

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

116633

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.07.79 (P. 216976)

Pierwszeństwo: 10.07.78 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.80

Opis patentowy opublikowano: 16.06.1983

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ A01N 57/26

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Monsanto Company, St. Louis (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, zawierający jako substancję czynną amidowe i hydrazydowe pochodne N-fluoroacetylo-N-fosfonometyloglicyny, w których to związkach grupa amidowa lub hydrazydowa jest związana z atomem fosforu, a grupa karboksylowa jest zestryfikowana.

W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 970 695 przedstawiono N-perfluoroacetylo-N-fosfonometyloglicyny o wzorze 5, w którym n oznacza liczbę całkowitą 1 do 4, a m oznacza liczbę 1 lub 0. Związki te wytwarza się działając na N-fosfonometyloglicynę bezwodnikiem perfluoroacetylu w obecności kwasu perfluoroalkanokarboksylowego, z otrzymaniem związku o wzorze 5, w którym m oznacza liczbę 1, który następnie poddaje się hydrolizie, otrzymując związek o wzorze 5, w którym m oznacza liczbę 0.

N-fosfonometyloglicyna, jej sole, amidy, estry i inne pochodne są przedstawione w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 799 758 jako czynniki chwastobójcze stosowane po wejściu roślin. Inne pochodne N-fosfonometyloglicyny i stosowanie ich jako czynników regulujących wzrost roślin są przedstawione w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 853 530. Fenylohydrazydy N-fosfonometyloglicyny ujawniono w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 972 915.

Nowe amidowe i hydrazydowe pochodne N-trójfluoroacetylo-N-fosfonometyloglicynianów, stanowiące substancję czynną środka według wynalazku, są

2

związkami o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1 do 10 atomach węgla, niższy rodnik chloroalkilowy, rodnik niższoalkoksy-niższoalkilowy o 3 do 6 atomach węgla lub rodnik niższoalkoksy-niższoalkilowy o 5 do 9 atomach węgla, R' oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy niższy rodnik alkenylowy lub niższy rodnik alkinilowy, a Z oznacza rodnik alkilowy o 1 do 6 atomach węgla, rodnik alkinilowy o 3 do 6 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 3 do 7 atomach węgla lub grupę NR²R³, gdzie R² oznacza niższy rodnik alkilowy, fenyłowy lub podstawiony fenyłowy, a R³ oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy lub R² i R³ łącznie z atomem azotu stanowią heterocykliczny pierścień.

„Niższy rodnik chloroalkilowy” oznacza w niniejszym opisie rodnik alkilowy zawierający do czterech atomów węgla w łańcuchu prostym lub rozgałęzionym i do trzech atomów chloru. Terminy „niższy rodnik alkilowy”, „niższy rodnik alkenylowy”, „niższy rodnik alkinilowy” i „niższa grupa alkoksylowa” oznaczają podstawniki o do czterech atomach węgla.

Przykładami rodników alkoksylowych R są metoksyetylowy, metoksypropylowy, metoksybutylowy, etoksyetylowy, etoksypropylowy, propoksyetylowy, propoksypropylowy i podobne. Przykładami rodników alkoksylowych R są metoksyetyloksyetylowy, metoksyetyloksypropylowy, metoksypropoksypropylowy, metoksypropoksybutylowy, eto-

ksyetoksyetylowy, propoksypropoksypropylowy i podobne.

Nowe związki, stanowiące składnik czynny środka według wynalazku wytwarza się działając na dwuchlorek estru N-trójfluoroacetylo-N-fosfonometyloglicyny o wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, aminą lub hydrazyną o wzorze 3, w którym R' i Z mają wyżej podane znaczenia, w organicznym rozpuszczalniku i w obecności aminy wiążącej chlorowódor, w zasadniczo bezwodnych warunkach, w około 10 do około 50°C, korzystnie w temperaturze pokojowej.

W wytwarzaniu związków o wzorze 1 jako czynnik wiążący chlorowódor można stosować bądź to nadmiar reagującej aminy bądź też trzeciorzędową aminę. Czynnikiem wiążącym chlorowódor korzystnie stosuje się w nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznej, dla zapewnienia całkowitego przebiegu reakcji. Terminem „trzeciorzędowa amina” określa się trzeciorzędowe alkiloaminy, jak trójmetyloamina, trójetyloamina, trójbutyloamina, trójheksyloamina i podobne oraz trzeciorzędowe aminy aromatyczne, jak pirydyna, chinolina i podobne.

Stosunek reagentów może zmieniać się w szerokim zakresie. Dla fachowców jest oczywiste, że każdy atom chloru w dwuchlorku N-trójfluoroacetylo-N-fosfonometyloglicyny będzie reagować z jedną grupą aminową lub hydrazynową, a więc odczynniki te należy stosować w ilościach co najmniej równoważnikowych. Aminy lub hydrazyny lotne czasami korzystnie jest stosować w nadmiarze.

Podstawionymi rodnikami fenyłowymi R² są rodniki fenyłowe zawierające do 5 podstawników z grupy obejmującej atomy chlorowców, np. fluoru, chloru i bromu; niższe rodniki alkilowe, jak metylowy, etylowy, propylowy i butylowy; oraz niższe grupy alkoksylowe, jak metoksylova, etoksylova, propoksylova i butoksylova; i podobne.

