



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.10.77 (P. 201463)

Pierwszeństwo: 13.10.76 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.78

Opis patentowy opublikowano: 20.11.1980

Int. Cl.²
A01N 5/00

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Środek ochrony roślin

1

Przedmiotem wynalazku jest środek ochrony roślin zawierający nowe pochodne kwasu 1-acyloksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2 jako substancję czynną.

Wiadomo, że określone pochodne kwasu benzimidazolo-karboksylowego-2 wykazują właściwości chwastobójcze (holenderskie zgłoszenie patentowe nr 7 004 376). Tak na przykład nityl kwasu benzimidazolo-karboksylowego-2 stosuje się do zwalczania chwastów. Skuteczność jednak tej substancji, zwłaszcza w niższych dawkach, nie zawsze jest zadowalająca.

Stwierdzono, że doskonałe właściwości jako środki ochrony roślin, zwłaszcza jako środki chwastobójcze, regulujące wzrost roślin, owadobójcze i roztoczebójcze wykazują nowe pochodne kwasu 1-acyloksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2 o wzorze 1, w którym X oznacza grupę trójfluorometylową, cyjanową, grupę o wzorze 15 lub 16, w których to grupach R¹ oznacza nasyconą lub nienasyconą grupę alifatyczną ewentualnie jedno- lub wielopodstawioną chlorowcem, grupą alkoksylową o 1—6 atomach węgla lub grupą alkilotio o 1—6 atomach węgla, R² oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—8 atomach węgla, rodnik alkenylo-
5
10
15
20
25
30

2

każdy z tych rodników alkilowych, alkenylo-
i alkinylo-
wionych grupą alkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupą alkilotio o 1—4 atomach węgla, ewentualnie podstawionym chlorowcem, rodnikiem alkilowym o 1—4 atomach węgla, grupą trójfluorometylową i/lub grupą alkoksylową o 1—4 atomach węgla rodnikiem fenylo-
wym, furylem lub tienylo-
wym, ponadto oznacza ewentualnie podstawiony rodnikiem alkilowym o 1—6 atomach węgla rodnik cykloalkilowy o 5—7 atomach węgla w pierścieniu, albo rodnik fenylo-
wym ewentualnie podstawiony chlorowcem, rodnikiem alkilowym o 1—4 atomach węgla, grupą alkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupą alkilotio o 1—4 atomach węgla i/lub grupą trójfluorometylową, ponadto R² i R³ wraz z sąsiednim atomem azotu mogą tworzyć ewentualnie podstawiony 5—7 członowy pierścień heterocykliczny, w którym 1—3 człon-
10
15
20
25
30

Nowe pochodne kwasu 1-acyloksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2 o wzorze 1 otrzymuje się w ten sposób, że pochodne kwasu 4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2 o wzorze 2, w którym X ma znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji z formaldehydem albo ze związkiem wydzielającym formaldehyd i z bezwodnikami kwasów karboksylowych o wzorze

3, w którym R ma znaczenie wyżej podane, ewentualnie w obecności rozcieńczalnika oraz ewentualnie katalizatora.

Nieoczekiwanie nowe pochodne kwasu 1-acyloksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2 o wzorze 1 wykazują znacznie lepszą skuteczność chwastobójczą, niż znany nitryl kwasu benzimidazolo-karboksylowego-2, który jest najbardziej zbliżonym związkiem o tym samym kierunku działania. Ponadto nowe związki nadają się bardzo dobrze do stosowania jako regulatory wzrostu roślin oraz do zwalczania owadów i roztoczy. Nowe związki stanowią więc wartościowe wzbogacenie techniki.

W przypadku stosowania estru izopropylowego kwasu 4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, formaldehydu i bezwodnika kwasu octowego jako związków wyjściowych, przebieg reakcji można przedstawić za pomocą schematu 1.

Stosowane jako substancje wyjściowe pochodne kwasu 4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2 zdefiniowane są ogólnie wzorem 2. We wzorze tym X oznacza grupę trójfluorometylową, cyjanową, grupę o wzorze 15 lub 16. We wzorach tych korzystnie R¹ oznacza nasyconą lub nienasyconą grupę alifatyczną o 1–6 atomach węgla, zwłaszcza prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1–6 atomach węgla albo prosty lub rozgałęziony rodnik alkenyloowy lub alkinylowy zawierający każdorazowo do 6 atomów węgla.

Każdy z wymienionych korzystnych rodników może być jedno- lub wielopodstawiony chlorowcem, na przykład fluorem, chlorem lub bromem, grupą alkoksylową o 1–6 atomach węgla, zwłaszcza 1–4 atomach węgla, a także grupą alkilotio o 1–6 atomach węgla, zwłaszcza 1–4 atomach węgla, R² korzystnie oznacza atom wodoru, prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1–6 atomach węgla, prosty lub rozgałęziony rodnik alkenylowy zawierający do 6 atomów węgla albo grupę formylową, R³ korzystnie oznacza prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1–6 atomach węgla, prosty lub rozgałęziony rodnik alkenylowy lub alkinylowy zawierający każdorazowo do 6 atomów węgla, przy czym każdy z tych rodników wymienionych jako korzystnie może być jedno lub wielopodstawiony zwłaszcza grupą alkoksylową o 1–3 atomach węgla, grupą alkilotio o 1–3 atomach węgla, ewentualnie podstawionym fluorem, chlorem, bromem, rodnikiem alkilowym o 1–3 atomach węgla, grupą alkoksylową o 1–3 atomach węgla i/lub grupą trójfluorometylową rodnikiem fenylowym, furylowym lub tienylowym, R⁴ oznacza ponadto korzystnie ewentualnie podstawionym rodnikiem alkilowym o 1–4 atomach węgla rodnik cyklopentylowy lub cykloheksylowy. Ponadto R⁵ korzystnie oznacza rodnik fenylowy ewentualnie podstawionym fluorem, chlorem, bromem, rodnikiem alkilowym o 1–3 atomach węgla, grupą alkoksylową o 1–3 atomach węgla, grupą alkilotio o 1–3 atomach węgla i/lub grupą trójfluorometylową. Dalej R² i R³ wraz z sąsiednim atomem azotu korzystnie oznaczają nasycony lub nienasycony pierścień heterocykliczny o 5–7 członach, przy czym pierścień ten dodatkowo do wymienionego już atomu azotu może jesz-

cze zawierać jako dalsze heteroatomy 1 lub 2 atomy tlenu, siarki i/lub azotu. Jako przykłady grup heterocyklicznych wymienia się grupę pirolidynową, piperidynową, piperazynową, sześciometylenoimidynową, morfolinową, tiomorfolinową, 1,2,4-triazynową i imidazoliową.

