacetylowaniu odpowiednio podstawionego feniloazometylidynu w celu uzyskania jego adduktu N-chlorowcometylowego, który następnie poddaje się reakcji z alkoholem i otrzymuje odpowiedni związek N-alkoksyalkilowy. Sposobem alternatywnym addukt N-chlorowcometylowy poddaje się reakcji z odpowiednio podstawioną solą oksymu i uzyskuje odpowiedni produkt (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 976 471).

W sposobie według wynalazku, użycie czterofluoroboranu srebra lub innego ciężkiego metalu, jako katalizatora, jest podobne do sposobu opisanego przez J. C. Sheehana i jego współpracowników (Journal American, Chem. Soc. 89, 2 strony 362 i następne, zwłaszcza strony 364 i 368, 18 stycznia, 1967), dla 2,2-dwumetylopropylowego przegrupowania 2-bromo-3,3-dwumetylo-N-IIIrzbutylobutyramidu przy użyciu czterofluoroboranu srebra. Sposób ten opisano jednak jako usuwanie bromowodoru, zachodzące przy odłączeniu atomu chlorowca w położeniu 2. Zgodnie z tym, sposób opisany przez Sheehana i jego współpracowników dowodzi labilności atomu chlorowca w położeniu 2, w obecności czterofluoroboranu srebra.

We wcześniejszych doniesieniach literaturowych nie ujawniono sposobu wytwarzania 2-chlorowcoacetanilidów w reakcji alkoholu ze związkiem pośrednim będącym halogenkiem orto-benzylowym w celu wytworzenia odpowiedniej pochodnej eterowej.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania nowych 2-chlorowcoacetanilidów o działaniu chwastobójczym, środek chwastobójczy zawierający takie związki jako składnik aktywny. Nowe związki znajdują zastosowanie, zwłaszcza do hamowania rozwoju szkodliwych chwastów w uprawach soi, pszenicy, buraków cukrowych, ryżu i sorgo.

Sposobem według niniejszego wynalazku wytwarza się nowe związki o wzorze 1, w którym X oznacza atom chlorowca, R i R₁ niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, grupę alkilową o 1—10 atomach węgla, alkoksymetylową ewentualnie podstawioną jedną lub dwiema grupami alkilowymi o 1—4 atomach węgla, R₂ i R₃ niezależnie od siebie

oznaczają atom wodoru, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla lub grupę alkoksylową, o 1—4 atomach węgla, R₄ oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1—10 atomach węgla, alkenylową, fenyłową ewentualnie podstawioną grupami alkilowymi lub alkoksylowymi o 1—5 atomach węgla, atomem chlorowca lub grupą nitrową, zaś n oznacza liczbę całkowitą 0—4, włącznie.

Sposób wytwarzania związków o wzorze 1 według wynalazku polega na przeprowadzeniu reakcji związku o wzorze 2 ze związkiem o wzorze R₄OH, w których to wzorach podstawniki R, R₁, R₂, R₃ i R₄ mają powyżej podane znaczenia, zaś X₁ oznacza atom chloru, bromu lub jodu. Reakcję tę przeprowadza się korzystnie w obecności kationu ciężkiego metalu, na przykład, srebra, ołowiu, miedzi i tym podobnych lub w obecności innych kwasów Lewisa, na przykład, w obecności AlCl₃, SnCl₄, ZnCl₂ i tym podobnych. Kationy te wprowadza się w postaci związków, takich jak octany, tlenki, azotany, czterofluoroborany i tym podobne. Alternatywnie, gdy we wzorze 2 X₁ oznacza atom bromu lub jodu, wówczas zamiast związku o wzorze R₄OH stosuje się pochodne R₄OH alkoholany o 1—10 atomach węgla w cząsteczce, metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, na przykład, metanolany, etanolany, propanolany i tym podobne, sodu, potasu, rubidu, magnezu, cynku, kadmu i miedzi.

Powyższy sposób okazał się niespodziewany, ponieważ znana jest labilność atomu chlorowca w położeniu 2 grupy N-acetylowej. Tak więc dla związków zawierających w cząsteczce atom chlorowca umieszczony w miejscach zasadniczo identycznych lub o stosunkowo podobnej reaktywności, powstaje problem w odniesieniu do różnego sposobu zastępowania atomów chlorowca w grupach chlorowcoalkilowych podstawiających grupy aryłowe, na przykład, atomów przyłączonych do grupy benzyłowej lub ksylilowej z zachowaniem atomu chlorowca w grupie 2-acetylowej, co prowadzi do wytworzenia pożądaných pochodnych. Na przykład, wcześniejsze usiłowania reagowania anionów J⁻ lub OCH₃⁻ z jedną lub obydwoma grupami chlorowcoalkilowymi przyłączonymi do grupy benzyłowej w 2',6'-bis(chlorometylo/-N-/metoksymetylo/-2-chloroacetanilidzie powodowało częściowe podstawienie chloru dla wszystkich trzech miejsc występowania atomów chlorowców. Tym samym proste podstawienie atomów chloru nukleofilami w opisywanych związkach stało się niewystarczające.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że atomy chlorowców w grupach chlorowcometylowych podstawiających grupę aryłową, na przykład grupę benzyłową, ksylilową i tym podobne, można selektywnie aktywować bez równoczesnego aktywowania również labilnego atomu chlorowca przyłączonego do grupy 2-acetylowej poprzez zastosowanie czterofluoroboranu srebra. Ponadto, jak wspomniano wyżej, w alternatywnym sposobie, w pewnych przypadkach, na przykład, jeśli w położeniach orto znajdują się grupy jodoalkilowe lub bromoalkilowe, to grupy te można eteryfikować przy użyciu nadmiaru alkoholu i równomolowej ilości alkoholany metalu alkalicznego lub metali ziem alkalicznych, na przykład alkoholany sodowego.

Warunki przeprowadzania procesu nie są czynnikiem krytycznym, chociaż na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze od około -80°C do 180°C , korzystnie $0-125^{\circ}\text{C}$, a zwłaszcza $25-100^{\circ}\text{C}$, jednak w celu zapewnienia odpowiedniego czasu reakcji i ciśnienia (które może przybierać wartości wyższe lub niższe od atmosferycznego) można stosować zarówno temperaturę wyższą jak i niższą tak by zapewnić całkowity przebieg reakcji. Podobnie, stężenia reagentów nie mają zasadniczego znaczenia, lecz specjalistom znany jest fakt, że dla przedstawionych niżej szczególnych postaci sposobu według wynalazku dobiera się odpowiednie stosunki reagentów.

Stosowane w niniejszym opisie określenie „grupa alkilowa” lub połączone określenie „grupa alkoksymetylowa” oznacza pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędową grupę alkilową.

Korzystnymi związkami wytwarzanymi sposobem według wynalazku ze względu na zastosowanie w środkach chwastobójczych, są związki o wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, zwłaszcza chloru, R_1 i R_4 oznaczają niższe grupy alkilowe, zwłaszcza metylowe, R oznacza grupę alkilową lub alkoksymetylową o 1–10 atomach węgla, zwłaszcza grupę alkilową lub alkoksymetylową o 1–5 atomach węgla oraz R_2 i R_3 oznaczają atomy wodoru.

Reprezentatywnymi przykładami związków o wzorze 1, są związki, w których podstawniki R , R_1 , R_2 , R_3 i R_4 oznaczają grupę metylową, etylową, propylową, izopropylową, n-butyłową, pierwszorzędową grupę izobutyłową, drugorzędową grupę izobutyłową oraz trzeciorzędowe grupy butylowe, ponadto podstawniki R , R_1 i R_4 oznaczają również grupę n-amyłową, grupy amyłowe o łańcuchu rozgałęzionym, normalne i rozgałęzione grupy heksylowe, heptyłowe, oktyłowe, nonylowe i decylowe oraz R_4 oznacza grupę alkenylową o 2–10 atomach węgla, korzystnie grupę alkenylową o 2–4 atomach węgla, zwłaszcza grupę alilową.

Korzystnymi związkami są N-2'-bis lub N-2'-6'-tris/alkoksymetylo/-2-chlorowcoacetanilidy, zawierające w grupach alkoksymetylowych takie same grupy alkilowe jak w grupie alkoksylowej. Związki te wytwarzają się przy użyciu katalizatora będącego czterofluoroboranem srebra, rozpuszczonym w alkoholu o wzorze $R_4\text{OH}$, w którym R_4 oznacza taką samą grupę alkilową jaka występuje w grupie alkoksylowej R we wzorze 2. W tym przypadku eteryfikacja zachodzi selektywnie w grupie 2' i/lub 6'-chlorowcoalkilowej, co przedstawiono niżej w przykładzie XVIII. Z drugiej strony, jeśli podstawnik alkilowy R_4 w alkoholu o wzorze $R_4\text{OH}$ oznacza grupę alkilową inną niż grupa alkilowa w grupie alkoksylowej grupy alkoksymetylowej R we wzorze 2, może zachodzić reakcja transesteryfikacji pomiędzy podstawnikami R i R_4 dająca związki N-2'-bis- lub N-2',6'-tris/alkoksymetylowe/ zawierające takie same alkilowe grupy R_4 w grupach alkoksymetylowych.

Inna postać sposobu według wynalazku dotyczy wytwarzania związków 2-chlorowcoanilidowych o różnych grupach alkoksymetylowych przy atomie azotu oraz w położeniu 2' i/lub 6' (to znaczy w

położeniu orto w odniesieniu do anilidowego atomu azotu). Związki tego typu wytwarzają się w reakcji N-2'-bis- lub N-2',6'-tris/alkoksymetylo/-2-chlorowcoacetanilidu o wzorze 1 z alkoholem o wzorze $R_4\text{OH}$, w którym R_4 oznacza grupę alkilową inną, zwykle większą niż grupa alkilowa w położeniu N i 2' i/lub 6', przy czym reakcję prowadzi się w obecności sulfonowego kwasu organicznego, takiego jak kwas metanosulfonowy. W takim przypadku transesteryfikacja zachodzi selektywnie pomiędzy grupą R_4 i grupą alkoksymetylową przy atomie azotu. Wytwarzanie związków tego typu przedstawiono niżej w przykładzie XXII. Omówiony proces transesteryfikacji jest przedmiotem oddzielnego wynalazku dokonanego przez innych twórców.

