



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 22.V.1967 (P 120 701)

Pierwszeństwo: 23.V.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 20.VIII.1970

Kl. 45 1, 19/02

MKP A 01 n, 9/22 12

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Gerhard Zumach, dr Ludwig Fue, dr Wolfgang Weiss, dr Engelbert Kühle, dr Helmuth Hack

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkus-
sen (Niemiecka Republika Federalna)

Środek chwastobójczy

Wynalazek dotyczy środka chwastobójczego, którego składnikiem biologicznie czynnym są nowe tiaimidazolidyny.

Znane jest na przykład z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 895 817, że imidazolidyny takie, jak imidazolidyna o wzorze ogólnym 1 posiadają działanie chwastobójcze.

Stwierdzono, że nowe tiaimidazolidyny o ogólnym wzorze 2 wykazuje silne właściwości chwastobójcze, zwłaszcza o działaniu selektywnym. We wzorze tym R oznacza rodnik alkilowy, alkoksylowy, alkilomerkapto o 1—3 atomach węgla i albo chlorowiec, R₁ oznacza atom wodoru albo alifatyczny rodnik o 1—4 atomach węgla ewentualnie podstawiony przez chlorowiec, zaś n oznacza liczby 0, 1, 2, 3.

Jak stwierdzono, tiaimidazolidyny o wzorze 2 otrzymuje się jeżeli pochodne mocznika o wzorze 3, w którym R, R' i n mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z chlorkiem chlorokarbonylosufenu ewentualnie w obecności rozpuszczalnika. We wzorze 3 R oznacza przede wszystkim grupę metylową, etylową i izopropylową, metoksy, etoksy, izopropoksy i metylomerkapto jak również chlor i brom. R' oznacza przede wszystkim atom wodoru i rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla. Rodniki te są podstawione szczególnie przez chlor albo brom. Jako surowiec wyjściowy do otrzymywania tiaimidazolidyn można wymienić: 1-fenyl-3-metylomocznik, 1-fenyl-3-butylo-
30

2
metylofenyl-3-metylomocznik, 1-(2,6-dwuetylofenyl)-3-metylomocznik, 1-(2-izopropylfenyl)-3-metylomocznik, 1-(3-trójfluorometylo)-3-metylomocznik, 1-(4-trójfluorometylo)-3-metylomocznik, 1-(3,4-bis-trójfluorometylo)-3-metylomocznik, 1-(3-chlorofenyl)-3-metylomocznik, 1-(4-chlorofenyl)-3-metylomocznik, 1-(4-chlorofenyl)-izobutylo-
5 10 15 20 25 30
mocznik, 1-(4-bromofenyl)-3-metylomocznik, 1-(3-chloro-4-metoksyfenyl)-3-metylomocznik, 1-(3,4-dwuchlorofenyl)-3-metylomocznik, 1-(3,4-dwuchlorofenyl)-3-propylomocznik, 1-(3-chloro-4-propoksyfenyl)-3-metylomocznik, 1-(3-chloro-4-merkaptometylofenyl)-3-metylomocznik, 1-(3-chloro-4-trójchlorometylo)-3-metylomocznik, 1-(3,4,6-trójchlorofenyl)-3-metylomocznik.

Reakcję przeprowadza się najlepiej w obecności rozcieńczalnika. Przy użyciu rozpuszczalników zastosowanie znajdują przede wszystkim takie, które nie reagują wcale albo tylko powoli reagują z chlorkiem chlorokarbonylosulfenu. Jako tego rodzaju rozpuszczalniki można wymienić: węglowodory, jak benzyna, heksan, benzen, toluen, węglowodory chlorowane, jak chlorek metylenu, dwuchloroetan, chloroform, czterochlorek węgla, chlorobenzen, dwuchlorobenzen, etery jak czterowodurufuran, eter butylowy, dioksan oraz dowolne mieszaniny wymienionych rozpuszczalników.

Temperatura reakcji może zmieniać się w szerokim zakresie. Na ogół pracuje się przy temperaturze 20—150°C zwłaszcza 50—80°C.

Na ogół stosuje się składniki reakcji w równomolowych stosunkach ilościowych. Reakcję można na przykład przeprowadzić w ten sposób, że do roztworu albo zawiesiny mocznika wkrapla się chlorek chlorokarbonylosulfenu w temperaturze 60–80°C, po czym utrzymuje jeszcze tę temperaturę do chwili zakończenia odszczepiania się chlorowodoru. Po zakończeniu reakcji roztwór odparowuje się pod próżnią. Otrzymaną najczęściej krystaliczną pozostałość miesza się z ciepłym metanolem i substancję stałą odsadza się.

