



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.VI.1967 (P 121 400)

Pierwszeństwo: 22.VII.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 30.V.1970

Kl. 12 o, 17/03

MKP C 07 c

127/18

UKD

Współtwórcy wynalazku: Otto Scherer, Reinhold Hähnle, Günter Schneider

Właściciel patentu: Farbwerke Hoechst A.G. vormals Meister Lucius
u. Brüning, Frankfurt n/Menem (Niemiecka Repu-
blika Federalna)

Sposób wytwarzania 3-dwufluorochlorometylofenylomoczników

1

Znane są arylo-moczniki zawierające fluor o właściwościach chwastobójczych, takie jak N-3-(trójfluorometylo)-fenylo-N',N'-dwumetylomocznik i odpowiedni związek metoksylo- N-3-(trójfluorometylo)-fenylo-N'-metylo-N'-metoksymocznik.

Przy zastosowaniu tych związków do zwalczania chwastów u roślin uprawnych nie dało się uniknąć uszkodzeń roślin określonych rodzajów, jak niektóre gatunki zbóż i roślin strączkowych.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania 3-dwufluorochlorometylofenylomoczników o wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę alkilową lub alkoksylową zawierającą 1-3 atomy węgla, R_2 oznacza wodór lub resztę alkilową zawierającą 1-3 atomy C.

Związki te otrzymuje się przez reakcję 3-dwufluorochlorometylofenyloizocyjanianu z aminami o wzorze 2, w którym R_1 i R_2 posiadają wyżej wymienione znaczenie lub R_1 oznacza wodór, grupę hydroksylową lub grupę alkilową lub alkoksylową zawierającą 1-3 atomy węgla, a R_2 oznacza wodór lub grupę alkilową zawierającą 1-3 atomy węgla, i w przypadku, gdy R_1 lub R_2 lub R_1 i R_2 oznaczają wodór produkt reakcji alkiluje się.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że związki o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie otrzymuje się również poddając reakcji 3-dwuchlorometyloanilinę z alkiloizocyjanianami o wzorze ogólnym R_1NCO , w którym R_1 oznacza resztę alkilową zawierającą 1-3 atomy węgla. Według innej odmiany postępowania reak-

2

cji poddaje się 3-dwufluorochlorometyloanilinę z chlorkiem kwasu dwualkilokarbaminowego o wzorze ogólnym 3, w którym R_1 i R_2 oznaczają grupy alkilowe zawierujące 1-3 atomów węgla. Jeszcze inna odmiana sposobu według wynalazku polega na poddawaniu reakcji chlorków lub fluorków kwasu 3-dwufluorochlorometylofenylokarbaminowego z aminami o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 oznacza grupę alkilową lub alkoksylową zawierającą 1-3 atomów węgla, a R_2 oznacza wodór lub grupę alkilową zawierającą 1-3 atomów węgla.

Reakcje stosowane do wytwarzania nowych związków są przedstawione schematami 1-5, przy czym w schematach 2-4 R_1 oznacza grupę alkoksylową.

Reakcję 3-dwufluorochlorometylofenyloizocyjanianu albo chlorku lub fluorku kwasu karbaminowego z aminami lub alkilowanymi hydroksyloaminami przeprowadza się korzystnie w temperaturze poniżej 50°C w obojętnym rozcieńczalniku lub bez rozcieńczalnika. Odpowiednimi rozcieńczalnikami są na przykład benzen, toluen, eter naftowy, n-heksan, dioksan lub dwumetyloformamid.

Reakcja między 3-dwufluorochlorometylofenyloizocyjanianem i hydroksyloaminą zachodzi korzystnie w dwufazowej mieszaninie składającej się z wody i rozpuszczalnika organicznego nie mieszającego się z wodą, korzystnie w obecności niższych alkoholi, zwłaszcza metanolu, w temperaturze poniżej 40°C.

Reakcje alkilowania prowadzi się znanym spo-

sobem w wodnoalkalicznej zawieszynie lub mieszaninach składających się z wodnych roztworów alkaliów i rozpuszczalnika organicznego.

Celowo wprowadza się jednocześnie ług i środek alkilujący przy sprawdzaniu wartości pH, można również wprowadzić mocznik razem ze środkiem alkilującym do rozpuszczalnika organicznego a następnie dodać ług.

Temperatura reakcji zależna jest oczywiście od reaktywności stosowanego środka alkilującego i leży w granicach 10–90°C.