Jako przykłady wyjściowych pochodnych kwasu 4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2 o wzorze 2 wymienia się 4,5-dwuchloro-2-trójfluorometyloimidazol, 4,5-dwuchloro-2-cyjanoimidazol, ester metylowy, etylowy, izopropylowy, butylowy, II-rzęd. butylowy, III-rzęd. butylowy, neopentylowy, heksylowy kwasu 4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, ester 2-chloro-etylowy, 2,2,2-trójkloroetylowy, 2-metoksy-etylowy, 2-butoksy-etylowy, 2-etylotio-etylowy, alilowy, propargilowy, 2-metylo-butyn-/3/-yloowy-/2/ kwasu 4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, metyloamid, etyloamid, izopropylamid, II-rzęd. butylamid, III-rzęd. butylamid, alilamid, 2-metylo-butyn-/3/-ylo-/2/-amid kwasu 4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, 2-etoksy-etyloamid, 3-metoksypropylamid, 2-metylo-etyloamid, benzyloamid, 4-chloro-benzyloamid, 4-metylo-benzyloamid, 4-trójfluorometylo-benzyloamid kwasu 4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, 4-metoksy-benzyloamid, cyklopentylamid, cykloheksylamid, anilid, 4-chloro-anilid, 3,4-dwuchloro-anilid, 4-metylo-anilid kwasu 4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, 4-metoksy-anilid, 4-chloro-3-trójfluorometylo-anilid, furylo-/2/-metyloamid, tienylo-/2/-metyloamid, dwumetyloamid, dwuetyloamid, dwuizopropylamid, N-metylo-butylamid, N-metylo-cykloheksylamid, N-metylo-amid, N-formylo-metyloamid, N-formylo-izopropylamid, pirolidyd, piperidyd, sześciometylenoimid, morfolid i tiomorfolid kwasu 4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2.

Stosowane jako substancje wyjściowe pochodne kwasu 4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2 o wzorze 2 nie są dotychczas znane. Można je jednak otrzymać w prosty sposób wychodząc z 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometylenoimidazolu o wzorze 4, 4,5-dwuchloro-2-trójklorometyloimidazolu o wzorze 5 lub związku o wzorze 6.

Tak na przykład otrzymuje się 4,5-dwuchloro-2-trójfluorometyloimidazol, przez reakcję 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometylenoimidazolu o wzorze 4 albo 4,5-dwuchloro-2-trójklorometyloimidazolu o wzorze 5 z nadmiarem fluorowodoru ewentualnie w obecności obojętnego rozcieńczalnika w temperaturze 0–200°C, zwłaszcza 20–150°C. Produkt reakcji wyodrębnia się w ten sposób, że po zakończeniu reakcji usuwa się nadmiar fluorowodoru, pozostałość rozpuszcza w czterowodorofuranie, dodaje fluorek sodu, po czym sączy i destyluje.

Przebieg tej reakcji można przedstawić schematem 2.

4,5-Dwuchloro-2-cyjanoimidazol można wytwarzać w ten sposób, że 4,5-dwuchloro-2-trójklorometyloimidazol o wzorze 5 poddaje się reakcji z nadmiarem amoniaku, ewentualnie w obecności rozcieńczalnika, takiego jak dioksan, czterowodorofuran lub etanol w temperaturze od -20° do +50°C. Po zakończeniu reakcji nierozpuszczalne składniki odsysa się, przesącza odparowuje, połączo-

ne pozostałości rozpuszcza w gorącej wodzie i produkt wytrąca przez zakwaszenie rozcieńczonym kwasem mineralnym.

Przebieg tej reakcji można przedstawić za pomocą schematu 3.

Związki o wzorze 2, w którym X oznacza grupę o wzorze 15, można wytwarzać przez reakcję 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometyleno-imidazolu o wzorze 4 albo 4,5-dwuchloro-2-trójklorometylo-imidazolu o wzorze 5 z alkoholami o wzorze 7, w którym R¹ ma znaczenie wyżej podane, ewentualnie w obecności środka wiążącego kwas, takiego jak wodorotlenek lub węglan metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych albo amina trzeciorzędowa, ewentualnie w obecności obojętnego rozcieńczalnika, takiego jak benzyna, czterochlorek węgla, toluen, chlorobenzen, eter etylowy, czterowodorofuran, dioksan, itp., w temperaturze 0—150°C. Produkt reakcji wyodrębnia się w ten sposób, że po zakończeniu reakcji oddestylowuje się lotne składniki, a otrzymany produkt oczyszcza się przez przekrystalizowanie.

Przebieg tej reakcji można przedstawić za pomocą schematu 4, przy czym otrzymany produkt odpowiada wzorowi 8, w którym R¹ ma znaczenie wyżej podane.

Związki o wzorze 2, w którym X oznacza grupę o wzorze 17, można wytwarzać w ten sposób, że 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometyleno-imidazol o wzorze 4 poddaje się reakcji z co najmniej 2 mólami amidu kwasu mrówkowego o wzorze 9, w którym R² ma znaczenie wyżej podane, ewentualnie w obecności rozcieńczalnika, takiego jak alifatyczny lub aromatyczny węglowodór, eter o łańcuchu otwartym lub cykliczny albo nityl alifatyczny, w temperaturze od -10°C do +110°C. Po zakończeniu reakcji mieszaninę wylewa się do wody z lodem, przy czym wytrąca się produkt w postaci krystalicznej.

Przebieg tej reakcji można przedstawić za pomocą schematu 5, przy czym jako produkt otrzymuje się związek o wzorze 10, w którym R² ma znaczenie wyżej podane.

Jeżeli w powyższej reakcji dodatkowo wprowadza się co najmniej 1 mol wody na 1 mol 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometyleno-imidazolu o wzorze 4, to w temperaturze 50—150°C w procesie jednoreaktorowym otrzymuje się bezpośrednio związek o wzorze 2, w którym R² oznacza atom wodoru.

Przebieg tej reakcji można przedstawić za pomocą schematu 6, w którym jako produkt otrzymuje się związek o wzorze 11, w którym R² ma znaczenie wyżej podane.

Związki o wzorze 2, w którym X oznacza grupę o wzorze 16, można wytwarzać w ten sposób, że a) 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometyleno-imidazol o wzorze 4 albo 4,5-dwuchloro-2-trójklorometylo-imidazol o wzorze 5 w pierwszym etapie poddaje się reakcji z chlorowodorkiem aminy o wzorze 12, w którym R² i R³ mają znaczenie wyżej podane, w obecności aprotycznego rozpuszczalnika, takiego jak cykliczny eter, na przykład czterowodorofuran lub dioksan, w temperaturze 50—200°C i następnie w drugim etapie otrzymany produkt pośredni bez uprzedniego wyodrębniania traktuje się wodą w

temperaturze 0—100°C, albo b) związek o wzorze 6 poddaje się reakcji z aminą o wzorze 13, w którym R² i R³ mają znaczenie wyżej podane, ewentualnie w obecności rozcieńczalnika, takiego jak woda, alkohol, eter, keton, węglowodory alifatyczne lub aromatyczne, dwumetyloformamid lub siłotlenek dwumetylowy, w temperaturze od -20°C do +120°C.

Obróbkę mieszaniny poreakcyjnej zarówno w wariancie a), jak i b) prowadzi się w ten sposób, że mieszaninę reakcyjną po zakończeniu reakcji ewentualnie chłodząc wylewa się do wody. Wytrąca się przy tym produkt w postaci stałej.

Przebieg powyższych reakcji a) i b) można przedstawić za pomocą schematów 7 i 8, przy czym jako produkt otrzymuje się związek o wzorze 14, w którym R² i R³ mają znaczenie wyżej podane.

4,5-Dwuchloro-2-dwuchlorometyleno-imidazol o wzorze 4 jest znany (opis patentowy RFN nr 2 454 326).

4,5-Dwuchloro-2-trójklorometylo-imidazol o wzorze 5 nie jest dotychczas znany. Można go jednak wytwarzać w prosty sposób, działając na 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometyleno-imidazol o wzorze 4 suchym chlorowodorem w temperaturze od -20°C do +100°C ewentualnie w obecności rozcieńczalnika. Jako rozcieńczalniki można stosować wszelkie obojętne rozpuszczalniki, zwłaszcza alifatyczne i aromatyczne węglowodory lub chlorowowęglowodory, takie jak benzyna, benzen, toluen, dwuchlorometan, chloroform, czterochlorek węgla lub chlorobenzen, a także etery, na przykład eter etylowy, eter butylowy, czterowodorofuran i dioksan.

