

2 DIB 10786KA
U.P. PRL

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58674

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.IV.1967 (P 119 971)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.XII.1969

Kl. 45 1, 19/02

MKP A 01 n

9/22

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Kurt Westphal, dr Werner Meisser, dr Ludwig Eue, dr Helmuth Hack

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

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, zawierający jako substancję czynną biologicznie 4-amino-1,2,4-triazyn-5-on.

Znane jest stosowanie 1,3,5-triazyn do zwalczania chwastów np. z belgijskiego opisu patentowego nr 540 590. Z tej grupy substancji biologicznie czynnych ważne znaczenie praktyczne ma 2,5-dwuw-etyloamino/-4-chloro-1,3,5-triazyna.

Stwierdzono, że 4-amino-1,2,4-triazyn-5-ony o wzorze 1 wykazują silne właściwości chwastobójcze. We wzorze tym R oznacza rodnik węglowodoru alifatycznego, węglowodoru cykloalifatycznego, węglowodoru aryloalifatycznego, rodnik aryłowy albo heterocykliczny, które mogą być podstawione przez chlorowiec, grupę nitrową, alkilową, alkoksyłową, alkilomerkapto, aryłową, aryloksy i/albo arylomerkapto, R₁ i R₂ oddzielnie oznaczają wodór, grupę alkilową albo acylową podstawioną ewentualnie przez grupę cyjanową, wodorotlenową i/albo atom chlorowca, R₁ i R₂ łącznie z atomem azotu oznaczają rodnik heterocykliczny, R₁ i R₂ razem oznaczają grupę alkilidenową, która może być podstawiona przez rodnik aryłowy, chlorowcoaryłowy, alkoksyaryłowy, nitroaryłowy i/albo heterocykliczny, Y oznacza atom tlenu, siarki albo grupę = NR₄, R₃ i R₄ oddzielnie oznaczają atom wodoru oraz rodniki takie jakie oznacza symbol R, natomiast R₃ i R₄ łącznie z atomem azotu oznaczają takie same rodniki jakie oznaczają R₁ i R₂ łącznie z atomem azotu.

2

Substancja biologicznie czynna środka według wynalazku wykazuje nadspodziewanie silniejsze działanie chwastobójcze od znanych triazyn nie tylko w zastosowaniu przed wejściem roślin, ale także po wejściu roślin. Prócz tego triazynony wykazują selektywne właściwości chwastobójcze (porównaj przykład I i II).

W substancjach tych o wzorze 1 R oznacza korzystnie rodnik węglowodoru alifatycznego o 1—18 atomach węgla, szczególnie o 1—6 atomach węgla, jak alkil, np. metyl, etyl, izopropyl, pentyl, i do-decyl, jak alkenyl, np. allil, butenyl, oleonil, alki-nyl, np. propargil. Dalej R oznacza korzystnie cykloalkil o 5—8 członach pierścienia, np. cyklopen-tyl, cykloheksyl i cyklooktyl, rodnik węglowodoru aralifatycznego z grupą fenyłową i naftyłową ja-ko częścią aryłową i z mostkami alkilenu o 1—4 atomach węgla, jak metylen, etylen, jak również nienasycony butylen; R oznacza również aryl o 20 najwyżej 10 atomach węgla, a więc fenyl i naftyl oraz rodniki o 5—6 członach pierścienia, które jako heteroatomy zawierają tlen, azot i/albo siarkę, a więc heterocykliczne rodniki jak furył, pirydył, tienyl.

Powyższe rodniki mogą być podstawione jednym albo kilku następującymi podstawnikami: chlorem, bromem, fluorem, jodem, grupą nitrową, alkilową o 1—4 atomach węgla, grupą alkoksyłową o 1—4 atomach węgla, grupą alkilomerkapto o 1—4 ato-30 mach węgla, grupą aryłową jak fenyłową i nafty-

lową, grupą aryloksy, jak fenoksy i naftoksy jak również grupą arylomerkapto, jak fenylomerkapto i naftylomerkapto.