Otrzymuje się tiaimidazolidynę w czystej postaci.

Nadspodziewanie tiaimidazolidyny otrzymywane opisanym sposobem wykazują silniejsze właściwości chwastobójcze, zwłaszcza o działaniu selektywnym niż znane imidazolidyny. Przykładowo przy zastosowaniu jako substancje wyjściowe: chlorku chlorokarbonylosulfenu i 1-(3,4-dwuchlorofenyl)-3-metylomocznika przebieg reakcji przedstawia schemat podany na rysunku, 3,5-dwuketo-1,2,4-tiaimidazolidyny wykazują silne właściwości herbicydów i mogą być stosowane do niszczenia roślin. Ponieważ ich skuteczność jako herbicydów wobec różnych roślin jest bardzo różna, mogą także być wprowadzane jako herbicydy działające selektywnie. Mogą one zatem być użyte do zwalczania chwastów w roślinach uprawnych takich jak pszenica, owoce, kukurydza, bawełna. Za chwasty w najszerszym znaczeniu należy uważać wszystkie rośliny, które wyrastają w uprawianych roślinach albo też w miejscach, w których są niepożądane. Szczególnie dobrze dają się zwalczać: Sinapis, Galinsoga, Stellaria, Urtica, Matricaria, Daucus, Pastinaca, Echinochloa.

Środek chwastobójczy według wynalazku może stanowić jedynie substancja czynna lub też może być stosowany w postaci preparatów takich jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty, które wytwarza się sposobem znanym, na przykład przez zmieszanie substancji czynnej z rozcieńczalnikami, a więc z ciekłymi rozpuszczalnikami i/albo ze stałymi nośnikami ewentualnie przy użyciu środków powierzchniowo czynnych, a więc środków emulgujących i/albo środków zwiększających dyspersję. W przypadku użycia wody jako rozcieńczalnika mogą również na przykład być użyte jako środki pomocnicze rozpuszczalniki organiczne. Jako ciekłe rozpuszczalniki wchodzi w rachubę związki aromatyczne jak ksylene i benzen; chlorowane związki aromatyczne jak chlorobenzeny; parafiny jak frakcje ropy naftowej; alkohole jak metanol i butanol; silnie polarne rozpuszczalniki jak dwumetyloformamid i sulfotlenek metylowy jak również woda; jako stałe nośniki: naturalne mączki ze skał zasadowych jak kaoliny, tlenki glinowe, talk i kreda oraz syntetyczne mączki skalne jak kwas krzemowy o dużym stopniu rozproszenia i krzemiany; jako środki emulgujące: niejonotwórcze i anionowe emulgatory jak estry polioksyetylenowe kwasów tłuszczowych, poliglikolowe alkohole tłuszczowe, etery, na przykład eter alkiloarylowy poliglikolu; alkanosulfoniany i arylosulfoniany; jako dyspergatory: na przykład lignina, ługi posiarczynowe i metyloceluloza.

Środek według wynalazku może również dodatkowo zawierać inne znane substancje czynne takie jak kwasy fenoksykarboksylowe, nitrowane fenole, moczniki, uracyle, triazyny i karbaminiany.

Środek według wynalazku zawiera na ogół 0,1–95% wagowych zwłaszcza 0,5–90% wagowych substancji czynnej.

Środki te stosuje się w sposób powszechnie znany przez polewanie, opryskiwanie, rozpylanie w postaci mgły, rozsypywanie albo rozpylanie. Mogą one być stosowane przed wschodami roślin, jednak szczególnie skuteczne są w przypadku stosowania ich po wschodach.

Stężenie substancji czynnej w stosowanej postaci środka może wahać się w dużych zakresach i zależy od celu zastosowania, warunków atmosferycznych, jak również od rodzaju roślin zwalczanych albo chronionych. W przypadku, gdy środek stosuje się jako totalnie działający herbicyd zawartość substancji czynnej wynosi na ogół 0,1–2% wagowych, korzystnie 0,2–0,8% wagowych. W przypadku, gdy środek według wynalazku stosuje się jako herbicyd działający selektywnie, zawartość substancji czynnej wynosi na ogół 0,01–0,2% wagowych, korzystnie 0,03–0,1% wagowych.