Alternatywnie, związki wymienione wyżej o takich samych lub różnych grupach alkoksymetylowych przyłączonych do atomu azotu i w położeniu 2' i/lub 6', można wytwarzać za pomocą N-alkilowania anionu drugorzędowego 2-chlorowcoacetamidu zawierającego jeden lub większą ilość podstawników o-alkoksymetylowych w cząsteczce, prowadzonego przy użyciu czynnika alkilującego, takiego jak eter chlorowcoalkilowoalkilowy, na przykład, eter chlorometylowometylowy.

Zamieszczony niżej przykład XXIII, przedstawia przykładowo proces N-alkilowania dający N-2'-bis/alkoksymetylo/-2-chlorowcoacetanilidy. Związki opisywane wyżej można wytwarzać również w reakcji alkoholów o wzorze $R_4\text{OM}$, w którym M oznacza atom metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, ze związkami o wzorze 2, w którym R oznacza grupę alkoksymetylową, X oznacza atom chloru, zaś X_1 oznacza atom bromu lub jodu.

Środki chwastobójcze według wynalazku są użyteczne do stosowania jako selektywnie działające środki chwastobójcze do stosowania na miejsca, na których należy zahamować wzrost niepożądanych roślin oraz ochraniać wzrost roślin uprawnych.

W celu jaśniejszego przedstawienia niniejszego wynalazku opisano go bardziej szczegółowo niżej. Związki wytwarzane sposobem według wynalazku wytwarzają się ze związków pośrednich, które charakteryzują się obecnością podstawników chlorowcometylowych w jednym lub obu położeniach orto pierścienia anilidowego. Te pośrednie związki są również nowe i stały się przedmiotem innego zgłoszenia patentowego złożonego przez „wynalazców niniejszego wynalazku, którzy opracowali wiele sposobów wytwarzania tych produktów pośrednich.

Wśród tych sposobów można wymienić wolnorodnikowe chlorowcowanie 2-chlorowcoacetanilidów, korzystnie prowadzone w obecności światła nadfioletowego. Chlorowanie zachodzi łatwo, dając jednochlorowe pochodne grupy N-metylowej i/lub grupy alkilowej w położeniu orto, lecz nie daje podstawienia w położeniu α - lub w pierścieniu cząsteczki. Bromowanie przy użyciu bromu, a zwłaszcza N-bromoimidom kwasu bursztynowego, jest selektywne prowadząc do uzyskiwania wyłącznie pochodnych jednobromowych w grupie orto-alkilowej, nawet w obecności grupy N-metylowej. W zamieszczonych poniżej przykładach przedstawiono również przykłady wytwarzania związków pośred-

nich. Wszystkie wartości temperatury podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. W przykładzie tym przedstawia się alternatywne sposoby wytwarzania związku pośredniego, N-metoksymetylo/-2',6'-bis(chlorometylo/-2-chloroacetanilidu, stosowanego w sposobie według wynalazku.

a). W Kolbie o pojemności 500 ml umieszcza się 2-chloro-N-2',6'-trójmetyloacetanilid (21,1 g, 0,1 mola) w 200 ml czterochlorku węgla i oświetla 0,2 amperową lampą emitującą promienie nadfioletowe. W czasie mieszania pod powierzchnią cieczy wprowadza się chlor (0,1 mola, 7 g). Reakcja ta jest nieznacznie egzotermiczna i temperatura wzrasta od 20°C do 40°C. Po zakończeniu dodawania chloru uzyskuje się zasadniczo bezbarwny roztwór. Na podstawie widma magnetycznego rezonansu protonowego (nmr) stwierdza się, że podstawienie nastąpiło w obydwu grupach metylowych, zarówno podstawionej przy pierścieniu fenylovym jak i przy atomie azotu. Natomiast nie stwierdzono podstawienia typu $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})$ ani atomu wodoru w pierścieniu. Mieszaninę oziębia się do temperatury około 5°C i dodaje kolejną porcję chloru (0,1 mola). Wykonane następnie widmo magnetycznego rezonansu protonowego wykazuje obecność mieszaniny jednopodstawionych pochodnych grup N- CH_3 i grupy metylowej w pierścieniu.

Następnie dodaje się trzeci molały równoważnik chloru, uzyskując dobre wyniki analizy spektralnej. Całość pozostawia się w ciągu tygodnia, po czym oddestylowuje rozpuszczalnik otrzymując gęsty olej. Część oleju krystalizuje się z mieszaniny pentanu i eteru, uzyskując krystaliczny produkt o temperaturze topnienia 70—75°C. W celu krystalizacji korzystnie stosuje się również dwusiarczek węgla. Otrzymany po krystalizacji produkt, na podstawie widma magnetycznego rezonansu protonowego (oraz dalszych jego reakcji), określa się jako 2-chloro-N-2',6'-tris-/chlorometylo/acetanilid.

Większość oleju (7 g) ogrzewa się w 250 ml metanolu na łaźni parowej w ciągu 10 minut, po czym stopniowo oziębia i oddestylowuje rozpuszczalnik do objętości około 50 ml. Uzyskuje się krystaliczny produkt, który odsącza się. Otrzymuje się 5 g produktu o temperaturze topnienia 111—114°C. Produkt ten po krystalizacji z czterochlorku węgla wykazuje temperaturę topnienia 117—118°C.

Analiza elementarna: dla wzoru sumarycznego $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{NO}_2$:

obliczono: C 46,40 H 4,54 N 4,51 Cl 34,24
znaleziono: C 44,48 H 4,33 N 4,64 Cl 34,96.

Produkt ten identyfikuje się jako wymieniony wyżej produkt pośredni.

b). Stwierdzono również, że wymieniony związek pośredni można wytwarzać ze wstępnie wytworzonego związku N-chlorometylowego (uzyskanego z chlorku chloroacetylenu i azometylidyny, 2-chloro-N-/chlorometylo-2',6'-acetoksyd (10 g, 0,04 mola) w 200 ml czterochlorku węgla poddaje się reakcji z 0,081 mola (5,8 g) chloru w temperaturze 40—45°C. Następnie dodaje się jeszcze 1,4 g chloru, by uzupełnić straty spowodowane lotnością chloru. Rozpuszczalnik oddestylowuje się, pozostałość ogrzewa w temperaturze wrzenia z około 300

ml metanolu w ciągu 1/2 godziny, następnie oddestylowuje 2/3 objętości roztworu, zawartość stałą zeskrobuje, odsącza i otrzymuje 6,4 g osadu.

Przykład II. Dwa gramy (0,0065 mola) związku otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I, to znaczy N-/metoksymetylo/2',6'-bis(chlorometylo/-2-chloroacetanilidu, umieszcza się w 25 ml metanolu, ogrzewa do rozpuszczenia i dodaje 0,0135 mola (2,7 g) czterofluoroboranu srebra (AgBF_4) rozpuszczonego w 10 ml metanolu. Całość miesza się i ogrzewa w temperaturze 35—40°C. Odsącza się tylko 0,8 g chlorku srebra. Ogrzewając małe próbki przesącza można uzyskać tylko niewiele więcej osadu. Większą ilość osadu uzyskuje się jeśli przed ogrzewaniem dodaje się większą ilość czterofluoroboranu srebra. Dlatego do przesącza dodaje się dalsze 2,5 g czterofluoroboranu srebra, całość ogrzewa w temperaturze wrzenia w ciągu trzech minut i otrzymuje w temperaturze wyższej niż 55°C w ciągu kolejnych 10 minut. Osad odsącza się, zaś przesącz ogrzewa w kolbie ssawkowej na płytce grzejnej, po czym ponownie sączy, otrzymując 0,1 g (łącznie 1,6 g) osadu chlorku srebra. Odsączony roztwór pozostawia się w ciągu nocy w lodówce. Następnie dodaje się dalsze 2,0 g czterofluoroboranu srebra, całość ogrzewa w ciągu 5 minut i uzyskuje kolejne 0,1 g AgCl (co odpowiada łącznie 7,2 g AgBF_4). Objętość roztworu metanolowego zmniejsza się do około 1/5 początkowej objętości i dodaje do 5% roztworu wodorowęglanu sodowego. Otrzymuje się osad Ag_2O (3,1 g). Osad odsącza się i dodaje chlorek sodowy i chlorek metylenu. Wodny roztwór soli kilkakrotnie ekstrahuje się chlorkiem metylenu. Po wysuszeniu, z organicznego roztworu pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się rozpuszczalnik i uzyskuje 1,2 g oleju o barwie jasnożółtej.

Analiza elementarna: dla wzoru sumarycznego $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClNO}_4$:

obliczono: C 55,72 H 6,68 N 4,64 Cl 11,75,
znaleziono: C 55,71 H 6,69 N 4,65 Cl 11,78.