Związek o wzorze 6 nie jest dotychczas znany. Można go jednak wytwarzać w prosty sposób, działając na 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometyleno-imidazol o wzorze 4 wodą w temperaturze 0—100°C.

Stosowane również jako substancje wyjściowe do wytwarzania związków o wzorze 2 związki o wzorze 7, 9, 12 i 13 są znane, albo też można je wytwarzać wyżej opisanymi sposobami.

Stosowane jako substancje wyjściowe do wytwarzania związków o wzorze 11 bezwodniki kwasów karboksylowych są ogólnie określone wzorem 3. We wzorze tym R korzystnie oznacza prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, zwłaszcza rodnik metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, butylowy i izobutylowy.

Bezwodniki kwasów karboksylowych o wzorze 3 są znane. Jako przykłady tych związków wymienia się bezwodnik kwasu octowego, bezwodnik kwasu propionowego, bezwodnik kwasu masłowego i bezwodnik kwasu izomasłowego.

Formaldehyd wprowadza się do reakcji korzystnie w stanie bezwodnym w postaci paraformaldehydu lub trioksanu jako związków wydzielających formaldehyd.

Bezwodnik kwasu karboksylowego stosuje się korzystnie w takim nadmiarze, że służy on równocześnie jako rozpuszczalnik względnie rozcieńczalnik. Reakcję można również prowadzić w obecności innego rozcieńczalnika. Jako rozcieńczalniki można stosować obojętne rozpuszczalniki organiczne, zwłaszcza nityle kwasów karboksylowych, takie jak acetonityl, propionityl, dwunit-

ryl kwasu adypinowego i benzonitryl. W przypadku stosowania trioksanu jako związku wydzielającego formaldehyd, związek ten można stosować również jako rozcieńczalnik, jeżeli wprowadza się go w wystarczająco dużym nadmiarze.

Jako katalizatory w reakcji wytwarzania związków o wzorze 1 można stosować organiczne kwasy sulfonowe, takie jak kwas metanosulfonowy, kwas benzenosulfonowy lub kwas toluenosulfonowy.

Temperatura reakcji może wahać się w szerokim zakresie. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 30—200°C, zwłaszcza 60—150°C.

Reakcję prowadzi się na ogół pod ciśnieniem normalnym. Można jednak proces prowadzić również w naczyniu zamkniętym pod ciśnieniem własnym składników reakcji względnie rozcieńczalnika.

Do reakcji na 1 mol pochodnej kwasu 4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2 o wzorze 2 stosuje się co najmniej 1 mol formaldehydu względnie odpowiednią ilość związku wydzielającego formaldehyd oraz ewentualnie 0,01 — 0,1 mola katalizatora. Produkt reakcji wyodrębnia się w znany sposób. Na ogół postępuje się tak, że po zakończeniu reakcji oddestylowuje się ewentualnie obecny rozpuszczalnik oraz nadmiar bezwodnika kwasu karboksylowego względnie powstałego z niego kwasu, a otrzymaną pozostałość przeprowadza się w postać krystaliczną przez traktowanie odpowiednim rozpuszczalnikiem, albo rozтворя się ją w rozpuszczalniku, po czym sączy i destyluje.

Jako przykłady nowych pochodnych kwasu 1-acyloksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2 o wzorze 1 wymienia się 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloro-2-trójfluorometyloimidazol,

1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloro-2-cyjanoimidazol, ester metylowy kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, ester etylowy kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2 ester izopropylowy kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, ester III-rzęd. butylowy kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, ester 2-metoksy-etylowy kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, ester 2-chloro-etylowy kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, ester alilowy kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, ester propargilowy kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, metyloamid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, izopropylamid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, izopropylamid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, III-rzęd. butylamid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, alilamid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, 2-metylobutyn-3/-ylo-2/-amid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, 2-etoksy-etyloamid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, benzyloamid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowe-

go-2, 4-chloro-benzyloamid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, cyklopentylamid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, cykloheksyloamid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, anilid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, 4-chloro-anilid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, 3-trójfluorometylo-anilid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, dwumetyloamid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, dwuetyloamid 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, N-metylocykloheksyloamid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, N-formyloizopropylamid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, piperdyd kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, sześciometylenoimid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, morfolid kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2, 1-popionyloksymetylo-4,5-dwuchloro-2-trójfluorometyloimidazol, 1-izobutyroksymetylo-4,5-dwuchloro-2-trójfluorometyloimidazol, 1-butyroksymetylo-4,5-dwuchloro-2-trójfluorometyloimidazol.

Jak już wspomniano, nowe związki można stosować jako środki ochrony roślin. Głównie nadają się one jako środki chwastobójcze oraz środki regulujące wzrost roślin. Ponadto można je stosować do zwalczania owadów i roztoczy.

Nowe substancje czynne wpływają na wzrost roślin i w związku z tym mogą być stosowane jako środki do usuwania liści, środki wysuszające, środki do niszczenia zielska, środki do hamowania kiełkowania, a zwłaszcza środki do zwalczania chwastów. Pod pojęciem chwastów w szerokim znaczeniu tego słowa należy rozumieć wszelkie rośliny wzrastające w miejscach, w których są niepożądane. W zależności od ilości stosowanego związku nowe substancje czynne mogą stanowić herbicydy totalne lub selektywne.

Nowe substancje czynne można stosować na przykład w przypadku następujących roślin:

chwasty dwuliścienne z gatunków: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea;

dwuliścienne rośliny uprawne z gatunków: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita;

chwasty jednocześnie z gatunków: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera;

jednoliścienne rośliny uprawne z gatunków: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Nowe substancje czynne nadają się zwłaszcza do selektywnego zwalczania chwastów w uprawach zbóż, bawełny i kukurydzy.

Stosowanie nowych substancji czynnych nie jest jednak ograniczone do wymienionych gatunków, lecz rozciąga się również w taki sam sposób na inne rośliny.

Nowe związki w zależności od stężenia można stosować do totalnego zwalczania chwastów, na przykład na drogach przemysłowych i torowiskach, a także na drogach i placach z zadrzewieniem lub bez. Związki te można również stosować do zwalczania chwastów w uprawach trwałych, na przykład w lasach, krzewach ozdobnych, sadach, winnicach, hodowlach owoców cytrusowych, orzechów, bananów, kawy, herbaty, gumy, oleju palmowego, kakao, uprawach owoców jagodowych i chmielu, a także do selektywnego zwalczania chwastów w uprawach jednorocznych.

Nowe substancje czynne można stosować same albo w postaci preparatów również w mieszaninie ze znanymi herbicydami do zwalczania chwastów, przy czym można je stosować w postaci gotowych mieszanin lub mieszać w zbiorniku.

