

Opublikowano dnia 7 listopada 1962 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46421

Kl. ~~45.1.5~~

Kl. internat. A 01 n

45.1 19/02

Ciba Société Anonyme

Bazyleja, Szwajcaria

Środki chwastobójcze

Patent trwa od dnia 10 listopada 1960 r.

Wynalazek dotyczy nowych pochodnych kwasu karbaminowego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza wodór lub niskocząsteczkową resztę alkilową, R_1 i R_2 — wodór, atom chlorowca, resztę alkilową, chlorowcoalkilową, trójfluorometylową, resztę alkoksylową, grupę nitrową lub nitrylową, X oznacza tlen lub siarkę, a n liczbę całkowitą od 1 do 3.

Związki te nadają się do pobudzania wzrostu roślin oraz jako środki chwastobójcze.

N — podstawione pochodne mocznika, względnie tiomocznika znalazły różne zastosowanie techniczne w zależności od rodzaju i liczby N-podstawników. Podstawione pochodne mocznika proponowano stosować jako produkty pośrednie barwników, jako barwniki, jako tekstylne środki pomocnicze, na przykład jako środki bielące optycznie, jako środki piorące, jako przeciwutleniacze oraz jako smary. Szczególnie pod wieloma postaciami przeobraża się N-podstawione amidy kwasu karba-

minowego w dziedzinie chemioterapeutycznej lub farmakologicznej. Dwuarylomoczniki, zawierające grupę trójfluorometylową, poleca się jako środki przeciwmolowe; α -naftylotiomocznik działa jako rodentycyd. Jako środki tuberkulostatyczne wytworzono i zbadano różne dwuarylotiomoczniki, a 4-n-butoksy-4'-dwu-metyloaminodwufenylo-4'-tiomocznik stosuje się przeciw trądowni.

W ostatnich latach, jako środki działające chwastobójczo znalazły zastosowanie N-fenylomoczniki, N'-dwumetylomoczniki, zwłaszcza ich produkty podstawione chlorowcem w rdzeniu [Science 114, 493 do 97 (1951)]. Według danych z literatury (Chemistry and Industry 1957, str. 1106) zbadano działanie chwastobójcze 1000 preparatów z mocznika, przy czym N-4-chlorofenylomocznik, N'-dwumetylomocznik, N-3-chlorofenylomocznik, N'-dwumetylomocznik, 3,4-dwuchlorofenylomocznik, N'-dwumetylomocznik i 3,4,5-trójklorofenylomocznik odznaczają się szcze-

gólnym działaniem w porównaniu z fenylouretanem. Pomiar na podstawie reakcji Hill'a wykazały dla tych czterech preparatów względne wartości hamujące rzędu 125:250:2500:2500, przy wartości 1 dla fenylouretanu, podczas gdy w porównaniu z tym blisko spowinowacony N-4-metoksyfenylo-N', N'-dwumetylomocznik wykazywał wartość hamującą tylko 1:10. Reakcja Hill'a służy do pomiaru fotosyntezy i opiera się na spostrzeżeniu, że wyekstrahowane, chlorowane tworzywa sztuczne pod wpływem światła zdolne są do rozkładania wody w obecności akceptora wodoru. Proces odbywa się przez pomiar potencjału redukująco-utleniającego, przy czym jako akceptor wodoru służy 2,6-dwuchlorofenolindofenol.

Stwierdzono, że N-4-fenoksyfenylo-N'-metylomoczniki lub ich pochodne podstawione atomami chlorowca, lub grupą alkilową, trójfluorometylową, alkoksylową, nitrową lub nitrylową oraz ich najbliższe pochodne o ogólnym wzorze podanym na wstępie, posiadają nieoczekiwane właściwości chwastobójcze. Stwierdzenie to jest tym godniejsze uwagi, że w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2311062, 2715643 i 2649476 nie przypisano działania chwastobójczego opisanym tam N-fenoksyfenylo-N'-arylomocznikom lub tiomocznikom.