Przez fluorowanie tróchlorku benzeny lub chloru kwasu 3-tróchlorometylobenzoesowego otrzymuje się dwufluorochlorometylobenzen lub fluorek kwasu 3-dwufluorochlorometylobenzoesowego.

3-dwufluorochlorometylofenyloizocyjanian otrzymuje się z hydrazidu kwasu 3-dwufluorochlorometylobenzoesowego przez rozkład.

Alkilowanie przedstawione schematami reakcji 2–4 przeprowadza się za pomocą siarczanów dwualkilowych, halogenków alkilowych i alkilotoluenosulfonianów.

Nowe 3-dwufluorochlorometylofenylomoczniki są związkami krystalicznymi i otrzymuje się je z dobrą wydajnością. Można je przeważnie stosować w postaci otrzymanej, można również poddać dalszemu oczyszczaniu przez przekrystalizowanie ze znanych rozpuszczalników organicznych.

Okazało się nieoczekiwanie, że te substancje mają w przybliżeniu również dobre działanie chwastobójcze jak i znane zawierające fluor arylo-moczniki, przy tym działanie to jest znacznie selektywniejsze gdyż wyraźnie lepiej oszczędzają niektóre rośliny uprawne.

W literaturowych danych dotyczących N-arylo-N', N'-mono lub dwualkilomoczników o działaniu chwastobójczym nie ma wzmianki o substancjach czynnych z tej grupy zawierających resztę CF_2Cl .

Jak wynika z podanych przykładów nowe środki mogą być stosowane w postaci preparatów do niszczenia różnych chwastów w roślinach uprawnych, przy czym rośliny uprawne są chronione w znacznym stopniu.

Preparaty te stanowią zestawy substancji czynnej z obojętnymi składnikami i występują w postaci proszków, pylistych granulatów lub preparatów ciekłych. Jako dodatki stosuje się środki zwilżające, przyczepne, rozpraszające i ewentualnie także ułatwiające przemiał.

Preparaty te mogą być także stosowane w mieszaninie z nawozami sztucznymi, przy czym uzyskuje się jednocześnie efekt nawozowy i działanie chwastobójcze.

Przykład I. N-3-dwufluorochlorometylofenylo-N',N'-metoksy – metylomocznik.

Do 102 g (0,5 mola) N-3-dwufluorochlorometylofenyloizocyjanianu w 500 ml eteru naftowego dodawano kroplami w temperaturze pokojowej 30 g (0,5 mola) 0,N-dwumetylohydroksyloaminy w 50 ml eteru naftowego. Mieszaninę reakcyjną mieszano w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej, fazę cieklą odsączono, a stały produkt reakcji macerowano eterem naftowym. Osad przekrystalizowano z n-heksanu.

Otrzymano 118 g (89% wydajności teoretycznej) N-3-dwufluorochlorometylofenylo-N',N'-metoksymetylomocznika. Temperatura topnienia 68–70°C.

Przykład II. N-3-dwufluorochlorometylofenylo-N',N'-dwuizopropylomocznik.

Do 68 g (0,334 mola) N-3-dwufluorochlorometylofenyloizocyjanianu w 200 ml eteru naftowego dodawano kroplami w temperaturze pokojowej 34 g (0,336 mola) dwuizopropylaminy, mieszaninę reakcyjną mieszano w ciągu godziny, przesączono, a stały produkt reakcji macerowano eterem naftowym. Osad przekrystalizowano z n-heksanu.

Otrzymano 91 g (89,5% wydajności teoretycznej) N-3-dwufluorochlorometylofenylo-N',N'-dwuizopropylomocznika. Temperatura topnienia 137–140°C.

Przykład III. N-3-dwufluorochlorometylofenylo-N'-metylomocznik.

31 g (1,0 mola) monometyloaminy zadano w temperaturze pokojowej i podczas chłodzenia za pomocą chloru metylenu i CO_2 , 154 g (0,76 mola) N-3-dwufluorochlorometylofenyloizocyjanianu. Nadmiar aminy odpędzono pod próżnią.

Otrzymano 131 g (85% wydajności teoretycznej) N-3-dwufluorochlorometylofenylo-N'-metylomocznika. Temperatura topnienia 80–82°C. Związek można przekrystalizować z mieszaniny metanolu z wodą.

Przykład IV. N-3-dwufluorochlorometylofenylo-N',N'-dwumetylomocznik.