Nowe substancje czynne można stosować same, albo też w celu wzmocnienia lub uzupełnienia zakresu działania w postaci preparatów w kombinacji z innymi herbicydowymi substancjami czynnymi, przy czym można je stosować w postaci gotowych mieszanin lub mieszać w zbiorniku. Do tego celu nadają się zwłaszcza niżej wymienione substancje czynne oraz inne związki będące przedstawicielami tych grup substancji czynnych:

kwasy 2,3,6-tróchlorobenzoesowy oraz jego sole, kwas 2,3,5,6-czterochlorobenzoesowy oraz jego sole, kwas 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoesowy oraz jego sole, kwas 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoesowy oraz jego sole, kwas 2-metoksy-3,6-dwuchlorobenzoesowy oraz jego sole, kwas 2-metoksy-3,5,6-tróchlorobenzoesowy oraz jego sole, 2,6-dwuchloro-tiobenzamid, 2,6-dwuchlorobenzonitryl, kwas 2,4-dwuchlorofenoksy-octowy oraz jego sole i estry, kwas 2,4,5-tróchlorofenoksy-octowy oraz jego sole i estry, kwas 2-metylo-4-chlorofenoksy-octowy oraz jego sole i estry, kwas 2-/2,4-dwuchlorofenoksy/-propionowy, kwas 2-/2-metylo-4-chlorofenoksy/-propionowy, kwas 2-/2,4,5-tróchlorofenoksy/-propionowy oraz jego sole i estry, kwas 4-/2,4-dwuchlorofenoksy/-masłowy oraz jego sole i estry, kwas 4-/2-metylo-4-chlorofenoksy/-masłowy oraz jego sole i estry, kwas 2,3,6-tróchlorofenylo-octowy oraz jego sole, kwas 4-amino-3,5,6-tróchloropikolinowy; kwas tróchlorooctowy oraz jego sole, kwas 2,2-dwuchloropropionowy oraz jego sole, N,N-dwualiloamid kwasu 2-chlorooctowego, dwunitrokrezol, dwunitro-II-rzęd. butylo-fenol oraz jego sole; 3-fenylo-1,1-dwumetylo-mocznik, 3-/4'-chlorofenylo/-1,1-dwumetylo-mocznik, 3-/3',4'-dwuchlorofenylo/-1,1-dwumetylomocznik, 3-/3',4'-dwuchlorofe-

nylo/-1-n-butylo-1-metylo-mocznik, 3-/3',4'-dwuchlorofenylo/-1,1,3-trójmetylo-mocznik, 3-/4'-chlorofenylo/-1-metoksy-1-metylo-mocznik, 3-/3'-trójf-luorometylo-fenylo/-1,1-dwumetylo-mocznik, 3-/3',4'-dwuchlorofenylo/-1-metoksy-1-metylo-mocznik, 3-/4'-bromofenylo/-1-metoksy-1-metylo-mocznik, 3-/3',4'-dwuchlorofenylo/-3-metoksy-1,1-dwumetylo-mocznik, 3-/4'-chlorofenoksyfenylo-1,1-dwumetylomocznik, N'-cyklooktylo-N,N-dwumetylomocznik, 3-/benztiazolilo-2/-1,3-dwumetylomocznik, 3-/3-chloro-4-metylofenylo/-1,1-dwumetylo-mocznik; ester kwasu N,N-dwu-/n-propylo/-S-n-propylo-tio-karbaminowego, ester kwasu N-etylo-N-/n-butylo/-S-n-propylo-tio-karbaminowego, ester kwasu N,N-dwu-/n-propylo/-S-etylo-tio-karbaminowego, ester kwasu N-fenylo-O-izopropylo-karbaminowego, ester kwasu N-/m-chlorofenylo/-O-izopropylo-karbaminowego, ester kwasu N-/3',4'-dwuchlorofenylo/-O-metylo-karbaminowego, ester kwasu N-/m-chlorofenylo/-O-/4-chloro-butynylo-2/-karbaminowego, ester kwasu N-/3'-metylofenylo/-O-/3-metoksykarbonyloaminofenylo/-karbaminowego, ester 2,3,3-trójlchloroallilowy kwasu N,N-dwuizo-propylo-trio-karbaminowego; 3-cykloheksylo-5,6-trójmetylenouracyl, 5-bromo-3-II-rzęd. butylo-6-metylo-uracyl, 3,6-dwuketo-1,2,5,6-czterowodopirydazyna, 4-amino-5-chloro-1-fenylo-pirydazon; 2-chloro-4-etyloamino-6-izopropyloamino-s-triazyna, 2-chloro-4,6-bis-/metoksypropyloamino/-s-triazyna, 2-metoksy-4,6-bis-/izopropyloamino/-s-triazyna, 2-dwuetiloamino-4-izopropyloacetamido-6-metoksy-s-triazyna, 2-izopropyloamino-4-metoksypropyloamino-6-metylotio-s-triazyna, 2-metylotio-4,6-bis-/izopropyloamino/-s-triazyna, 2-chloro-4,6-bis-/etyloamino/-s-triazyna, 2-metylotio-4,6-bis-/etyloamino/-s-triazyna, 2-metoksy-4-etyloamino-6-izopropyloamino-s-triazyna, 2-metylotio-4-etyloamino-6-izopropyloamino-s-triazyna, 2-metoksy-4,6-bis-/etyloamino/-s-triazyna, 2-chloro-4,6-bis-/izopropyloamino/-s-triazyna;

N,N-dwuetilo-2,4-dwunitro-6-trójlfluorometylo-1,5-fenylendwuamina, N,N-dwu-n-propylo-2,6-dwunitro-4-trójlfluorometylo-anilina, eter 4'-nitro-2,4-dwuchloro-dwufenylo-3,4-dwuchlorofenylo-propionamid, 2',6'-dwuetilo-N-/metoksymetylo/-2-chloroacetanilid.

Substancje czynne można przeprowadzać w

zwykle preparaty, takie jak roztwory, emulsje,

zawiesiny, proszki, pasty i granulaty.

Preparaty te wytwarza się w znany sposób, na przykład przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, to jest ciekłymi rozpuszczalnikami, znajdującymi się pod ciśnieniem skroplonymi gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie z zastosowaniem środków powierzchniowych, takich jak emulgatory i/lub dyspergatory i/lub środki pianotwórcze.

W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować również rozpuszczalniki organiczne jako środki ułatwiające rozpuszczanie. Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się na ogół związki aromatyczne, takie jak ksylen, toluen, benzen, alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatycz-

ne, takie jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, takie jak cykloheksan lub parafiny, na przykład frakcje ropy naftowej, alkohole, takie jak butanol lub glikol, a także ich etery i estry, Ketony takie jak aceton, metyloetylketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, rozpuszczalniki silnie polarne: takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy oraz woda.

Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki i nośniki stosuje się ciecze, które w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem są gazami, takie jak gazy aerozolutwórcze, na przykład dwuchlorodwufuorometan lub tróchlorofluorometan. Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki skalne, takie jak koaliny, tlenki glinu, talk, kre-
da, kwarc, atapulgite, montmorylonit lub ziemia okrzemkowa, oraz syntetyczne mączki mineralne, takie jak kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu i krzemiany. Jako środki emulgujące stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, takie jak estry polioksyetylenu i kwasów tłuszczowych, etery polioksyetylenu i alkoholi tłuszczowych, na przykład etery alkiloarylopoliglikolowe, alkilosulfonioany, siarczany alkilowe, arylosulfoniany oraz hydrolizaty białka. Jako środki dyspergujące stosuje się na przykład ligninę, ługi posulfitowe i metylocelulozę.

Nowe substancje czynne mogą występować w preparatach w mieszaninie z innymi znanymi substancjami czynnymi, takimi jak środki grzybobójcze, owadobójcze i roztoczobójcze.

Preparaty zawierają na ogół 0,1–95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5–90% wagowych.

