



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 07. 01. 80 (P. 221250)

Pierwszeństwo 08. 01. 79 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 22. 09. 80

Opis patentowy opublikowano: 15. 07. 1985

Int. Cl<sup>8</sup>

C07D 405/12  
A01N 43/40

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Shell Internationale Research Maatschappij  
B.V., Haga (Holandia)

# Sposób wytwarzania nowych pochodnych tetrahydrofuranu i środek chwastobójczy zawierający te związki

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych tetrahydrofuranu, posiadających własności chwastobójcze.

Znane są, np. z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 116 669, pochodne benzyluksymetylotetrahydrofuranu o działaniu chwastobójczym. Obecnie okazało się, że grupa nowych związków, różniących się od wspomnianych wyżej bocznym łańcuchem, który stanowi metoksymetyl podstawiony heterocyklem zawierającym azot, posiada znacznie wyższą aktywność herbicydową.

Nowe związki wytwarzane sposobem według wynalazku, stanowiące pochodne tetrahydrofuranu, a także ich N-tlenki i sole, przedstawia wzór ogólny 1, w którym R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> niezależnie oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą do 6 atomów węgla albo R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> razem tworzą grupę alkilową zawierającą do 6 atomów węgla, każdy z symboli R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> i R<sup>6</sup> niezależnie oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę fenyłową albo grupę alkilową lub alkoksy zawierającą do 6 atomów węgla, albo R<sup>3</sup> i R<sup>5</sup> mają wyżej podane znaczenia, a R<sup>4</sup> i R<sup>6</sup> razem oznaczają podwójne wiązanie węgiel-węgiel, R<sup>7</sup> oznacza atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą do 6 atomów węgla, A zaś oznacza atom wodoru lub chlorowca, albo grupę alkilową zawierającą do 6 atomów węgla.

Korzystnie R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> niezależnie oznaczają atom wodoru lub grupę metylową albo R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> razem ozna-

2

czają grupę pentametylenową. Korzystnie R<sup>7</sup> oznacza grupę metylową lub etylową.

Typowymi związkami wytwarzanymi sposobem według wynalazku są pochodne o wzorze 1, w którym R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> i R<sup>6</sup> oznaczają atomy wodoru a pozostałe symbole mają poniższe znaczenia:

| R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                     | R <sup>3</sup> | R <sup>7</sup>                | A        |
|-----------------|------------------------------------|----------------|-------------------------------|----------|
| CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | H              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H        |
| CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | fenylo         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H        |
|                 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> - | H              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H        |
| CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | H              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 3-metylo |
| CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | H              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 1-metylo |

Jak wspomniano, sposób według wynalazku obejmuje także wytwarzanie N-tlenków i soli związków o wzorze 1. Solą może być na przykład, sól addycyjna, albo czwartorzędowa sól amoniowa, np. związek o wzorze 2, w którym A oznacza grupę alkilową do 6 atomów węgla, zwłaszcza metylową lub etylową, a B<sup>-</sup> oznacza równoważnik anionu, zwłaszcza halogenku, np. jodku, albo równoważnik jonu siarczanowego.

W zależności od podstawników obecnych w cząsteczce, związki o wzorze 1 mogą istnieć w postaci izomerów geometrycznych i/lub w postaci izomerów optycznych. Wynalazek swym zakresem obejmuje również wytwarzanie takich izomerów i ich mieszanin.

Według wynalazku, sposób wytwarzania związków o wyżej zdefiniowanym wzorze 1, ewentualnie w postaci N-tlenków lub soli, polega na poddaniu reakcji związku o wzorze 3 ze związkiem o wzorze 4, albo solą lub N-tlenkiem tego związku, w których wzorach  $R^1 - R^7$  i A mają wyżej podane znaczenia, a jeden z symboli X i Y oznacza atom chlorowca, drugi zaś oznacza grupę OZ, w której Z oznacza atom wodoru albo równoważnik metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, przy czym, gdy Z oznacza atom wodoru, reakcję prowadzi się w obecności zasady, i wytworzony produkt o wzorze 1 ewentualnie przeprowadza się w jego sól lub N-tlenek, albo wytworzony N-tlenek lub sól przeprowadza się w wolny związek o wzorze 1 w znany sposób.

Gdy Z oznacza atom wodoru, reakcję prowadzi się w obecności odpowiedniej zasady, np. w obecności wodorotlenku, alkanolanu lub wodoru metalu alkalicznego. Korzystne wykonanie sposobu polega na poddaniu reakcji związku o wzorze 3, w którym Y oznacza grupę hydroksy, ze związkiem o wzorze 4, w którym X oznacza atom chlorowca, w obecności zasady, korzystnie wodoru sodowego.

Reakcję w sposobie według wynalazku można prowadzić w obecności odpowiedniego rozpuszczalnika, np. w benzenie lub toluenie. Reakcję można np. prowadzić w temperaturze w zakresie od 50 do 150°C. Dogodnie reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia użytego rozpuszczalnika przy zawracaniu par.

Substraty o wzorach 3 i 4 wytwarza się znanymi metodami.