Do 102 g (0,5 mola) N-3-dwufluorochlorometylofenyloizocyjanianu w 500 ml toluenu wprowadzano w temperaturze 25°C i chłodzeniu, gazową dwumetyloaminę. Osad odsączono, a następnie uwolniono pod próżnią od rozpuszczalnika.

Otrzymano 96 g (77% wydajności teoretycznej) N-3-dwufluorochlorometylofenylo-N',N'-dwumetylomocznika. Temperatura topnienia 156°C.

Przykład V. N-3-dwufluorochlorometylofenylo-N',N'-dwu-n-propylomocznik.

102 g (0,5 mola) N-3-dwufluorochlorometylofenyloizocyjanianu w 200 ml eteru dwuetylowego zadano kroplami w temperaturze 10°C i przy chłodzeniu 56 g (0,5 mola) dwu-n-propylaminy w 50 ml eteru dwuetylowego.

Po dalszej obróbce prowadzonej według powyższych przykładów otrzymano 115 g (75% wydajności teoretycznej) N-3-dwufluorochlorometylofenylo-N',N'-dwu-n-propylomocznika. Temperatura topnienia 66°C.

Przykład VI. Do humusowej piaszczystej glinki w skrzynkach z tworzywa sztucznego wysiano względnie wyłożono chwasty: gorczycę polną – *Sinapis arvensis*, komosę białą – *Chenopodium album*, gwiazdnicę pospolitą – *Stellaria media*, proso jednostronne – *Echinochloa crus-galli*, jak również rośliny uprawne: pszenicę jarą – *Triticum aestivum*, owies – *Avena sativa*, groch – *Pisum sativum*, cebulę dymkę – *Allium cepa*. W tym samym dniu potraktowano glebę zawieszonym w wodzie tak zwanym preparatem A w postaci proszku zwilżalnego, zawierającym jako substancję czynną N-3-(dwufluorochlorometylo)-fenylo-N', N'-dwumetylomocznik preparatem B, zawierającym jako substancję czynną N-3-(dwufluorochlorometylo)-fenylo-N'-

metylomocznik. Jako środek porównawczy służył znany preparat C (Fluometuron) zawierający jako substancję czynną N-3-(trójfluorometylo)-fenylo-N',N'-dwumetylomocznik, który stosowano w ten sam sposób jak preparaty zawierające związki otrzymane sposobem według wynalazku.

Skład zdolnego do tworzenia zawiesiny preparatu był następujący: 25% odpowiedniej substancji czynnej, 64% preparatu kwasu krzemowego jako substancji obojętnej, 10% paku celulozowego (wy-

suszony ług posiarczynowy) jako środka dyspergującego, 1% środka zwilżającego.

Skrzynie wstawiono do szklarni. Ocena wyników nastąpiła po 6 tygodniach od traktowania.

Niżej podana tabela podaje zestawienie wyników prób. Dawki są podane w kg czystej substancji na ha, a działanie preparatu wyrażone jest w stopniu uszkodzenia w %, to jest 100 oznacza całkowite zniszczenie roślin, 0 oznacza absolutny brak uszkodzenia roślin.

1. Chwasty

	kg substancji czynnej/ha		kg substancji czynnej/ha	
	1,25	0,6	1,25	0,625
	gorczyca polna		komosa biała	
A	100	90	100	80
B	90	70	100	70
C	100	95	75	60
	gwiazdnica pospolita		proso jednostronne	
A	100	90	100	90
B	100	60	45	30
C	100	90	100	100

2. Rośliny uprawne

	kg substancji czynnej/ha		kg substancji czynnej/ha	
	1,25	0,625	1,25	0,625
	pszenica jara		owies	
A	0	0	10	0
B	0	0	0	0
C	95	80	100	70
	cebula dymka		groch	
A	20	20	10	0
B	0	0	0	0
C	60	50	65	20

Powyższe dane wykazują, że związki otrzymane sposobem według wynalazku mają w przybliżeniu równe dobre działanie chwastobójcze jak środek porównawczy w postaci Fluometuronu, przy czym znacznie bardziej oszczędzają poddane obróbce rośliny uprawne.

Przy stosowaniu najniższej dawki działanie chwastobójcze było jeszcze z reguły wystarczające a wyżej podane rośliny uprawne znosiły podwójną dawkę preparatów A i B bez wyraźnej szkody. Przedawkowanie w praktyce bardzo często spowodowane jest błędnym dawkowaniem lub krzyżowaniem się kolein.

