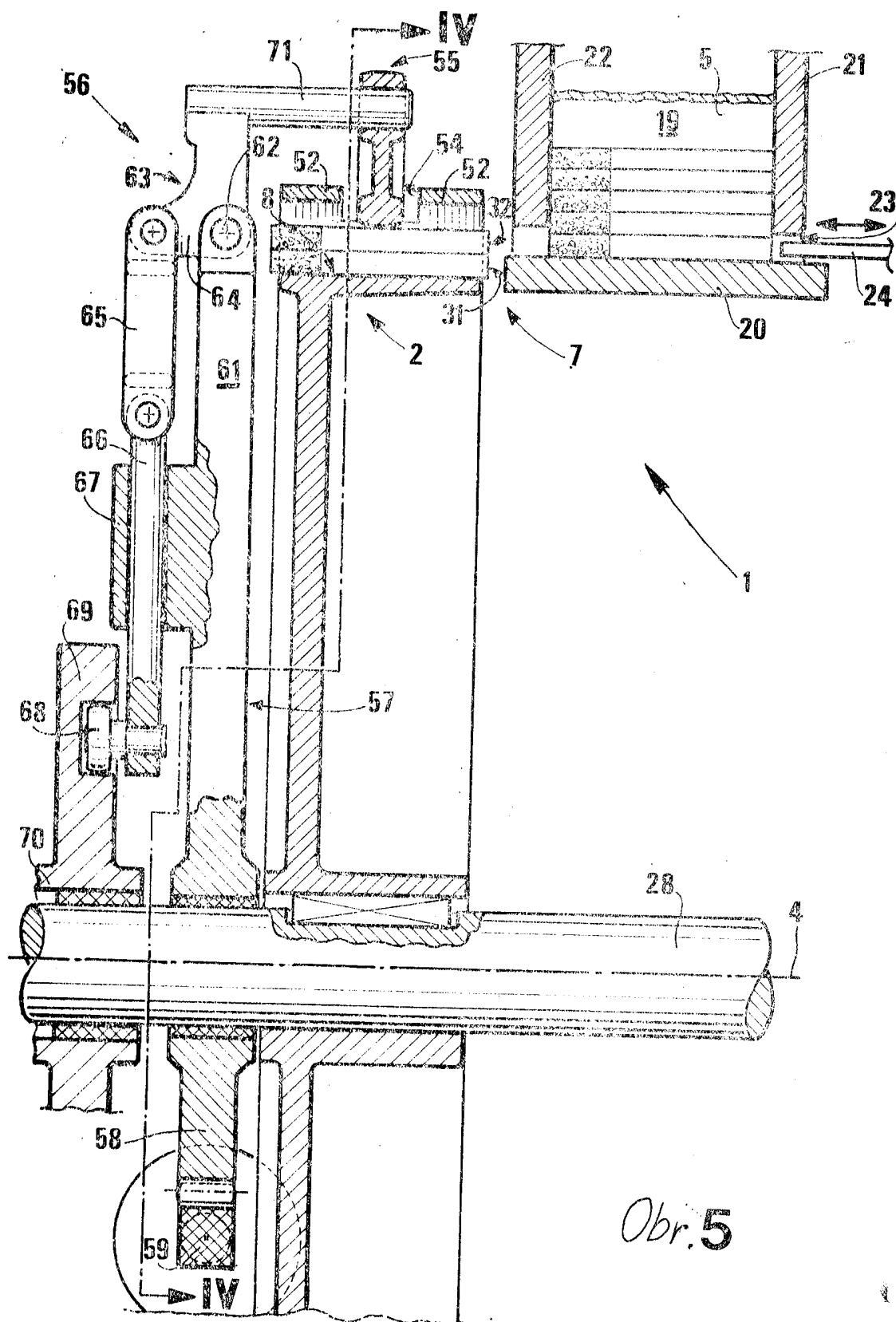
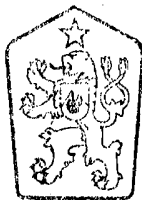






ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A GRJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

254967
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 23 06 83
(21) [PV 4635-83]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 25 06 82
(8218455) a od 12 07 82 (8220141)
Velká Británie

(40) Zveřejněno 16 07 87

(45) Vydáno 15 11 88

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 43/88
A 01 N 47/28
C 07 D 327/10

(72)

Autor vynálezu

VAN HELDEN ROBERT, SYRIER JOHANNES LEOPOLD MARIE,
BAARDMAN FRANK, AMSTERDAM (Nizozemí)

(73)

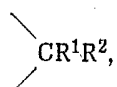
Majitel patentu

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V., HAAG
(Nizozemí)

(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

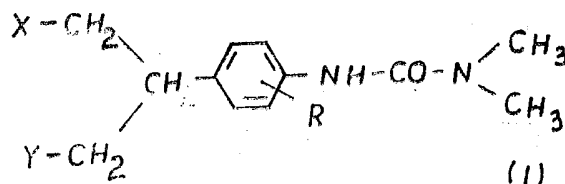
1

Herbicidní prostředek, který jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden derivát močoviny obecného vzorce I, ve kterém R znamená vodík, halogen, nebo alkyl s až 4 atomy uhlíku, X znamená skupinu $-\text{OR}^3$, kde R^3 znamená vodík, atom alkalického kovu nebo alkyl s až 4 atomy uhlíku a Y znamená atom vodíku, nebo X a Y znamenají společně dvojnásobnou skupinu obecného vzorce $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$, kde A znamená sulfinylovou skupinu nebo methylenovou skupinu, nebo alkylidenovou skupinu obecného vzorce



ve kterém R^1 znamená alkyl s až 4 atomy uhlíku nebo fenyl a R^2 znamená alkyl s až 4 atomy uhlíku nebo společně s R^1 a přilehlým atomem uhlíku znamená cykloalkyl s až 6 atomy uhlíku. Popisuje se též způsob výroby účinné složky.

2



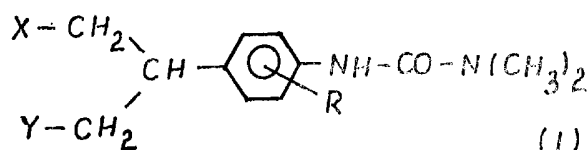
Vynález se týká herbicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku nové deriváty močoviny. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových derivátů močoviny, jakož i jejich použití při hubení nežádoucích druhů rostlin.

Z dosavadního stavu techniky jsou určité substituované deriváty fenylnmočoviny nebo deriváty těchto sloučenin známy jako účinné herbicidní prostředky. Tak lze jako pří-

klad uvést americký patentový spis číslo 2 655 444 a č. 2 655 447.