Substancje czynne można stosować same, w postaci koncentratów lub przygotowanych z nich

postaci użytkowych, takich jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Środki stosuje się w znany sposób, na przykład przez opryskiwanie, opylanie mgławicowe, opylanie, posypywanie i podlewanie.

Środki według wynalazku można stosować zarówno przed wzejściem roślin, jak i po wzejściu.

Stosowana ilość substancji czynnej może się wahać w szerokich granicach. Zależy ona głównie od rodzaju oczekiwanego efektu. No ogół stosowane dawki wynoszą 0,1–20 kg substancji czynnej na hektar, zwłaszcza 0,2–15 kg na hektar.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Test po wzejściu roślin.

Rozpuszczalnik: 5 części wagowych acetonu.

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego

W celu otrzymania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodaje podaną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Preparatem substancji czynnej spryskuje się rośliny testowe o wysokości 5–15 cm tak, aby na jednostkę powierzchni przypadała ilość substancji czynnej wymieniona w tablicy. Stężenie cieczy do opryskiwania dobiera się tak, aby w 2000 litrach wody na hektar naniesiona została ilość substancji czynnej podana w tablicy. Po upływie 3 tygodni określa się stopień uszkodzenia roślin i oznacza w procentach w porównaniu z rozwojem nietraktowanej próby kontrolnej przy czym 0% oznacza brak działania (jak w przypadku roślin kontrolnych), a 100% oznacza całkowite zniszczenie.

W tablicy I podaje się badane substancje czynne, stosowane dawki i uzyskane wyniki.

Tablica I
Test po wzejściu

Substancja czynna	Dawka substancji czynnej kg/ha	Echinocloa	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Matricaria	Daucus	Owies	Bawełna	Pszenvca
związek o wzorze 18	1	90	100	100	100	100	100	100	100	100	0	100
związek o wzorze 19	1	90	100	100	100	100	100	100	100	100	90	90
związek o wzorze 20	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	60	0
związek o wzorze 21	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
związek o wzorze 22	1	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100	20
związek o wzorze 23 (znany)	1	60	40	60	20	80	40	20	0	60	40	60

Przykład II. Test przed wzejściem

Rozpuszczalnik: 5 części wagowych acetonu

Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika,

dodaje podaną ilość emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia. Nasiona roślin testowych wysiewa się do normalnej gleby i po upływie 24 godzin podlewa preparatem substancji czynnej, przy czym korzystnie utrzymuje się stałą ilość wody na jednostkę powierzchni. Stężenie substancji czynnej w preparacie nie od-

grywa roli, decyduje tylko dawka substancji czynnej na jednostkę powierzchni. Po upływie 3 tygodni określa się stopień uszkodzenia roślin w procentach w porównaniu z rozwojem nietraktowanych roślin kontrolnych, przy czym 0% ozna-

cza brak działania (jak w przypadku nietraktowanych roślin kontrolnych), a 100% oznacza całkowite zniszczenie.

W tablicy II podaje się badane substancje czynne, stosowane dawki i uzyskane wyniki.

Tablica II
Test przed wzejściem roślin

Substancja czynna	Dawka substancji czynnej	Sinapis	Echinochloa	Chenopodium	Lolium	Stellaria	Galinsoga	Matricaria	Owies	Bawełna	Pszenica	Kukurydza
związek o wzorze 18	5	100	100	100	100	100	100	100	100	20	100	100
związek o wzorze 19	5	100	100	100	80	100	100	100	80	40	60	0
związek o wzorze 20	5	100	90	100	80	100	100	100	60	20	40	0
związek o wzorze 21	5	80	100	80	80	100	100	100	40	0	40	0
związek o wzorze 22	5	100	80	100	80	100	100	100	90	0	60	0
związek o wzorze 23 (znany)	5	0	60	0	0	20	0	80	0	0	—	0

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład III. Związek o wzorze 18.

20,5 g (0,1 mola) 4,5-dwuchloro-2-trójlfluorometyloimidazolu utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną z 3,3 g (0,11 mola) paraformaldehydu w 100 ml bezwodnika kwasu octowego, aż do utworzenia praktycznie klarownego roztworu (około 10 godzin). Nadmiar bezwodnika kwasu octowego i utworzony kwas octowy oddestylowuje się pod obniżonym ciśnieniem. Oleistą pozostałość rozpuszcza się w 100 ml benzyny pralniczej, roztwór sączy i zateża pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałość poddaje się destylacji. Jako główną frakcję wrzącą w temperaturze 82–85°C/0,075 mm Hg otrzymuje się 19 g (69% wydajności teoretycznej) 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloro-2-trójlfluorometyloimidazolu.

Przykład IV. Związek o wzorze 21.

Wariant a): 1392 g (6,25 moli) esteru izopropylowego kwasu 4,5-dwuchloro-imidazolo-karboksylowego-2, 206 g (6,87 moli) paraformaldehydu i 15 g kwasu p-toluenosulfonowego wprowadza się do 1,7 litra bezwodnika kwasu octowego i miesza w ciągu 20 godzin w temperaturze 100°C. Następnie oddestylowuje się nadmiar bezwodnika

kwasu octowego i utworzony kwas octowy pod ciśnieniem obniżonym za pomocą strumieniowej pompy wodnej. Otrzymany jako pozostałość jasny olej miesza się z 100 ml izopropanolu, przy czym otrzymuje się 1415 g (77% wydajności teoretycznej) esteru izopropylowego kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloro-imidazolo-karboksylowego-2 w postaci białych kryształów, które po przekrystalizowaniu z izopropanolu topnieją w temperaturze 81–82°C.

Analiza dla $C_{16}H_{12}Cl_2N_2O_4$ (295):

obliczono: C 40,7% H 4,07% N 24,1%
znaleziono 41,1% 4,2% 24,1%

Wariant b): 44,6 g (0,2 mola) estru izopropylowego kwasu 4,5-dwuchloro-imidazolo-karboksylowego-2 w 200 ml acetonitrylu miesza się z 12 g (0,4 mola) paraformaldehydu, 40,7 g (0,4 mola) bezwodnika kwasu octowego i 0,5 g kwasu p-toluenosulfonowego w ciągu 20 godzin w temperaturze 85°C. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik, a pozostałość miesza się z izopropanolem, otrzymując 38 g (64% wydajności teoretycznej) esteru izopropylowego kwasu 1-acetoksymetylo-4,5-dwuchloroimidazolo-karboksylowego-2 o temperaturze topnienia 81–82°C.

Metodami opisanymi w przykładzie IV można również otrzymać związki podane w tablicy III.

Tablica III

Związek	Temperatura reakcji w °C	Czas trwania reakcji w godzinach	Temperatura topnienia w °C albo temperatura wrzenia w °C/mm Hg
związek o wzorze 19	140	10	77 — 79 (benzyna pralnicza)
związek o wzorze 20	140	10	140 — 145/0,08
związek o wzorze 24	140	11	96 — 97
związek o wzorze 25	140	5	130 — 132
związek o wzorze 22	120	2	95 — 96

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają sposób wytwarzania związków wyjściowych.

Przykład V. Związek o wzorze 26.