Przykład III. N-/metoksymetylo/-2',6'-bis(chlorometylo/-2-chloroacetanilid (2,5 g, 0,0081 mola) umieszcza się w 100 ml izopropanolu oraz dodaje 0,6 g AgBF_4 . Całość ogrzewa się w temperaturze wrzenia w ciągu 1 godziny, po czym oziębia. Odsącza się 2,3 g chlorku srebra. Przesącz poddaje się działaniu 5% roztworu wodorowęglanu sodowego, ekstrahuje chlorkiem metylenu dodając chlorek sodowy w celu całkowitego usunięcia jonów srebra i odzyskania produktu. Mieszaninę sączy się, odziera z przesącza warstwę organiczną i oddestylowuje z niej rozpuszczalnik za pomocą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskuje się 2,3 g produktu w postaci oleju. Produkt ten w widmie magnetycznego rezonansu protonowego nie wykazuje obecności grupy metoksylowej zaś charakteryzuje się obecnością trzech grup izopropoksylowych. Surowy produkt destyluje się pod ciśnieniem 6,66 Pa w temperaturze 200—210°C przy użyciu aparatu Kugela i otrzymuje 1,3 oleju o barwie bursztynowej. Produkt ten nie wykazuje zmian w widmie magnetycznego rezonansu protonowego.

Analiza elementarna: dla wzoru $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4$:
obliczono: C 62,24 H 8,37 Cl 9,19 N 3,63

znaleziono: C 62,10 H 7,84 Cl 8,25 N 4,16 %

Produkt ten identyfikuje się jako N-2',6'-tris/izopropoksymetylo/-2-chloroacetanilid.

Przykład IV. 2',6'-bis/1-chloroetylo/-N-metylo-2-bromoacetanilid (0,01 mola) umieszcza się w około 75 ml metanolu zawierającego 2,4 g (0,012 mola) AgBF_4 . Całość pozostawia się w ciemności w ciągu nocy, po czym sączy oddzielając chlorek srebra, oddestylowuje rozpuszczalnik, pozostałość rozpuszcza w czystym chlorku metylenu, przemycza wodnym roztworem chlorku sodowego i węglanu sodowego, po czym suszy nad siarczanem magnezowym. Po wysuszeniu i odsączeniu, oddestylowuje się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość krystalizuje i/lub oczyszcza za pomocą sublimowania pod zmniejszonym ciśnieniem.

Analiza elementarna: dla wzoru sumarycznego $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BrNO}_2$ (%):

obliczono: C 52,33 Br 23,21 N 4,07,

znaleziono: C 49,75 Br 25,57 N 3,98.

Produkt uzyskuje się z wydajnością 19%, charakteryzuje się on temperaturą topnienia 86–95°C. Produkt ten identyfikuje się jako 2',6'-bis/1-metoksyetylo/-N-metylo-2-bromoacetanilid.

Przykład V. 2'-bromometylo/-6'-IIIrz.butylo-N-metylo-2-bromoacetanilid (3,7 g, 0,01 mola) umieszcza się w 150 ml metanolu i dodaje 2,4 g AgBF_4 w 50 ml metanolu. Całość pozostawia się w ciągu trzech godzin, następnie odsącza się 1,6 g bromku srebra, pozostawia w ciągu nocy i odsącza jeszcze 0,1 g bromku srebra (teoretycznie 1,9 g). Z mieszaniny oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik, zaś pozostałość poddaje działaniu mieszaniny chlorku metylenu, chlorku sodowego i 10% roztworu węglanu sodowego. Po odsączeniu (sączek brezentowy) z przesączu oddestylowuje się rozpuszczalnik i otrzymuje olej, z którego samorzutnie krystalizuje produkt. Po krystalizacji z heksanu uzyskuje się ciało stałe o barwie białej i temperaturze topnienia 72–74°C.

Analiza elementarna: dla wzoru sumarycznego $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BrNO}_2$ (%):

obliczono: C 54,88 H 6,76 Br 24,34 N 4,27,

znaleziono: C 54,87 H 6,77 Br 24,26 N 4,29.

Produkt ten identyfikuje się jako 2'-metoksymetylo/-6'-IIIrz.butylo-N-metylo-bromoacetanilid.

Przykład VI. 2'-bromometylo/-6'-IIIrz.butylo-N-metylo-2-chloroacetanilid (5 g, 0,015 mola) rozpuszcza się w 250 ml etanolu i w temperaturze pokojowej dodaje 3,3 g AgBF_4 w 50 ml etanolu w postaci klarownego roztworu. Natychmiast wytrąca się osad bromku srebra o barwie żółtej. Całość pozostawia się w ciemności w ciągu nocy, po czym odsącza osad bromku srebra, zaś etanol oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się w chlorku metylenu, przemycza 150 ml 10% roztworu węglanu sodowego, do którego dodaje się chlorek sodowy. Po przesączeniu oddziela się warstwę organiczną, przemycza wodą i rozpuszczalnik oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość krystalizuje się z heptanu i ponownie krystalizuje z etanolu uzyskując 3,0 g produktu o temperaturze topnienia 77–78°C.

Analiza elementarna: dla wzoru sumarycznego $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{ClNO}_2$ (%):

obliczono: C 64,52 H 8,12 N 4,70,

znaleziono: C 63,50 H 7,81, N 4,82.

Produkt ten identyfikuje się jako 2'-etoksymetylo/-6'-IIIrz.butylo-N-metylo-2-chloroacetanilid.

Przykład VII. 2'-bromometylo/-6'-IIIrz.butylo-N-metylo-2-chloroacetanilid (1,7 g, 0,005 mola) umieszcza się w dwuchloroetylenie i dodaje do roztworu zawierającego 0,7 g p-krezolu i 1,0 g AgBF_4 w dwuchloroetylenie. Natychmiast wytrąca się teoretyczna ilość osadu bromku srebra. Całość pozostawia się w czasie nie dłuższym niż 1/2 godziny, roztwór poddaje działaniu roztworu chlorku sodowego i odsącza w celu usunięcia śladowych ilości jonów srebra. Roztwór organiczny przemycza się 5% roztworem wodorotlenku sodowego w celu usunięcia fenolu. Następnie dodaje się chlorek metylenu i całość przemycza wodą, suszy nad siarczanem magnezu, sączy i z przesączu pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje rozpuszczalnik. Pozostałość krystalizuje się z izopropanolu i po ponownej krystalizacji uzyskuje 0,3 g stałego produktu o barwie białej i temperaturze topnienia 148–152°C.

Analiza elementarna: dla wzoru sumarycznego:

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{ClNO}_2$ (%):

obliczono: C 70,08 H 7,28 N 3,89,

znaleziono: C 69,93 H 7,29 N 3,84.

Produkt ten identyfikuje się jako 2'-p-toliloksymetylo/-6'-IIIrz.butylo-N-metylo-2-chloroacetanilid.

Przykład VIII. 2'-bromometylo/-6'-IIIrz.butylo-N-metylo-2-chloroacetanilid (1,6 g, 0,005 mola) umieszcza się w metanolu i dodaje metanолоw roztwór 0,95 g p-nitrofenolanu sodowego. Całość ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin, oziębia, zeskrobuje i uzyskuje 0,8 g stałego osadu o temperaturze topnienia 185–186°C. Część osadu krystalizuje się z acetonitrylu i uzyskuje krystaliczną substancję o barwie białej i temperaturze topnienia 186–187°C.

Analiza elementarna: dla wzoru sumarycznego:

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_4$ (%):

obliczono: C 61,46 H 5,93 Cl 9,07 N 7,17,

znaleziono: C 61,37 H 6,01 Cl 9,12 N 7,09.

Produkt ten identyfikuje się jako 2'-p-nitrofenoksy/-metylo/-6'-IIIrz.butylo-N-metylo-2-chloroacetanilid.

Przykład IX. 2'-chlorometylo/-6'-IIIrz.butylo-N-metylo-2-chloroacetanilid (0,01 mola) umieszcza się w około 75 ml IIIrz.butanolu zawierającego 2,4 g (0,012 mola) AgBF_4 . Całość pozostawia się w ciągu nocy w ciemności, sączy w celu usunięcia osadu chlorku srebra, oddestylowuje rozpuszczalnik, pozostałość rozpuszcza w czystym chlorku metylenu, przemycza wodnym roztworem chlorku sodowego i węglanu sodowego, po czym suszy nad siarczanem magnezu. Po odsączeniu i wysuszeniu, oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik i pozostałość krystalizuje i/lub destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem.

Analiza elementarna: dla wzoru sumarycznego $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2$ (%):

obliczono: C 66,34 H 8,66 N 4,30,

znaleziono: C 65,21 H 8,49 N 4,41.

Produkt ten wykazuje temperaturę topnienia 65–67°C, uzyskuje się go z wydajnością 46% i iden-

tyfikuje jako 2'-IIIrz.butoksymetylo/-6'-IIIrz.butylo-N-metylo-2-chloroacetanilid.

Przykład X. Sposobem opisanym w przykładzie IX, lecz stosując n-propanol zamiast IIIrz.-butanolu uzyskuje się produkt w postaci ciała stałego o barwie białej i temperaturze topnienia 53—54°C z wydajnością 64%. Związek ten daje następujące wyniki w analizie elementarnej: dla wzoru $C_{17}H_{26}ClNO_2$ (%):

obliczono: C 65,47 H 8,40 N 4,49,

znaleziono: C 64,42 H 8,15 N 4,63.

Produkt ten identyfikuje się jako 2'-n-propoksymetylo/-6'-IIIrz.butylo-N-metylo-2-chloroacetanilid.

Przykład XI. Sposobem opisanym w przykładzie VI, lecz stosując metanol zamiast etanolu, uzyskuje się produkt o barwie białej, który po krystalizacji z metanolu wykazuje temperaturę topnienia 74—75°C. Produkt otrzymuje się z wydajnością 70%.

Analiza elementarna: dla wzoru $C_{15}H_{22}ClNO_2$ (%):

obliczono: C 63,48 H 7,81 N 4,94,

znaleziono: C 63,47 H 7,83 N 4,97.

Produkt ten identyfikuje się jako 2'-metoksymetylo/-N-metylo-2-chloroacetanilid.