Nyní bylo zjištěno, že i další určité substituované deriváty fenylnmočoviny mají rovněž použitelné herbicidní vlastnosti.

Předmětem předloženého vynálezu je herbicidní prostředek, který se vyznačuje tím, že obsahuje jako účinnou složku alespoň jeden derivát močoviny obecného vzorce I



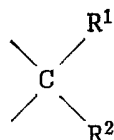
ve kterém

R znamená atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu s až 4 atomy uhlíku,

X znamená skupinu $-\text{OR}^3$, ve které R^3 znamená atom vodíku nebo atom alkalického kovu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

Y znamená atom vodíku nebo

X a Y znamenají společně skupinu $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$, ve které A znamená sulfonovou skupinu nebo methylenovou skupinu, nebo alkyldienovou skupinu obecného vzorce



kde

R^1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu a

R^2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo

R^1 společně s R^2 a spolu s přilehlým atomem uhlíku tvoří cykloalkylovou skupinu s nejvýše 6 atomy uhlíku.

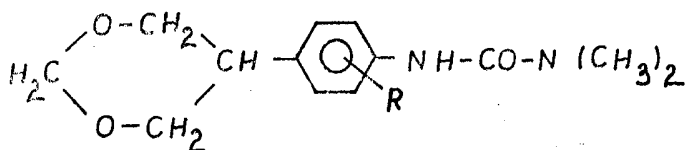
Nové sloučeniny obecného vzorce I mohou být považovány za deriváty 2-(4/3-methylureido/fenyl)-1,3-propandiolu. Podle to-

hoto vynálezu bylo zjištěno, že uvedené sloučeniny mají dobrou až vynikající herbicidní účinnost, zejména v případech, kdy substituenty nejsou příliš veliké.

Substituentem na benzenovém kruhu ve významu symbolu R může být atom halogenu, výhodně atom fluoru, chloru nebo bromu. Při výhodném provedení vynálezu je tímto substituentem R atom chloru. Při dalším výhodném provedení představuje substituent R alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jako například methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, butylovou skupinu a její isomery. Zvláště výhodně znamená substituent R methylovou skupinu. Nezávisle na povaze substituentů na benzenovém kruhu je výhodné, jestliže substituent R představovaný atomem halogenu nebo alkylovou skupinou, je situován v meta-poloze vůči methylureidoskupině, tzn. v meta-poloze vůči substituentu

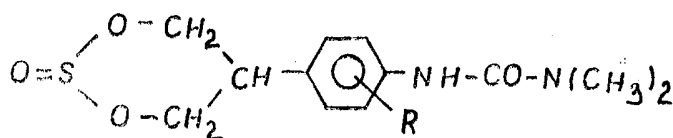
$-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Dále nutno uvést, že je velmi vhodné, když substituentem R je atom vodíku, což jinými slovy znamená, že aromatický kruh není substituován, samozřejmě s výjimkou uvedených dvou skupin, omezených již v obecném vzorci I.

Při výhodném provedení předloženého vynálezu představují substituenty X a Y společně skupinu, tzn., že se vytváří cyklický formal, resp. 1,3-dioxanový kruh



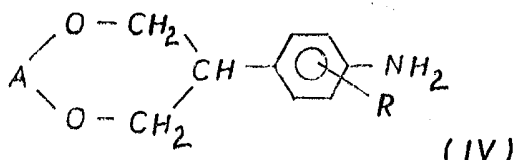
Výhodné jsou rovněž sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém A znamená sulfiny-

lovou skupinu SO, přičemž v tomto případě vzniká cyklický ester (siřičitan):



Jak již bylo uvedeno shora, substituent R představuje při výhodném provedení v uvedených sloučeninách methylovou skupinu nebo atom chloru v meta-poloze vůči ureidoskupině. Nejlepších herbicidních výsledků se dosahuje v případě, kdy substituent R znamená methylovou skupinu.

Předmětem předloženého vynálezu je rovněž způsob výroby sloučenin obecného vzorce I. Sloučeniny obecného vzorce I se vyrábějí způsobem, který je o sobě známý pro výrobu analogických sloučenin. Postup podle vynálezu spočívá v tom, že se nechá reagovat anilin obecného vzorce IV



ve kterém

A a R mají shora uvedené významy, nebo jeho sůl s halogenovodíkem s dimethylkarbamoylchloridem nebo s fosgenem a dimethylaminem.

Reakce s dimethylkarbamoylchloridem se může provádět za použití rozpouštědla nebo bez rozpouštědla. Mezi vhodná rozpouštědla patří uhlovodíky nebo halogenované uhlovodíky, jako například benzen, toluen nebo chlorid uhlíčitý. Při výhodném provedení postupu podle vynálezu se pracuje v podstatě za bezvodých podmínek. Vzhledem k tomu, že uvedená reakce je kondenzační reakcí, při které se odštěpuje halogenovodík, provádí se při výhodném provedení za přítomnosti dehydrohalogenačního činidla.

Vhodnými činidly v tomto směru jsou organické nebo anorganické bazické sloučeniny, přičemž bylo zjištěno, že zvláště výhodným činidlem je octan sodný, jestliže se pracuje bez rozpouštědla. Organické bazické sloučeniny jsou zvláště vhodné v případech, když se používá rozpouštědla, přičemž v těchto případech lze použít například triethylaminu nebo pyridinu. Shora uvedené reakce se při výhodném provedení postupu podle vynálezu provádí při teplotách v rozmezí od 0 do 80 °C, přičemž se běžně pracuje při teplotě místnosti, a poté se reakční směs zpracovává běžnými způsoby.

Reakce s fosgenem a dimethylaminem se výhodně provádí za přítomnosti rozpouštěd-

la, například uhlovodíku, jako toluenu, při teplotě pohybující se mezi 80 až 120 °C. Obvykle se uvedená reakce provádí při teplotě varu použitého rozpouštědla pod zpětným chladičem. V případě potřeby lze výsledný isokyanát izolovat v reakční směsi, ovšem při výhodném provedení podle vynálezu se nechává reagovat in situ s dimethylaminem. Tato reakce se výhodně provádí při teplotě pohybující se v rozmezí od 0 do 30 °C, přičemž se obvykle provádí při teplotě místnosti. Požadovaný produkt se může izolovat jakoukoli vhodnou metodou.

Sloučeniny podle uvedeného vynálezu obecného vzorce I projevují herbicidní účinnost. Z výše uvedeného důvodu náleží do rozsahu uvedeného vynálezu rovněž herbicidní směsi, které obsahují sloučeninu obecného vzorce I společně s nosičovým materiálem.