Heterocyklicznym pierścieniem utworzonym przez R', Z i atom azotu może być np. pierścień etylenoiminy, trójmetylenoiminy piperidynowy, piperidynowy, morfolinyowy, pirolilowy i podobne.

Stosowany jako reagent dwuchlorek estru o wzorze 2 otrzymuje się działając na ester N-fosfonometyloglicyny o wzorze 4, w którym R ma wyżej podane znaczenie, bezwodnikiem kwasu trójfluoroocetowego, w około 10 do około 35°C, usuwając nadmiar bezwodnika, a następnie działając na produkt reakcji nadmiarem chlorku tionylu, w warunkach wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Nadmiar chlorku tionylu usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując dwuchlorek o wzorze 2.

Związki o wzorze 1 są użyteczne jako czynniki chwastobójcze.

Wynalazek jest ilustrowany poniższymi przykładami, nie ograniczającymi jego zakresu.

Przykład I. Do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (3,3 g, 0,01 mola) w 50 ml eteru dwuetylowego wkroplono, przy energicznym mieszaniu, 3 g (0,0423 mola) piperidyny w 50 ml eteru. Całość mieszano w ciągu 1,5 godziny w temperaturze pokojowej, po czym mieszaninę reakcyjną przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 4,3 g jasnobrązowej barwy, lepkiego oleju.

Olej ekstrahowano eterem naftowym, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(dwupiperidynofosfonometylo)glicynian etylu (3,75 g) w postaci słabo zabarwionego, lepkiego oleju $n_D = 1,4500$.

Analiza elementarna;
obliczono: C 45,10%, H 6,32%, N 10,52%;
znaleziono: C 44,96%, H 6,24%, N 10,48%.

Przykład II. Do roztworu n-butyloaminy (3,1 g, 0,0423 mola) w 40 ml eteru wkroplono, przy mieszaniu, N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynian etylu (3,3 g, 0,01 mola) w 50 ml eteru. Całość mieszano w ciągu 2,5 godzin, przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując jasnożółtej barwy, lepki olej.

Olej rozpuszczono w eterze naftowym, a roztwór trzykrotnie przemyto wodą, wysuszono nad MgSO₄ i pod zmniejszonym ciśnieniem odparowano, otrzymując 3,3 g N-trójfluoroacetylo-N-(dwubutyloaminofosfonometylo)glicynianu etylu, $n_D = 1,4429$.

Analiza elementarna;
obliczono: C 44,65%, H 7,26%, N 10,42%;
znaleziono: C 44,38%, H 7,08%, N 10,33%.

Przykład III. Do roztworu cykloheksyloaminy (14,6 g, 0,147 mola) w 100 ml eteru wkroplono, przy mieszaniu, N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynian etylu (11,55 g, 0,035 mola) w 200 ml eteru. Całość mieszano w ciągu nocy w temperaturze pokojowej, po czym przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując gumę-ciało stałe.

Z powyższego produktu otrzymano, po roztaciu z eterem naftowym, N-trójfluoroacetylo-N-(bis/cykloheksyloamino/fosfonometylo)glicynian etylu (6,65 g) w postaci białej barwy ciała stałego o temperaturze topnienia 118,5—123°C.

Analiza elementarna;
obliczono: C 50,10%, H 7,30%, P 6,80%;
znaleziono: C 50,05%, H 7,23%, P 6,88%.

Przykład IV. Do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (3,3 g, 0,01 mola) w 75 ml czterowodorofuranu (destylowanego) wkroplono, przy energicznym mieszaniu, N-aminopiperidynę (4,2 g, 0,0423 mola) w 20 ml czterowodorofuranu. Całość mieszano w ciągu nocy w temperaturze pokojowej, a następnie przesączono. Przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując mętny olej.

Olej rozpuszczono w eterze, a roztwór przemyto wodą, wysuszono nad MgSO₄ i odparowano, otrzymując produkt w postaci szkła, które przekrystalizowano z heksanu. Otrzymano N-trójfluoroacetylo-(bis-/N-piperidynoamino/fosfonometylo)glicynian etylu o temperaturze topnienia 106—108°C.

Analiza elementarna;
obliczono: C 44,64%, H 6,83%, P 6,77%;
znaleziono: C 44,63%, H 6,73%, P 6,78%.

Przykład V. Do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (3,3 g, 0,01 mola) w 50 ml czterowodorofuranu dodano N-aminomorfoliny (4,3 g, 0,042 mola) w 20 ml czterowodorofuranu. Całość mieszano w ciągu nocy w temperaturze pokojowej, a następnie przesączono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość przemyto wodą, otrzymując 0,4 g materiału, który rozpuszczono w chloroformie. Doda-

niem eteru naftowego wytrącono z roztworu kryształowy N-trójfluoroacetylo-N-(bis-/N-morfolinoamino-/fosfonometylo)glicynianu etylu o temperaturze topnienia 69–74°C.

Analiza elementarna;
obliczono: N 15,18%, P 6,71%;
znaleziono: N 14,97%, P 6,73%.