Przykład XII. 2'-bromometylo/-6'-IIIrz.butylo-2-chloroacetanilid (1,6 g, 0,005 mola) umieszcza się 25 ml metanolu i w 20 ml metanolu dodaje się 1 g (około 0,005 mola) $AgBF_4$. Natychmiast wytrąca się teoretyczna ilość osadu bromku srebra. Bez dalszego wyczekiwania osad odsąca się i z przesączu oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik. Do pozostałości dodaje się 10% roztwór węgla sodowego, chlorek metylenu i chlorek sodowy. Mieszaninę sączy się przez lejek z filtrem ze spiekane go szkła przy użyciu jak najmniej zmniejszonego ciśnienia, oddziela się warstwę organiczną i pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje z niej rozpuszczalnik. Uzyskuje się 0,8 g stałej pozostałości o temperaturze topnienia 70—90°C, którą krystalizuje się z różnych rozpuszczalników. Najlepszym z nich jest oziębiony uwodniony metanol. Dla celów analitycznych, stały produkt o barwie białej sublimuje się pod ciśnieniem 6,66 Pa w temperaturze 101—102°C (temperatura łaźni olejowej 100—110°C).

Analiza elementarna: dla wzoru $C_{14}H_{20}ClNO_2$ (%):

obliczono: C 62,33 H 7,47 Cl 13,14 N 5,19,

znaleziono: C 61,45 H 7,40 Cl 12,82 N 5,01.

Produkt ten identyfikuje się jako 2'-metoksymetylo/-6'-IIIrz.butylo-2-chloroacetanilid.

Opisany powyżej związek można alternatywnym sposobem uzyskać za pomocą reakcji 3,2 g powyżej wymienionego wyjściowego związku 2'-bromometylowego w metanolu z 0,01 mola metanolanu sodowego (7,0 ml, 1,48 molowy roztwór metanolanu sodowego w metanolu). Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 50—60°, oziębia, pozostawia na pewien czas, zeskrobuje osad i dodaje mieszaninę wody i chlorku metylenu. Z roztworu w chlorku metylenu oddestylowuje się rozpuszczalnik. Ciało stałe krystalizuje się z metylocykloheksanu i uzyskuje produkt identyczny z opisanym powyżej.

Przykład XIII. Sposobem opisanym w przykładzie XII, lecz stosując etanol jako alkohol, uzys-

kuje się ciało stałe o barwie białej, które po krystalizacji z heptanu daje z wydajnością 55% produkt o temperaturze topnienia 110—112°C.

Analiza elementarna: dla wzoru $C_{15}H_{22}ClNO_2$ (%):

obliczono: C 61,87 H 8,16 N 5,15,

znaleziono: C 61,02 H 7,55 N 5,07.

Produkt ten identyfikuje się jako 2'-etoksymetylo/-6'-IIIrz.butylo-2-chloroacetanilid.

Przykład XIV. Sposobem opisanym w przykładzie XIII, lecz stosując jako alkohol izopropanol, uzyskuje się ciało stałe o barwie szarawej i temperaturze topnienia 98—100°C, z wydajnością 50%.

Analiza elementarna: dla wzoru $C_{16}H_{24}ClNO_2$ (%):

obliczono: C 64,53 H 8,12 N 4,70,

znaleziono: C 64,35 H 8,09 N 4,72.

Produkt ten identyfikuje się jako 2'-izopropoksymetylo/-6'-IIIrz.butylo-2-chloroacetanilid.

Przykład XV. Sposobem opisanym w przykładzie XIII, lecz stosując jako alkohol n-butanol, uzyskuje się z wydajnością 45% 2'-n-butoksymetylo/-6'-IIIrz.butylo-2-chloroacetanilid o temperaturze topnienia 75—77°C.

Analiza elementarna: dla wzoru $C_{17}H_{26}ClNO_2$ (%):

obliczono: C 65,47 H 8,40 N 4,49,

znaleziono: C 65,53 H 8,41 N 4,54.

Przykład XVI. Sposobem podobnym do opisanego w przykładzie IV, lecz jako alkohol stosując n-propanol, z wydajnością 40% uzyskuje się 2'-n-propoksymetylo/-6'-IIIrz.butylo-2-chloroacetanilid o temperaturze topnienia 40°C.

Analiza elementarna: dla wzoru $C_{16}H_{24}ClNO_2$ (%):

obliczono: C 64,52 H 8,12 N 4,70,

znaleziono: C 63,33 H 7,89 N 4,73.

Przykład XVII. 2'-bromometylo/-6'-IIIrz.butylo-2-chloroacetanilid (3,2 g, 0,01 mola) rozpuszcza się w 75 ml alkoholu allilowego. Całość pozostawia się w ciemności w ciągu nocy. Po przesączeniu oddestylowuje się rozpuszczalnik. Pozostały olej rozpuszcza się w chlorku metylenu i następnie przemycia roztworem chlorku sodowego i wodą. Warstwę organiczną suszy się nad siarczanem magnezu, oddestylowuje rozpuszczalnik i pozostałość krystalizuje z pentanu. Uzyskuje się 1,7 g substancji o temperaturze topnienia 65—67°C.

Analiza elementarna: dla wzoru $C_{16}H_{22}ClNO_2$ (%):

obliczono: C 64,96 H 7,50 N 4,74,

znaleziono: C 63,85 H 7,21 N 4,88.

Produkt ten identyfikuje się jako 2'-alliloksymetylo/-6'-IIIrz.butylo-2-chloroacetanilid.

Przykład XVIII. 2'-bromometylo/-6'-IIIrz.butylo-N-metoksymetylo/-2-chloroacetanilid (4,2 g, 0,0113 mola) umieszcza się w 250 ml metanolu i dodaje się 3,3 g $AgBF_4$ w 50 ml metanolu. Natychmiast wytrąca się osad bromku srebra, lecz mieszaninę pozostawia się w ciągu nocy w ciemności, po czym odsąca 89% teoretycznej ilości bromku srebra. Następnie oddestylowuje się metanol, pozostałość rozpuszcza w chlorku metylenu i przemycia roztworem chlorku sodowego i 10% roztworem wodorotlenku sodowego. Fazę ciekłą sączy się, oddziela warstwę organiczną i po oddestylowaniu rozpuszczalnika uzyskuje 3,0 g olejowej pozostałości,

której budowę potwierdza się za pomocą widma magnetycznego rezonansu protonowego. Pozostałość destyluje się pod ciśnieniem 13,32 Pa w temperaturze 200–206°C i uzyskuje 2,0 g prawie bezbarwnego oleju z wydajnością 59%.

Analiza elementarna: dla wzoru $C_{18}H_{24}ClNO_3$ (%):
obliczono: C 61,24 H 7,71 N 4,46 Cl 11,38,
znaleziono: C 60,95 H 7,77 N 4,55 Cl 11,44.

Produkt ten identyfikuje się jako 2'-/metoksymetylo/-6'-IIIrzbutylo-N-/metoksymetylo/-2-chloroacetanilid.

Przykład XIX. Sposobem opisanym w poprzednich przykładach, lecz stosując jako substancje wyjściowe 2'-/bromometylo/-6'-IIIrzbutylo-N-/etoksymetylo/-2-chloroacetanilid i etanol uzyskuje się stałą substancję o barwie białej i temperaturze topnienia 114–116°C.

Analiza elementarna: dla wzoru $C_{18}H_{24}ClNO_3$ (%):
obliczono: C 63,24 H 8,26 N 4,10,
znaleziono: C 62,64 H 7,90 N 4,87.

Produkt ten identyfikuje się jako 2'-/etoksymetylo/-6'-IIIrzbutylo-N-/etoksymetylo/-2-chloroacetanilid.

Przykład XX. Dwa gramy 2'-formylo-6'-IIIrzbutylo-2-chloroacetanilidu rozpuszcza się w 10 ml metanolu i następnie dodaje się 10 g CH_3O_2CH oraz kilka kropli $SOCl_2$ w celu wytworzenia katalitycznych ilości HCl. Całość ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, na łaźni parowej, w ciągu 45 minut, po czym pozostawia w ciągu nocy w temperaturze pokojowej (co nie jest niezbędne). W celu zubożenia do mieszaniny dodaje się kilka kropli 50% roztworu wodorotlenku sodowego, następnie mieszaninę oziębia się, oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik i otrzymuje półstałą pozostałość o wartości pH wynoszącej 8–9. Wartość pH doprowadza się do 12–14 za pomocą dodawania roztworu wodorotlenku sodowego i wody. Użyte ciało stałe odsącza się, przemywa na sączku wodą i suszy w piecu w temperaturze 60°C w ciągu 2–3 godzin i uzyskuje 2,1 g (wydajność 87%) ciała stałego o barwie białej i temperaturze topnienia 127–132°C. Dla celów analitycznych próbkę krystalizuje się z izopropanolu.

Analiza elementarna: dla wzoru $C_{18}H_{24}ClNO_3$ (%):
obliczono: C 60,10 H 7,40 N 4,67,
znaleziono: C 58,92 H 7,12 N 4,77.

Produkt ten identyfikuje się jako 2'-/dwumetoksymetylo/-6'-IIIrzbutylo-2-chloroacetanilid.

Przykład XXI. 5 g (0,012 mola) 2',3'-bis/bromometylo/-6'-IIIrzbutylo-2-chloroacetanilidu umieszcza się w 175 ml metanolu i następnie miesza z 7,0 g $AgBF_4$ w tym samym rozpuszczalniku. Całość pozostawia się w ciągu nocy w ciemności, po czym odsącza osad $AgBr$. Metanol oddestylowuje się, zaś pozostałość miesza z chlorkiem metylenu, dodaje chlorek sodowy i węglan sodowy, po czym sączy przez warstwę ziemi okrzemkowej i przemywa wodą. Po wysuszeniu oddestylowuje się rozpuszczalnik i uzyskane ciało stałe krystalizuje z eteru. Próbkę analityczną sublimuje się i uzyskuje produkt o temperaturze topnienia 115–117°C.