Uvedený vynález se rovněž týká způsobu potírání nežádoucích druhů rostlin na místě jejich výskytu, při kterém se aplikuje na uvedené místo sloučenina podle uvedeného vynálezu nebo prostředek podle uvedeného vynálezu. Tato aplikace může být pre-emergentní nebo post-emergentní. Dávka účinné složky se může pohybovat například v rozmezí od 0,05 do 5 kg/ha.

Nosičovou látkou v uvedeném prostředku podle uvedeného vynálezu může být jakýkoliv materiál, který je možno mísit s účinnou látkou podle vynálezu za účelem usnadnění aplikace takto připraveného prostředku na místo výskytu nežádoucích rostlin, které má být ošetřeno, přičemž se nemusí jednat pouze o rostlinu, ale může být provedena aplikace na semena nebo do půdy. Uvedený nosičový materiál rovněž usnadňuje skladování, transport nebo manipulaci s těmito prostředky. Uvedený nosičový materiál může být v pevné formě nebo v kapalně formě, přičemž je možno rovněž použít materiálu, který je při běžných podmínkách v plynném stavu, ale pro uvedené účely je stlačen na kapalinu. V tomto případě je možno rovněž použít jakýchkoliv nosičových látek běžně používaných při přípravě herbicidních prostředků. Ve výhodném provedení obsahují prostředky podle uvedeného vynálezu účinnou látku v množství v rozmezí od 0,5 do 95 % hmotnostních.

Vhodnými pevnými nosičovými látkami jsou v případě uvedeného vynálezu syntetické a přírodní hlíny a křemičitany, jako jsou například přírodní silikáty, jako je infuzoriová hlínka, křemičitany hořečnaté, například talek, křemičitany hořečnato-hlinité, například attapulgit a vermikulit, křemičitany hlinité, například attapulgit a vermikulit, dále křemičitany hlinité, například attapulgit a vermikulit, dále křemičitany hlinité, například kaoliny, montmorillonity a slídy, uhličitany vápenaté, sulfát vápenatý, syntetické hydratované oxidy křemičité a syntetické vápenaté nebo hlinité křemiči-

tany, dále prvky jako jsou například uhlík nebo síra, přírodní pryskyřice a syntetické pryskyřice, například kumaronová pryskyřice, polyvinylchlorid, a dále styrenové polymery a kopolymery, dále pevné polychlorfenoly, bitumen, vosky, jako je například včelí vosk, parafinový vosk a chlorované minerální vosky a pevná hnojiva, jako jsou například superfosfáty.

Vhodnými kapalnými nosičovými látkami jsou například voda, alkoholy, například izopropanol a glykoly, dále ketony, například aceton, methylethylketon, methylizobutylketon a cyklohexanon, dále ethery, aromatické nebo aralifatické uhlovodíky, jako například benzen, toluen a xylen, dále ropné frakce, například petrolej a lehké minerální oleje, dále chlorované uhlovodíky, například chlorid uhličitý, perchlorethylen a trichlorethan. Rovněž jsou vhodné směsi různých kapalin.

Připravené zemědělské prostředky jsou velmi často připravovány a transportovány v koncentrované formě, přičemž před použitím se na daném místě zředí. Přítomnost malých množství nosičového materiálu, který je povrchově aktivním činidlem, usnadňuje toto ředění. Z výše uvedeného plyne, že ve výhodném provedení podle vynálezu je přinejmenším jedna nosičová látka v tomto prostředku podle vynálezu povrchově aktivním činidlem. Například může prostředek podle vynálezu obsahovat přinejmenším dvě nosičové látky, přičemž přinejmenším jedna z nich je povrchově aktivní činidlo.

Tímto uvedeným povrchově aktivním činidlem může být emulgační činidlo, dispergační činidlo nebo smáčecí činidlo, přičemž může být neionogenní nebo iontové. Jako příklad vhodných povrchově aktivních činidel mohou být uvedeny sodné nebo vápenaté soli polyakrylové kyseliny a ligninsulfonové kyseliny, dále kondenzační produkty mastných kyselin nebo alifatických amínů nebo amidů, které obsahují přinejmenším 12 atomů uhlíku v molekule, s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, dále estery mastných kyselin s glycerolem, sorbitanem, sacharózou nebo pentaerythritolu, dále kondenzační produkty těchto látek s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, dále kondenzační produkty mastných alkoholů nebo alkylfenolů, například p-oktylfenolu nebo p-oktylkresolu s ethylenoxidem a/nebo s propylenoxidem, dále sulfáty nebo sulfonáty těchto kondenzačních produktů, dále alkalické soli kovů alkalických zemin, ve výhodném provedení sodné soli, kyseliny sírové nebo esterů kyseliny sulfonové, které obsahují přinejmenším 10 atomů uhlíku v molekule, například laurylsulfát sodný, sekundární alkylsulfát sodný, sodné soli sulfonovaného ricinového oleje a alkylarylsulfonáty sodné, jako je například dodecylbenzensulfonát sodný, a dále polymery ethy-

lenoxidu a kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu.

Prostředky podle uvedeného vynálezu mohou být například ve formě smáččitelých prášků, poprašků, granulí, roztoků, zemulgovatelných koncentrátů, emulzí, suspenzních koncentrátů a aerosolů. Uvedené smáččitelné prášky obvykle obsahují účinnou látku v množství 25 %, 50 % nebo 75 % hmotnostních, přičemž obvykle obsahují kromě pevného inertního nosičového materiálu dále ještě dispergační činidlo v množství v rozmezí od 3 do 10 % hmotnostních, přísady v množství v rozmezí od 0 do 10 % hmotnostních, a/nebo další přídavná činidla, jako jsou například impregnační nebo pojivové látky. Popraše se obvykle připravují ve formě popraškových koncentrátů, které mají složení podobné složení smáččitelých prášků, ale bez dispergačního činidla, přičemž jsou zředovány na místě použití dalším pevným nosičovým materiálem za vzniku směsi, která obvykle obsahuje účinnou látku v množství v rozmezí od 0,5 do 10 % hmotnostních. Obvykle se připravují granule, které mají velikost v rozmezí od 1,676 do 0,152 milimetrů, přičemž tyto granule mohou být připraveny aglomeračními nebo impregnačními technikami. Obvykle tyto granule obsahují účinnou látku v rozmezí od 0,5 do 25 % hmot. a přídavné látky v množství v rozmezí od 0 do 10 % hmot., přičemž těmito přídavnými látkami mohou být stabilizační přísady, pomalu se uvolňující modifikátory a pojivové prostředky. Takzvané suché plovoucí prášky sestávají z relativně malých granulí, které mají relativně vysokou koncentraci účinné látky. Zemulgovatelné koncentráty obvykle obsahují kromě rozpouštědla a v případě, kdy je to nezbytné, korozpouštědlo, účinnou látku v množství v rozmezí od 10 do 50 % hmot. na objem prostředku, emulgační látku v množství v rozmezí od 2 do 20 % hmot. na objem prostředku a dále 0,20 % hmot. na objem prostředku dalších přídavných látek, jako jsou stabilizační přísady, impregnační látky a inhibitory koroze.