Przykład VI. Do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (3,3 g, 0,01 mola) w 25 ml czterowodorofuranu dodano 10 dwualliloaminy (4,07 g, 0,042 mola) w 50 ml czterowodorofuranu. Całość mieszano w ciągu nocy w temperaturze pokojowej, przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w eterze, a roztwór przemyto wodą, 10% HCl i wodą, wysuszono nad MgSO₄ i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość ekstrahowano eterem naftowym, a przez zateżenie materiału rozpuszczonego w eterze naftowym otrzymano N-trójfluoroacetylo-N-(bis-/dwaalliloamino-/fosfonometylo)glicynian etylu w postaci jasnożółtej barwy oleju, $n_D = 1,4536$.

Analiza elementarna;
obliczono: C 50,55%, H 6,48%, N 9,31%, P 6,86%;
znaleziono: C 50,30%, H 6,60%, N 9,04%, P 7,08%.

Przykład VII. Do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (3,3 g, 0,01 mola) w 50 ml eteru dodano dwumetyloaminy (2,03 g, 0,045 mola) w 50 ml eteru. Całość mieszano w ciągu nocy w temperaturze pokojowej, przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość ekstrahowano do eteru naftowego, a roztwór odparowano.

Pozostałość rozpuszczono w eterze, a roztwór przemyto 3% NH₄OH, wysuszono nad MgSO₄ i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(bis-/dwumetyloamino-/fosfonometylo)glicynian etylu; $n_D = 1,5583$.

Analiza elementarna;
obliczono: C 38,04%, H 6,10%, N 12,10%, P 8,82%;
znaleziono: C 38,06%, H 6,18%, N 11,94%, P 8,79%.

Przykład VIII. Do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (6,6 g, 0,02 mola) w 200 ml eteru wkroplono, przy energicznym mieszaniu, izopropylloaminy (4,9 g, 0,08 mola) w 70 ml eteru. Temperaturę reakcji regulowano zimną łaźnią wodną. Mieszaninę reakcyjną mieszano w ciągu nocy w temperaturze pokojowej, przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość rozpuszczono w eterze, przemyto wodą, wysuszono, odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, ekstrahowano do gorącego eteru naftowego i odparowano, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(bis-/izopropylloamino-/fosfonometylo)glicynian etylu w postaci jasnożółtej barwy oleju-gumy, $n_D = 1,4495$.

Analiza elementarna;
obliczono: C 41,60%, H 6,71%, N 11,20%, P 8,25%;
znaleziono: C 41,50%, H 6,86%, N 11,08%, P 8,09%.

Przykład IX. Do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (8,25 g, 0,025 mola) w 200 ml eteru wkroplono, przy mieszaniu, etyloaminy (4,51 g, 0,10 mola) w 50 ml eteru. Całość mieszano w temperaturze pokojowej

w ciągu kilku godzin, po czym przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość rozpuszczono w eterze, przemyto wodą, wysuszono nad MgSO₄ i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(bis-/etyloamino-/fosfonometylo)glicynian etylu (4,45 g, $n_D = 1,4530$).

Analiza elementarna;
obliczono: C 38,04%, H 6,10%, N 12,10%, P 8,92%;
znaleziono: C 37,99%, H 6,10%, N 11,93%, P 8,84%.

Przykład X. Do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu etylu (6,6 g, 0,02 mola) w 200 ml eteru dodano propylloaminy (4,7 g, 0,08 mola) w 50 ml eteru. Całość mieszano w temperaturze pokojowej w ciągu kilku godzin, po czym przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość rozpuszczono w 100 ml eteru, przemyto wodą, wysuszono nad MgSO₄ i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(bis-/propylloamino-/fosfonometylo)glicynian etylu (5,1), $n_D = 1,4546$.

Analiza elementarna;
obliczono: C 41,60%, H 6,71%, N 11,20%, P 8,25%;
znaleziono: C 41,71%, H 7,02%, N 10,98%, P 8,42%.

Przykład XI. Do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu butylu (7,9 g, 0,022 mola) w 200 ml eteru dodano powoli, przy energicznym mieszaniu, alliloaminy (5,02 g, 0,088 mola) w 50 ml eteru. Całość mieszano w ciągu nocy w temperaturze pokojowej, po czym przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość rozpuszczono w eterze, przemyto wodą, wysuszono nad MgSO₄ i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(bis-/alliloamino-/fosfonometylo)glicynian butylu (6,8 g), $n_D = 1,4624$.

Analiza elementarna;
obliczono: C 44,12%, H 6,42%, N 10,29%, P 7,58%;
znaleziono: C 44,00%, H 6,32%, N 9,87%, P 7,61%.

Przykład XII. Do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu butylu (8,23 g, 0,023 mola) w eterze wkroplono, przy energicznym mieszaniu, propargiloaminy (2,53 g, 0,046 mola) i trójetyloaminy (4,65 g, 0,046 mola) w eterze. Całość mieszano w ciągu nocy w temperaturze pokojowej, po czym przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość przemyto wodą, po rozpuszczeniu w eterze, wysuszono nad MgSO₄ i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(bis-/2-propargiloamino-/fosfonometylo)glicynian butylu, $n_D = 1,4791$.