Analiza elementarna: dla wzoru $C_{18}H_{24}ClNO_3$ (%):

obliczono: C 61,24 H 7,71 Cl 11,30 N 4,46,
znaleziono: C 58,05 H 7,42 Cl 10,64 N 4,24,

Produkt ten uzyskany w postaci ciała stałego o barwie szarawej z wydajnością 50% identyfikuje się jako 2',3'-bis/metoksymetylo/-6'-IIIrzbutylo-2-chloroacetanilid.

Wyjściowy acetanilid stosowany w niniejszym przykładzie wytwarza się sposobem przedstawionym poniżej. W kolbie o pojemności 1 litra, 15 g (0,059 mola) 2',3'-dwumetylo-6'-IIIrzbutylo-2'-chloroacetanilidu rozpuszcza się w 600 ml czterochlorku węgla. Reakcję prowadzi się przy użyciu dwóch lamp światła białego. Całość ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, jednocześnie przepuszczając strumień azotu. Brom (9,44 g, 0,059 mola) wkrapla się w postaci roztworu w 50 ml czterochlorku węgla. W czasie dodawania bromu, mieszaninę reakcyjną obserwuje się za pomocą wykonywania widm magnetycznego rezonansu protonowego i stwierdza, że obydwie grupy arylo-metylowe ulegają bromowaniu z prawie tą samą szybkością. Łącznie dodaje się dwa molowe równoważniki bromu i za pomocą widma magnetycznego rezonansu protonowego stwierdza, że pożądana reakcja zachodzi z dobrą wydajnością. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się w ciągu dwóch dni, po czym sączy ją i uzyskuje produkt o temperaturze topnienia 180–182°C, który po ponownej krystalizacji wykazuje temperaturę topnienia w granicach 187–189°C. Wydajność procesu 50%. Dla celów analitycznych próbkę produktu poddaje się sublimacji i uzyskuje związek o temperaturze topnienia 195–197°C.

Analiza elementarna: dla wzoru $C_{14}H_{18}Br_2ClNO$ (%):

obliczono: C 40,85 H 4,37 N 3,40,
znaleziono: C 40,60 H 4,37 N 3,40.

Produkt ten identyfikuje się jako związek określony w niniejszym przykładzie powyżej.

Przykład XXII. W przykładzie tym przedstawia się sposób wytwarzania związków o różnych grupach alkilowych w grupach alkoksylowych alkoksymetylowych podstawników przyłączonych do atomu azotu lub do pierścienia fenyłowego w położeniu orto.

3 g 6'-metylo-N-2'-bis/metoksymetylo/-2-chloroacetanilidu miesza się z 75 ml n-butanolu i 5 mikrokroplami kwasu metanosulfonowego. Całość ogrzewa się w aparacie Soxhleta zaopatrzonym w sita molekularne 3 Å. Przebieg reakcji obserwuje się przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej na żelu krzemionkowym i jej zakończenie stwierdza się po upływie około 1 godziny. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik, pozostawiając nieco butanolu, pozostałość rozpuszcza w benzenie, przemywa roztworem wodorowęglanu sodowego, oddestylowuje się rozpuszczalnik, pozostawiając nieco buproprowadzając temperaturę do 75°C i uzyskuje 3,0 g (wydajność 87%) produktu w postaci oleju.

Analiza elementarna: dla wzoru $C_{16}H_{24}ClNO_3$ (%):
obliczono: C 61,12 H 7,71 N 4,46,
znaleziono: C 62,12 H 8,01 N 4,29.

Przy użyciu widma magnetycznego rezonansu protonowego produkt ten identyfikuje się jako

2'-metoksymetylo/-6'-metylo-N/n-butoksymetylo/-2-chloroacetamid.

Przykład XXIII. 26 g 2'-metylo-6'-metoksymetylo/-2-chloroacetanilidu rozpuszcza się w około 200 ml mieszaniny eteru dwuetylowego i czterowodorofuranu w stosunku 80:20. Do roztworu dodaje się dobrze odmyty KH, przy czym wydziela się teoretyczna ilość wodoru. Dodaje się nadmiar eteru chlorometylometylowego. Po reakcji mieszaninę przemywa się wodą i destyluje zbierając 26 g (wydajność 84%) surowego produktu) określono za pomocą chromatografii cienkowarstwowej na żelu krzemionkowym). Następnie surowy produkt poddaje się chromatografii na Florisilu i uzyskuje 19 g oleju o temperaturze wrzenia 180°C pod ciśnieniem 6,66 Pa.

lid (26,0 g) i następnie miesza z 7,0 g Ag BF₄ rozpuszczonymi w 50 ml metanolu. Mieszaninę pozostawia się do odstania w ciągu nocy w ciemności i następnie odsącza się AgBr. Odparowuje się metanol a do pozostałości dodaje się chlorek metylenu i następnie mieszaninę traktuje się mieszaniną NaCl/Na₂CO₃, po czym całość sączy się przez glinę i przemywa raz wodą. Po usunięciu rozpuszczalnika, otrzymuje się przezroczysty materiał w ilości 26 g (84%), którego próbka poddana analizie metodą chromatografii gazowo-cieczowej okazuje się być niemal równoważna frakcji produktu odbieranej podczas destylacji. Materiał ten poddaje się chromatografii na kolumnie z Floracilu, otrzymując 19,0 g 2'-metoksymetylo-6'-metylo-N-

Tabela 1

Nr przykładu	Związek	Empiryczny wzór sumaryczny	Temperatura topnienia (°C)	Analiza elementarna		
			Temperatura wrzenia °C (Pa)	Pierwiastek	Obliczono	Znaleziono
1	2	3	4	5	6	7
XXIV	2'-IIIr. butoksymetylo/-6'-IIIr. butylo-2-chloroacetanilid	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	115—117	C	65,47	64,59
				H	8,40	8,15
				N	4,49	4,66
XXV	2'-metoksymetylo/-6'-metylo-2-chloroacetanilid	C ₁₁ H ₁₄ ClNO ₂	89—91	C	58,03	57,91
				H	6,20	6,23
				N	6,15	6,16
XXVI	2'-metoksymetylo/-6'-metylo-N/-etoksymetylo/-2-chloroacetanilid	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₃	olej	C	58,84	59,86
				H	7,05	7,14
				N	4,90	4,94
XXVII	2'-metoksymetylo/-2-chloroacetanilid	C ₁₀ H ₁₂ ClNO ₂	60—62	C	56,21	56,13
				H	5,66	5,66
				N	6,56	6,55
XXVIII	2'-metoksymetylo/-6'-metylo-N/-izopropoksymetylo/-2-chloroacetanilid	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₃	136—138 (13,32)	C	60,10	60,32
				H	7,40	7,03
				N	4,67	4,65

Analiza elementarna: dla wzoru C₁₃H₁₈ClNO₃ (%)
obliczono: C 57,46 H 6,68 N 5,15.
znaleziono: C 57,32 H 6,72 N 5,13.

Produkt ten identyfikuje się jako 2'-metylo-N-6'-bis/metoksymetylo/-2-chloroacetanilid. Sposób opisany powyżej można modyfikować, przez użycie jako związku wyjściowego acetanilidu o innych grupach alkoksymetylowych w położeniu orto, niż grupa przyłączona do atomu azotu poprzez eter chlorowcometyloalkilowy.

Przykłady XXIV—XXVIII. Sposobem opisanym w powyższych przykładach można wytwarzać inne związki o wzorze 1. Związki te przedstawia się w tabeli 1, łącznie z ich pewnymi cechami fizycznymi.

Przykład XXIX. W 250 ml metanolu umieszcza się 2'-metoksymetylo-6'-metylo-2-chloroacetani-

-metoksymetylo-2-chloroacetanilidu w postaci bezbarwnego oleju o temperaturze wrzenia 180°C (6,66 Pa).

Analiza elementarna dla wzoru C₁₃H₁₈ClNO₃:

obliczono: C 57,46 H 6,68 N 5,15

znaleziono: C 57,32 H 6,72 N 5,13

Jak stwierdzono wyżej, związki według niniejszego wynalazku są skuteczne jako środki chwastobójcze do częściowego lub całkowitego zwalczania niepożądaney roślinności. W tabelach 2A i 3A przedstawiono wyniki testów przeprowadzonych z badanymi związkami w celu określenia ich chwastobójczego działania przed wzejściem roślin, zaś w tabelach 2B i 3B wyniki testów chwastobójczego działania po wzejściu.

Test chwastobójczego działania przed wzejściem roślin przeprowadza się następująco. Górną war-

stwę gleby dobrej klasy umieszcza się w aluminiowych miskach w ilości do wypełnienia misek do głębokości 0,95–1,27 cm od wierzchołka miski. Na powierzchni gleby umieszcza się wybraną wstępnie ilość ziaren lub wegetatywnych odrośli różnych roślin uprawnych. Następnie waży się glebę w miskach, potrzebną do wypełnienia misek po zasianiu nasion lub wegetatywnych odrośli. Znaną ilość aktywnego składnika w postaci roztworu w rozpuszczalniku lub w postaci zwilżalnego proszku, miesza się dokładnie z glebą i mieszaninę stosuje jako wierzchnią warstwę przygotowanych misek aluminiowych. Po przygotowaniu miski umieszcza się w szklarni na tarasach i następnie nawilża od dołu w ilości koniecznej dla zapewnienia odpowiedniej wilgoci dla kiełkowania i wzrostu roślin.