R_1 i R_2 oznaczają korzystnie wodór, alkil o 1—12 atomach węgla, szczególnie o 1—4 atomach węgla, który może być podstawiony przez grupę cyjanową, wodorotlenową, przez chlor, brom, fluor i/albo jod jak również oznaczają alkilokarbonyl o 1—5 atomach węgla.

R_1 i R_2 razem z atomem azotu oznaczają korzystnie rodniki heterocykliczne o 5—6 członach pierścienia, które mogą zawierać azot, tlen, siarkę i dwutlenek siarki, jak piperidyl, pirolidyl, morfolinyl, tiomorfolinyl i dwutlenek tiomorfolinylu.

R_1 i R_2 oznaczają wspólnie, jednak bez atomu azotu, korzystnie cykloalkiliden o 5—6 atomach węgla albo alkiliden o 1—6 atomach węgla, które mogą być podstawione przez następujące podstawniki: rodniki heterocykliczne o 5—6 członach pierścienia, które zawierają tlen, siarkę i/albo azot, przez aryl o najwyżej 10 atomach węgla, a więc fenyl i naftyl jak również aryl, który może być podstawiony przez chlor, brom, fluor, jod, grupę alkoksy o 1—6 atomach węgla i/albo grupę nitro.

R_3 i R_4 oznaczają korzystnie wodór jak również te same rodniki, które podano jako korzystne dla symbolu R.

R_3 i R_4 łącznie z azotem oznaczają korzystnie te same rodniki jakie podano dla symboli R_1 i R_2 łącznie z azotem.

Znajdujące zastosowanie 1,2,4-triazyn-5-ony są szeroko znane z literatury. Te triazynony, które jeszcze nie są znane można wytworzyć podobnym sposobem jak znane triazynony według powszechnie stosowanych metod (porównaj np. *Berichte* 97, 2173 — 2178 (1964)).

Następujące bliższe dane dotyczące wytwarzania różnych 1,2,4-triazyn-5-onów są zgodne ze znanymi metodami podanymi w literaturze.

3-hydroksy-1,2,4-triazyn-5-ony z różnymi podstawnikami w położeniu 6 otrzymuje się w sposób następujący: 74 g karbohydrazidu ogrzewa się z 600 ml wody do temperatury 90—100°C i mieszając wkrapla się 74 g kwasu pirogronowego. Po 3 godzinach mieszaninę reakcyjną odsącza się na zimno. Otrzymuje się 3-hydroksy-4-amino-6-metylo-1,2,4-triazyn-5-on o temperaturze topnienia 159°C (z alkoholu).

W podobny sposób otrzymuje się 3-hydroksy-4-amino-6-benzyl-1,2,4-triazyn-5-on o temperaturze topnienia 173°C i 3-hydroksy-4-amino-6-fenyl-1,2,4-triazyn-5-on o temperaturze topnienia 195°C.

Pochodne 3-hydroksy-1,2,4-triazyn-5-onów otrzymuje się w następujący sposób: 20,4 g 3-hydroksy-4-amino-6-fenyl-1,2,4-triazyn-5-onu rozpuszcza się w mieszaninie 300 ml dwumetyloformamidu i 50 ml 2 n roztworu metanolanu sodowego. Nadmiar metanolu odparowuje się następnie pod próżnią i do pozostałego roztworu dwumetyloformamidu wkrapla się, mieszając, w temperaturze 80°C 13,5 g chlorku dwuetyloaminoetylu. Po upływie krótkiego czasu odczyn mieszaniny reakcyjnej staje się obojętny wobec fenolofaleiny. Rozpuszczalnik oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnie-

niem, a pozostałość wyciąga wodą i chlorkiem metylenu, po czym organiczną fazę oddziela się i poddaje frakcjonowanej destylacji. Otrzymuje się 3-beta-dwuetyloaminoetoksy-4-amino-6-fenyl-1,2,4-triazyn-5-on o temperaturze wrzenia 165°C/0,01 mm Hg.