Związki te, o zorze wyżej podanym, można wytwarzać według znanych metod, przy czym z zasady nadają się wszystkie sposoby stosowane przy wytwarzaniu pochodnych mocznika. Na rysunku podano schematycznie tytułem przykładu kilka z tych sposobów.

Resztę dwufenyloeterową z wyżej podanego wzoru oznaczono jako Ar, a zamiast R podano grupę metylową.

a) Reakcja według wzoru 2.

Zamiast izocyjanianu można stosować związki wytwarzające izocyjaniany.

b) Reakcja według wzoru 3.

c) Reakcja według wzoru 4.

c) Reakcja według wzoru 5.

e) Reakcja według wzoru 6.

f) Reakcja według wzoru 7.

Spośród licznych związków według wynalazku wymienia się przykładowo następujące:

N-4-(fenoksy)-fenylo-N', N'-dwumetylomocznik,
N-4-(p-chlorofenoksy)-fenylo-N', N'-dwumetylomocznik,

N-4-(p-chlorofenoksy)-fenylo-N' -monometylomocznik,

N-4-(fenoksy)-fenylo-N'-monometylomocznik,

N-4-(p-krezoksy)-fenylo-N', N'-dwumetylomocznik,

N-4-(o-chlorofenoksy)-fenylo-N', N'-dwumetylomocznik,

N-4-(o-krezoksy)-fenylo-N', N'-dwumetylomocznik,

N-4-(m-krezoksy)-fenylo-N', N'-dwumetylomocznik,

N-4-(fenoksy)-fenylo-N'-metylo-N' -butylomocznik,

N-4-(m-ksylenoksy)-fenylo-N', N' - dwumetylomocznik,

N-4-(o, p-dwuchlorofenoksy)-fenylo-N', N'-dwumetylomocznik,

N-4-(fenoksy)-3-chlorofenylo-N', N'-dwumetylomocznik,

N-4-(p-krezoksy)-3-chlorofenylo-N', N'-dwumetylomocznik,

N-4-(tiofenylo)-fenylo-N', N' - dwumetylomocznik,

N-4-(fenoksy)-3-trójfluorometylofenylo-N', N' - dwumetylomocznik,

N-4-(p-krezoksy)-3-trójfluorometylofenylo-N', N'-dwumetylomocznik,

N-4-(p-chloro-m-krezoksy)-fenylo-N', N' - dwumetylomocznik,

N-4-(p-metoksyfenoksy)-fenylo-N', N'-dwumetylomocznik.

Związki te w celu ich praktycznego stosowania przerabia się na preparaty, które są przedmiotem wynalazku. Substancje czynne można stosować w postaci zemulgowanej lub rozproszonej lub w środkach rozpylających, przy czym stosuje się je same lub razem z innymi środkami chwastobójczymi, jak na przykład z aryloalkilomocznikami trój- lub czteropodstawionymi chlorowcowanymi kwasami fenoksyalkanokarboksylowymi, chlorowcowanymi kwasami benzoesowymi, ewentualnie fenylomocetowymi, chlorowcowanymi kwasami tłuszczowymi ewentualnie ich solami, estrami i amidami, z boraksem i innymi solami nieorganicznymi, jak sole odpadowe z azotniakiem, mocznikiem i z innymi nawozami lub też ze środkami do zwalczania szkodników, jak na przykład chlorowane węglowodory lub estry kwasu fosforowego. Z drugiej strony do kombinacji nadają się również substancje czynne o odczynie zasadowym, jak trzeciorzędowe lub czwartorzędowe aminy o działaniu chwastobójczym, na przykład dodecylosześcimetylenoamina lub jej sole, dwubromek 1,1'-etyleno-2,2'-dwupirydylowy. Z środkami tymi można przerabiać również działające chwastobójczo

karabaminiany lub tiokarbaminiany, ewentualnie estry kwasu dwutiokarbaminowego lub pochodne s-trójjazyny. Również można stosować związki heterocykliczne o działaniu chwastobójczym, jak na przykład 2-chlorobenzotiazol, 3-amino-1,2,4-triazol, hydrazyd kwasu maleinowego, 3,5-dwumetyloczterohydro-1,3,5,2,4-tiadwuazyno-2-tion oraz także prostsze związki chwastobójcze, jak pięciochlorofenol, dwunitrokrezol, dwunitrobutylofenol, kwas naftyloftalamidowy lub metyloizotiocyanian.