Jeśli nie określa się inaczej, to po upływie około 2 tygodni po zasianiu i potraktowaniu badanym związkiem, rośliny bada się wzrokowo i wyniki przedstawia w tabelach 2A i 3A. Wielkość efektu chwastobójczego określa się przy użyciu skróconej skali w oparciu o procentowe zniszczenie poszczególnych gatunków roślin. Wielkość efektu chwastobójczego określa się następująco:

% zahamowania wzrostu rośliny	Wielkość efektu chwastobójczego
0–24	0
25–49	1
50–74	2
75–100	3

Test prowadzony po wejściu roślin przeprowadza się następująco. Aktywny składnik stosuje się

za pomocą spryskiwania, na 2–3 tygodniowe rośliny różnych gatunków. Do spryskiwania roślin stosuje się roztwór lub zawiesinę zwilżalnego proszku, zawierającą odpowiednią ilość składnika aktywnego, pozwalającą na uzyskanie pożądanego efektu, oraz środek powierzchniowo czynny. Poddane działaniu środka rośliny umieszcza się w szklarni i po upływie około 2 tygodni obserwuje się działanie chwastobójcze badanych związków. Działanie to jest różne i zawiera się pomiędzy brakiem reakcji rośliny na działanie a całkowitym jej zniszczeniem.

Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 3B i 2B, w których podano je, stosując następującą skalę oznaczeń, opracowaną dla oznaczenia aktywności chwastobójczej związków działających po wejściu roślin:

% zahamowania wzrostu rośliny	Wielkość efektu chwastobójczego
0–24	0
25–49	1
50–74	2
75–99	3
100	4

Stosowane w tych próbach rośliny określa się zgodnie z poniższym zestawieniem:

A — ostrożeń polny	G — Turzyca
B — rzepień	H — Perz właściwy
C — zaślaz Avicenny	I — Dzikie sorgo
D — Powój	J — Stokłosa dachowa
E — Komosa biała	K — Chwastnica jednostronna
F — Rdest ostrogorki	

Tabela 2A
Przed wejściem

Związek z przykładu nr	kg/ha	Gatunki roślin										
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
II	5,6	0	0	1	0	0	1	2	1	0	3	3
III	5,6	0	0	0	0	1	0	0	0	3	1	3
IV	11,2	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0
	5,6	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1
V	5,6	0	0	1	1	3	3	0	0	0	3	3
VI	5,6	1	1	1	1	3	2	3	3	1	2	3
VII	11,2	3	0	1	0	3	2	1	1	0	3	3
VIII	11,2	1	0	0	1	0	0	0	0	0	3	3
	5,6	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	1
IX	5,6	0	0	0	0	2	0	3	2	0	2	3
X	5,6	0	0	0	0	3	1	2	1	0	3	3
XI	5,6	0	0	0	1	3	1	2	0	0	1	3
XII	5,6	0	0	1	2	3	1	2	1	0	2	3
XIII	5,6	0	0	1	0	2	1	2	1	0	2	3
XIV	5,6	0	0	1	1	3	0	3	1	1	3	3
XV	5,6	1	0	1	0	2	2	3	3	0	3	3
XVI	11,2	0	0	1	0	3	1	3	3	1	2	3
	5,6	0	0	1	0	1	0	2	2	1	2	3
XVII	11,2	0	1	1	1	2	1	1	2	0	2	3
	5,6	0	0	1	0	3	0	1	1	0	0	3
XVIII	5,6	0	0	1	1	3	1	1	2	1	3	3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
XIX	11,2	0	0	1	1	2	0	2	2	1	3	3
	5,6	0	0	1	0	2	0	1	2	1	1	2
XX	11,2	1	0	1	1	3	1	1	1	0	1	3
	5,6	0	0	0	0	2	0	1	0	0	0	2
XXII	11,2	1	1	1	1	1	1	2	3	1	3	3
	5,6	1	1	1	1	1	0	1	3	1	2	3
XXIII	5,6	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	1
XXIV	5,6	1	1	2	2	3	3	2	0	0	3	3
XXV	5,6	3	0	0	0	1	2	0	1	0	1	3
XXVI	11,2	3	2	2	2	3	3	3	2	0	3	3
	5,6	3	1	1	2	3	3	2	1	0	3	3
XXVII	11,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
	5,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
XXVIII	11,2	3	2	1	3	3	3	3	2	0	3	3
	5,6	2	2	1	2	3	1	3	2	0	3	3

Tabela 2B
Po wzejściu

Związek z przykładu nr	kg/ha	Gatunki roślin										
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
II	5,6	0	1	0	1	0	0	0	0	—	0	1
IV	11,2	0	1	0	1	4	1	0	1	0	0	0
V	11,2	0	1	1	2	1	0	0	0	0	0	0
VI	11,2	1	1	1	1	2	1	0	1	0	0	2
VII	11,2	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0	1
VIII	11,2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
IX	11,2	1	1	0	1	4	4	0	0	0	1	2
X	11,2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	2
XI	11,2	0	1	0	1	1	0	0	0	0	1	1
XII	11,2	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
XIII	11,2	1	1	0	1	1	1	0	0	0	0	1
XIV	11,2	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1
XV	11,2	1	1	0	1	1	1	0	0	0	0	1
XVI	11,2	1	1	1	1	2	1	1	1	0	0	2
XVII	11,2	0	1	0	1	1	0	1	0	0	0	2
XVIII	11,2	1	1	0	1	1	1	0	0	—	0	2
XIX	11,2	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	0
XXIII	11,2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
XXIV	11,2	0	1	0	1	0	2	0	0	0	0	2
XXV	11,2	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	2
XXVI	11,2	0	1	0	1	—	1	1	0	0	0	2
XXVIII	11,2	0	1	1	1	0	0	1	1	0	1	1

Następnie związki stanowiące składniki czynne środków według wynalazku badano przy użyciu następujących gatunków roślin uprawnych i chwastów.

L — soja
M — burak cukrowy
N — pszenica
O — Ryż
P — Sorgo
B — Rzepień
Q — Dzika gryka zwy-
czajna
D — Powój

R — Konopie
E — Komosa biała
F — Rdest ostrogorzki
C — Zaślaz Avicenny
J — Stokłosa dachowa
S — Panicum Spp.
K — Chwastnica
jednostronna
T — Palusznik krwawy

Uzyskane wyniki zamieszczono w tabelach 3A i 3B.

50 Środki chwastobójcze według wynalazku obejmują stężone postacie, które wymagają rozcieńczenia przed zastosowaniem i zawierają przynajmniej jeden związek stanowiący składnik czynny oraz znane adjuwanty w postaci ciekłej lub stałej. Środki 55 te sporządza się przez zmieszanie składnika czynnego z adjuwantami takimi jak rozcieńczalniki, wypełniacze, nośniki oraz czynniki kondycjonujące, w celu uzyskania kompozycji w postaci do- 60 kładnie rozdrobniących ciał stałych, granulek, pastylek, roztworów, zawiesin i emulsji. Tak więc, składnik czynny można stosować łącznie z adjuwantami takimi jak dokładnie rozdrobnione ciało stałe, ciecz pochodzenia organicznego, woda, czynnik 65 zwilżający, czynnik dyspergujący, czynnik emulgujący lub ich dowolna kombinacja.

Tabela 3A
Przed wzejściem

Związek z przykładu numer	kg/ha	Gatunki roślin															
		L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
II	5,6	0	1	1	0	1	0	0	1	1	2	1	0	0	3	3	3
	1,12	0	1	0	1	2	0	0	0	1	0	1	0	2	3	3	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	3
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
III	1,12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
	0,06	0	0	0	—	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V	1,12	1	0	0	2	3	0	1	0	1	1	1	0	0	2	3	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
VI	5,6	1	2	2	3	3	0	1	0	1	1	1	0	2	3	3	3
	1,12	0	1	1	1	2	0	0	0	0	1	0	0	1	2	3	3
	0,28	0	0	0	0	2	0	0	0	0	1	0	0	1	2	2	2
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
VII	5,6	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	0	2	3	3
	1,12	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	3	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
VIII	5,6	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	3	2
	1,12	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
IX	5,6	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
	1,12	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X	5,6	1	3	2	3	3	0	0	1	2	3	3	1	3	3	3	3
	1,12	1	2	2	2	3	0	0	0	0	1	1	0	2	3	3	3
	0,28	1	1	1	1	2	0	0	0	0	0	1	0	2	2	3	3
	0,06	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1	2
XI	5,6	2	3	1	2	3	0	0	0	1	2	2	1	2	3	3	3
	1,12	1	2	0	0	1	0	0	0	1	2	1	0	1	3	3	3
	0,28	1	1	0	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	2	3	2
	0,06	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1
XII	5,6	2	1	3	3	3	0	0	1	1	1	0	0	3	3	3	3
	1,12	2	1	3	3	3	0	0	1	1	1	0	0	3	3	3	3
	0,28	1	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	2	2	2	3
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
XIII	5,6	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	1	3	3	3	3
	1,12	2	1	2	2	3	3	0	2	2	2	0	1	2	3	3	3
	0,28	1	1	0	1	1	0	0	3	1	0	0	0	1	3	3	3
	0,06	0	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1
XIV	0,11	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5,6	2	2	3	3	3	1	0	2	2	3	2	3	3	3	3	3
	1,12	2	1	2	3	3	0	0	1	2	2	1	1	3	3	3	3
	0,28	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	3	3
XV	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
	0,11	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5,6	2	3	3	3	3	1	0	1	3	3	2	1	3	3	3	3
	1,12	1	2	2	3	2	0	0	0	2	1	1	0	2	2	3	3
XVI	0,28	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	2	2
	5,6	1	2	1	3	3	1	0	1	2	3	2	1	3	3	3	3
	1,12	0	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	0	2	3	3	3
	0,23	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1	0	0	1	2	2	3
XVII	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2
	5,6	2	2	3	2	3	0	2	1	1	1	1	0	3	3	3	3
	1,12	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	3	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2
XVIII	5,6	2	2	2	2	3	0	2	2	2	3	2	1	3	3	3	3
	1,12	1	1	1	1	2	0	1	2	2	2	1	0	2	3	3	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2
	0,06	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
XIX	5,6	1	2	3	3	3	0	0	2	1	2	2	0	3	3	3	3
	1,12	1	1	0	1	3	0	0	1	1	1	1	0	3	3	3	3
	0,28	0	1	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0	2	2	2	2
XX	5,6	2	1	2	2	3	0	1	1	1	1	1	1	3	3	3	3
	1,0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	2	2
XXII	5,6	0	0	1	1	2	0	0	1	1	1	0	1	3	3	3	3
	1,12	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0	2	2	3	3
	0,28	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	2
	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
XXIV	5,6	0	2	0	1	3	2	3	2	2	3	3	2	1	3	3	3
	1,12	0	1	0	0	2	0	0	1	1	1	1	0	0	3	3	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	3	3	3
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
XXV	5,6	0	1	1	0	3	1	3	1	1	2	3	0	1	3	3	3
	1,12	0	—	0	0	1	0	2	0	0	3	2	0	2	3	3	3
	0,28	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	1	3	3	3
	0,06	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	2
XXVI	0,11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
	5,6	1	2	2	3	3	3	2	3	3	—	3	1	3	3	3	3
	1,12	0	3	1	3	3	1	3	1	3	—	3	0	3	3	3	3
	0,28	0	2	1	2	3	0	0	0	2	—	2	0	1	3	3	3
XXVII	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	1	0	0	1	3	3
	0,11	0	0	0	0	0	1	0	0	0	—	2	0	0	0	3	2
	5,6	0	0	0	0	0	0	1	0	1	3	3	0	0	0	3	3
	1,12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	1	0	0	0	2	3
XXVIII	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	5,6	0	3	2	3	3	2	3	3	3	3	3	0	0	3	3	3
	1,12	0	2	0	2	3	1	3	2	2	3	3	0	3	3	3	3
	0,28	0	1	0	0	1	0	0	0	0	3	3	0	0	3	3	3
	0,06	0	0	0	0	0	0	1	0	0	3	2	0	0	0	2	2