Związki o wzorze 1 wykazują aktywność herbicydową. Wobec tego wynalazek obejmuje również środek chwastobójczy zawierający co najmniej jeden nośnik i co najmniej jeden związek o wyżej zdefiniowanym wzorze 1.

Nośnikiem w środku chwastobójczym według wynalazku może być dowolna substancja nadająca się do zestawiania, jak składnikiem aktywnym tak, aby otrzymać odpowiednią postać tego środka do stosowania na żądane miejsca, np. na rośliny, ziarno lub glebę, albo do transportu tego środka i innych manipulacji. Nośnik może być stały lub ciekły, w tym substancje skroplone pod ciśnieniem, które w warunkach normalnych występują w stanie gazowym, i nadają się do tego celu wszystkie nośniki stosowane do zestawiania środków chwastobójczych.

Do odpowiednich nośników należą: naturalne i syntetyczne glinki i glinokrzemiany, np. naturalna krzemionka, jak ziemia okrzemkowa, krzemiany magnezowe, np. talk, krzemiany magnezosoglinowe, np. atapulgit i wermikulit, krzemiany glinowe, np. kaolinit, montmorylonit i mika; węglan wapnia, siarczan wapnia; syntetyczne uwodnione tlenki i syntetyczne krzemiany wapnia lub glinu; pierwiastki, jak węgiel czy siarka; naturalne i syntetyczne żywice, np. żywice kumaronowe, polichlorek winylu, polimery i kopolimery styrenu stałe polichlorofenole; bitum; woski, np. wosk pszczeli, parafina i chlorowane woski mineralne; a także stałe nazowy sztuczne, np. superfostat.

Odpowiednimi nośnikami ciekłymi są: woda, alkohole, np. izopropanol i glikole, ketony, np. ace-

ton, keton metyloetylowy, keton metyloizobutylowy i cykloheksanon, etery, węglowodory aromatyczne i alkiloaromatyczne, np. benzen, toluen i ksylen; frakcje ropy naftowej, np. nafta i lekkie oleje mineralne; chlorowane węglowodory, np. czterochlorek węgla, czterochloroetylen i tróchloroetan. Często korzystne są mieszaniny różnych cieczy.

Środki chwastobójcze często zestawia się i transportuje w postaci stężonej. Taki stężony środek chwastobójczy użytkownik sam rozcieńcza przed aplikowaniem. Obecność w środku chwastobójczym niewielkich ilości nośnika o charakterze powierzchniowym procesowi rozcieńczenia wspomaga. Wobec tego w środku chwastobójczym według wynalazku przynajmniej jeden nośnik ma charakter substancji powierzchniowo-czynnej.

Substancją powierzchniowo-czynną może być środek emulgujący, środek dyspergujący lub środek zwilżający; przy tym może to być środek niejonowy lub jonowy. Przykładami odpowiednich środków powierzchniowo-czynnych są sole sodowe lub wapniowe kwasów poliakrylowych kwasów lignosulfonowych, produkty kondensacji kwasów tłuszczowych albo amin lub amidów alifatycznych zawierających co najmniej 12 atomów węgla w cząsteczce z tlenkiem etylenu i/lub tlenkiem propylenu i estry kwasów tłuszczowych gliceryny, sorbitu, sacharozy lub pentaerytrytu, ich produkty kondensacji z tlenkiem etylu i/lub tlenkiem propylenu; produkty kondensacji alkoholi tłuszczowych lub alkilofenoli, np. p-oktylofenolu lub p-oktyloresolu, z tlenkiem etylenu i/lub tlenkiem propylenu, siarczany lub sulfoniany tych produktów kondensacji; sole metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, korzystnie sole sodowe, estrów kwasów siarkowego i sulfonowego, zawierających co najmniej 10 atomów węgla w cząsteczce, np. sól sodowa siarczanu laurylu, sole sodowe siarczanów II-rzęd-alkilów, sole sodowe sulfonowanego oleju rycynowego i sole sodowe sulfonianów alkiloarylowych, np. dodecylobenzenosulfonian sodowy; a także polimery tlenku etylenu i kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu.

Środek według wynalazku może np. mieć postać zwilżalnego proszku, pyłu do opylania, granulatu, roztworu, koncentratu do emulgowania, emulsji, koncentratu zawiesinowego lub aerozolu.

Zwilżalny proszek na ogół zawiera 25, 50 i 75% wagowych składnika aktywnego i zwykle zawiera, obok stałego obojętnego nośnika, 3–10% wagowych środka dyspergującego i jeśli to jest konieczne, 0–10% wagowych stabilizatora(ów) i/lub inne dodatki np. środki ułatwiające przenikanie i środki zwiększające przylepność. Pył do opylania na ogół wytwarza się w postaci koncentratu, do opylania posiadającego podobny skład jak proszek zwilżalny, lecz z wyłączeniem środka dyspergującego; są one rozcieńczone w polu stałym nośnikiem zwykle do zawartości 0,5–10% wagowych składnika aktywnego. Granulat na ogół posiada ziarna w zakresie 1,676–0,152 mm i wytwarza się go zwykle metodą aglomeracji lub impregnacji. Zwykle granulat zawiera 0,5–25% wagowych składnika aktywnego i 0–10% wagowych dodatków takich jak stabilizatory, środki spowalniające uwalnianie składnika aktywnego i środki wiążące. Koncentrat do emul-