Przykład VII. W celu stwierdzenia skuteczności i selektywności preparatów A i B z przykładu VI także w warunkach polowych wysiano na początku maja fasolę karlową na poletkach po 20 m². W dzień po siewie zastosowano wyżej podane preparaty oraz środek porównawczy, w postaci preparatu C (Fluometuron).

Dawka każdorazowo wynosiła 1 kg substancji czynnej/ha zawartej w 600 l wody/ha. Próbę powtórzono 4-krotnie, a po 4-ch tygodniach od obróbki

sprawdzono działanie chwastobójcze i uszkodzenie rośliny uprawnej. Działanie preparatu określono w % stopnia uszkodzenia, to jest 100 oznacza całkowite zniszczenie roślin, 0 oznacza całkowite zachowanie roślin.

Niżej podana tabela podaje zestawienie wyników próby.

	A	B	C
Roślina uprawna			
Fasola karlowa	0	10	90
Chwasty:			
Chenopodium album	80	80	90
Senecio vulgaris	80	80	60
Polygonum convolvulus	100	100	100
" persicaria			
Galinsoga parviflora	100	100	90

Wszystkie zastosowane preparaty wykazały w przybliżeniu jednakowe działanie chwastobójcze, przy czym preparaty zawierające związki otrzy-

wane sposobem według wynalazku oszczędzały wyraźnie roślinę uprawną — fasolę karłowatą, zaś środek porównawczy Fluometuran uszkodził fasolę tak silnie, że uległa ona częściowemu obumarciu.

Zastrzeżenia patentowe

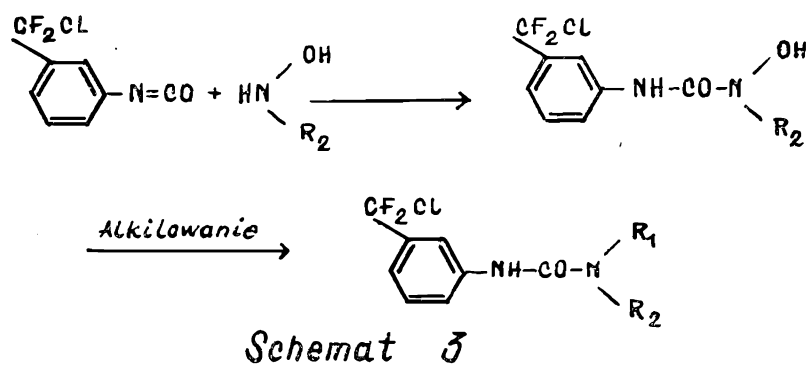
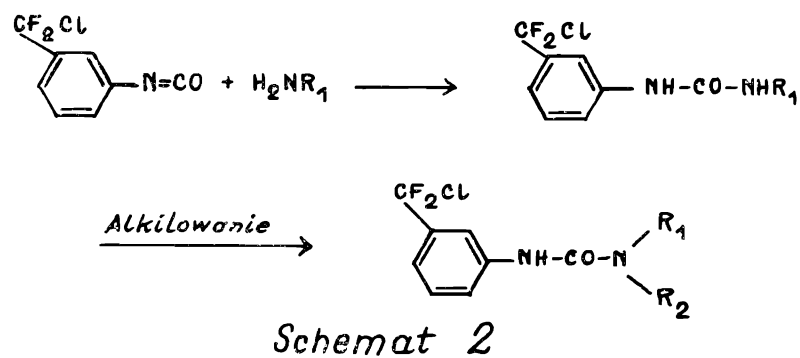
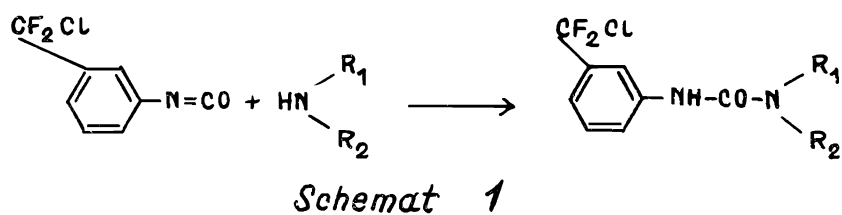
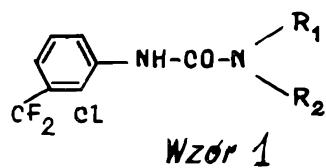
1. Sposób wytwarzania 3-dwufluorochlorometylofenylomoczników o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza rodnik alkilowy lub alkoksylowy o 1–3 atomach węgla, R_2 oznacza wodór lub rodnik alkilowy o 1–3 atomach węgla, **znamienny tym**, że 3-dwufluorochlorometylofenyloizocyjanian poddaje się reakcji z aminą o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie lub R_1 oznacza wodór, grupę hydroksylową lub alkilową, lub alkoksylową zawierającą 1–3 atomów węgla, R_2 oznacza wodór lub rodnik alkilowy zawierający 1–3 atomów węgla i w przypadku, gdy R_1 lub R_2 lub