380 g (2 mole) 4,5-dwuchloro-2-trójklorometylo-imidazolu wprowadza się do autoklawu do fluorowania i w temperaturze 0°C zadaje 400 ml fluorowodoru. Autoklaw zamyka się, stosując ciśnienie ochronne 2 atmosfer chloru. W ciągu 2 godzin ogrzewa się do temperatury 100°C, następnie w ciągu dalszych 2 godzin do temperatury 140°C i temperaturę tę utrzymuje się w ciągu dalszych 3,5 godzin. Ciśnienie wzrastające wskutek powstawania chlorowodoru rozpręża się poprzez chłodnicę za pomocą zaworu do regulowania przy 20 bar. Po zakończeniu reakcji chłodzi się, rozpręża i oddestylowuje nadmiar fluorowodoru. Otrzymaną pozostałość rozpuszcza się w czterowodorofuranie, uzyskany roztwór zadaje fluorkiem sodu, wytrząsa i sący. Po usunięciu rozpuszczalnika otrzymuje się 262 g (85,5% wydajności teoretycznej) 4,5-dwuchloro-2-trójklorometylo-imidazolu w postaci krystalicznego produktu o temperaturze topnienia 186—188°C.

Przykład VI. Związek o wzorze 27.

Do 200 ml etanolu nasyconego amoniakiem wprowadza się, chłodząc lodem i energicznie mieszając, 25,4 g (0,1 mola) 4,5-dwuchloro-2-trójklorometylo-imidazolu w małych porcjach. Miesza się jeszcze w ciągu 30 minut w temperaturze 50°C, odsysa składniki nie rozpuszczone i przesącza odparowuje pod obniżonym ciśnieniem. Połączone pozostałości rozpuszcza się w gorącej wodzie. Przy zakwaszaniu roztworu rozcieńczonym kwasem solnym wytrąca się produkt reakcji, który odsysa się, przemywa wodą i suszy. Otrzymuje się 14,6 g (90% wydajności teoretycznej) 4,5-dwuchloro-2-cyjano-imidazolu, który po przekrystalizowaniu z toluenu wykazuje temperaturę topnienia 187—189°C.

Przykład VIII. Związek o wzorze 28.

Do 1 kg (13,2 moli) eteru monometylowego glikolu wprowadza się, lekko chłodząc i mieszając, 560 g (2,56 moli) 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometyleno-imidazolu tak, aby temperatura egzotermicznej reakcji utrzymywała się na poziomie 80—100°C. Następnie odparowuje się do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się ester metoksyetylowy kwasu 4,5-dwuchloro-imidazolo-karboksylowego-2 z wydajnością praktycznie ilościową. Produkt wykazuje temperaturę topnienia 130°C.

Ten sam związek otrzymuje się, stosując zamiast 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometylenoimidazolu 4,5-dwuchloro-2-trójklorometyloimidazol. Reakcję prowadzi się w wyżej opisany sposób. Korzystnie postępuje się jednak tak, że mieszaninę reakcyjną po zakończeniu dodawania 4,5-dwuchloro-2-trójklorometylo-imidazolu ogrzewa się przez chwilę w temperaturze 90—100°C.

W analogiczny sposób można otrzymać związek o wzorze 29, w którym R¹ oznacza grupę CH₃, o temperaturze topnienia 160°C i związek o wzorze 29, w którym R₁ oznacza grupę CH(CH₃)₂, o temperaturze topnienia 168°C.

Przykład VIII. Związek o wzorze 30.

Wariant a): Do mieszaniny 783 g (9 moli) izopropioloformamidu, 162 g (9 moli) wody i 3 litrów acetonitrylu wprowadza się porcjami w temperaturze 0°C, mieszając i chłodząc, 654 g (3 mole) 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometyleno-imidazolu w postaci drobno sproszkowanej w ciągu około 1 godziny. Następnie klarowny roztwór wylewa się do 15 kg wody z lodem. Uzyskany biały osad odsysa się, przemywa wodą i suszy. Otrzymuje się 630 g (84% wydajności teoretycznej) N-formylo-izopropioloamidu kwasu 4,5-dwuchloro-imidazolo-karboksylowego-2 o temperaturze topnienia 142°C. Ten sam wynik uzyskuje się bez dodatku wody.

Wariant b): Do 87 g (1 mol) izopropioloformamidu wprowadza się, mieszając, porcjami 21,8 g (0,1 mola) 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometylenoimidazolu w postaci drobno sproszkowanej, przy czym mieszanina ogrzewa się do temperatury około 40—50°C. Po zakończeniu egzotermicznej reakcji mieszaninę wylewa się do nadmiaru wody z lodem. Początkowo powstaje gęstopłynny osad, który krzepnie po upływie około 1 godziny. Produkt odsysa się, przemywa wodą i suszy, otrzymując 23 g substancji, w przeważającej części identycznej z produktem opisanym w punkcie a). Temperatura topnienia produktu wynosi około 132—137°C. Droga frakcjonowanej krystalizacji z acetonitrylu, po oddzieleniu trudniej rozpuszczalnych składników ubocznych, można otrzymać produkt opisany w punkcie a) w czystej postaci o temperaturze topnienia 142°C.

Przykład IX. Związek o wzorze 31.

Wariant a): z N-formylo-izopropioloamidu kwasu 4,5-dwuchloro-imidazolo-karboksylowego-2.

25 g (0,1 mola) N-formylo-izopropioloamidu kwasu 4,5-dwuchloro-imidazolo-karboksylowego-2 miesza się z 200 ml stężonego kwasu siarkowego w ciągu około 15 minut w temperaturze 50—70°C. Po ochłodzeniu mieszaninę przenosi się na lód. Wytrącone ciało stałe odsysa się, przemywa wodą do odczynu obojętnego i suszy. Otrzymuje się 16 g (72% wydajności teoretycznej) izopropioloamidu kwasu 4,5-dwuchloro-imidazolo-karboksylowego-2 o temperaturze topnienia 150°C.

Wariant b): z 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometyleno-imidazolu (metoda jednoreaktorowa).

Do mieszaniny 783 g (9 moli) izopropioloformamidu i 162 g (9 moli) wody wprowadza się porcjami, mieszając i lekko chłodząc, 654 g (3 mole) 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometylenoimidazolu w drobno sproszkowanej postaci w ciągu około 1 godziny, przy czym temperatura wewnętrzna wzrasta do około 75°C. Następnie ogrzewa się jeszcze w ciągu 1/2 godziny w temperaturze około 90—110°C. Po ochłodzeniu produkt wytrąca się w wodzie, odsysa, przemywa wodą i suszy. Otrzymuje się 566 g (85% wydajności teoretycznej) izopropioloamidu kwasu 4,5-dwuchloro-imidazolo-karboksylowego-2 o temperaturze topnienia 150°C.

Przykład X. Związek o wzorze 32.

Drogą reakcji metylo-formamidu i 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometyleno-imidazolu otrzymuje się metyloamid kwasu 4,5-dwuchloro-imidazolo-karboksylowego-2 w postaci krystalicznego produktu o temperaturze topnienia 240°C.

Przykład XI. Związek o wzorze 5.

Do roztworu 218 g (1,0 mol) 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometylenoimidazolu w około 2 litrach suchego toluenu wprowadza się suchy chlorowódór aż do zakończenia tworzenia się osadu (co najmniej 1 mol). Po ochłodzeniu (addycja HCl przebiega egzotermicznie) odsysa się produkt i suszy, otrzymując 235 g (89% wydajności teoretycznej) 4,5-dwuchloro-2-trójklorometylo-imidazolu o temperaturze topnienia 210°C (rozkład).

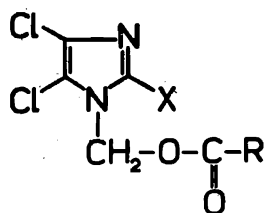
Przykład XII. Związek o wzorze 6.