gowania oprócz rozpuszczalnika i w razie potrzeby korozuszczałnika zwykle zawiera 10–50% wogowo/objętościowych składnika aktywnego, 2–20% wogowo/objętościowych emulgatorów i 0–20% wogowo/objętościowych innych dodatków, jak stabilizatory, środki ułatwiające przenikanie i inhibitory korozji. Koncentrat zawieszinowy zwykle jest tak zestawiony, aby stanowił trwały, niesedymetujący produkt płynny i zawierał na ogół 10–75% wogowych składnika aktywnego, 0,5–15% wagowych dyspergatorów, 0,1–10% wagowych środków suspendujących, jak koloidy ochronne i środki tiksotropowe, 0–10% wagowych innych dodatków, jak środki ułatwiające przenikanie, środki przeciwpieniące, inhibitory korozji, stabilizatory, środki zwiększające przylepność, a także wodę lub cieczy organiczne, w których składnik aktywny jest nierozpuszczalny. W koncentracji mogą być także rozpuszczone, stałe, organiczne lub nieorganiczne, sole, które zapobiegają sedimentacji lub zamarzaniu wody.

Wynalazek obejmuje środek chwastobójczy w postaci wodnych dyspersji i emulsji, które zostały otrzymane np. przez rozcieńczenie zwilżalnego proszku lub koncentratu. Mogą to być emulsje typu woda w oleju lub olej w wodzie i mogą mieć konsystencję gęstego majonezu.

Środek według wynalazku może dodatkowo zawierać i inne składniki, np. inne związki o własnościach szkodnikobójczych, chwastobójczych lub grzybobójczych.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady.

**Przykład I.** Wytwarzanie 2,2-dwumetylo-5-etylo-5-(2-pirydyloksymetylo)oksolanu o wzorze 5.

Do 20 ml suchego toluenu, podczas mieszania, dodano 0,67 g 50% wagowych zawiesiny wodoru sodowego w oleju, a następnie 2,0 g 2,2-dwumetylo-5-etylo-5-hydroksymetyloksolanu i całość ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do zaniku wydzielania się wodoru. 3,1 g chlorowodoru 2-chlorometylopirydyny zobojętniono przy pomocy wodnego roztworu wodorowęglanu sodowego i ekstrahowano przy użyciu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Po odparowaniu tego ekstraktu otrzymano olej, który rozpuszczono w 5 ml toluenu i wkroplono do schłodzonej mieszaniny reakcyjnej zawierającej oksolan, po czym ogrzewano przez noc pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę schłodzono, wylano do eteru etylowego, przemyto raz wodą, wysuszone i odparowano. Surowy produkt oczyszczono na kolumnie wypełnionej krzemionką, stosując jako eluent chlorek metylenu zawierający 3% acetonu. Żądany produkt otrzymano w postaci oleju z wydajnością 41%.

|                                                       |      |     |     |
|-------------------------------------------------------|------|-----|-----|
| Wyniki analizy:                                       | C    | H   | N   |
| Wyliczone dla $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ | 72,3 | 9,2 | 5,6 |
| znaleziono                                            | 72,2 | 9,6 | 5,3 |

**Przykład II.** Wytwarzanie N-tlenku związku o wzorze 5 opisanego w przykładzie I.

3,4 g chlorowodoru N-tlenku 2-chlorometylopirydyny zmieszano z 20 ml nasyconego roztworu wodoru sodowego i ostrożnie dodano 5 g bezwodnego węglanu sodowego. Po ustaniu wydzielania się gazu wodną mieszaninę ekstrahowano trzykrotnie chlorkiem metylenu, ekstrakty połączone, wysuszo-

no i odparowano, otrzymując wolny N-tlenek-2-chlorometylopirydyny

W 30 ml suchego toluenu zawieszono 0,8 g 50% zawiesiny wodoru sodu w oleju i podczas mieszania wkroplono roztwór 2,5 g 2,2-dwumetylo-5-etylo-5-hydroksymetyloksolanu w 5 ml suchego toluenu, po czym całość przez 2 godziny ogrzewano pod chłodnicą zwrotną i schłodzono. Do roztworu tego wkroplono ciepły roztwór 2,6 g 2-chlorometylopirydyny w 20 ml suchego toluenu i ogrzewano przez noc pod chłodnicą zwrotną. Następnie zimną mieszaninę wylano do eteru etylowego, roztwór przesączono i odparowano, otrzymując 4,35 g surowego produktu. Produkt ten oczyszczono na kolumnie z krzemionką, stosując jako eluent najpierw 3%, a następnie 5% roztwór alkoholu izopropylowego w chlorku metylenu. Otrzymano 1,15 g żadanego związku.