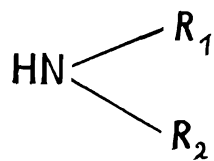
R_1 i R_2 oznaczają wodór produkt reakcji alkiluje się.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że 3-dwufluorochlorometyloanilinę poddaje się reakcji z alkiloizocyjanianem o wzorze ogólnym R_1NCO , w którym R_1 oznacza rodnik alkilowy o 1–3 atomach węgla.

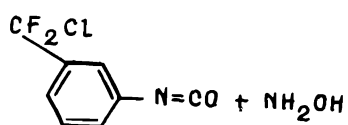
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że 3-dwufluorochlorometyloanilinę poddaje się reakcji z chlorkiem kwasu dwualkilokarboaminowego o wzorze ogólnym 3, w którym R_1 i R_2 oznaczają rodniki alkilowe o 1–3 atomach węgla.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że chlorek lub fluorek kwasu 3-dwufluorochlorometylofenylokarbaminowego poddaje się reakcji z aminami o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 oznacza rodnik alkilowy lub alkoksylowy o 1–3 atomach węgla, R_2 oznacza wodór lub rodnik alkilowy o 1–3 atomach węgla.

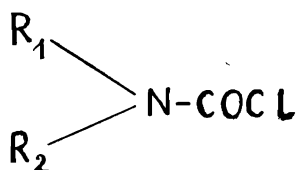
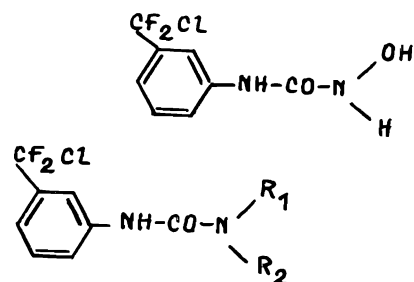




Wzór 2

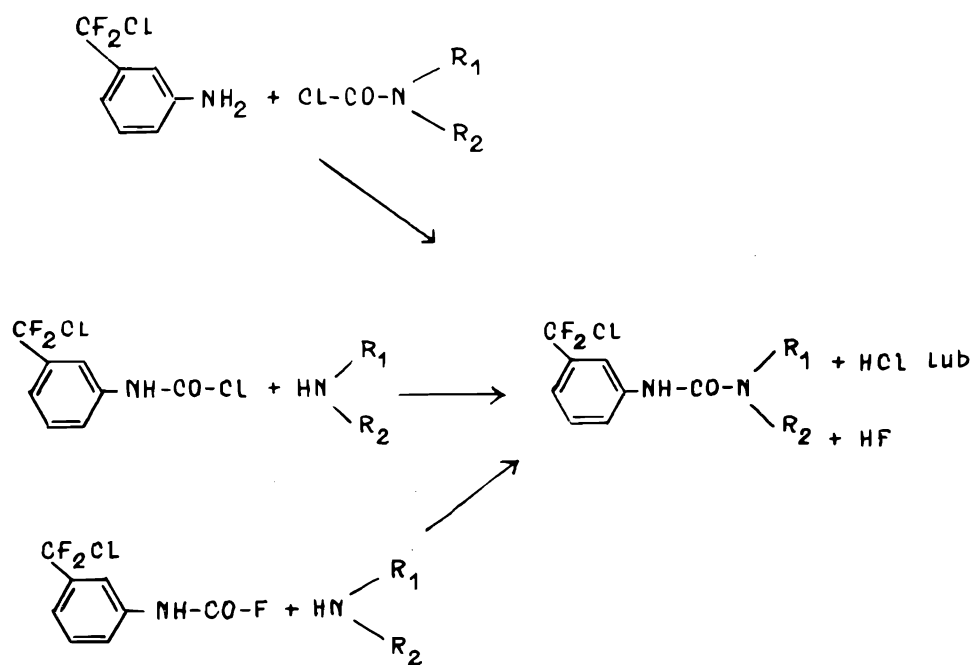


dwuaktywowanie



Schemat 4

Wzór 3



Schemat 5