Analiza elementarna;
obliczono: C 45,57%, H 5,35%, N 10,63%, P 7,84%;
znaleziono: C 45,67%, H 5,30%, N 10,34%, P 7,99%.

Przykład XIII. Do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu 2-chloroetylu (8,2 g, 0,0225 mola) w 200 ml eteru dodano, przy energicznym mieszaniu, dwupropargiloaminy (4,2 g, 0,45 mola) i trójetyloaminy (4,55 g, 0,045 mola) w 50 ml eteru. Całość mieszano w temperaturze pokojowej w ciągu nocy, po czym przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość poddano chromatografii na żelu krzemionkowym, otrzymując N-trójfluoro-N-(bis-/dwu-propargiloamino/fosfonometylo)glicynian 2-chloroetylu (0,5 g), $n_D=1,4899$.

Analiza elementarna;
obliczono: C 47,76%, H 4,22%, N 8,79%;
znaleziono: C 47,67%, H 4,33%, N 8,42%.

Przykład XIV. Do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu 2-metoksyetylu (7,45 g, 0,0207 mola) w 125 ml eteru wkropiono, przy energicznym mieszaniu, butyloaminę (6,05 g, 0,083 mola) w 40 ml eteru. Całość mieszano w ciągu nocy w temperaturze pokojowej, po czym przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość rozpuszczono w świeżym eterze, przemyto wodą, wysuszono nad $MgSO_4$ i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(bis-/butyloamino/fosfonometylo)glicynian 2-metoksyetylu (4,0 g), $n_D=1,4572$.

Analiza elementarna;
obliczono: C 44,34%, H 7,21%, N 7,15%;
znaleziono: C 44,33%, H 7,05%, N 7,10%.

Przykład XV. Do roztworu N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynianu decylu (6,63 g, 0,015 mola) w 200 ml eteru dodano, przy energicznym mieszaniu, cykloheksyloaminę (5,95 g, 0,06 mola) w 50 ml eteru. Całość mieszano w ciągu nocy w temperaturze pokojowej, przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w świeżym eterze, przemyto wodą, wysuszono nad $MgSO_4$ i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość eluowano przez suchą kolumnę chromatograficzną octanem etylu, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(bis-/cykloheksyloamino/fosfonometylo)glicynian etylu o temperaturze topnienia 79,5—82,5°C.

Analiza elementarna;
obliczono: C 56,24%, H 8,74%, N 7,29%;
znaleziono: C 56,31%, H 8,82%, N 7,07%.

Przykład XVI. Do roztworu fenylodrazyny (4,5 g, 0,0423 mola) w 40 ml eteru wkropiono, przy energicznym mieszaniu, N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynian etylu (3,3 g, 0,01 mola) rozpuszczony w eterze. Całość mieszano w temperaturze pokojowej w ciągu 2 godzin, po czym przesączono, a przesącz odparowano, otrzymując gumę-ciało stałe.

Powyższy produkt roz tarto z eterem naftowym, a następnie eterem. Składniki nierozpuszczone przemyto wodą, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(bis-/fenylodrazyno/fosfonometylo)glicynian etylu (0,6 g), temperatura topnienia 113—116°C (szkło), 143—145°C, z rozkładem.

Analiza elementarna;
obliczono: C 48,21%, H 4,90%, N 14,79%;
znaleziono: C 48,37%, H 4,93%, N 14,92%.

Przykład XVII. Do roztworu dwumetylohydrazyny (5,04 g, 0,084 mola) w 75 ml eteru wkropiono, przy energicznym mieszaniu, N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynian etylu (6,93 g, 0,021 mola) rozpuszczony w 120 ml eteru. Całość mieszano w temperaturze pokojowej w ciągu nocy, przesączono, a przesącz odparowano pod

zmniejszonym ciśnieniem. 6,4 g oleisto-szklistej pozostałości rozpuszczono w świeżym eterze i przemity rozcieńczonym NH_4OH (następnie popłuczyny w rozcieńczonym NH_4OH trzykrotnie ekstrahowano eterem, a eterowe ekstrakty wysuszono nad $MgSO_4$ i odparowano, otrzymując 2,66 g stałego produktu).

Stały produkt przekrystalizowano z heksanu, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(bis-/2,2-dwumetylohydrazyno/fosfonometylo)glicynian etylu, temperatura topnienia 84,5—87,5°C.

Analiza elementarna;
obliczono: C 35,02%, H 6,14%, N 18,56%, P 8,21%;
znaleziono: C 35,13%, H 6,27%, N 18,49%, P 8,15%.

Przykład XVIII. Do roztworu pięciofluorofenylodrazyny (3,96 g, 0,02 mola) w 40 ml czterowodorofuranu, w 0°C dodano w ciągu 0,5 godziny N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynian etylu (1,65 g, 0,005 mola) w 40 ml czterowodorofuranu. W ciągu 2 godzin, przy mieszaniu, doprowadzono mieszaninę reakcyjną do temperatury pokojowej, po czym przesączono.