**Przykład III.** Wytwarzanie czwartorzędowej soli amoniowej związku o wzorze 5 w postaci jodku metylu.

0,6 g związku o wzorze 5, otrzymanego jak opisano w przykładzie I, oraz 1 ml jodku metylu dodano do 5 ml suchego eteru etylowego i mieszaninę ogrzewano przez 2 dni pod chłodnicą zwrotną. Następnie mieszaninę poddano sączeniu, uzyskując 0,3 g żadanego produktu w postaci żółtawego ciała stałego. Przesącz odparowano i pozostałość przez 6 dni ogrzewano z jodkiem metylu, otrzymując dodatkowo 0,2 g żadanego produktu w postaci jasno-żółtego ciała stałego.

**Przykład IV.** Postępując podobnie jak opisano w przykładzie I otrzymano 2,2-dwumetylo-3-fenolo-5-(2-pirydyloksymetylo)oksolan.

|                                                              |      |     |     |
|--------------------------------------------------------------|------|-----|-----|
| Wyniki analizy:                                              | C    | H   | N   |
| wyliczone dla $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ | 77,3 | 8,6 | 4,3 |
| znalezione                                                   | 76,5 | 8,5 | 4,4 |

**Wyniki NMR:**

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 0,9 ppm     | 3H (tryplet)            |
| 1,1–2,0 ppm | 16H (kompleks)          |
| 3,35 ppm    | 2H (singlet)            |
| 4,65 ppm    | 2H (singlet)            |
| 6,9–7,2 ppm | 1H (multiplet)          |
| 7,3–7,8 ppm | 2H (multiplet)          |
| 8,5 ppm     | 1H (rozszerzony dublet) |

**Przykład V:** Postępując podobnie, jak opisano wyżej, otrzymano 2-spirocycloheksano-5-etylo-5-(2-pirydyloksymetylo)oksolan.

|                                                              |      |     |     |
|--------------------------------------------------------------|------|-----|-----|
| Wyniki analizy:                                              | C    | H   | N   |
| wyliczone dla $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$ | 74,7 | 9,3 | 4,8 |
| otrzymano                                                    | 73,6 | 9,3 | 4,7 |

**Wyniki NMR:**

|             |                           |
|-------------|---------------------------|
| 0,9 ppm     | 3 H (singlet)             |
| 0,9–1,3 ppm | 3 H (kompleks)            |
| 1,5 ppm     | 3 H (singlet)             |
| 1,9 ppm     | 2 H (kwartet)             |
| 2,5 ppm     | 2 H (podwójny kwartet)    |
| 3,4–3,7 ppm | 1 H (kompleks)            |
| 3,65 ppm    | 2 H (singlet)             |
| 4,8 ppm     | 2 H (singlet)             |
| 7,4 ppm     | 6 H (rozszerzony singlet) |
| 7,7 ppm     | 2 H (multiplet)           |
| 8,6 ppm     | 1 H (rozszerzony dublet)  |

Tabela 1

| Związek<br>z<br>przy-<br>kładu | Wskaźnik fitotoksyczności |   |    |   |   |   |    |   |    |   |    |   |                             |   |    |   |    |   |    |   |   |   |    |   |
|--------------------------------|---------------------------|---|----|---|---|---|----|---|----|---|----|---|-----------------------------|---|----|---|----|---|----|---|---|---|----|---|
|                                | Przed wzejściem           |   |    |   |   |   |    |   |    |   |    |   | Po wzejściu                 |   |    |   |    |   |    |   |   |   |    |   |
|                                | Zraszanie gleby 10 kg/ha  |   |    |   |   |   |    |   |    |   |    |   | Opryskiwanie roślin 5 kg/ha |   |    |   |    |   |    |   |   |   |    |   |
|                                | Mz                        | R | BG | O | L | M | SB | S | Mz | R | BG | O | L                           | M | SB | S | Mz | R | BG | O | L | M | SB | S |
| I                              | 9                         | 7 | 9  | 8 | 7 | 7 | 6  | 7 | 8  | 6 | 8  | 7 | 8                           | 6 | 3  | 5 | 9  | 9 | 9  | 8 | 8 | 6 | 5  | 8 |
| II                             | 8                         | 7 | 8  | 7 | 4 | 3 | 3  | 6 | 7  | 8 | 7  | 7 | 7                           | 5 | 7  | 7 | 6  | 9 | 9  | 4 | 2 | 3 | 2  | 8 |
| III                            | 0                         | 0 | 0  | 5 | 3 | 0 | 0  | 0 | 2  | 0 | 0  | 4 | 2                           | 3 | 2  | 4 | 5  | 3 | 3  | 5 | 3 | 0 | 3  | 2 |
| IV*)                           |                           |   |    |   |   |   |    |   | 6  | 3 | 7  | 7 | 7                           | 6 | 4  | 5 | 5  | — | 9  | 4 | 5 | 3 | 4  | 4 |
| V                              | 8                         | 8 | 9  | 8 | 6 | 6 | 5  | 5 | 8  | 7 | 8  | 8 | 7                           | 7 | 8  | 7 | 9  | 8 | 9  | 7 | 7 | 5 | 4  | 7 |
| VI                             | 8                         | 5 | 8  | 7 | 6 | 6 | 5  | 5 | 8  | 4 | 9  | 7 | 6                           | 7 | 5  | 5 | 9  | 8 | 9  | 8 | 6 | 4 | 6  | 7 |
| VII                            | 6                         | 5 | 7  | — | 3 | 2 | 2  | 3 | 4  | 5 | 7  | 6 | 8                           | 7 | 5  | 7 | 4  | 5 | 8  | 2 | 3 | 6 | 5  | 0 |

