



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.02.1970 (P. 138642)

Pierwszeństwo: 07.02.1969 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 15.III.1974

Kl. 451, 9/12

MKP A01n 9/12

Właściciel patentu: Badische Anilin -& Soda - Fabrik A.G.,
Ludwigshafen (Niemiecka Republika Federalna)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, zawierający jako substancję czynną nowe metylosześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolany S-alkilowe.

Znane jest stosowanie sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolanu S-etylowego do zwalczania niepożądanych roślin w uprawach takich roślin użytkowych, jak jęczmień, pszenica i ryż. Działanie jego jest jednak niezadowalające.

Stwierdzono, że metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolany S-alkilowe o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alifatyczny, ewentualnie podstawiony przez jeden lub więcej atomów chlorowca lub grup wodorotlenowych taki jak rodnik metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, butylowy, II rzęd-butylowy, III rzęd-butylowy, pentylowy, heksylowy, alilowy, propargilowy, butynylowy, izobutynylowy, β -hydroksyetylowy, 3,3-dwuchloroalilowy, 2,3-dwuchloroalilowy, 2,3,3-trójkloroalilowy; albo rodnik aryloalifatyczny taki jak rodnik benzylowy, wywierają dobre działanie chwastobójcze. Związki te czasem przy równym, a często lepszym działaniu chwastobójczym są lepiej znoszone przez rośliny niż sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-etylowy.

Otrzymywanie substancji czynnej przeprowadza się w ten sposób, że odpowiedni tioester kwasu mrówkowego poddaje się reakcji z metylo-sześciowodoro-1H-azepiną. Nowe substancje czynne można również wytwarzać przez reakcję metylo-sześciowodoro-1H-azepiny pod postacią odpowiedniego chlorku kwasu N-karboksylowego z odpowiednim merkaptanem. Metylo-sześciowodoro-1H-azepiny wytwarza się na przykład przez redukcję odpowiednich metylokaprolaktanów (J.A.C.S. 76, 2317 (1954).

2

Do otrzymywania substancji czynnych są na przykład odpowiednie następujące metylo-sześciowodoro-1H-azepiny:

2-metylo-sześciowodoro-1H-azepina,
3-metylo-sześciowodoro-1H-azepina,
4-metylo-sześciowodoro-1H-azepina

Tak samo odpowiednimi są mieszaniny, które zawierają trzy pojedyncze izomery strukturalne metylo-sześciowodoro-1H-azepiny w różnych stosunkach. Tak więc stosuje się na przykład mieszaninę izomerów metylo-sześciowodoro-1H-azepiny, którą otrzymuje się przez redukcję mieszaniny izomerów metylokaprolaktamu, wytworzoną przez fotooksy-mowanie metylocykloheksanu i następne przegrupowanie Beckmanna. 3-metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-n-propylowy wytwarza się w sposób następujący.

Do mieszaniny 11,3 części wagowych 3-metylo-sześciowodoro-1H-azepiny, 10,5 części wagowych trójetyleaminy i 175 części wagowych benzenu wkrapla się w temperaturze 20°C 14 części wagowych chloromrówczanu tio-n-propylowego. Po godzinie oddziela się chlorek trójetyleamonowy; przesącz przemywa wodą, suszy siarczanem magnezowym i następnie zateża pod próżnią. Po destylacji pozostałość otrzymuje się produkt pod postacią bezbarwnej cieczy o temperaturze wrzenia 107°-108°C pod ciśnieniem 0,3 mm Hg i współczynnikiem załamania światła $n_D^{25} = 1,5071$, któremu odpowiada wzór strukturalny 2.