Do wrzącego roztworu 100 g (0,46 mola) 4,5-dwuchloro-2-dwuchlorometyleno-imidazolu w 1 litrze eteru naftowego (zakres temperatury wrzenia około 60°C) wkrapla się w ciągu około 10 minut 40 g (0,55 mola) dwumetyloformamidu, przy czym wytrąca się osad. Po ochłodzeniu eter naftowy dekantuje się, a osad miesza z acetonem. Następnie osad odsysa się i tak długo przemywa acetonem, aż płyn z przemywania przybierze barwę jasno żółtą. Otrzymuje się 41 g (55% wydajności teoretycznej) dimerycznego ketenu o wzorze 6 w postaci jasno żółtego proszku o temperaturze topnienia $> 290^{\circ}\text{C}$

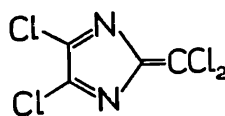
Zastrzeżenie patentowe

Środek ochrony roślin, zwłaszcza środek chwastobójczy, regulujący wzrost roślin, owadobójczy i rozczobójczy zawierający substancję czynną oraz stały lub ciekły nośnik, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jedną pochodną kwasu 1-acyloksymetylo-4,5-dwuchloro-

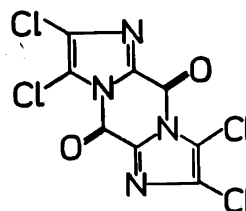
-imidazolo-karboksylowego-2 o wzorze 1, w którym X oznacza grupę trójklorometylową, cyjanową, grupę o wzorze 15 lub 16, w których to wzorach R^1 oznacza nasyconą lub nienasyconą grupę alifatyczną jedno- lub wielopodstawioną chlorowcem, grupę alkoksylową o 1–6 atomach węgla lub grupę alkilową o 1–6 atomach węgla R^2 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1–8 atomach węgla, rodnik alkenylowy zawierający do 8 atomów węgla albo grupę formylową, R^3 oznacza rodnik alkilowy o 1–8 atomach węgla, rodnik alkenylowy lub alkinylowy zawierający każdorazowo do 8 atomów węgla, przy czym każdy z tych rodników alkilowych, alkenylowych i alkinylowych może być jedno- lub wielopodstawiony grupą alkoksylową o 1–4 atomach węgla, grupą alkilową o 1–4 atomach węgla, ewentualnie podstawionym chlorowcem, rodnikiem alkilowym o 1–4 atomach węgla, grupą trójklorometylową i/lub grupą alkoksylową o 1–4 atomach węgla rodnikiem fenylovym, furylovym lub tienylovym, albo oznacza rodnik cykloalkilowy o 5–7 atomach węgla w pierścieniu ewentualnie podstawiony rodnikiem alkilowym o 1–6 atomach węgla, albo oznacza rodnik fenylovą ewentualnie podstawiony chlorowcem, rodnikiem alkilowym o 1–4 atomach węgla, grupą alkilową o 1–4 atomach węgla i/lub grupą trójklorometylową, ponadto R^3 i R^4 wraz z sąsiednim atomem azotu oznaczają ewentualnie podstawiony 5–7 członowy pierścień heterocykliczny, w którym 1–3 człony w pierścieniu stanowić mogą tlen, siarkę lub azot, a R oznacza rodnik alkilowy o 1–6 atomach węgla.