Tabela 2

| Badany związek                                                                                                                      | GID <sub>50</sub> |      |      |       |       |        |      |          |       |       |       |       |    |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------|------|-------|-------|--------|------|----------|-------|-------|-------|-------|----|----|
|                                                                                                                                     | Pędy              |      |      |       |       |        |      | Korzenie |       |       |       |       |    |    |
|                                                                                                                                     | VL                | PR   | GG   | OA    | MZ    | BG     | VL   | PR       | GG    | OA    | MZ    | BG    | VL | BG |
| a) wg wynalazku<br>2,2-dwumetylo-5-etylo-5-(2-pirydylometoskymetylo)-oksolan                                                        | 0,43              | 0,6  | 0,15 | 0,06  | <0,01 | <0,001 | 0,14 | 0,095    | 0,024 | 0,059 | 0,046 | 0,018 |    |    |
| 2) wg opisu patentowego<br>Stanów Zjednoczonych<br>Ameryki nr 4 116 669<br>2-etylo-5,5-dwumetylo-2-benzylloksymetylotetrahydrofuran | 0,11              |      |      | 0,20  | 0,03  | 0,001  | 0,48 |          |       | 0,50  | 0,38  | 0,04  |    |    |
| 2-etylo-2-(2-fluorobenzylloksymetylo)tetrahydrofuran-5-spirocycloheksan                                                             | 1,37              | 0,36 | 0,06 | 0,30  | 0,11  | <0,03  | 3,47 | 1,14     | 0,17  | 0,22  | 0,41  | 0,05  |    |    |
| 2-etylo-5,5-dwumetylo-2-(2-chlorobenzylloksymetylo)tetrahydrofuran                                                                  | 0,28              |      |      | 0,046 | 0,038 | 0,007  | 1,31 |          |       | 0,30  | 0,96  | 0,25  |    |    |

Tablica 4

| Związek<br>z<br>przy-<br>kładu<br>Nr | Wskaźnik fitotoksyczności |   |    |   |   |   |    |   |    |   |                 |   |   |   |    |   |   |
|--------------------------------------|---------------------------|---|----|---|---|---|----|---|----|---|-----------------|---|---|---|----|---|---|
|                                      | Po wzejściu               |   |    |   |   |   |    |   |    |   | Przed wzejściem |   |   |   |    |   |   |
|                                      | Zraszanie gleby 10 kg/ha  |   |    |   |   |   |    |   |    |   | 5 kg/ha         |   |   |   |    |   |   |
|                                      | MZ                        | R | BG | O | L | M | SB | S | MZ | R | BG              | O | L | M | SB | S |   |
| Opryskiwanie roślin 5 kg/ha          |                           |   |    |   |   |   |    |   |    |   |                 |   |   |   |    |   |   |
| X                                    | 9                         | 8 | 9  | 8 | 5 | 5 | 6  | 3 | 7  | 5 | 8               | 6 | 7 | 7 | 8  | 6 | 0 |
| XI                                   | 8                         | 8 | 9  | 8 | 4 | 3 | 3  | 4 | 7  | 6 | 7               | 4 | 6 | 4 | 5  | 6 | 6 |
| XII                                  | 9                         | 9 | 9  | 8 | 8 | 8 | 6  | 6 | 9  | 7 | 9               | 6 | 7 | 6 | 5  | 7 | 7 |
| XIII                                 | 6                         | 4 | 7  | 5 | 3 | 5 | 6  | 0 | 4  | 3 | 8               | 5 | 5 | x | 4  | 0 | 0 |
| XIV                                  | 9                         | 8 | 8  | 7 | 3 | 4 | 4  | 2 | 8  | 7 | 9               | 7 | 6 | 4 | 3  | 0 | 0 |
| XV                                   | 9                         | 8 | 9  | 7 | 6 | 5 | 6  | 6 | 9  | 8 | 9               | 7 | 5 | 6 | 3  | 7 | 7 |
| XVI                                  | x                         | x | x  | x | x | x | x  | x | 9  | 7 | 9               | 5 | 6 | 5 | 5  | 8 | 8 |
| XVII                                 | 6                         | 4 | 4  | 4 | 0 | 0 | 0  | 0 | 5  | 0 | 5               | 4 | 5 | 0 | 0  | 0 | 0 |
| XVIII                                | 9                         | 9 | 9  | 8 | 4 | 5 | 5  | 4 | 9  | 7 | 8               | 7 | 6 | 5 | 4  | 5 | 5 |
| XIX                                  | 9                         | 8 | 9  | 7 | 4 | 5 | 4  | 4 | 6  | 5 | 8               | 6 | 5 | x | 4  | 5 | 5 |
| XX                                   | 8                         | 5 | 8  | 7 | 6 | 6 | 5  | 5 | 8  | 4 | 9               | 7 | 6 | 8 | 6  | 7 | 7 |
| XXI                                  | 6                         | 5 | 7  | 0 | 3 | 2 | 2  | 3 | 4  | 3 | 7               | 6 | 3 | 6 | 5  | 0 | 0 |
| XXII                                 | 9                         | 8 | 9  | 8 | 6 | 5 | 5  | 5 | 8  | 6 | 8               | 7 | 6 | 6 | 4  | 5 | 5 |

Przykład VI. Postępowano, jak w przykładzie I, otrzymując jako produkt 2,2-dwumetylo-5-(3-metylo-2-pirydylo-metoksymetylo)oksolan.