Przesącz przemyto wodą, wysuszono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując stałą pozostałość ciemnej barwy czerwono-brązowej. Produkt kilkakrotnie przemyto 70% eterem w eterze naftowym, otrzymując N-trójfluoroacetylo-N-(bis-/pięciofluorofenylodrazyno/fosfonometylo)glicynian etylu, temperatura topnienia 100—110°C.

Analiza elementarna;
obliczono: C 34,93%, H 2,01%, N 10,72%;
znaleziono: C 34,88%, H 2,02%, N 10,63%.

Przykład XIX. Do roztworu chlorowodoru p-metoksyfenylodrazyny (3,5 g, 0,02 mola) i trójetyloaminy (4,04 g, 0,04 mola) w eterze dodano N-trójfluoroacetylo-N-(dwuchlorofosfonometylo)glicynian etylu (3,3 g, 0,01 mola) rozpuszczony w eterze. Dodanie prowadzono powoli, przy energicznym mieszaniu. Mieszanie kontynuowano w ciągu nocy w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną przesączono, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość rozpuszczono w eterze, jednokrotnie przemyto wodą, wysuszono nad $MgSO_4$ i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. N-trójfluoroacetylo-N-(bis-/p-metoksyfenylodrazyno/fosfonometylo)glicynian etylu otrzymano w postaci szkła.

Analiza elementarna;
obliczono: C 47,28%, H 5,10%, N 13,13%, P 5,81%;
znaleziono: C 46,45%, H 4,70%, N 10,89%, P 5,77%.

Przykład XX. Powyższą czynność chwasotobójczą związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku wykazano w próbie przeprowadzonej w warunkach cieplarnianych, niżej podanym sposobem.

Górną warstwę gleby dobrej jakości umieszcza się w aluminiowych pojemnikach z otworami w dnie i ubija do głębokości 0,95 do 1,27 cm górnej krawędzi pojemnika. Do gleby wprowadza się określoną ilość nasion każdej z kilku dwuliścieniowych i jednoliścieniowych roślin jednorocznych i/lub odrośli roślin dwuliścieniowych i/lub jednoliścieniowych bylin i wsiska je w powierzchnię gleby. Nasiona i/lub odrośla rośliny pokrywa się glebą, a powierzchnię gleby wyrównuje. Pojemniki umieszcza się na ławie piaskowej w cieplarni podlewa od dołu w miarę potrzeby.

Gdy rośliny osiągną żądany wiek (2 do 3 tygodni), każdy z pojemników, porócz kontrolnych, indywidualnie przenosi się do komory natryskowej i opryskuje z rozpylacza, pracującego pod dodatnim ciśnieniem około 1,46 kg/cm². Rozpylacz zawiera 6 ml roztworu lub zawiesiny preparatu chemicznego oraz, w ilości około 0,4% wagowych, czynnik emulgujący zawieszinę cykloheksanonową. Ilość badanego czynnika chemicznego odpowiada dawce podanej w tabeli. Roztwór natryskiwany sporządza się przez rozcieńczenie 1% podstawowego roztworu lub zawiesiny w organicznym rozpuszczalniku, jak aceton lub czterowodorofuran, lub w wodzie.

Jako czynnik emulgujący stosuje się mieszaninę 35% wagowych dodecylobenzenosulfonianu butyloaminy i 65% wagowych kondensatu oleju talowego z tlenkiem etylenu (około 11 moli tlenku etylenu na mol oleju talowego).

Pojemniki z powrotem przenosi się do cieplarni i po upływie około 2 i 4 tygodni porównuje uszkodzenie roślin traktowanych z kontrolnymi (w tablicach ten czas jest podany w rubryce WAT). W pewnych przypadkach pomija się ocenę po 4 tygodniach.

Podaną w tabelach I i II powyższą czynność chwastobójczą oceniono według następującej skali:

Stan roślin	Ocena
0—24% kontroli	0
25%—49% kontroli	1
50—74% kontroli	2
75—99% kontroli	3
100% kontroli	4

Stosowane w próbach gatunki roślin oznaczono następującymi symbolami:

A — ostrożeń polny*	K — chwastnica jednostronna
B — rzepień	L — soja
C — zaślarz Awicenny	M — burak cukrowy
D — powój	N — pszenica
E — komosa biała	O — ryż
F — rdest ostrogorski	P — sorgo
G — cibora*	Q — dzika gryka
H — perz włściwy*	R — konopie Sesbania
I — sorghum halepense*	S — proso
J — stokłosa dachowa	T — palusznik krwawy