Tabela 3B
Po wzejściu

Związek z przykładu numer	kg/ha	Gatunki roślin															
		L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
IX	5,6	2	1	0	1	1	1	1	2	1	2	1	1	0	1	3	3
	1,12	1	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	1	0	0	2	2
	0,28	1	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1
	0,06	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Środki chwastobójcze według wynalazku, zwłaszcza ciecz i zwilżalne proszki, korzystnie zawierają jako czynnik kondycjonujący jeden lub więcej środków powierzchniowo czynnych w ilości wystarczającej dla zapewnienia kompozycji właściwości łatwego dyspergowania w wodzie lub w oleju. Włączenie w skład kompozycji środków powierzchniowo czynnych znacznie zwiększa jej skuteczność działania. Określenie „środki powierzchniowo czynne” oznaczają środki zwilżające, dyspergujące, suspendujące i emulgujące. Z równą skutecznością można stosować tu środki anionowe, kationowe lub niejonowe.

Jako korzystne środki zwilżające stosuje się sulfoniany alkilobenzenu i alkilonaftalenu, siarczanowe pochodne alkoholi tłuszczowych, aminy lub amidy kwasowe, estry izotionianu sodowego z kwasami o długich łańcuchach, estry sulfobursztynianu sodowego, siarczanowane lub sulfonowane estry

kwasów tłuszczowych, produkty sulfonowania ropy naftowej, produkty sulfonowania olejów roślinnych, trzeciorzędowe glikole acetylenowe, polioksyetylenowe pochodne alkilofenoli (zwłaszcza izooktylofenol i nonylofenol) oraz polioksyetylenowe pochodne estrów wyższych jednokarboksylowych kwasów tłuszczowych z bezwodnikami heksitolu (na przykład, sorbiten). Korzystnymi środkami dyspergującymi są metyloceluloza, alkohol poliwinylowy, ligninosulfonian sodowy, polimery alkilowe, naftalenosulfoniany, naftalenosulfonian sodowy oraz bis-naftalenosulfonian polimetyleny.

Zwilżalne proszki są kompozycjami do zawieszania w wodzie i zawierają jeden lub więcej związków stanowiących składnik czynny środka, obojętny, stały wypełniacz i jeden lub więcej środków zwilżających lub dyspergujących. Obojętne, stałe wypełniacze są zwykle substancjami mineralnymi, takimi jak naturalne glinki, ziemia krzemkowa

oraz minerałami syntetycznymi, uzyskanymi z krzemionki i tym podobne. Przykładowymi takimi wypełniaczami są kaolinit, glina atapulgowa i syntetyczny krzemian magnezu. Zwilżalne proszki według wynalazku zwykle zawierają około 0,5—95 części (korzystnie 5—20 części) składnika czynnego, około 0,25—25 części (korzystnie 1—15 części) środka zwilżającego, około 0,25—25 części (korzystnie 1,0—15 części) środka dyspergującego oraz około 5—95 części (korzystnie 5—50 części) obojętnego, stałego wypełniacza.

Wszystkie części są częściami wagowymi w odniesieniu do ciężaru całej kompozycji. Jeśli jest to pożądane, to około 0,1—2,0 części stałego, obojętnego wypełniacza można zastąpić środkiem hamującym korozję lub środkiem przeciwko pienieniu lub obydwoma tymi środkami łącznie.

Wodne zawiesiny sporządza się przez zmieszanie i mielenie wodnej zawiesiny nierozpuszczalnego w wodzie składnika czynnego w obecności środków dyspergujących w celu uzyskania stężonej zawiesiny bardzo dokładnie rozdrobnionych cząstek. Użytkowana stężona, wodna zawiesina charakteryzuje się krańcowo małymi rozmiarami cząstek i po rozcieńczeniu jej i opryskaniu rozcieńczonych roztworem uzyskuje się bardzo jednolite pokrycie powierzchni zawieszania.

Oleje do emulgowania są na ogół roztworami składnika czynnego w rozpuszczalnikach nie mieszających się z wodą etery, estry lub ketony. tylko częściowo. W skład tych roztworów wchodzi również środek powierzchniowo czynny. odpowiednimi rozpuszczalnikami składników czynnych środków według wynalazku są węglowodory i nie mieszające się z wodą etery, estry lub ketony.

Wodne zawiesiny i oleje do emulgowania zawierają zwykle około 5,95 części (korzystnie 5—50 części) składnika czynnego, około 0,25—50 części (korzystnie 1—25 części) środka powierzchniowo czynnego oraz jeśli trzeba około 4—94 części rozpuszczalnika, przy czym wszystkie części oznaczają części wagowe w odniesieniu do całego ciężaru oleju do emulgowania.

Granulki są trwałą pod względem fizycznym kompozycją, zawierającą składnik czynny naniesiony na, lub włączony w skład podstawowej substancji będącej dokładnie rozdrobnionym obojętnym wypełniaczem. W celu ułatwienia ługowania składnika czynnego z wypełniacza, środek chwastobójczy według wynalazku może zawierać środek powierzchniowo czynny, taki jak wymienione wyżej. Przykładowymi wypełniaczami mineralnymi są naturalne gliny, pirolilit, illit i wermikulit. Korzystnymi wypełniaczami są porowate, absorpcyjne, wstępnie uformowane cząstki, takie jak wstępnie uformowane lub przesiane jednorodne gliny atapulgowe lub ogrzewany w celu zapewnienia porowatości, jednorodny wermikulit, jak również dokładnie rozdrobnione gliny, takie jak gliny kaolinowe, uwodnione atapulgity lub gliny bentonitowe. Takie wypełniacze zrasza się lub miesza ze składnikami czynnymi w celu uzyskania granulek o działaniu chwastobójczym.

Granulowane środki chwastobójcze według wynalazku zawierają zwykle około 5—30 części wa-

gowych składnika czynnego na 100 części wagowych gliny i około 0—5 części wagowych środka powierzchniowo czynnego na 100 części wagowych jednorodnie rozdrobnionej gliny. Korzystny środek według wynalazku w postaci granulowanej zawiera około 10—25 części wagowych składnika czynnego w odniesieniu do 100 części wagowych gliny.