Suspenzní koncentráty se obvykle připravují tak, aby byl získán stabilní, nesedimentující, tekutý produkt, který obsahuje účinnou látku v množství v rozsahu od 10 do 70 % hmot., dále dispergační činidlo v množství v rozmezí od 0,5 do 15 % hmot., dále suspendační činidla v množství v rozmezí od 0,1 do 10 % hmot., přičemž těmito suspendačními látkami jsou například ochranné koloidní látky a thixotropní činidla, a dále obsahují tyto prostředky další přídavná činidla v množství v rozmezí od 0 do 10 % hmot., přičemž těmito přídavnými činidly jsou například odpěňovací látky, inhibitory koroze, stabilizátory, impregnační látky a pojivové látky, a dále obsahují vodu nebo organické kapaliny, ve kterých je účinná látka v podstatě nerozpustná.

V těchto prostředcích mohou být přítom-

ny rovněž v rozpuštěném stavu i určité organické pevné látky nebo anorganické látky, přičemž tyto látky napomáhají zabránění sedimentace nebo působí jako činidla proti zamrznání v případě přítomnosti vody.

Vodné disperze a emulze, například prostředky, které se získají rozředěním smáččitelých prášků nebo koncentrátů podle uvedeného vynálezu vodou, rovněž náleží do rozsahu uvedeného vynálezu. Výše uvedenými emulzemi mohou být emulze typu vody v oleji nebo typu oleje ve vodě, přičemž tyto emulze mohou mít majonézovou konzistenci.

Uvedené prostředky podle uvedeného vynálezu mohou rovněž obsahovat další pesticidní látky, jako například další sloučeniny projevující insekticidní, herbicidní nebo fungicidní vlastnosti.

V následujících příkladech je blíže ilustrován uvedený vynález. Hodnoty NMR jsou chemickými posuny v ppm, vzhledem k tetramethylsilanu, v CDCl₃.

Příklad 1

3-[4-(3,5-dioxacyklohexyl)-3-methylfenyl]-1,1-dimethylmočovina

a) Směs 52,5 g (0,35 molu) 4-nitro-o-xy-lénu, 28,7 g (0,96 molu) paraformaldehydu a 175 ml dimethylformamidu se míchá při teplotě 25 °C na olejové lázni. Potom se k této směsi v průběhu 5 minut přidá suspenze 12,6 g (0,11 molu) terc.butoxidu drasel-ného ve 40 ml terc.butylalkoholu. Potom se reakční teplota pomalu zvýší na 50 až 60 °C. Po 4 hodinách při teplotě 50 až 60 °C se směs ochladí na teplotu místnosti, okyselí se přidáním 10 ml koncentrované chlorovo-díkové kyseliny a potom se vylíje na směs 1,2 litru vody a 200 ml ethylacetátu.

První podíl pevné látky se odfiltruje, potom se tento materiál promyje nejprve vodou, potom ethylacetátem a nakonec pentanem a vysuší se za pomoci vakua při teplotě 50 °C.

Spojené organické vrstvy získaných filtrátů se promyje vodným roztokem chloridu sodného, usuší se pomocí síranu hořečnatého a potom se odpaří za sníženého tlaku. Získaný zbytek se potom vloží do chloroformu, pevný podíl se odfiltruje a dále se rozmíchá s pentanem za účelem odstranění nezreagovaného výchozího materiálu. Po filtraci se tento druhý podíl pevného materiálu usuší za pomoci vakua při teplotě 50 °C.

Oba získané podíly tvoří žlutý prášek 2-(2-methyl-4-nitrofenyl)-1,3-propandiolu, přičemž první podíl obsahoval 29,3 g této sloučeniny (což odpovídá čistotě 98,7 %) a druhý podíl obsahoval 12,4 g této sloučeniny (čistota 94,7 %). Celkový molární výtěžek činil 55 %.

b) Podle tohoto provedení se sloučenina připravená postupem a), uvedeným výše, v množství 2,6 g, což odpovídá 12,3 mmolu, a paraformaldehyd v množství 0,6 g, což odpovídá 20 mmolům, vloží do toluenu o objemu 30 ml a potom se přidá katalytické množství p-toluensulfonové kyseliny. Takto získaný roztok se potom míchá na olejové lázni o teplotě 110 °C. Po asi půl hodině byl veškerý materiál zreagován. Uvedený roztok byl potom zahříván za míchání pod zpětným chladičem po dobu další půlhodiny za účelem odstranění vody pomocí Dean-Starkova odlučovače. Současně byl odstraněn přebytečný paraformaldehyd sublimací na stěnách reakční nádoby a chladiče. Použité rozpouštědlo bylo tímto způsobem odpařeno, přičemž zbývající pevný podíl v množství 2,6 g tvořil 4-[3,5-dioxacyklohexyl]-3-methylnitrobenzen o čistotě větší než 99 %. Výtěžek činil 95 %.

c) Podle tohoto provedení byl 4-[3,5-dioxacyklohexyl]-3-methylnitrobenzen, připravený shora uvedeným postupem b), a jehož množství činilo 2,6 g, což odpovídá 11,7 mmolům, rozpuštěn v methanolu v množství 50 ml a dále bylo přidáno katalytické množství 10% platiny nanesené na aktivním uhlí. Redukce byla provedena při teplotě místnosti v hydrogenační aparatuře pracující při atmosférickém tlaku. Během intervalu 2 hodin bylo spotřebováno asi 750 mililitrů vodíku (což odpovídá 30 mmolům). Po odstranění katalyzátoru filtrací byla reakční směs odpařena do sucha.