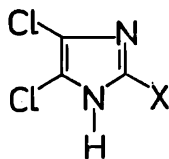
Wzór 1



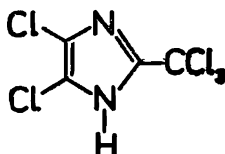
Wzór 4



Wzór 6

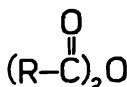


Wzór 2

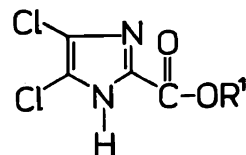


Wzór 5

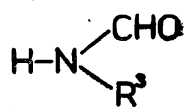
R^1-OH
Wzór 7



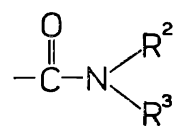
Wzór 3



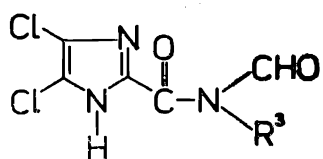
Wzór 8



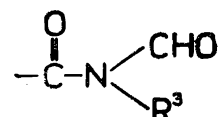
Wzór 9



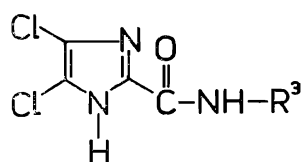
Wzór 16



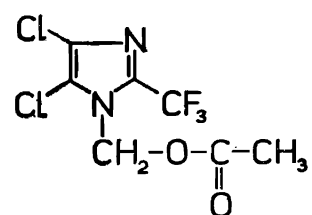
Wzór 10



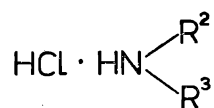
Wzór 17



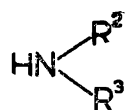
Wzór 11



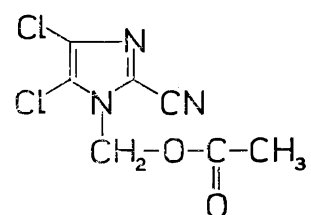
Wzór 18



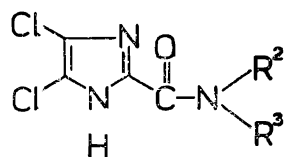
Wzór 12



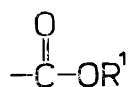
Wzór 13



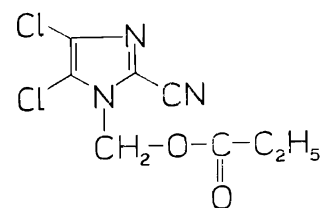
Wzór 19



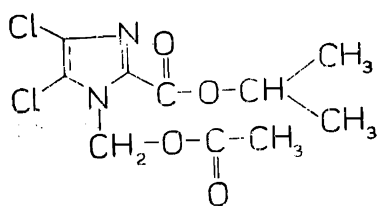
Wzór 14



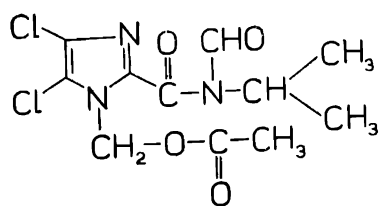
Wzór 15



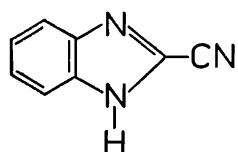
Wzór 20



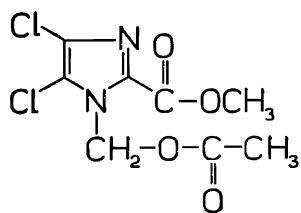
Wzór 21



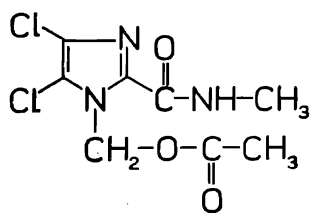
Wzór 22



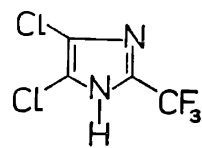
Wzór 23



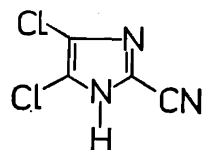
Wzór 24



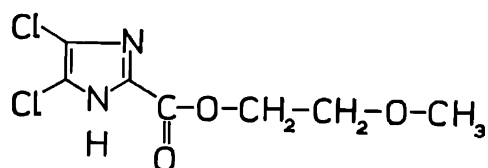
Wzór 25



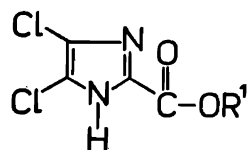
Wzór 26



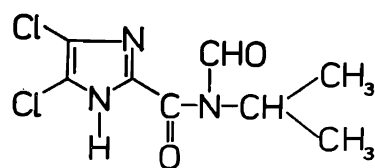
Wzór 27



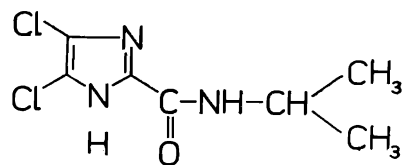
Wzór 28



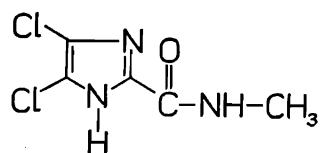
Wzór 29



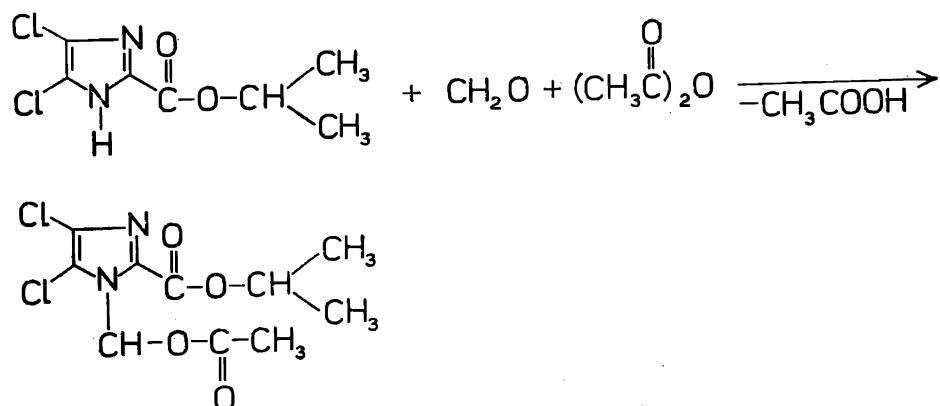
Wzór 30



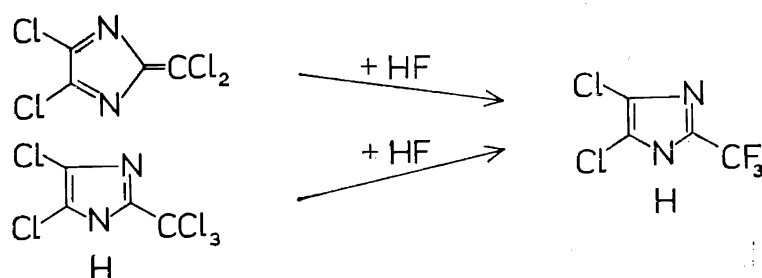
Wzór 31



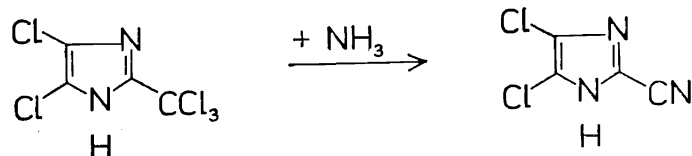
Wzór 32



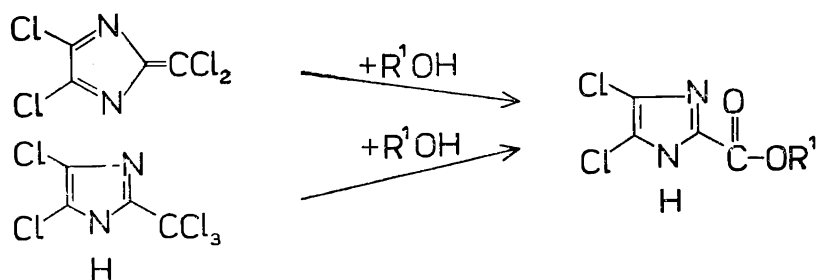
Schemat 1



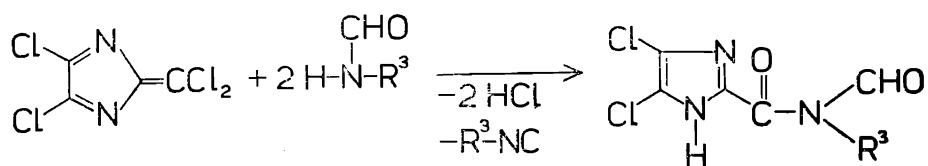
Schemat 2



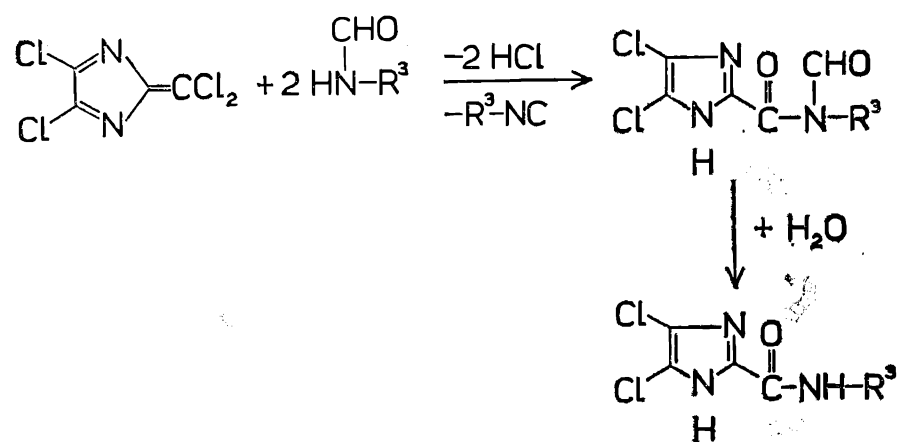
Schemat 3



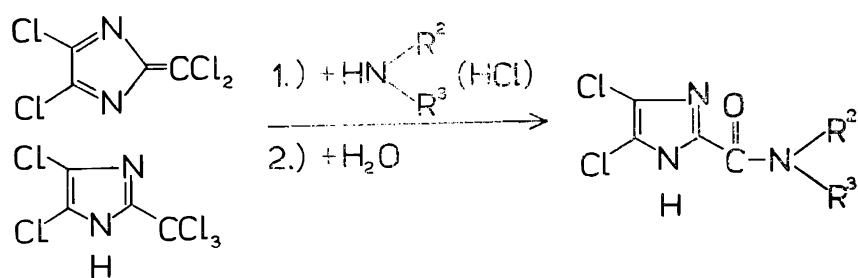
Schemat 4



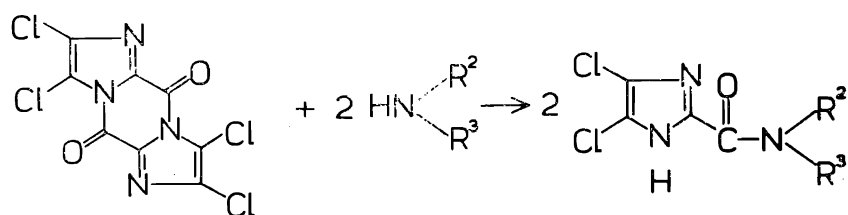
Schemat 5



Schemat 6



Schemat 7



Schemat 8