Przykład I. Otrzymywanie 2-(3,4-dwuchlorofenyl)-4-metylo-3,5-dwuketo-1,2,4-tiaimidazolidyny o wzorze 4.

22 g 1-(3,4-dwuchlorofenyl)-3-metylomocznika (0,1 mola) zawieszają się w 150 ml benzenu. Do tego wkrapla się w temperaturze 70–80°C 14 g chlorku chlorokarbonylosulfenu (nadmiar 10%) utrzymując tę temperaturę do chwili zakończenia wydzielania się chlorowodoru. Następnie mieszaninę reakcyjną zatęża się pod próżnią, do pozostałości dodaje się eteru i wytrącony produkt odsadza się pod próżnią. Po przekrystalizowaniu z ciepłego metanolu otrzymuje się 20 g produktu o temperaturze topnienia 158–159°C.

Stosowany do reakcji chlorek chlorokarbonylosulfenu otrzymuje się następująco: 210 ml stężonego H_2SO_4 , 18 g wody i 186 g (1 mol) chlorku tróchlorometylosulfenylu ogrzewa się do temperatury 45–50°C mieszając energicznie. Po upływie 1–1,5 godziny odszczepia się prawie 2 mole HCl i wydzielanie się chlorowodoru ustaje. Obie warstwy produktu reakcji oddziela się w rozdzielaczu. Surowy chlorek chlorokarbonylosulfenu, otrzymany w postaci fazy lekkiej, posiada wysoki stopień czystości. Może on być oczyszczony dalej przez destylację. Ma on temperaturę wrzenia 98°C (760 mm Hg; $n_D^{20} = 1,5158$).

Takim samym sposobem jak podano wyżej wytwarza się następujące związki: związek o wzorze 5 o temperaturze topnienia 106–107°C, związek o wzorze 6 w postaci oleju, związek o wzorze 7, o temperaturze topnienia 179–180°C, o wzorze 8 o temperaturze topnienia 188–190°C, o wzorze 9 o temperaturze topnienia 102–103°C, o wzorze 10 w postaci oleju, o wzorze 11 o temperaturze topnienia 114–115°C, o wzorze 12 o temperaturze topnienia 148–150°C o wzorze 13 o temperaturze topnienia 98°C, o wzorze 14 o temperaturze topnienia 184–185°C, o wzorze 15 o temperaturze 84–85°C, o wzorze 16 o temperaturze topnienia 204–206°C, i wzorze 17 w postaci oleju.

Przykład II. 2-(4-chlorofenyl)-4H-3,5-dwuketo-1,2,4-tiaimidazolidyna o wzorze 19.

25,5 g 1-(4-chlorofenyl)-mocznika (0,15 mola) zawieszają się w 300 ml chlorobenzenu i łącznie z 21 g chlorku chlorokarbonylosulfenu (10% nadmiaru) ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do chwili zakończenia wydzielania się chlorowodoru (około 4 godziny). Następnie mieszaninę reakcyjną ochładza się, odsącza od części nierozpuszczalnych i zatęcza pod próżnią. Pozostałość miesza się z ciepłym metanolem, nierozpuszczalny produkt odsysa i przemywa metanolem. Otrzymuje się 8 g produktu końcowego topiącego się z rozkładem w temperaturze 247–250°C.

Przykład III. Próba po wschodach.

Rozpuszczalnik: aceton — 5 części wagowych, emulgator: eter alkiloarylowy poliglikolu — 1 część wagowa.

Aby przyrządzić środek chwastobójczy miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodaje podaną ilość emulgatora i otrzymany koncentrat rozcieńcza się następnie wodą do pożądanego stężenia.

Tak przyrządzoną substancją opryskuje się poddawane próbie rośliny, których wysokość wynosi około 5–15 cm i które są jeszcze wilgotne od rosy. Po 3 tygodniach określa się stopień uszkodzenia roślin i oznacza wskaźnikami rozpoznawczymi od 0 do 5, które mają następujące znaczenie: 0 — brak działania, 1 — pojedyncze słabe plamy oparzenia, 2 — wyraźne uszkodzenia liści, 3 — pojedyncze liście i części łodyg częściowo obumarłe, 4 — roślina częściowo zniszczona, 5 — roślina całkowicie obumarła.