NMR: 0,6—1,0 (3H, t), 1,25 (6H, s), 1,4—2,0 (6H, c), 2,4 (3H, s), 3,35 (2H, s), 4,7 (2H, s), 7,0—7,55 (2H, c), 8,25—8,5 (1H, d).

Przykład VII. Postępowano jak opisano w przykładzie I, otrzymując 2,2-dwumetylo-5-etylo-5-(6-metylo-2-pirydylo-metoksymetylo)oksolan.

NMR: 0,7—1,1 (3H, t), 1,25 (6H, s), 1,45—2,1 (6H, c), 2,55 (3H, s), 3,45 (2H, s), 6,85—7,75 (3H, c).

Przykład VIII. Aktywność herbicydowa.

Aktywność herbicydową związków wytwarzanych sposobem według wynalazku oceniano na podstawie testów, w których jako reprezentatywne rośliny stosowano:

- kukurydzą — *Zea mays* (Mz)
- ryż — *Oryza sativa* (R)
- chwastnicę jednostronną — *Echinochloa crusgalli* (BG)
- owies — *Avena sativa* (O)
- len — *Linum usitatissimum* (L)
- gorczycę — *Sinapsis alba* (M)
- burak cukrowy — *Beta vulgaris* (SB)
- soję — *Glicine max*. (S)

Przeprowadzono testy w dwóch kategoriach przed wejściem i po wejściu. Testy przed wejściem polegały na opryskaniu ciełym środkiem, zawierającym badany związek, gleby, w której uprzednio umieszczono nasiona wyżej podanych roślin. Testy po wejściu obejmowały badania dwójakiego rodzaju: testy polegające na zraszaniu gleby i testy polegające na opryskaniu roślin. W obu rodzajach testów stosowano ten sam środek zawierający badany związek.

W badaniach stosowano glebę stanowiącą wyjałowioną działaniem pary, zmodyfikowaną mieszankę John Innes Compost, w której połowę zawarte go luźnego torfu zastąpiono wermikulitem.

Środek chwastobójczy do badań przygotowywano przez rozcieńczenie wodą roztworu badanego związku w acetonie z dodatkiem 0,4% wagowych kondensatu alkilofenolu z tlenkiem etylenu, dostępnego w handlu pod zastrzeżoną nazwą TRITON X-155. W testach polegających na opryskiwaniu gleby i opryskiwaniu roślin roztwór acetonowy rozcieńczano taką samą ilością wody i aplikowano w dawce odpowiadającej 5 kg składnika aktywnego na hektar w objętości odpowiadającej 400 l/ha. W testach polegających na zraszaniu gleby 1 objętość roztworu acetonowego rozcieńczano wodą do 155 objętości i tak otrzymany roztwór stosowano w dawce odpowiadającej 10 kg składnika aktywnego na 1 hektar w objętości odpowiadającej około 3 tysięcy litrów na 1 hektar.

Jako porównanie służyły: w testach przed wejściem — obsiana gleba nie traktowana środkiem chwastobójczym, a w testach po wejściu — nie traktowane środki rośliny.

Działanie herbicydowe testowanych związków oceniano wizualnie po siedmiu dniach od opryskania roślin i od zraszania gleby po jedenastu dniach od opryskania gleby. Wyniki zebrane w tabeli 1 podano w skali od 0 do 9, przy czym 0 oznacza brak efektu potraktowania roślin, 2 oznacza obniżenie

około 25% wagi świeżych łodyg i liści, 5 oznacza obniżenie o około 55%, a 9 oznacza obniżenie o 95%.

Przykład IX. Porównanie aktywności herbicydowej nowych związków według wynalazku i związków znanych z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 116 669.

Metoda badania. Do badań stosowano związki aktywne w postaci gotowych środków, które rozcieńczono wodą destylowaną. Środek chwastobójczy przygotowano w mieszaninie acetonu i wody (1:1) z dodatkiem 0,2% Tritonu X-155.