W podobny sposób wytwarza się także następujące związki: 2-metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-etylowy o temperaturze wrzenia 124°C pod ciśnieniem 2,5 mm Hg, $n_D^{25} = 1,5102$; 3-metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-

karbotiolan S-etylowy o temperaturze wrzenia 104°–105°C pod ciśnieniem 0,4 mm Hg, $n_D^{25} = 1,5108$; 4-metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-etylowy o temperaturze wrzenia 102°C pod ciśnieniem 0,4 mm Hg, $n_D^{25} = 1,5110$; 3-metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-izo-propylowy o temperaturze wrzenia 94°C pod ciśnieniem 0,35 mm Hg, $n_D^{25} = 1,5046$; 4-metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-izo-propylowy o temperaturze wrzenia 94°–98°C pod ciśnieniem 0,15 mm Hg, $n_D^{25} = 1,5050$.

Podobnie otrzymuje się metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolany S-alkilowe jako mieszaniny izomerów, kiedy mieszaninę izomerów metylo-sześciowodoro-1H-azepiny poddaje się reakcji z tioestrami kwasu chloromrówkowego w sposób wyżej opisany.

Jako mieszaninę izomerów strukturalnych 2-, 3-, i 4-metylowych można wymienić następujące związki: metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-metylowy o temperaturze wrzenia 99°–102°C pod ciśnieniem 0,4 mm Hg, $n_D^{25} = 1,5170$; metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-etylowy, o temperaturze wrzenia 103°–105°C pod ciśnieniem 0,38 mm Hg, $n_D^{25} = 1,5104$; metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-izopropylo-owy o temperaturze wrzenia 117°–122° pod ciśnieniem 0,5 mm Hg, $n_D^{25} = 1,5071$; metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-izo-propylo-owy o temperaturze wrzenia 86°–92° pod ciśnieniem 0,15 mm Hg, $n_D^{25} = 1,5051$; metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-benzylowy o temperaturze wrzenia 159°–164°C pod ciśnieniem 0,45 mm Hg, $n_D^{25} = 1,5648$.

Środki według wynalazku można stosować pod postacią roztworów emulsji, zawiesin lub proszków do opylania. Rodzaj formy użytkowej zależy od celów stosowania, w każdym przypadku formy użytkowe powinny gwarantować dokładne rozdzielanie substancji czynnej.

Do otrzymywania roztworów do opryskiwania wprost w postaci mgły wchodzi w grę roztwory w wodzie. Jako ciecze do oprysków można jednak stosować także węglowodory o temperaturze wrzenia wyższej niż 150°, na przykład czterowodoronaftalen, lub alkilowane naftaleny, albo organiczne ciecze o temperaturze wrzenia wyższej niż 150°C i jednej lub większej ilości grup funkcyjnych, na przykład grupie ketonowej, eterowej, estrowej lub amidowej, przy czym grupa ta stanowi podstawnik łańcucha węglowodowego lub może być częścią składową pierścienia heterocyklicznego.

Wodne formy użytkowe można sporządzać z koncentratów emulsyjnych, past lub proszków do zawiesin wodnych przez dodanie do nich wody. W celu otrzymania emulsji można stosować substancje jako takie lub rozpuszczone w rozpuszczalniku homogenizować w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych za pomocą środków zwilżających lub dyspergujących na przykład produktów addycyjnych tlenu polietylenu. Można także wytwarzać koncentraty składające się z substancji czynnej, emulgatorów i środków dyspergujących oraz ewentualnie rozpuszczalnika, które są odpowiednie do rozcieńczania w wodzie.

Środki do opylania można wytwarzać przez zmieszanie lub zmielenie razem substancji czynnej ze stałym nośnikiem, na przykład z ziemią okrzemkową, talkiem, gliną lub nawozem sztucznym.

Tak samo możliwe jest dodanie innych środków owadobójczych, grzybobójczych, bakterio-bójczych i innych środ-

ków chwastobójczych jak i zmieszanie z nawozami sztucznymi. Następujące przykłady wyjaśniają stosowanie nowych substancji biologicznie czynnych.