Do wytwarzania roztworów dających się bezpośrednio rozpylać korzystne jest stosowanie na przykład frakcji oleju mineralnego o zakresie wysokim do średniego temperatur wrzenia, jak olej Diesla lub kerozen, poza tym oleje ze smoły węglowej oraz oleje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, jak też węglowodory, jak alkilowane naftaleny, czterohydronaftalen, ewentualnie z dodatkiem mieszanin ksyloli, cykloheksanoli, ketonów, dalej chlorowanych węglowodorów, jak czterochloroetanu, tróchloroetyleny lub trój- lub czterochlorobenzenów.

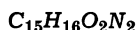
Wodne preparaty przygotowuje się z koncentratów emulsji, past lub dających się zwilżać proszków do rozpylania przez dodanie wody. Jako środki emulgujące lub rozpraszające stosuje się produkty niejonowe, na przykład produkty kondensacji alkoholi alifatycznych, amin lub kwasów karboksylowych z resztą węglowodorową o długim łańcuchu liczącym około 10–30 atomów węgla z tlenkiem etylenu, jak produkt kondensacji alkoholu okta-decyłowego z 25–30 molami tlenu etylenu lub produkt kondensacji kwasu tłuszczowego z soi z 30 molami tlenu etylenu lub produkt kondensacji technicznej oleiloaminy z 15 molami tlenu etylenu albo produkt kondensacji dodecylomerkaptanu z 12 molami tlenu etylenu. Spośród anionoczących środków emulgujących nadaje się do stosowania sól sodowa estru kwasu siarkowego z alkoholem dodecyłowym, sól sodowa kwasu dodecylobenzosulfonowego, sól potasowa lub trójetanolaminowa kwasu olejowego lub abietynowego albo mieszaniny tych kwasów lub sól sodowa sulfokwasów otrzymanych z nafty. Jako kationoczące środki dyspergujące stosuje się czwartorzędowe związki amoniowe, jak bromek cetylopirydyniowy lub chlorek dwuoksyetylobenzylododecylamoniowy.

Do wytwarzania środków do rozpylania można stosować jako stałe nośniki talk, kaolin,

bentonit, węgiel wapniowy, fosforan wapniowy, jak też węgiel, mączkę z korka, mączkę z drewna lub inne materiały pochodzenia roślinnego. Do różnych postaci w jakich stosuje się te środki można dodawać w zwykły sposób substancje, które polepszają ich rozdzielenie, przyczepność, odporność na deszcz lub zdolność przenikania; jako takie substancje stosuje się kwasy tłuszczowe, żywice, klej, kazeinę lub alginiany. Bardzo korzystne jest również wytwarzanie preparatów w postaci zgranulowanej.

W zależności od podstawienia amidów kwasu karbaminowego stosowanych do środków według wynalazku, nadają się one zarówno do selektywnego niszczenia chwastów, znajdujących się w kulturach roślin, jak też do całkowitego wyniszczenia niepożądanych roślin. Jako chwasty rozumie się tutaj również niepożądane kultury roślin, to znaczy uprzednio lub w pobliżu uprawiane.