4-[3,5-Dioxacyklohexyl]-3-methylanilin byl izolován v kvantitativním výtěžku.

d) Podle tohoto provedení byla sloučenina připravená shora uvedeným postupem c), v množství 2,5 g, což odpovídá 13,0 mmolům, přidána do ethylacetátu v množství 15 ml a dále byla tato směs přidána do nasyceného roztoku fosgenu v toluenu v množství 35 ml, přičemž byla tato směs míchána při teplotě okolí. Tato reakční směs byla potom zahřívána pomalu na teplotu refluxu a roztokem byl potom prudce veden proud suchého dusíku, za účelem odstranění vzniklého chlorovodíku a přebytečného množství COCl_2 . Po asi jedné hodině byla reakční směs ponechána ochladit na pokojovou teplotu a dále byl přidán nasycený roztok dimethylaminu v toluenu v množství 20 ml. Po asi 1 hodině vznikla sraženina. Vzniklé bílé krystalky byly zfiltrovány a v dalším byla provedena rekrystalizace ze směsi toluenu, cyklohexanu a ethylacetátu, přičemž tímto shora uvedeným postupem byl získán požadovaný derivát močoviny o čistotě větší než 95 % v množství 1,7 g. Výtěžek byl v tomto případě 6,44 mmolu, což odpovídá 50% zisku. Analýzi takto získané sloučeniny ukázala, že NMR spektrum bylo následující:

$\delta =$

2,35 (3H, s),
3,0 (6H, s),
3,4 (1H, m),
3,65 až 4,25 (4H, m),
4,73 (1H, d),
5,1 (1H, d),
6,35 (1H, s),
6,93 až 7,35 (3H, komplex).

Příklad 2

3-[4-[1,5-dioxaspiro[5,5]undec-3-yl]-3-methylfenyl]-1,1-dimethylmočovina

a) 2-(2-methyl-4-nitrofenyl)-1,3-propanediol se připraví způsobem popsaným v příkladu 1a).

b) 2,1 g (10 mmolů) této sloučeniny a 1,1 g (11 mmolů) cyklohexanonu se přidá ke 30 ml toluenu a potom se přidá katalytické množství p-toluensulfonové kyseliny. Získaný roztok se zahřívá za míchání k varu pod zpětným chladičem, přičemž se vznikající voda kontinuálně odstraňuje pomocí Dean-Starkova odlučovače. Když je odstraňování vody ukončeno (asi po 1 hodině), rozpouštědlo se odpaří. Zbývá pevná látka (2,8 g) sestává z 4-[1,5-dioxaspiro[5,5]undec-3-yl]-3-methylnitrobenzen, přičemž čistota produktu činí 90 %. Výtěžek 96 % teorie.

c), d) Takto získaná sloučenina se přemění na odpovídající derivát močoviny postupem popsaným v příkladu 1c) a 1d). Množství konečného produktu, uvedeného v záhlaví příkladu, bylo podle tohoto provedení 2,3 g, čistota tohoto produktu byla větší než 90 % a výtěžek odpovídal 73 % molárním.

Hodnoty NMR spektra byly následující:

$\delta =$

1,2 až 2,1 (10H, komplex),
2,35 (3H, s),
3,0 (6H, s),
3,3 (1H, m),
3,65 až 4,2 (4H, m),
6,3 (1H, s),
7,1 až 7,3 (3H, komplex).

Podle alternativního provedení postupu bylo pořadí hydrogenace a zavedení cyklohexyldenové skupiny obráceno:

b') Podle tohoto provedení byl 2-(2-methyl-4-nitrofenyl)-1,3-propanediol v množství 5,0 g, což odpovídá 23,7 mmolu, rozpuštěn v methanolu v množství 50 ml a potom bylo přidáno katalytické množství 10% platiny nanesené na aktivním uhlí. Redukce byla

provedena při teplotě místnosti v hydrogenační aparatuře, pracující při atmosférickém tlaku. V tomto postupu byly spotřebovány asi 2 litry vodíku, což odpovídá asi 80 mmolům. Po odstranění katalyzátoru filtrací se reakční směs odpařila do sucha.

2-(4-amino-2-methylfenyl)-1,3-propandiol byl izolován v kvantitativním výtěžku.

c') Podle tohoto provedení byl 2-(4-amino-2-methylfenyl)-1,3-propandiol v množství 100 mg (0,55 mmol) a cyklohexan v množství 150 mg přidán do 5 ml toluenu a potom se přidá katalytické množství p-toluensulfonové kyseliny. Reakční roztok se zahřívá za míchání k varu pod zpětným chladičem. Po ustání kondenzace vody na stěnách chladiče (asi po 1,5 hodině) se rozpouštědlo odpaří. Zbýlý olej (0,21 g) je tvořen iminovým derivátem cyklohexanonu a 4-(1,5-dioxaspiro[5,5]undec-3-yl)-3-methylanilinu.

Tato iminová sloučenina se přidá k diethyletheru a organický roztok se promyje 5 ml 5% vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a odpaří se za sníženého tlaku. Zbýlý olej (70 mg) sestává z 4-(1,5-dioxaspiro[5,5]undec-3-yl)-3-methylanilinu, který se převede na derivát močoviny způsobem popsaným v příkladu 1d).

Příklad 3

2-[4-(3,3-dimethylureido)-2-methylfenyl]-1,3-propandiol-sulfit

a), b') Podle tohoto provedení se připraví 2-(2-methyl-4-nitrofenyl)-1,3-propandiol stejným způsobem jako bylo uvedeno v příkladu 1, provedení a), přičemž se hydrogenuje na odpovídající amino sloučeninu postupem, který je uveden v příkladu 2, provedení b').

c') Podle tohoto provedení se 2-(4-amino-2-methylfenyl)-1,3-propandiol v množství 0,8 g, což odpovídá 4,4 mmolům, vloží do směsi dichlormethanu a dioxanu v poměru 1:1 a v množství 20 ml, přičemž během intervalu 30 minut se k této směsi přidá thionylchlorid v množství 1,6 g, což odpovídá 13,2 mmolům, a postup probíhá při teplotě okolí. Takto získaný roztok se potom zahřeje za použití refluxu a za míchání se potom v zahřívání při teplotě refluxu pokračuje po dobu další jedné hodiny. Použitý rozpouštědlo se odpaří a získaný zbytek se neutralizuje roztokem hydrogenuhličitanu sodného ve vodě a vodný roztok se potom řádně extrahuje dichlormethanem. Získaná organická vrstva se potom usuší za pomoci síranu hořečnatého a potom se odpaří do sucha. Získaný olej v množství 0,9 g je tvořen siřičitanem 2-(4-amino-2-methylfenyl)-1,3-propandiolu, přičemž výtěžek je v tomto případě 90 % a čistota produktu je vyšší než 90 %.

d) Podle tohoto provedení se amino sloučenina, připravená postupem podle provedení c') v množství 0,9 g převede na močovinový derivát postupem uvedeným v příkladu 1, provedení d). Tímto způsobem byl získán konečný produkt v množství 0,65 g o čistotě větší než 90 %, přičemž výtěžek činil 61 % molárních.