Rodzaj stosowanej substancji czynnej, jej stężenie oraz uzyskane wyniki podano w tablicy 1.

Tablica 1
Próba po wschodach

Substancja czynna o wzorze:	Stężenie substancji biologicz- nie czyn- nej %	R o ś l n y b a d a n e										
		Echino- chloa	Cheno- podium	Sinapis	Galin- soga	Stellaria	Urtica	Daucus	Matri- caria	Owies	Bawełna	Pszenica
1 (znana)	0,2	5	4	5	5	5	5	5	5	3	1	2
	0,1	4-5	3	5	4	5	5	4	4	2-3	0-1	1
18	0,05	3	2	5	2	4-5	2	2	3	1	0	0
	0,2	5	5	5	5	5	5	5	5	2	1	1
	0,1	5	5	5	5	5	5	5	5	1	0-1	0
	0,05	4-5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0
8	0,1	5	5	5	4	5	5	5	4	1	1	0
	0,05	3-4	5	5	3	4-5	5	2-3	2	1	0	0
11	0,1	5	5	5	5	5	5	4 5	5	1	1-2	1
	0,05	5	5	5	5	5	5	3	5	0	0	0
12	0,1	5	5	5	5	5	5	0	5	0	0	0
	0,05	4	5	5	5	5	4	0	5	0	0	0
9	0,1	5	5	5	5	5	4	1	5	1	0	1
	0,05	4	5	4-5	5	5	3	0	4	0	0	0
4	0,1	5	5	5	5	5	5	5	5	1	0	2
	0,05	5	5	5	5	5	5	5	3-4	0	0	1

W podobny sposób jak substancje wymienione w tablicy 1 działają substancje o wzorze 6 i 7.

Przykład IV. Próba przed wschodami.

Rozpuszczalnik: aceton 5 części wagowych; emulgator; eter alkiloarylowy poliglikolu 1 część wagowa.

Aby przyrządzić środek chwastobójczy miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodaje podaną ilość emulgatora i otrzymany koncentrat rozcieńcza wodą do pożądanego stężenia.

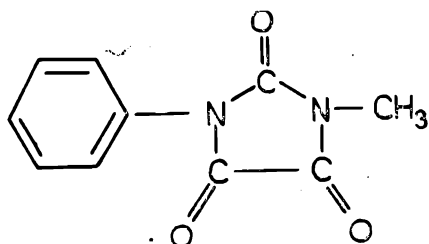
Nasiona roślin poddanych próbie wysiewa się do normalnej gleby i po 24 godzinach polewa przyrządzonym jak powyżej środkiem przy czym utrzymuje się stałą ilość wody na jednostkę powierzchni. Stężenie substancji czynnej nie odgrywa

żadnej roli, rozstrzygającą jest tylko dawka tej substancji na jednostkę powierzchni. Po 3 tygodniach określa się stopień uszkodzenia poddawanych próbie roślin i oznacza wskaźnikami rozpoznawczymi od 0 do 5, które posiadają następujące znaczenie: 0 — brak działania, 1 — lekkie uszkodzenia albo opóźnienie wzrostu, 2 — wyraźne uszkodzenia albo zahamowanie wzrostu, 3 — ciężkie uszkodzenia i brak rozwoju, albo tylko 50% roślin wschodzą, 4 — rośliny po wykiełkowaniu częściowo zniszczone albo tylko 25% roślin wschodzą, 5 — rośliny całkowicie obumarłe albo nie wschodzą.

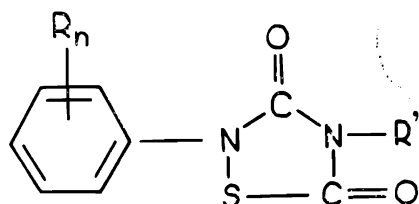
Rodzaj substancji czynnej, dawki i uzyskane wyniki podane są w tablicy 2.