* z odrośli wegetatywnych

Tabela I

Związek z przykładow nr	WAT	kg/ha	Gatunek roślin										
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
I**	4	11,2	2	3	2	2	3	2	4	1	3	1	3
I**	4	5,6	2	2	2	2	4	3	2	1	2	1	3
II	4	11,2	2	2	1	3	4	0	3	2	3	3	3
II	4	5,6	2	2	1	2	2	0	2	1	1	2	3
III	4	11,2	1	1	1	2	4	2	1	1	1	1	2
III	4	5,6	0	1	1	2	3	2	1	1	1	1	2
IV	4	11,2	3	3	3	3	4	3	2	3	2	2	4
IV	4	5,6	2	4	3	2	4	3	1	1	1	1	3
V	4	11,2	2	3	1	1	3	3	2	2	2	2	3
V	4	5,6	1	3	1	1	3	2	1	2	2	2	3
VI	4	11,2	3	3	1	3	4	1	1	4	3	2	3
VI	4	5,6	2	2	1	1	2	1	1	2	1	1	2
VII	4	11,2	3	2	1	2	3	2	2	2	2	1	2
VII	4	5,6	2	2	1	1	3	1	1	1	1	1	1
VIII	4	11,2	1	3	2	2	3	2	2	2	2	2	2
VIII	4	5,6	1	2	2	1	3	1	1	1	1	1	2
IX	4	11,2	3	3	3	3	4	4	2	3	2	3	4
IX	4	5,6	2	3	2	3	4	3	2	2	2	2	3
X	4	11,2	0	1	1	2	3	0	0	0	1	0	3
X	4	5,6	0	1	2	2	2	1	0	0	0	0	3
XI	4	11,2	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1
XII	4	11,2	1	1	1	1	2	0	1	0	1	0	2
XIII	4	11,2	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	2
XIV	2	11,2	0	0	1	1	—	2	0	1	0	0	1
XV	2	5,6	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	1
XVI	4	11,2	2	3	1	2	1	1	2	3	4	3	3
XVI	4	5,6	2	4	3	3	2	3	2	2	4	2	3
XVII	4	11,2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
XVII	4	5,6	3	3	4	4	4	4	3	4	4	3	4
XVIII	4	11,2	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1
XVIII	4	5,6	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1
XIX	4	11,2	3	2	1	1	1	1	2	1	2	2	2
XIX	4	5,6	4	1	1	1	1	2	2	1	2	1	2

** — formułowany bezpośrednio przed rozpyleniem

Tabela II

Związek z przykładu nr	WAT	kg/ha	Gatunek roślin															
			L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
I**	4	1,12	0	1	1	0	1	1	0	2	0	0	0	1	0	2	2	2
II	4	5,6	2	1	2	1	3	2	1	2	1	3	2	1	3	2	2	3
II	2	1,12	1	0	1	0	1	2	1	1	1	0	0	0	1	0	0	2
II	2	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
IV	4	5,6	3	3	2	4	3	3	2	2	2	4	3	3	2	3	3	3
IV	4	1,12	2	1	1	1	2	2	1	2	1	3	2	1	1	2	3	3
IV	4	0,28	1	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	2	2	2
V	4	5,6	3	3	4	3	3	3	1	2	2	3	3	2	3	4	3	4
VI	4	5,6	2	2	2	1	3	3	2	2	2	3	3	2	2	4	3	4
VI	4	1,12	1	2	1	1	1	2	1	2	2	2	2	1	0	2	2	3
VI	4	0,28	1	1	0	0	1	1	1	1	0	2	1	1	0	2	2	2
VII	4	5,6	2	2	2	1	3	3	1	2	2	3	2	2	2	3	3	3
VII	4	1,12	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2
VIII	4	5,6	2	3	3	2	3	4	4	2	2	4	4	3	3	4	3	4
VIII	4	1,12	1	1	1	1	2	1	1	1	1	3	1	1	1	2	2	3
IX	4	5,6	2	4	3	3	3	2	2	3	3	3	3	4	3	4	4	4
IX	4	1,12	1	1	1	1	1	2	1	2	—	2	2	1	1	3	3	3
X	4	5,6	1	0	0	0	3	2	0	2	1	1	0	0	1	3	0	1
X	2	1,12	0	0	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0
XVI	4	5,6	3	4	4	4	4	4	2	3	2	4	4	3	3	4	4	4
XVI	4	1,12	1	1	3	2	4	3	1	2	1	2	2	3	3	4	4	4
XVI	4	0,28	0	0	2	0	2	1	0	2	0	1	1	2	1	2	2	2
XVII	4	5,6	3	4	4	4	4	4	3	3	3	4	3	4	4	4	4	4
XVII	4	1,12	1	3	4	4	3	3	1	2	1	2	2	3	4	4	3	4
XVII	4	0,28	0	0	1	1	2	2	0	2	0	0	0	1	3	4	2	3

** - formułowany bezpośrednio przed rozpyleniem

Przykład XXI. Przejściową czynność chwastobójczą różnych związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku wykazano w następujący sposób:

Dobrej jakości glebę, górną warstwę, umieszcza się w aluminiowych pojemnikach i ubija do głębokości 0,95 do 1,27 cm od górnej krawędzi pojemnika. Na powierzchni gleby umieszcza się określoną ilość nasion lub wegetatywnych odrosli roślin i wciska je do gleby. Do górnej warstwy gleby wprowadza się kompozycje chwastobójcze, sporządzone jak w poprzednich przykładach.

W powyższym sposobie glebę do przykrycia nasion i odrosli odważa się i miesza z chwastobójczym środkiem zawierającym znaną ilość składnika czynnego (związku o wzorze 1). Glebę wprowadza się do pojemników i wyrównuje ich powierzchnię. Podlewanie dokonuje się przez absorpcję wilgoci do gleby poprzez otwory w dnie pojemników.