Hodnoty NMR spektra jsou následující:

$\delta =$

2,35 (3H, s),
3,0 (6H, s),
3,8 (2H, m),
4,15 (1H, m),
4,9 (2H, m),
6,4 (1H, s),
7,0 až 7,35 (3H, komplex).

V alternativním provedení podle tohoto příkladu bylo pořadí provedení hydrogenace a zavedení sulfinylové skupiny obráceno:

a) Postupem podle tohoto provedení se 2-(2-methyl-4-nitrofenyl)-1,3-propandiol připraví stejným způsobem jako v příkladu 1, provedení a).

b) Podle tohoto provedení se k suspenzi 1,5 g (což odpovídá 0,0071 molu) 2-(2-methyl-4-nitrofenyl)-1,3-propandiolu v 10 ml toluenu a 1,5 ml diethyletheru, přidá SOCl_2 v množství 1,5 ml (což odpovídá 0,021 molu), přičemž tento přídatek se provede po kapkách a získaná směs se udržuje při teplotě místnosti za použití vodní lázně. Po míchání, které se provádí po dobu 1,5 hodiny, se přidá opatrně voda. Přídatek čerstvé vody k oddělené organické vrstvě vyvolal tvorbu krystalické látky. Takto získané krystalky byly odděleny filtrací a usušeny ve vakuu. Tímto způsobem byl získán téměř bezbarvý materiál v množství 0,7 g, o čistotě 95 % siřičitanu, přičemž výtěžek odpovídal 40 %. Organická vrstva spojených filtrátů byla promyta vodou, usušena síranem hořečnatým a odpařena za sníženého tlaku. Získaný zbytek obsahoval 0,7 g, to znamená 63 % siřičitanu 2-(2-methyl-4-nitrofenyl)-1,3-propandiolu (plyno-kapalinová chromatografie, plocha v %).

c) Sloučenina připravená podle shora uvedeného stupně b) v množství 0,45 g (což odpovídá 1,75 mmolům), se rozpustí v methanolu v množství 50 ml a přidá se katalytické množství 10% platiny nanesené na uhlí aktivním. Redukce se provede při teplotě místnosti v hydrogenační aparatuře, která pracuje za atmosférického tlaku. V tomto provedení bylo spotřebováno 150 ml vodíku (což odpovídá 6 mmolům). Po otevření reakční nádoby byl zaznamenán merkaptanový zápach. Po odstranění katalyzátoru filtrací byla reakční směs ochlazená do sucha.

Siřičitan 2-(4-amino-2-methylfenyl)-1,3-propandiolu tvořil 90 % produktu (plyno-kapalinová chromatografie, plocha v %). Tento produkt byl převeden na derivát močoviny způsobem popsáným v odstavci d) v tomto příkladu.

Příklad 4

3-[3-chlor-4-(1,5-dioxaspiro[5,5]undec-3-yl)-fenyl]-1,1-dimethylmočovina

Tato sloučenina se připraví zcela analogickým postupem jako sloučenina v příkladu 2, tj. sloučeniny, ve které R znamená methylovou skupinu místo atomu chloru.

NMR spektrum:

$\delta =$

1,2 až 2,1 (10H, komplex),
3,0 (6H, s),
3,35 (1H, m),
4,0 (4H, d),
6,35 (1H, s),
7,1 až 7,5 (3H, komplex).

Příklad 5

3-[4-(1-methoxy-2-propyl)-3-methylfenyl]-1,1-dimethylmočovina

a) Podle tohoto provedení se 2-(2-methyl-4-nitrofenyl)-1,3-propandiol připraví postupem stejným jako je postup podle příkladu 1, provedení a).

b) Kašovitá hmota v množství 13,5 g (což odpovídá 0,064 molům) sloučeniny připravené podle provedení a) ve 3,6 ml pyridinu (což odpovídá 0,046 molu) a 90 ml toluenu, se míchá při teplotě v rozmezí od 70 do 80 °C na olejové lázni. Během intervalu 10 minut se k této směsi přidá SOCl_2 v množství 14 ml, což odpovídá 0,20 molu. Jednu hodinu po tomto přidavku se směs ochladí na teplotu místnosti a potom se pomalu přidá 50 ml vody.

Toluenová vrstva se promyje vodou, usuší se pomocí síranu hořečnatého a odpaří se za sníženého tlaku. Získaný zbytek v množství 15,8 g obsahoval 91 % čistého 1,3-dichlor-2-(2-methyl-4-nitrofenyl)propanu, přičemž výtěžek byl téměř kvantitativní. Získaný produkt potom, co byl ponechán stát, vykryštoval.

c) Podle tohoto provedení bylo 0,6 g butoxidu draselného přidáno k suspenzi 1,2 g (což odpovídá 5 mmolům) sloučeniny, připravené podle provedení b), v 10 ml t-butanolu, při teplotě místnosti. Potom se vysrážela bílá pevná sraženina (chlorid draselný). Reakce byla dokončena během 1 hodiny, přičemž byl kvantitativně získán 3-chlor-2-(2-methyl-4-nitrofenyl)propan.

K této směsi bylo přidáno 2,5 ml 30% methoxidu sodného CH_3ONa v methanolu CH_3OH (v množství 14 mmolů), což bylo

provedeno při teplotě místnosti za míchání. Tato reakce byla dokončena během 4 hodin. Po odstranění pevného podílu odfiltrováním bylo rozpouštědlo rychle odpařeno. Získaný produkt byl přidán do chloroformu a promyt vodou, potom byl usušen síranem hořečnatým, přičemž chloroform byl odpařen. Podle tohoto postupu bylo izolováno 0,95 g 3-methoxy-2-(2-methyl-4-nitrofenyl)propenu ve výtěžku 92 % a o čistotě 85 %.

d) Sloučenina připravená podle shora uvedeného postupu c) byla rozpuštěna ve 30 ml methanolu a potom bylo přidáno katalytické množství 10% platiny nanesené na aktivním uhlí. Hydrogenace byla provedena při teplotě místnosti v hydrogenační aparatuře při atmosférickém tlaku. Při této hydrogenaci bylo spotřebováno 435 ml vodíku, což odpovídalo 17,4 mmolům. Po odstranění katalyzátoru filtrací se reakční směs odpařila do sucha. Podle tohoto provedení bylo získáno 0,8 g 1-methoxy-2-(4-amino-2-methylfenyl)propanu, přičemž výtěžek činil 97 % a čistota produktu byla 75 %.

e) Podle tohoto provedení byla sloučenina připravená podle provedení d) v množství 1,0 g, což odpovídá 5,6 mmolu, vložená do ethylacetátu (v množství 10 ml) a potom byla tato směs přidána do nasyceného roztoku fosgenu v toluenu (v množství 35 ml), za míchání a při teplotě místnosti. Tato reakční směs byla pomalu zahřáta na teplotu refluxu a potom byl roztokem prudce veden proud suchého dusíku za účelem odstranění vzniklého chlorovodíku a přebytečného COCl_2 . Po asi 1 hodině byla reakční směs ponechána ochladit na teplotu místnosti a dále byl přidán nasycený roztok dimethylaminu v toluenu (v množství 15 ml). Po míchání, které trvalo 30 minut, bylo rozpouštědlo rychle odpařeno.