Przykład I. Wzór 8, 211 g 4-fenoksyfenyloizocyjanianu (temperatura wrzenia przy 11 mm Hg 163–166°C) rozpuszcza się w 200 cm³ acetonitrylu i przy silnym mieszaniu wprowadza wolno do 220 cm³ 40%-ego roztworu dwumetyloaminy w 1500 cm³ wody. Wkrótce wytrąca się N-4-fenoksyfenylo-N',N'-dwumetylomocznik. Przez kilka godzin całość miesza się, następnie odsąca, przemycza dużą ilością wody, a następnie małą ilością rozcieńczonego kwasu octowego, po czym produkt kondensacji suszy w próżni w temperaturze 60°C. Wydajność surowego produktu wynosi 250 g; temperatura topnienia surowego produktu wynosi 149–150°C. Po przekrystalizowaniu z alkoholu temperatura topnienia wynosi 150–151°C.



obliczono: N 10,93%

znaleziono: N 10,74%

Przykład II. Wzór 9. 290 g 4-p-chlorofenoksyfenyloizocyjanianu (temperatura topnienia 136–138°C przy 0,2 mm Hg) rozpuszcza się w 290 cm³ acetonu i przy silnym mieszaniu wprowadza do 220 cm³ 40%-ego roztworu dwumetyloaminy w 1500 cm³ wody, przy czym wytrąca się N-4-(p-chlorofenoksy)-fenylo-N',N'-dwumetylomocznik. Po kilku godzinach odsąca się go, przemycza wodą i suszy w próżni w temperaturze 65°C. Wydajność produktu surowego wynosi 332 g; temperatura topnienia wynosi 143–147°C. Po przekrystalizowaniu z alkoholu produkt topnieje w temperaturze 151–152°C.



obliczono: N 9,64% Cl 12,20%

znaleziono: N 9,56% Cl 12,22%

Przykład III. Wzór 10. 310 g 4-fenyloio-fenylizocyjanianu (temperatura wrzenia 132—136°C, przy 0,06 mm Hg) rozpuszcza się w 300 cm³ acetonu i wkrapla do 195 cm³ 40%-ego wodnego roztworu dwumetyloaminy w 1500 cm³ wody, mieszając silnie. Wkrótce wydziela się N-4-(tiofenilo)-fenylo-N',N'-dwumetylomocznik. Po odsączeniu, przemywa się go dokładnie wodą i małą ilością rozcieńczonego kwasu octowego i suszy w próżni w temperaturze 60°C. Wydajność produktu surowego wynosi 366 g, temperatura topnienia wynosi 120—121°C. Po przekrystalizowaniu z alkoholu temperatura topnienia produktu oczyszczonego wynosi 122—123°C.



obliczono: N 10,29% S 11,77%

znaleziono: N 10,05% S 11,48%

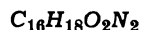
Przykład IV. Wzór 11. 450 g 4-(p-krezoksy)-fenylizocyjanu (temperatura wrzenia 117—118°C, przy 0,3 mm Hg) rozpuszcza się w 450 cm³ acetonitrylu i silnie mieszając wprowadza do 270 g 40%-ego wodnego roztworu dwumetyloaminy w 2500 cm³ wody. Wytrącony N-4-(p-krezoksy)-fenylo-N', N'-dwumetylomocznik przerabia się, jak w przykładzie I. Wydajność produktu surowego wynosi 530 g; temperatura topnienia wynosi 161,5—164°C. Po przekrystalizowaniu z alkoholu temperatura topnienia produktu czystego wynosi 166—167°C.



obliczono: C 71,09% H 6,71% N 10,36%

znaleziono: C 71,22% H 6,99% N 10,60%

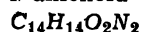
Przykład V. Wzór 12. N-4-(m-krezoksylo)-fenylo-N',N'-dwumetylomocznik wytwarza się tak samo, jak w przykładzie IV. Temperatura topnienia wynosi 135—136°C.



obliczono: C 71,09% H 6,71% N 10,36%

znaleziono: C 71,00% H 6,82% N 10,41%

Przykład VI. Wzór 13. 25 g 4-fenoksyfenylizocyjanianu traktuje się, jak opisano w przykładzie I, wodnym roztworem metyloaminy. Otrzymany w ten sposób N-4-(fenoksy)-fenylo-N'-metylomocznik po przekrystalizowaniu z alkoholu topnieje w temperaturze 166—167°C.



obliczono: C 69,40% H 5,83% N 11,56%

znaleziono: C 69,35% H 5,86% N 11,63%

Przykład VII. 20 części N-4-(fenoksy)-fenylo-N',N'-dwumetylomocznika i 80 części talku

miele się bardzo drobno w młyńnię kulowym. Otrzymana mieszanina służy, jako środek do rozpylania.