Pojemniki z nasionami i odrosłami umieszcza się na wilgotnej ławie piaskowej i utrzymuje w ciągu około 2 tygodni w zwykłych warunkach oświetlenia słonecznego i nawadniania. Po upływie tego czasu odnotowuje się liczbę wykiełkowanych roślin i porównuje z nie traktowaną kontrolą. Uzyskane dane przedstawiono w poniższej tabeli.

Przedwzjęciową czynność chwastobójczą wyraża się jako przeciętną wartość hamowania wzrostu. Ocena przeprowadza się według następującej skali:

35

Stan roślin

Ocena

0—24% kontroli

0

25—49% kontroli

1

50—74% kontroli

2

75—99% kontroli

3

100% kontroli

4

40

Gatunki roślin są oznaczone tymi samymi literami kodowymi co w poprzednim przykładzie.

45

Z danych przedstawionych w tabelach I i II wynika, że powzjęciowa czynność chwastobójcza związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku, ma w większości przypadków charakter ogólny. Jednakże w pewnych przypadkach wykazano wybiórczość. Należy uwzględnić, że każdy z indywidualnych gatunków wybranych do prób roślin jest reprezentatywnym przedstawicielem określonej rodziny.

50

Z tabeli III wynika, że przedwzjęciową czynność chwastobójczą wykazuje pewną wybiórczość.

55

Srodki chwastobójcze według wynalazku, również koncentraty, które przed naniesieniem należy rozcieńczać, zawierają 5 do 95% wagowych co najmniej jednego związku o wzorze 1 i 5 do 95% wagowych adjuwantu w postaci ciekłej lub stałej, np. od około 0,25 do 25 części wagowych czynnika zwilżającego, od około 0,25 do 25 części wagowych środka dyspergującego i od około 4,5 do około 94,5% wagowych obojętnego, ciekłego nośnika, np. wody, acetonu, czterowodorofuranu itp. (części wagowe w odniesieniu do sumarycznej wagi środka).

60

65

Tabela III

Związek z przykłady nr	WAT	kg/ha	Gatunek roślin										
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
I	2	11,2	3	0	0	0	1	0	1	1	1	0	0
II	2	11,2	1	3	0	0	2	0	0	0	0	0	0
III	2	11,2	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
IV	2	11,2	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
V	2	11,2	2	0	0	0	2	0	1	3	0	0	0
VI	2	11,2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
VII	2	11,2	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
VIII	2	11,2	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
IX	2	11,2	3	3	0	0	1	1	0	1	1	0	0
XII	2	11,2	0	0	0	0	2	1	0	3	0	1	0
XIV	2	11,2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
XVI	2	11,2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
XVII	2	11,2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
XVIII	2	11,2	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
XIX	2	11,2	1	0	0	0	0	0	1	2	1	0	0

Korzystnie, środek według wynalazku zawiera 5 do 75% wagowych co najmniej jednego związku o wzorze 1, łącznie z adjuwantami. Tam, gdzie to jest wymagane, od około 0,1 do 2,0 części wagowych obojętnego, ciekłego nośnika może być zastąpione inhibitorem korozji, czynnikiem przeciwpłonnym lub oboma tymi składnikami.

Srodki według wynalazku sporządza się mieszając składnik czynny z adjuwantami, jak rozcieńczalniki, wypełniacze, nośniki i czynniki kondycjonujące, uzyskując kompozycje w postaci dokładnie zmieszanego proszku, pastylek, roztworów, zawiesin i emulsji. Składnik czynny może być stosowany łącznie z adjuwantem, jak drobno sproszkowane ciało stałe, ciecz pochodzenia organicznego, woda, czynnik zwilżający, czynnik dyspergujący, czynnik emulgujący lub odpowiednia mieszanina tych składników.

Srodki chwastobójcze według wynalazku, zwłaszcza ciecz i rozpuszczalne proszki, korzystnie zawierają czynnik kondycjonujący, mianowicie jeden lub więcej środków powierzchniowo czynnych, w ilości wystarczającej do nadania kompozycji łatwej dyspergowalności w wodzie lub oleju. Wprowadzenie substancji powierzchniowo czynnej zwykle zwiększa skuteczność środka. Terminem „substancja powierzchniowo czynna” obejmuje się czynniki zwilżające, dyspergujące, zawieszinotwórcze i emulgujące. Z jednakową łatwością można stosować środki anionowe, kationowe i niejonowe.

Korzystnymi czynnikiemami zwilżającymi są alkilobenzeno- i alkilonaftalenosulfoniary, siarczanowane alkohole tłuszczowe, aminy lub amidy kwasowe, długołańcuchowe kwasowe estry izotionianu sodu, estry sulfobursztynianu sodu, siarczanowane lub sulfonowane estry kwasów tłuszczowych, sulfonowane frakcje ropy naftowej, sulfonowane oleje roślinne, polioksyetylenowe pochodne fenoli i alkilofenoli (zwłaszcza izooktylofenol i nonylofenol) i polioksyetylenowe pochodne wyższych alifatycznych monosterów bezwodników heksitolu (np. sorbitu).

Korzystnymi czynnikiemami dyspergującymi są metyloceluloza, alkohol poliwinylowy, lignina sodowa, sulfoniary, polimeryczne alkilonaftalenosulfoniary,

naftalenosulfonian sodu, polimetyleno-bisnaftalenosulfonian i N-metylo-N-(długołańcuchowy kwas)tauryniany sodu.