V tomto případě bylo získáno 0,4 g 3-(4-methoxypropyl)-3-methylfenyl)-1,1-dimethylmočoviny, což odpovídalo 30% výtěžku a čistotě menší než 90 %.

Hodnoty NMR spektra byly následující:

$\delta =$

1,2 (3H, 2 dablety),
2,25 (3H, s),
3,0 (6H, s),
3,0 až 3,5 (3H, komplex),
3,35 (3H, s),
6,35 (1H, s),
6,95 až 7,35 (3H, komplex).

Příklady 6 až 16

Analogickými postupy jako se popisují v předchozích příkladech, se připraví další sloučeniny, které jsou uvedeny v tabulce I. Všechny sloučeniny odpovídají sloučeninám obecného vzorce II, ve kterém R znamená methylovou skupinu v poloze meta ku ureidoskupině.

Tabulka I

Příklad	A	Teplota tání (°C)
6	3-pentyliden	132 až 133
7	cyklopentyliden	149 až 151
8	2-butyliden (A*)	126 až 128
9	2-butyliden (B*)	128 až 130
10	2-butyliden (směs 8 a 9)	—
11	3-methyl-2-butyliden (A*)	129 až 130
12	3-methyl-2-butyliden (B*)	—
13	2-pentyliden	101 až 103
14	4-heptyliden	131 až 133
15	1-fenylethyliden	116 až 118
16	isopropyliden	164 až 166

* isomer oddělený sloupcovou chromatografií odpovídající směsi nitrosloučenin obecného vzorce V. Isomery označené písmenem A postupují rychleji než isomery označené písmenem B.

Příklad 17

Herbicidní účinnost

Za účelem zhodnocení herbicidní účinnosti byly sloučeniny podle uvedeného vynálezu testovány na reprezentativní škále rostlin, zahrnující následující druhy:

kukuřice,
Zea mays (Mz),
rýže,
Oryza sativa (R),
ježatka kuří noha,
Echinochloa crusgalli (BG),
oves,
Avena sativa (O),
lněné semeno,
Linum usitatissimum (L),
hořčice,
Sinapis alba (M),
cukrová řepa,
Beta vulgaris (SB) a
sója,
Glycine max (S).

Uvedené testy byly prováděny dvěma způsoby, to znamená pre-emerním způsobem a post-emergentním způsobem.

Při preemerních testech byl kapalným prostředkem obsahující sloučeninu podle uvedeného vynálezu postřikován na půdu, ve které byla zasazena předtím semena druhů rostlin, uvedených výše.

Při postemergentních testech byly prováděny dva druhy testů, to znamená test, při kterém byla prostředkem podle vynálezu zvlhčována půda, a dále test, při kterém bylo postřikováno listoví. Při provádění testu se zvlhčováním půdy byla půda, ve které se vyskytují sazenice rostlin výše uvedených druhů, zvlhčena kapalným prostředkem obsahujícím sloučeninu podle uvedeného vy-

nálezu, a při testu s postřikem listoví byly sazenice rostlin postřikány uvedeným prostředkem.

Použitou půdou v uvedených testech byla půda pro zahradnické účely.

Prostředky použité v těchto testech byly připraveny zředěním vodou roztoků testovaných sloučenin v acetonu, které obsahovaly 0,4 % hmot. kondenzátu alkylfenolu a ethylenoxidu, který je dostupný pod obchodním označením TRITON X-155. Acetonné roztoky byly zředěny vodou a výsledné prostředky byly aplikovány tak, že dávkovaná množství odpovídala 5 kg a/nebo 1 kilogramu účinné látky na hektar a objemově odpovídala dávka 600 l na hektar při postřiku půdy a při testech postřiku na listoví, a dále o dávkách odpovídajících 10 kg účinné látky na hektar a objemově odpovídající přibližně 3 000 l na hektar při testech zvlhčování půdy.

Při preemergentních testech byla neošetřená půda, ve které byla semena, a při postemergentních testech byla půda, ve které byly zasazeny sazenice rostlin, která byla rovněž neošetřena, použity jako kontrolní.

Herbicidní účinky testovaných sloučenin byly zjišťovány vizuálním odhadem dvanáctý den po postřiku listoví a půdy a třináctý den po zvlhčování půdy, přičemž tyto účinky byly zaznamenány pomocí škály od 0 do 9. Ohodnocení 0 znamená růst jako u neošetřených rostlin a ohodnocení 9 znamená uhynutí. Zvětšení o jednu jednotku v uvedené škále lineárním způsobem znamená přibližně 10% zvýšení účinku. Čárka znamená, že testy nebyly prováděny, nebo že výsledky nejsou k dispozici z jakýchkoliv jiných důvodů.

Výsledky uvedených testů jsou uvedeny v následující tabulce II.

254967

Tabulka II

Slouče- nina podle příkl. č.	Mz	Aplikace zvlhčením půdy				(aplikované množství 10 kg/ha)		
		R	BG	O	L	M	SB	S
1	7	9	8	9	9	9	9	9
2	6	8	9	1	9	9	9	9
3	7	9	9	9	9	9	9	9
4	2	3	4	1	7	9	9	4
5	6	8	9	9	9	9	9	9
6	4	6	8	7	8	9	9	8
7	3	7	8	7	9	9	9	8
8	3	6	9	6	8	9	9	8
9	2	7	8	7	9	9	9	6
11	4	6	8	6	8	9	9	8
12	3	6	8	6	8	9	9	8
13	—	—	—	—	—	—	—	—
14	2	3	7	8	9	8	9	4
15	1	2	2	4	8	9	9	6
16	6	9	9	8	9	9	9	9

Tabulka II (pokračování)