Badane związki aplikowano, w dawkach odpowiadających 650 litrów na hektar, do 20 mm warstwy gleby gliniastej drobno sproszkowanej i dokładnie wymieszanej przed użyciem. Glebę potraktowaną środkiem chwastobójczym, nasiona i glebę nie traktowaną umieszczono w plastikowych pojedynczych doniczkach o średnicy 70 mm, jak pokazano na załączonym rysunku. Na wierzchu doniczek umieszczono warstwę bardzo drobnego piasku i przykryto płytkami Petriego w celu zmniejszenia parowania. W trakcie całego badania stosowano nawadnianie podglebowe przy użyciu mat kapilarnych. Doniczki umieszczone były w szklarni. Dla każdej rośliny przeprowadzano 2 lub 3 próby. Rośliny, na których przeprowadzono badanie były następujące:

- zaślaz Awicenny — *Abutilon theopristi* (VL)
- portulaka — *Portulaca oleracea* (PR)
- przytulia czepna — *Eleusine indica* (GG)
- owies — *Avena sativa* (OA)
- kukurydza — *Zea mays* (MZ)
- chwastnica jednostronna — *Echinochloa crusgalli* (BG)

Wyniki badania: Fitotoksyczność oceniano stosując jedną lub obie poniższe techniki:

- a) ocenę wizualną według standardowej skali 0—9 (0-brak efektu, 9-całkowite zniszczenie),
- b) ważenie świeżych pędów.

Wszystkie wyniki poddano analizie probitów i otrzymano  $GID_{50}$  (dawka potrzebna do uzyskania 50% efektu) w typowym komputerowym wyliczeniu. Wyniki zawiera tabela 2.

Wyniki z tabeli 2 wykazują, że środek według wynalazku posiada wyższą aktywność herbicydową poprzez korzenie, co podnosi ich aktywność przeciwko chwastom szerokolistnym (*Abutilon theopristi* i *Portulaca oleracea*).

Przykłady X—XXII. Postępowano podobnie, jak opisano w przykładzie I i otrzymano związki o wzorze 6, zestawione w tabeli 3. Aktywność herbicydową tych związków podaje tabela 4.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych tetrahydrofuranu, ewentualnie w postaci N-tlenków lub soli, o wzorze ogólnym I, w którym R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> niezależnie oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą do 6 atomów węgla albo R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> razem tworzą grupę alkilenową zawierającą do 6 atomów węgla, każdy spośród R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> i R<sup>6</sup> niezależnie oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę fenyłową albo grupę alkilową, lub alkoksy zawierającą do 6 atomów węgla, albo R<sup>3</sup> i R<sup>5</sup> mają wyżej podane znaczenia, a R<sup>4</sup> i R<sup>6</sup> razem oznaczają podwójne wiązanie węgiel-węgiel, R<sup>7</sup> oznacza atom

Tabela 3

| Przykład nr | R <sub>1</sub>                 | R <sub>2</sub>                  | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                  | R <sub>7</sub>                 | A        | Wyniki analizy                                        |
|-------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|--------------------------------|----------|-------------------------------------------------------|
| X           | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H              | H                               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H        | Obl. C:73,6 H:9,8 N:5,1<br>Znal. C:71,6 H:10,2 N:4,8  |
| XI          | -CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>                | H              | H                               | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H        | Obl. C:73,0 H:9,6 N:5,3<br>Znal. C:71,8 H:10,1 N:5,1  |
| XII         | wzór 7                         |                                 | H              | H                               | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 3-metylo | Obl. C:75,2 H:9,6 N:4,6<br>Znal. C:72,6 H:9,4 N:4,7   |
| XIII        | -CH <sub>3</sub>               | -nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H              | H                               | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H        | Obl. C:74,2 H:10,0 N:4,8<br>Znal. C:73,4 H:10,8 N:4,3 |
| XIV         | -CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>                | H              | -nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H        | Obl. C:74,8 H:10,2 N:4,6<br>Znal. C:74,4 H:10,6 N:4,5 |
| XV          | -CH <sub>3</sub>               | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H              | H                               | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H        | Obl. C:71,7 H:10,0 N:5,4<br>Znal. C:73,0 H:9,6 N:5,3  |
| XVI         | -CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>                | H              | H                               | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 3-bromo  | Obl. C:54,9 H:6,7 N:4,3<br>Znal. C:54,8 H:6,8 N:4,3   |
| XVII        | -CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>                | H              | H                               | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 5-bromo  | Obl. C:54,9 H:6,7 N:4,3<br>Znal. C:55,3 H:7,1 N:4,4   |
| XVIII       | -CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>                | H              | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H        | Obl. C:73,6 H:9,8 N:5,1<br>Znal. C:73,5 H:10,3 N:4,9  |
| XIX         | -CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>                | H              | -OCH <sub>3</sub>               | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H        | Obl. C:68,8 H:9,0 N:5,0<br>Znal. C:68,1 H:9,3 N:5,2   |
| XX          | -CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>                | H              | H                               | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 3-metylo | Obl. C:73,0 H:9,5 N:5,3<br>Znal. C:72,7 H:9,8 N:5,1   |
| XXI         | -CH <sub>3</sub>               | -CH <sub>3</sub>                | H              | H                               | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 6-metylo | Obl. C:73,0 H:9,5 N:5,3<br>Znal. C:72,4 H:10,1 N:5,2  |
| XXII        | wzór 7                         |                                 | H              | H                               | -CH <sub>3</sub>               | H        | Obl. C:74,1 H:9,2 N:5,1<br>Znal. C:72,1 H:9,3 N:4,8   |

wodoru lub grupę alkilową zawierającą do 6 atomów węgla, a A oznacza atom wodoru lub chlorowca, albo grupę alkilową zawierającą do 6 atomów węgla, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji związek o wzorze 3 ze związkiem o wzorze 4, w których R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> i A mają wyżej podane znaczenia, jeden z symboli X i Y oznacza atom chlorowca, a drugi oznacza grupę OZ, w której Z oznacza atom wodoru lub równoważnik metalu alkalicznego, lub metalu ziem alkalicznych przy czym, gdy Z oznacza atom wodoru, reakcję prowadzą się w obecności zasady i wytworzony produkt o wzorze 1 ewentualnie przeprowadza się w jego sól lub N-tlenek, albo wytworzony produkt w postaci N-tlenku lub soli przeprowadza się w wolny związek o wzorze 1 w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zasadę stosuje się wodorek sodu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze w zakresie od 50 do 150°C.

4. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że zawiera co najmniej jeden nośnik i jako składnik aktywny co najmniej jeden związek o wzorze 1, ewentualnie w postaci N-tlenku lub soli, przy czym we wzorze tym R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> niezależnie oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą do 6 atomów węgla, albo R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> razem tworzą grupę alki-

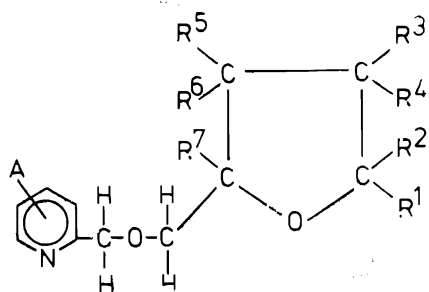
lenową zawierającą do 6 atomów węgla, każdy spośród R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> i R<sup>6</sup> niezależnie oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę fenyłową albo grupę alkilową albo alkoksy, zawierającą do 6 atomów węgla, albo R<sup>3</sup> i R<sup>5</sup> mają wyżej podane znaczenie a R<sup>4</sup> i R<sup>6</sup> razem oznaczają podwójne wiązania węgiel-węgiel, R<sup>7</sup> oznacza atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą do 6 atomów węgla, a A oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę alkilową zawierającą do 6 atomów węgla.

5. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> niezależnie oznaczają grupę metylową, etylową lub butylową albo R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> razem tworzą grupę pentametylenową, a pozostałe symbole mają znaczenia podane w zastrz. 4.

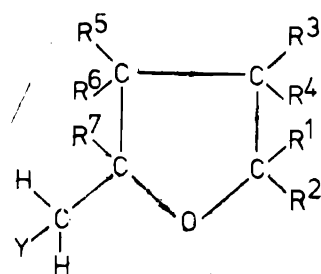
6. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R<sup>7</sup> oznacza grupę metylową, etylową lub propylową, a pozostałe symbole mają znaczenia, podane w zastrz. 4.

7. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym A oznacza grupę metylową lub atom bromu, a pozostałe symbole mają znaczenia podane w zastrz. 4.

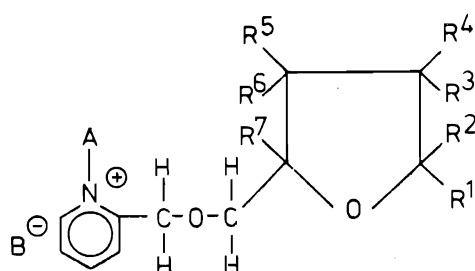
8. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zawiera co najmniej jeden nośnik, stanowiący substancję powierzchniowo-czynną.



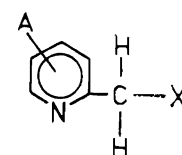
WZOR 1



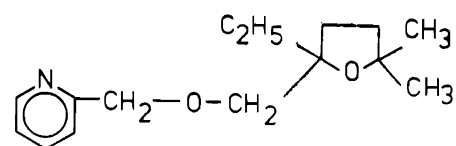
WZOR 3



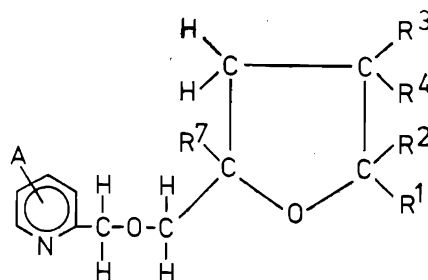
WZOR 2



WZOR 4



WZOR 5



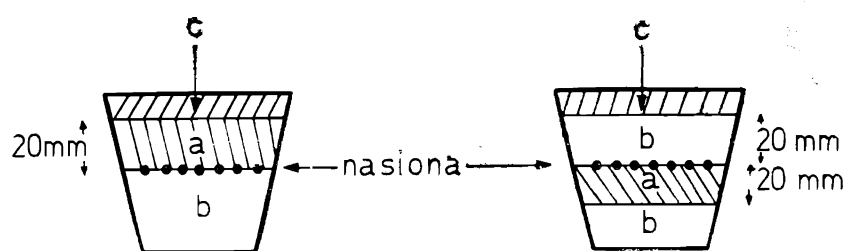
WZOR 6



WZOR 7

Aplikowanie na kielki

Aplikowanie na korzenie



a - gleba potraktowana

b - gleba nietraktowana

c - b. drobny piasek