Przykład VIII. 20 części N-4-(fenoksy)-fenylo-N',N'-dwumetylomocznika lub N-4-(chlorofenoksy)-fenylo-N', N'-dwumetylomocznika rozpuszcza się w mieszaninie 48 części dwuacetonalkoholu, 16 części ksyleny i 16 części produktu kondensacji tlenu etylenu z wyższymi kwasami tłuszczowymi, na przykład z kwasów tłuszczowych z soi z 30 molami tlenu etylenu. Koncentrat ten można rozcieńczać wodą, otrzymując emulsje o różnym stężeniu.

Przykład IX. 80 części N-4-(fenoksy)-fenylo-N',N'-dwumetylomocznika lub tą samą ilość części N-4-(p-krezoksy)-fenylo-N', N'-dwumetylomocznika miesza się z 4 częściami środka powierzchniowo czynnego, na przykład soli sodowej kwasu butylonaftalenosulfonowego z 1—9 częściami koloidu ochronnego, na przykład ługu sulfitowego i z 15 częściami stałego, obojętnego nośnika, jak kaolin, kredy, ziemi okrzemkowej, po czym dokładnie miele. Otrzymany, dający się zwilżać proszek można przerobić przed użyciem z wodą, przy czym otrzymuje się zawiesinę nadającą się do użycia.

Przykład X. 10 części 4-fenoksyfenylo-N', N'-dwumetylomocznika rozpuszcza się w 90 częściach oleju ze smoły z węgla, oleju Diesla lub oleju wrzecionowego.

Przykład XI. 10 g związków o wzorach 9, 8, 14, 12, 11, 10 zadaje się każde z osobna 2 g ługów sulfitowych i 100 cm³ wody, a następnie intensywnie miele, dzięki czemu powstaje drobna, stabilna zawiesina.

Przykład XII. 80 części związków o wzorach 9, 8, 14 i 10 miesza się z 16 częściami koaliny i 4 częściami emulgatora „Toximul MP”, a następnie drobno miele. Mieszaninę można stosować, jako proszki do rozpylania.

Przykład XIII. Doniczki napełnia się w oranżerii ziemią i zasiewa nasiona następujących roślin: Avena sativa, Sorghum sudanense, Dactylis glomerata, Sinapis alba, Lepidium sativum, Calendula chrysanth. Ziemię podlewa się i powierzchnię jej w dniu zasiewu traktuje zawiesiną związków opisanych w przykładzie XI. Zapotrzebowanie wynosi 10 kg substancji czynnej na 1 hektar. W 4 tygodnie po traktowaniu związkami 9, 8, 14, 12 i 10 rośliny obumarły całkowicie albo prawie całkowicie. W przypadku związku 11 czas doświadczenia nie wystarczył do całkowitego zniszczenia Dactylis glomerata.

Przykład XIV. W orażerii napelnia się doniczki ziemią i zasiewa nasionami następujących roślin: *Sorghum sudanense*, *Dactylis glomerata*, *Sinapis alba*, *Lepidium sativum* i *Calendula chrysantha*. W 10—14 dni po zasianiu rośliny traktuje się roztworem do rozpylania, wytworzonym z zawiesiny otrzymanej w przykładzie XI. W każdym przypadku stosuje się 10 kg substancji czynnej na 1 hektar. W okresie 2—3 tygodni po obróbce wszystkie rośliny doświadczalne obumarły całkowicie lub prawie całkowicie.