Tablica 2
Próba przed wschodami

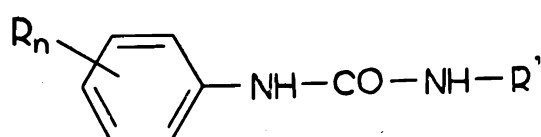
Substancja czynna o wzorze:	Dawka kg/ha	Rośliny badane		
		Komosa	Bawełna	Pszenica
1 (znana)	20	5	4	5
	10	4-5	1	4
	5	4-5	0	3
18	20	5	2	3
	10	5	1	2
	5	5	0	0
8	20	5	5	5
	10	5	4	5
	5	5	3	4
11	20	5	1	5
	10	5	0	4-5
	5	5	0	4
12	20	5	1	4
	10	5	1	4
	5	5	0	3
9	20	5	2	5
	10	5	1	4-5
	5	4-5	0	4
4	20	5	2	5
	10	5	1	4
	5	5	0	3



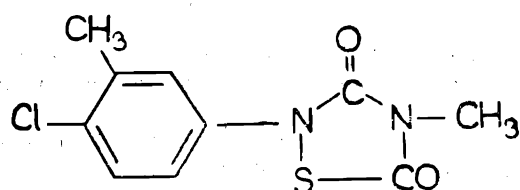
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3

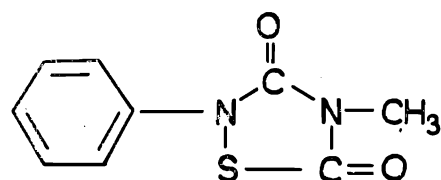


WZÓR 4

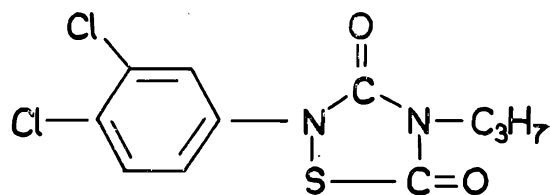
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera tiaimidazolidynę o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza rodnik alkiłowy, alkoksylowy, alkilomerkapto o 1—3 atomach węgla i/albo chlorowiec, R' oznacza wodór lub rodnik alifatyczny o 1—4 atomach węgla, ewentualnie podstawiony przez chlorowiec, a n oznacza liczby 0,1,2 albo 3.

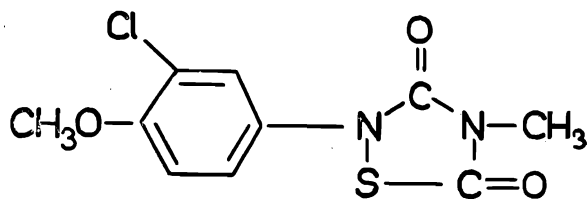
2. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera tiaimidazolidynę otrzymaną na drodze reakcji pochodnej mocznika o wzorze ogólnym 3, w którym R oznacza rodnik alkiłowy, alkoksylowy, alkilomerkapto o 1—3 atomach węgla i/albo chlorowiec, R' oznacza atom wodoru albo alifatyczny rodnik o 1—4 atomach węgla ewentualnie podstawiony chlorowcem, zaś n oznacza liczby 0, 1, 2 lub 3, z chlorkiem chlorokarbonylosulfenu, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika.