Przykład I. Naczynie doświadczalne wypełniono glebą piaszczystą i wysiano do niej nasiona *Brassica* sp. (kapusty), *Hordeum vulgare*, (jęczmienia), *Triticum vulgare* (pszenicy), *Oryza sativa* (ryżu), *Digitaria sanguinalis* (palusznika krwawego), *Setaria viridis* (włośnicy zielonej), *Echinochloa crus-galli* (chwastnicy jednostronnej), *Avena fatua* (owsa głuchego), *Poa annua* (wiechliny), *Lolium perenne* (życicy niemieckiej), *Alopecurus myosuroides* (wyczyńca polnego), *Dactylis glomerata* (kupkówki), *Cyperus* sp. (cibory) i bezpośrednio po tym potraktowano mieszaniną izomerów metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolanów S-propylo-owych (1), mieszaniną izomerów metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolanów S-izo-propylo-owych (2), mieszaniną izomerów metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolanów S-etylo-owych (3) i dla porównania z nimi sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolanem S-etylowym (4) - każde w dawce 3 kg substancji czynnej na hektar, zdyspergowanych w 500 l wody na hektar. Wyniki badań po 5 tygodniach podane są w następującej tablicy.

	Rośliny badane	Substancja czynna			
		1	2	3	4
	<i>Brassica</i> sp.	0–10	0–10	0–10	50
30	<i>Hordeum vulgare</i>	10	10	10	20
	<i>Triticum vulgare</i>	10	10	10	20
	<i>Oryza sativa</i>	0–10	0–10	0–10	10–20
	<i>Digitaria sanguinalis</i>	100	100	100	90–100
	<i>Setaria viridis</i>	100	100	100	80
35	<i>Echinochloa crus-galli</i>	100	100	100	90
	<i>Avena fatua</i>	100	90	90–100	40–50
	<i>Poa annua</i>	90–100	90	90–100	70
	<i>Lolium perenne</i>	90–100	80–90	90–100	60–70
	<i>Alopecurus myosuroides</i>	90–100	80–90	90–100	60–70
40	<i>Apera spica venti</i>	90–100	90	90–100	70
	<i>Dactylis glomerata</i>	90–100	90	90–100	70
	<i>Cyperus</i> sp.	100	80–90	70	70

0 = brak uszkodzeń

100 = całkowite zniszczenie

Przykład II. Sadzonki o wysokości 3 – 15 cm *Brassica* sp. (gatunku kapusty), *Avena fatua* (owsa głuchego), *Poa annua* (wiechliny), *Lolium perenne* (życicy niemieckiej), *Apera spica venti*, *Echinochloa crus-galli* (chwastnicy jednostronnej), *Digitaria sanguinalis* (palusznika krwawego), *Cyperus* sp. (cibory) potraktowano mieszaniną izomerów metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolanów S-propylo-owych (1) mieszaniną izomerów metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolanów S-izo-propylo-owych (2), mieszaniną izomerów metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolanów S-etylo-owych (3) i dla porównania z nimi sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolanem S-etylowym (4). Dawki wynosiły każdorazowo 4 kg substancji czynnej na hektar, zdyspergowanych w 500 l wody na hektar. Wyniki badań po 4 tygodniach zamieszczono w następującej tablicy.

Rośliny badane	5			
	Substancja czynna			
	1	2	3	4
Brassica sp.	0-10	0-10	10	40
Avena fatua	60	60	70	40-50
Poa annua	90-100	80	90-100	50
Lolium Perenne	80-90	70	80-90	40
Apera spica venti	90	70-80	90	40-50
Echinochloa crusgalli	70	60	60	50
Digitaria sanguinalis	70-80	60	60	50
Cyperus sp.	70	60	50-60	20

0 = brak uszkodzeń

100 = całkowite zniszczenie

Analogiczne działanie biologiczne jak związków 1, 2 lub 3 w przykładach II i III wywierają następujące substancje czynne: 2-metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-etylowy, 3-metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-etylowy, 4-metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-etylowy, 3-metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-propylowy, 4-metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-izo-propylowy, 3-metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-izo-propylowy, i mieszanina izomerów, metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-metylowych, metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolanów S-benzylowych.