W podobny sposób otrzymuje się: 3-metoksy-4-amino-6-metylo-1,2,4-triazyn-5-on o temperaturze topnienia 124°C, 3-metoksy-4-amino-6-fenyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 167°C, 3-etoksy-4-amino-6-fenyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 108°C, 3-butoksy-4-amino-6-fenyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 77°C, 3-heksoksy-4-amino-6-fenyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 77°C, 3-allyloksy-4-amino-6-fenyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 75°C, 3-propargiloksy-4-amino-6-fenyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 115°C, 3-dwu-chloroallyloksy-4-amino-6-fenyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 84°C, 3-beta-dwuetyloaminoetoksy-4-amino-6-metylo-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura wrzenia 121°C/0,01 mm Hg, 3-beta-dwuetyloaminoetoksy-4-amino-6-benzyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura wrzenia 165°C/0,01 mm Hg.

Inne pochodne 3-hydroksy-4-amino-1,2,4-triazyn-5-onu otrzymuje się jak następuje: 10 g 3-hydroksy-4-amino-6-metylo-1,2,4-triazyn-5-onu gotuje się z 100 ml bezwodnika kwasu octowego w ciągu 3 godzin. Rozpuszczalnik oddestylowuje się pod próżnią, a pozostałość rozpuszcza się i powtórnie strąca alkoholem. Otrzymuje się 3-acetoksy-4-dwuacetyloamino-6-metylo-1,2,4-triazyn-5-on o temperaturze topnienia 212°C.

3-merkapto-1,2,4-triazyn-5-ony z różnymi podstawnikami w położeniu 6 otrzymuje się według podanego poniżej sposobu: poddając reakcji wymiany, podobnie jak w sposobie pierwszym 14 g tiokarbohydrazidu z 14 g kwasu furoilomrówkowego, otrzymuje się 3-merkapto-4-amino-6-furylo-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 244°C.

W podobny sposób można wytworzyć: 3-merkapto-4-amino-6-metylo-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 180°C, 3-merkapto-4-amino-6-benzyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 205°C, 3-merkapto-4-amino-6-izobutylo-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 156°C, 3-merkapto-4-amino-6-fenyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 242°C, 3-merkapto-4-amino-6-p-chlorofenyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 264°C, 3-merkapto-4-amino-6-p-chlorobenzyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 224°C, 3-merkapto-4-amino-6-etylo-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 123°C, 3-merkapto-4-amino-6-izopropyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 140°C, 3-merkapto-4-amino-6-cykloheksyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 166°C, 3-merkapto-4-amino-6-izopentyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 143°C, 3-merkapto-4-amino-6-heksyl-1,2,4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 126°C, 3-merkapto-4-amino-

no -6- karboetoksymetylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 134°C, 3-merkapt -4- amino -6-/4-metylofenylo/-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 222°C, 3-merkapt -4- amino -6- /3-metylofenylo/-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 214°C, 3-merkapt -4- amino -6- /3-metoksyfenylo/-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 200°C, 3-merkapt -4- amino -6- /3-chlorofenylo/-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 242°C, 3-merkapt -4- amino -6- /4-nitrofenylo/-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 222°C, 3-merkapt -4- amino -6- benzylomerkaptoetylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 169°C, 3-merkapt -4- metyloamino-6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 129°C, 3-merkapt -4- amino -6- styrylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 258°C (z rozkładem).

Dalsze pochodne 3-merkapt-1, 2, 4-triazyn -5- onów otrzymuje się w sposób następujący: podając reakcji wymiany, tak jak w sposobie drugim 38,7 g 3-merkapt -4- amino -6- metylo-1, 2, 4-triazyn -5- onu w dwumetyloformamidzie z metanolanem sodowym i chlorkiem beta-dwuetyloaminoetylu, otrzymuje się 3-beta-dwuetyloaminoetylotio-4-amino -6- metylo-1, 2, 4-triazyn -5- on o temperaturze wrzenia 141°C/0,01 mm Hg.