Przykład XV. Przed doświadczeniem usunięto z pola wszystkie jednoroczne chwasty i zasiano następujące rośliny doświadczalne: *Avena sativa*, *Setaria italica*, *Allium cepa*, *Brassica rapa*, *Sinapis alba*, *Raphanus raphanistrum*, *Linum usitatissimum*, Soja max, *Trifolium pratense*, *Trifolium repens*, *Beta vulgaris*, *Phaseolus vulgaris*, *Spinacia oleracea* i *Lactuca sativa*. W dniu zasiewu pole traktuje się zawiesiną związków 9, 8 i 10, przygotowaną według przykładu XII z proszków do rozpylania. Stosuje się 5 kg substancji czynnej na 1 hektar. W 30 dni po obróbce wszystkie rośliny doświadczalne obumarły całkowicie lub prawie całkowicie. Również chwasty rosnące między rzędami zostały zniszczone lub silnie

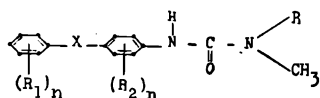
uszkodzone. Analogiczne wyniki otrzymuje się jeśli pole zostanie potraktowane dopiero w 4 tygodnie po zasianiu roślin doświadczalnych.

Zastrzeżenia patentowe

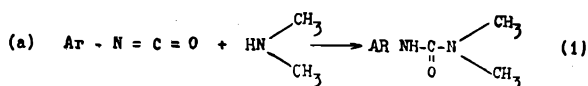
1. Środki chwastobójcze, znamienne tym, że zawierają jako substancję czynną pochodną kwasu karbaminowego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza wodór lub niskocząsteczkową resztę alkilową, R_1 i R_2 — wodór, atom chlorowca, resztę alkilową, chlorowcoalkilową, trójfluorometylową, alkoksylową, grupę nitrową lub nitrylową, X oznacza tlen lub siarkę, a n liczbę całkowitą od 1 do 3, a poza tym sproszkowany nośnik i (lub) środek rozpraszający i (lub) wysokowrzący rozpuszczalnik organiczny i (lub) nawozy i (lub) inne środki chwastobójcze lub do niszczenia szkodników.
2. Środki według zastrz. 1, znamienne tym, że zawierają, jako substancję czynną związek o wzorze 9.

Ciba Société Anonyme

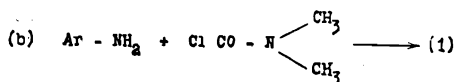
Zastępca: inż. Józef Felkner
rzecznik patentowy



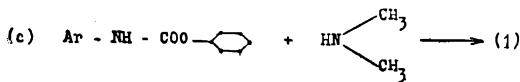
WZÓR 1



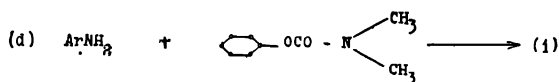
WZÓR 2



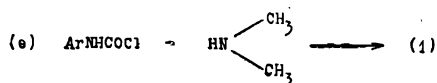
WZÓR 3



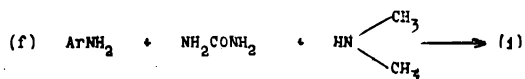
WZÓR 4



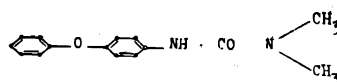
WZÓR 5



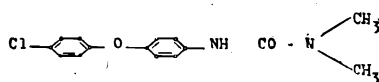
WZÓR 6



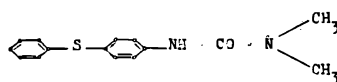
WZÓR 7



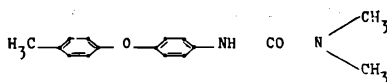
WZÓR 8



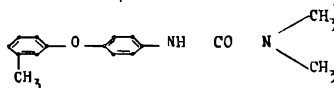
WZÓR 9



WZÓR 10



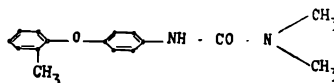
WZÓR 11



WZÓR 12



WZÓR 13



WZÓR 14