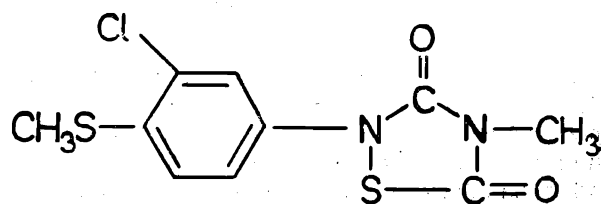
WZÓR 5



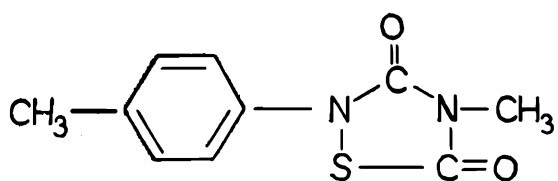
WZÓR 6



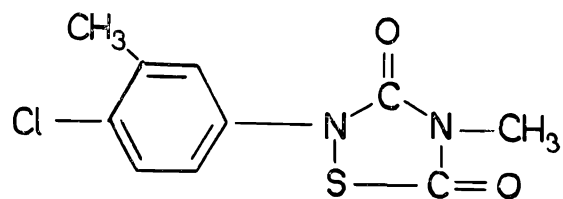
WZÓR 7



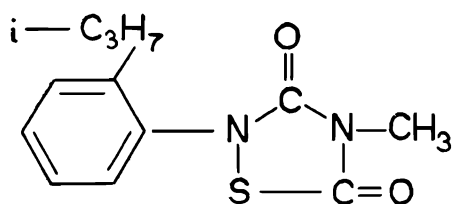
WZÓR 8



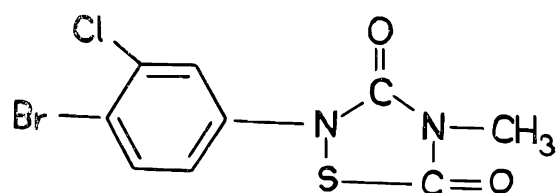
WZÓR 9



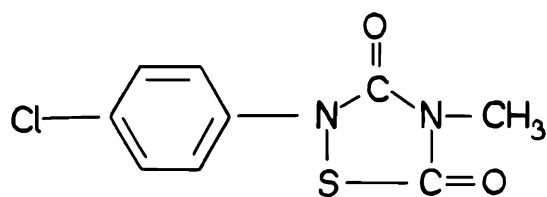
WZÓR 13



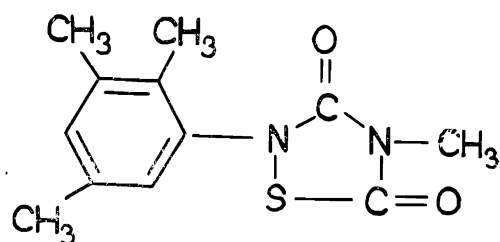
WZÓR 10



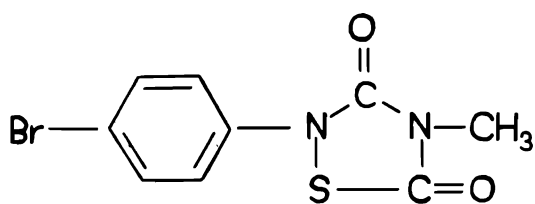
WZÓR 14



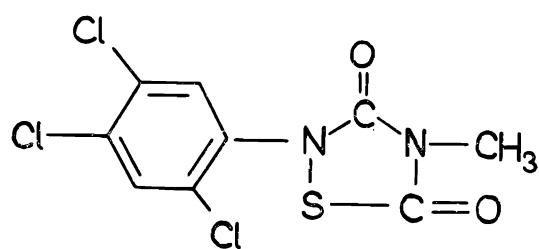
WZÓR 11



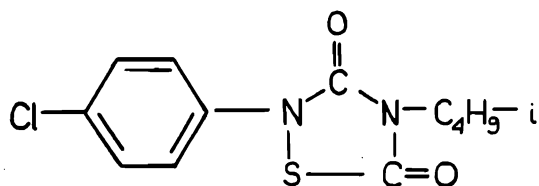
WZÓR 15



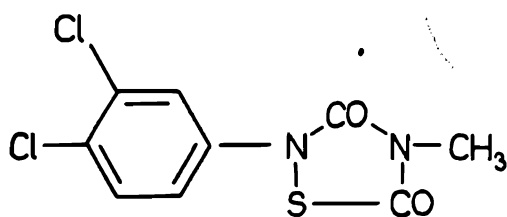
WZÓR 12



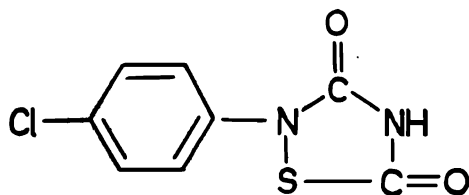
WZÓR 16



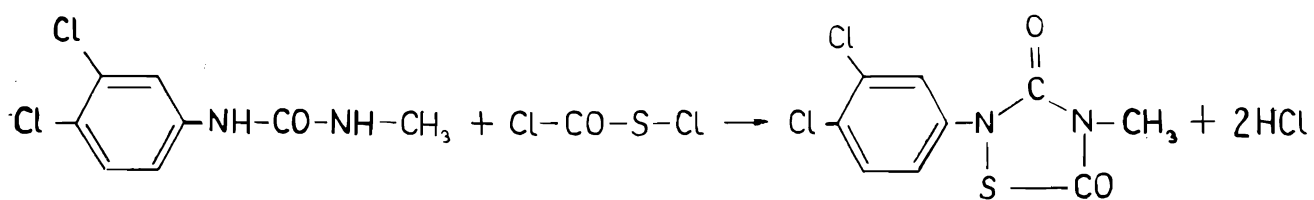
WZÓR 17



WZÓR 18



WZÓR 19



Schemat