Środki według wynalazku mogą również zawierać inne dodatki, na przykład, nawozy sztuczne, inne związki o działaniu chwastobójczym, szkodnikobójczym, odtrutki i tym podobne związki stosowane jako adjuwanty lub w połączeniu z jakimkolwiek innym adjuwantem wymienionym wyżej. Do związków chemicznych użytecznych w połączeniu ze składnikiem czynnym środków według wynalazku należą, na przykład triazyny, moczniki, karbaminiany, acetamidy, acetanilidy, uracyle, pochodne kwasu octowego lub fenolu tiolokarbaminiany, triazole, kwasy benzoowe, nityle, etery dwufenylo- i tym podobne na przykład: kwas 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoowy, 3-amino-1,2,4-triazol, 5-amino-4-chloro-2-fenyl-3-(2H)pirydazynon, 2-chloro-4-etyloamino-6-izopropylamino-s-triazyna, 2-chloro-N,N-dwualiloacetamid, dwuetylodwutiolokarbaminian 2-chloroallilu, N'-4-chlorofenoksy/-fenyl-N,N-dwumetylomocznik, N,N-dwumetylo-N'-3-chloro-4-metylofenylomocznik, S-4-chlorobenzylo/-N,N-dwuetioliolokarbaminian, N-3-chlorofenyl/karbaminian izopropylu, kwas 2,2-dwuchloropropionowy, N,N-dwuiizopropylotiolokarbaminian S-2,3-dwuchloroallilu, kwas 2-metoksy-3,6-dwuchlorobenzoowy, 2,6-dwuchlorobenzonitryl, N,N-dwumetylo-2,2-dwufenylacetamid, sól 6,7-dwuwodorodwupirydo-1,2-a, 2',1'-piryzydionowa, 3-/3,4-dwuchlorofenyl/-1,1-dwumetylomocznik, 4,6-dwunitro-1,1,3-dwumetylo-3-/2-benzotiazolilomocznik, N,N-dwupropylotiolokarbaminian etylu, kwas 2,3,6-trójklorofenylomocznik, 5-bromo-3-izopropyl-6-metylouracyl, 3-/3,4-dwuchlorofenyl/-1-metoksy-1-metylomocznik, kwas 2-metylo-4-chloro-fenoksyoctowy, 3-/p-chlorofenyl/-1,1-dwumetylomocznik, 1-butyl-3-/3,4-dwuchlorofenyl/-1-metylomocznik, kwas N-1-naftyloftalaminy, sól 1,1'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyniowa, 2-chloro-4,6-bis(izopropylamino)-s-triazyna, 2-chloro-4,6-bis(etyloamino)-s-triazyna, eter 2,4-dwuchlorofenyl-4-nitrofenylowy, α,α,α -trójkloro-2,6-dwunitro-N,N-dwupropyl-p-toluidyna, dwupropylotiolokarbaminian S-propylu, kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy, N-izopropyl-2-chloroacetanilid, 2',6'-dwumetylo-N-metoksymetylo-2-chloroacetanilid, 2'-metylo-6'-etylo-N/2-metoksypropyl-2-/2-chloroacetanilid, sól jednosodowa kwasu metanoarsonowego, sól dwusodowa kwasu metanoarsonowego, N-/1,1-dwumetylopropyl-3,5-dwuchlorobenzamid, 2-chloro- α,α,α -trójkloro-p-tolil-3-etoksy-4-nitrodwufenylowy, 5-[2-chloro-4-/trójklorometylo-fenoksy]-2-nitrobenzoetan sodowy, 2-[4-/2,4-dwuchlorofenoksy/fenoksy]-propionian metylu, 4-amino-6-IIIr.-butyl-3-metylotio-1,2,4-triazynon-5, N-(2,4-dwumetylo-5-[4-/trójklorometylo/sulfonyl]-amino)fenylacetamid, 2,3-dwutlenek 3-izopropyl-1H-2,1,3-benzotiadiazynonu-4-/3H/-3-metylo-4-amino-6-fenyl-1,2,4-triazynon-5, N-/fosfonometylo-/glicyna oraz jej sole z pierwszorzędowymi alki-

loaminami o 1—6 atomach węgla lub z metalami alkalicznymi.

W środkach według wynalazku związku te stosuje się w ilości 1,12—4,48 kg/ha przy jednoczesnym użyciu 1,12—11,2 kg/ha związków stanowiących składnik czynny środka według wynalazku.

Jako sztuczne nawozy, użyteczne w kombinacjach ze składnikiem czynnym środka według wynalazku stosuje się, na przykład, azotan amonu, mocznik, potaż i superfosfat. Inne użyteczne dodatki obejmują substancje, na których wzrastają rośliny, takie jak kompost obornikowy, próchnica, piasek i tym podobne.

Środki według wynalazku stosuje się wprowadzając do gleby na której występują rośliny lub do środowiska wodnego w jakikolwiek dogodny sposób skutecznie działającej ilości acetanilidu stanowiącego składnik czynny środka. Stosowanie środka według wynalazku w postaci ciekłej lub stałej można przeprowadzać znanymi metodami, na przykład przy użyciu opryskiacza pyłowego, różnych typów opryskiwaczy oraz opryskiacza cieczowego. Środki według wynalazku można stosować z samolotów, jako opylanie pyłem lub opryskiwanie cieczą, dzięki ich skuteczności w niskich dawkach. Stosowanie środków chwastobójczych w odniesieniu do roślin wodnych zwykle przeprowadza się poprzez dodanie ich do wodnego środowiska, które wymaga ograniczenia wzrostu tych roślin.

Zastosowanie skutecznej dawki związków stanowiących składnik czynny środków wynalazku w miejsce gdzie występują niepożądane chwasty jest zasadniczą i decydującą o powodzeniu cechą praktycznego wykorzystania środka wynalazku. Dokładna ilość stosowanego składnika czynnego zależy od różnych czynników, takich jak gatunki roślin, etap ich rozwoju, typ gleby i warunki glebowe, ilość opadów atmosferycznych oraz rodzaj zastosowanego acetanilidu. W celu selektywnego zastosowania przed wejściem, na rośliny lub do gleby używa się około 0,02—11,2 kg/ha, korzystnie 0,04—5,60 kg/ha lub najkorzystniej 1,12—5,6 kg/ha acetanilidu. W pewnych przypadkach mogą być korzystne mniejsze lub większe dawki składnika czynnego. Specjaliści łatwo określają, na podstawie niniejszego opisu, optymalną dawkę w poszczególnych przypadkach.

Określenie „gleba” stosuje się w najszerszej pojętym znaczeniu i obejmuje ono wszystkie konwencjonalne „gleby” jakie przedstawiono w "Webster's New International Dictionary, Second Edition, Unabridged (1961)". Tak więc, określenie to obejmuje jakąkolwiek substancję lub środowisko, w którym roślinność może zapuszczać korzenie i wzrastać, to znaczy obejmuje nie tylko naturalną glebę lecz także kompost, obornik, zmurszały torf, próchnicę, piasek i tym podobne, zaadaptowane do zapewnienia wzrostu roślin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych orto-alkoksypodstawionych 2-chlorowcoacetanilidów o wzorze 1, w którym X oznacza atom chlorowca, R i R₁ nie-

zależnie od siebie oznaczają atom wodoru, grupę alkilową o 1—10 atomach węgla, alkoksylometylową ewentualnie podstawioną jedną lub dwiema grupami alkilowymi o 1—4 atomach węgla, R₂ i R₃ niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksylową o 1—4 atomach węgla, R₄ oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1—10 atomach węgla, grupę alkenylową, fenyłową ewentualnie podstawioną grupą alkilową lub alkoksylową o 1—5 atomach węgla, atomem chlorowca lub grupą nitrową, zaś n oznacza liczbę całkowitą 0—4 włącznie, **znamienny tym**, że związek o wzorze 2, w którym X i wymienione podstawniki R, R₁, R₂, R₃ posiadają powyżej podane znaczenie, zaś X₁ oznacza atom chloru, bromu lub jodu, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze R₄OH, w którym R₄ posiada powyżej podane znaczenia.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję przeprowadza się w zakresie temperatur —80—180°C.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że reakcję przeprowadza się w obecności kationu metalu ciężkiego lub innego kwasu Lewisa lub, w przypadku gdy we wzorze 2, X oznacza atom chloru, zaś X₁ oznacza atom bromu lub jodu to w obecności alkoholanu (o 1—10 atomach węgla) metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję przeprowadza się w obecności czterofluoroboranu srebra.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję przeprowadza się w obecności metanolanu sodowego, w przypadku gdy X₁ oznacza atom bromu lub jodu, zaś X oznacza atom chloru.

6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że związek o wzorze R₄OH i czterofluoroboran srebra stosuje się w nadmiarze w odniesieniu do związku o wzorze 2.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania 2'-metoksymetylo/-6'-IIIrząd.butylo-N-metoksymetylo/-2-chloroacetanilidu, 2'-bromometylo/-6'-IIIrząd.butylo-N-/metoksymetylo/-2-chloroacetanilid poddaje się reakcji z metanolem w obecności czterofluoroboranu srebra.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania 2'-metoksymetylo/-6'-metylo-N-/metoksymetylo/-2-chloroacetanilidu, 2'-metoksymetylo-6'-metylo-2-chloroacetanilid poddaje się reakcji z metanolem w obecności czterofluoroboranu srebra.

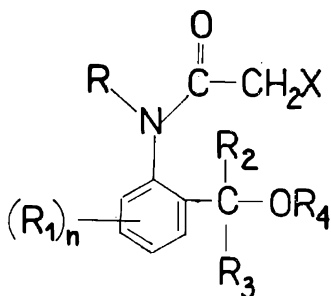
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania 2'-n-propoksymetylo/-6'-IIIrząd.butylo-2-chloroacetanilidu, że 2'-bromometylo/-6'-IIIrząd.butylo-2-chloroacetamid poddaje się reakcji z propanolem w obecności czterofluoroboranu srebra.

10. Środek chwastobójczy zawierający nowe 2-chlorowcoacetanilidy jako składnik czynny oraz znane adjuwanty, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera skutecznie działającą chwastobójczą ilość związku o wzorze 1, w którym X oznacza atom chlorowca, R i R₁ niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, grupę alkilową o 1—10 atomach węgla, alkoksymetylową ewentualnie podstawioną jedną lub dwiema grupami alkilowymi o 1—

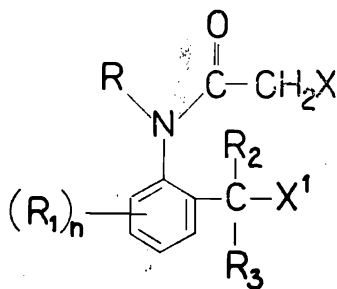
4 atomach węgla, R_2 i R_3 niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R_4 oznacza grupę alkilową o 1—10 atomach węgla, alkenylową, fenyłową ewentualnie podstawioną grupą alkilową o 1—5 atomach węgla lub grupą nitrową, zaś n oznacza liczbę całkowitą 0—4 włącznie.

11. Środek chwastobójczy według zastrz. 8, zna-

mienny tym, że jako związek o wzorze 1 zawiera 2'-(metoksymetylo/-6'-metylo-N-(etoksymetylo/-2-chloroacetanilid, 2'-(metoksymetylo/-6'-metylo-N-(metoksymetylo/-2-chloroacetanilid, 2'-(metoksymetylo/-6'-metylo-N-(n-butoksymetylo/-2-chloroacetanilid, 2'-(n-propoksymetylo/-6'-III rz.-butylo-2-chloroacetanilid lub 2'-(metoksymetylo/-6'-metylo-N-izopropoksymetylo/-2-chloroacetanilid.



Wzór 1



Wzór 2