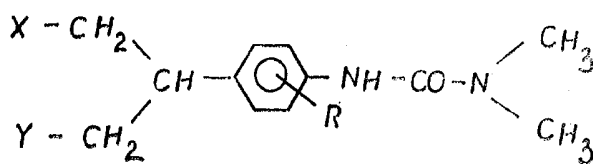
Slouče- nina podle příkl. č.	Dávka (kg/ha)	Mz	Aplikace postřiku na listoví					SB	S
			R	BG	O	L	M		
1	5	6	6	7	7	8	9	9	9
	1	0	3	6	5	6	9	8	7
2	5	0	2	9	2	9	9	9	8
	1	0	2	7	0	9	9	9	8
3	5	1	5	9	8	9	9	9	9
	1	0	2	7	3	8	9	9	6
4	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	1	2	3	5	2	9	9	9	5
5	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	1	3	6	8	7	7	9	9	9
6	5	4	4	9	6	8	9	9	8
	1	2	2	9	6	8	9	9	8
7	5	3	5	9	6	9	9	9	7
	1	0	0	8	5	6	9	9	6
8	5	4	3	8	6	8	9	9	8
	1	3	0	8	5	8	9	9	8
9	5	6	5	9	7	9	9	9	7
	1	2	2	8	6	8	9	9	5
11	5	4	5	9	6	8	9	9	8
	1	2	2	9	6	8	9	9	8
12	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	1	2	2	8	5	8	9	9	8
13	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	1	3	2	8	6	8	9	9	6
14	5	3	5	9	7	9	9	9	8
	1	2	2	8	4	8	9	9	6
15	5	4	3	9	4	8	9	9	6
	1	0	0	7	2	8	9	9	2
16	5	7	9	9	7	9	9	9	9
	1	2	7	7	5	9	9	9	9

Sloučenina podle příkl. č.	Dávka (kg/ha)	Mz	R	Pre-emergentní aplikace			M	SB	S
				BG	O	L			
1	5	4	0	9	6	6	8	9	4
	1	0	0	7	5	2	7	8	0
2	5	2	2	9	0	5	9	9	0
	1	0	0	7	0	3	8	9	0
3	5	2	2	8	7	6	9	9	4
	1	0	0	6	4	4	7	8	0
4	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	1	0	0	4	0	3	4	9	3
5	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	1	0	3	5	5	4	5	6	4
6	5	0	0	0	0	4	7	7	0
	1	0	0	0	0	1	6	6	0
7	5	0	0	3	4	2	8	8	4
	1	0	0	2	0	0	7	8	0
8	5	0	0	4	0	5	7	8	0
	1	0	0	0	0	3	5	6	0
9	5	0	0	5	2	2	7	7	0
	1	0	0	0	0	0	5	7	0
11	5	0	0	0	0	2	6	7	0
	1	0	0	0	0	0	0	5	0
12	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	1	0	0	0	0	0	5	7	0
13	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	1	4	0	4	2	0	6	6	0
14	5	0	3	4	0	0	7	9	0
	1	0	0	2	0	0	3	5	0
15	5	0	0	0	0	0	8	9	0
	1	0	0	0	0	0	6	9	0
16	5	5	3	9	7	9	9	9	6
	1	0	0	7	2	4	9	9	3

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje ale-

spoň jeden derivát močoviny obecného vzorce I



(1)

ve kterém

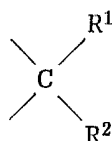
R znamená atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu s až 4 atomy uhlíku,

X znamená skupinu $-\text{O}-\text{R}^3$, přičemž R^3 znamená atom vodíku nebo atom alkalického kovu nebo alkylovou skupinu s až 4 atomy uhlíku a

Y znamená atom vodíku, nebo

X a Y znamenají společně dvojbaznou skupinu obecného vzorce $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$, ve kterém

A znamená sulfinylovou skupinu nebo methylenovou skupinu nebo alkylidenovou skupinu obecného vzorce



kde

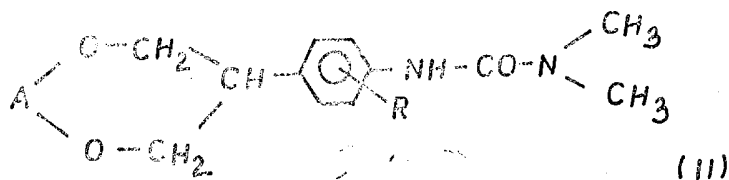
R^1 znamená alkylovou skupinu s až 4 ato-

my uhlíku nebo fenylovou skupinu a

R^2 znamená alkylovou skupinu s až 4 atomy uhlíku nebo

R^1 , R^2 společně s přilehlým atomem uhlíku znamenají cykloalkylovou skupinu s až 6 atomy uhlíku.

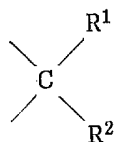
2. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden derivát močoviny obecného vzorce II



ve kterém

A a R mají významy uvedené v bodě 1.

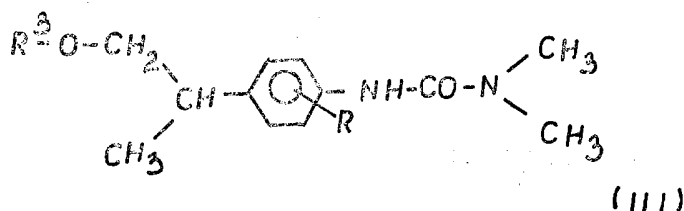
3. Herbicidní prostředek podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden derivát močoviny obecného vzorce I, ve kterém R znamená atom chloru nebo methylovou skupinu a A znamená sulfinylovou skupinu nebo methylenovou skupinu nebo alkylidenovou skupinu obecného vzorce



kde R^1 znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu nebo fenylovou skupinu a R^2 znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo propylovou skupinu nebo společně s R^1 a přilehlým atomem uhlíku znamená cyklohexylovou skupinu nebo cyklopentylovou skupinu.

4. Herbicidní prostředek podle bodu 2 nebo 3, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden derivát močoviny obecného vzorce II, ve kterém R je v meta-poloze vůči dimethylureidoskupině a má význam uvedený v bodě 1.

5. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden derivát močoviny obecného vzorce III



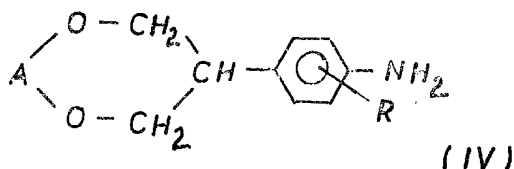
ve kterém

R a R^3 mají významy uvedené v bodě 1.

6. Herbicidní prostředek podle bodu 5, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden derivát močoviny obecného vzorce III, ve kterém R znamená methylovou skupinu v meta-poloze vůči di-

methylureidoskupině a R^3 znamená methylovou skupinu.

7. Způsob výroby účinné složky herbicidního prostředku podle bodu 2, vyznačující se tím, že se nechá reagovat anilin obecného vzorce IV



ve kterém

A a R mají významy uvedené v bodě 1,

s fosgenem a dimethylaminem nebo s dimethylkarbamoylchloridem.