Efektywną ilość związków lub środków według wynalazku wprowadza się na rośliny lub do gleby z roślinami lub do środowiska wodnego, jakimkolwiek dogodnym sposobem. Nanoszenia środków ciekłych i stałych można dokonywać konwencjonalnymi sposobami, np. za pomocą proszkowych lub cieczowych rozpylaczy wysięgnikowych lub ręcznych.

Dzięki efektywności w małej dawce, środki według wynalazku można również rozpylać z samolotu. Stosowanie kompozycji w środowiskach wodnych odbywa się zwykle przez wprowadzenie ich do tych środowisk, w miejscach, gdzie pożądane jest zwalczanie roślin wodnych.

Istotne i krytyczne w stosowaniu środków według wynalazku jest nanoszenie związków i środków w ilości skutecznej. Dokładna dawka składnika czynnego jest zależna od żądanego efektu wobec rośliny oraz innych czynników, jak gatunek rośliny i stadium jej rozwoju, opadów atmosferycznych i substancji czynnej. Przy podawaniu na części zielone dla kontroli wzrostu wegetatywnego, składniki czynne stosuje się w ilości od około 0,112 do 22,4 lub więcej kilogramów na hektar. Przy traktowaniu przedwejsciowym stosuje się dawki od około 0,56 do około 22,4 lub więcej kilogramów na hektar.

W przypadku zwalczania roślin wodnych stosuje się od około 0,01 do około 1000 części na milion składnika czynnego, w odniesieniu do objętości środowiska wodnego. Efektywną ilością dla kontroli fitotoksycznej lub chwastobójczej jest ilość potrzebna do uzyskania efektu kontroli ogólnej lub wybiórczej, która dla fachowca jest łatwa do obliczenia na podstawie opisu, również przykładów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że zawiera obojętny nośnik i nowy związek o wzorze 1,

15

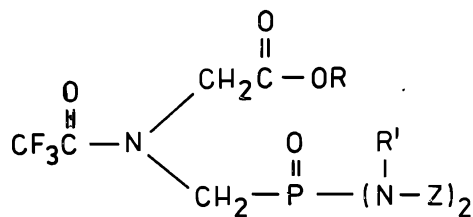
w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—10 atomach węgla, niższy rodnik chloroalkilowy, rodnik niższalkoksy-niższalkilowy o 3—6 atomach węgla lub rodnik niższalkoksy-niższalkoksy-niższalkilowy o 5—9 atomach węgla, R' oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, niższy rodnik alkenylo-
 5 wy lub niższy rodnik alkinilowy, a Z oznacza rod-
 10 nik alkilowy o 1—6 atomach węgla, rodnik alkeny-
 15 lowy o 2—6 atomach węgla, rodnik alkinilowy o 3—6 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 3—7 atomach węgla lub grupę o wzorze NR²R³, w którym R² oznacza niższy rodnik alkilowy, fenyłowy lub podstawiony fenyłowy, a R³ oznacza atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy lub R² i R³ łącznie

16

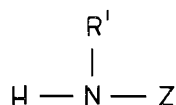
z atomem azotu stanowią heterocykliczny pierś-
 cień.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera N-trójfluoroacetylo-N/bis-/piperdyloami-
 5 no/fosfonometrylo/glicynian etylu, N-trójfluoroacety-
 10 lo-N-/bis-/morfolinoamino/fosfonometrylo/glicynian
 15 etylu, N-trójfluoroacetylo-N-/bis-/etyloamino/fosfo-
 nometylo/glicynian etylu lub N-trójfluoroacetylo-
 -N-/bis-/cykloheksyloamino/fosfonometrylo/glicynian
 etylu.

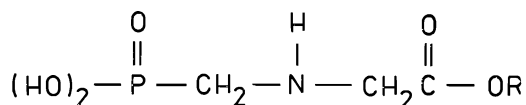
3. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **zna-
 mienny tym**, że zawiera N-trójfluoroacetylo-N-/bis-
 -/fenylohydrazyno/fosfonometrylo/glicynian etylu lub
 N-trójfluoroacetylo-N-/bis-/2,2-dwumetylohydrazy-
 no/fosfonometrylo/glicynian etylu.



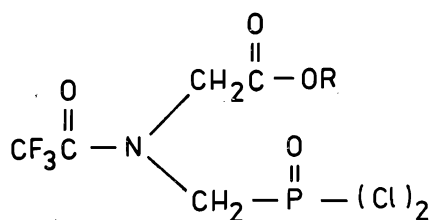
WZÓR 1



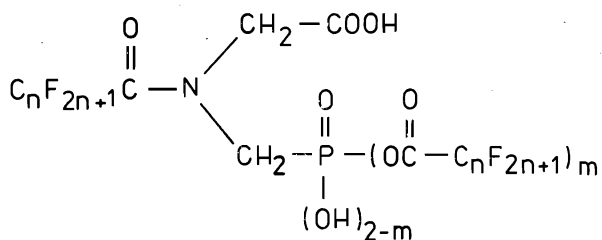
WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 2



WZÓR 5