Przykład III. Miesza się 60 części wagowych związku I z przykładu I z 40 częściami wagowymi N-metylo-pirolidonu i otrzymuje się roztwór, który nadaje się do stosowania pod postacią mgły.

Przykład IV. 20 części wagowych związku 2 z przykładu I rozpuszcza się w mieszaninie, która składa się z 80 części wagowych ksylenu, 10 części wagowych produktu przyłączenia 8 do 10 moli tlenu etylenu do 1 mola N-monoetanolamidu kwasu olejowego, 5 części wagowych soli wapniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego i 5 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wylanie i dokładne rozmieszanie roztworu w 100 000 części wagowych wody

otrzymuje się wodną zawiesinę, która zawiera 0,02 części wagowych substancji czynnej.

Przykład V. 20 części wagowych związku 3 z przykładu I rozpuszcza się w mieszaninie, która składa się z 40 części wagowych cykloheksanonu, 30 części wagowych izo-butanolu, 20 części wagowych produktu przyłączenia 7 moli tlenu etylenu do 1 mola izo-oktyfenolu i 10 części wagowych produktu przyłączenia 40 moli tlenu etylenu do 1 mola oleju rycynowego. Przez wlanie i dokładne rozmieszanie roztworu w 100 000 części wagowych wody otrzymuje się wodną zawiesinę zawierającą 0,02 procent wagowych substancji czynnej.

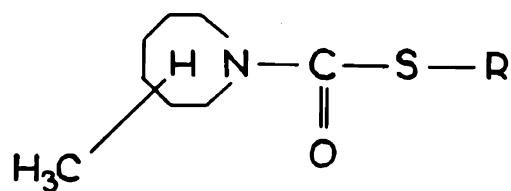
Przykład VI. 20 części wagowych związku I z przykładu I miesza się dobrze i miele w młynie młotkowym razem z 3 częściami wagowymi soli sodowej kwasu dwu-izo-butylnaftaleno- α -sulfonowego 17, części wagowymi soli sodowej kwasów ligninosulfonowych z ługów posulfitowych i 60 częściami wagowymi sproszkowanego żelu krzemionkowego. Przez dokładne zdyspergowanie mieszaniny w 20 000 części wagowych wody otrzymuje się ciecz do oprysków, która zawiera 0,1 procent wagowych substancji czynnej.

Przykład VII. 3 części wagowe związku I z przykładu I miesza się dokładnie z 97 częściami wagowymi drobno sproszkowanego kaolinu. Otrzymuje się w ten sposób preparat do opylania, który zawiera 3 procenty wagowe substancji czynnej.

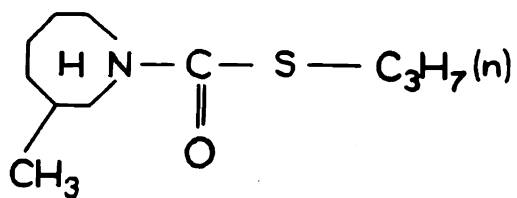
Przykład VIII. 30 części wagowych związku I według przykładu I miesza się dokładnie z mieszką 92 części wagowych sproszkowanego żelu krzemionkowego i 8 części wagowych oleju parafinowego, który rozpylono na powierzchnię tego żelu krzemionkowego. Otrzymuje się w ten sposób preparat substancji czynnej o dobrej przyczepności.

Zastrzeżenie patentowe

Środek chwastobójczy, znamieny tym, że zawiera stały lub ciekły nośnik i metylo-sześciowodoro-1H-azepino-1-karbotiolan S-alkilowy o wzorze I, w którym R oznacza rodnik alifatyczny, ewentualnie podstawiony przez jeden lub więcej atomów chlorowca lub grup wodorotlenowych albo rodnik aryloalifatyczny.



WZÓR 1



WZÓR 2