W podobny sposób otrzymuje się: 3-beta-dwuetyloaminoetylotio -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, w postaci chlorowodoru, temperatura topnienia 220°C, 3-metylotio -4- amino -6- metylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 166°C, 3-metylotio -4- amino -6- benzyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 205°C, 3-metylotio -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 188°C, 3-metylotio -4- amino -6- p-chlorobenzyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 183°C, 3-metylotio -4- amino -6- p-chlorofenylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 182°C, 3-metylotio -4- amino -6- furylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 225°C, 3-allilotio -4- amino -6- furylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 165°C, 3-propinylotio -4- amino -6- furylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 174°C, 3-propinylotio -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 159°C, 3-allilotio -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 137°C, 3-allilotio -4- amino -6- p-chlorobenzyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 157°C, 3-izopropylotio -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 150°C, 3-dodecylotio-4-amino-6-fenyl-1, 2, 4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 103°C, 3-benzylotio -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 169°C, 3-p-chlorobenzylotio -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 184°C, 3-p-chlorobenzylotio -4- amino -6- metylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 186°C, 3-izobutylotio -4- amino -6- metylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 65°C, 3-etylotio -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 157°C, 4-propylotio -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura

topnienia 119°C, 3-butylotio -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 100°C, 3-heksylotio -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 87°C, 3-cykloheksylotio -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 160°C, 3-dwuchloroalkylotio -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 215°C, 3-oktadecylotio -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 94°C, 3-metylotio -4- amino -6- etyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 120°C, 3-metylotio -4- amino -6- izopropyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 123°C, 3-metylotio -4- amino -6- cykloheksyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 154°C, 3-metylotio -4- amino -6- izobutyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 66°C, 3-metylotio -4- amino -6- izopentyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, stężały olej, 3-metylotio -4- amino -6- n-heksyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 63°C, 3-metylotio -4- amino -6- steryl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 218°C, 3-metylotio -4- amino -6- karbometoksymetylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 112°C, 3-metylotio -4- amino -6- /3-metylofenylo/-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 160°C, 3-metylotio -4- amino -6- /4-metylofenylo/-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 185°C, 3-metylotio -4- amino -6- /3-chlorofenylo/-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 219°C, 3-metylotio -4- amino -6- /3-metoksyfenylo/-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 142°C, 3-metylotio -4- amino -6- benzylomerkaptoetylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 110°C.

Pochodne 3-metylotio-1, 2, 4-triazyn -5- onów otrzymuje się w podany poniżej sposób: 11,7 g 3-metylotio -4- amino -6- metylo-1, 2, 4-triazyn -5- onu i 15 g p-chloroniliny mieszając, ogrzewa się w temperaturze 150°C w ciągu 1 godziny i w temperaturze 160°C w ciągu 1 godziny, po czym stopiona masa została się. Po ochłodzeniu masę tę wygotowuje się z eterem. Część nierozpuszczalną przekształca się w dwumetyloformamid. Otrzymuje się 3-p-chlorofenylamino -4- amino -6- metylo-1, 2, 4-triazyn -5- on o temperaturze topnienia 242°C.

Jeżeli zamiast parachloroaniliny wprowadza się aminę, reakcję trzeba prowadzić w autoklawie ze względu na lotność aminy aby móc osiągnąć wyżej podane temperatury.

Tym sposobem dają się wytworzyć następujące związki: 3-3', 4'-dwuchlorofenylamino -4- amino -6- metylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 228°C, 3-2' 4'-dwuchlorofenylamino -4- amino -6- metylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 218°C, 3-beta-dwuetyloaminoetyloamino -4- amino -6- metylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 108°C, 3-metyloamino -4- amino -6- metylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 180°C, 3-etyloamino -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 158°C, 3-metyloamino -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 212°C, 3-n-butylamino -4- amino -6- fenyl-1, 2, 4-tria-

zyn -5- on, temperatura topnienia 182°C, 3-n-propyloamino -4- amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 176°C, 3-morfolino -4- amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 163°C, 3-beta-dwuetyloaminoetyloamino -4- amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 130°C, 3-benzyloamino -4- amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 177°C, 3-p-chloroanilino -4- amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 257°C, 3-p-chloroanilino -4- amino -6- p-chlorobenzylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 212°C, 3-beta-dwuetyloaminoetyloamino -4- amino -6- p-chlorobenzylo-1, 2, 4-triazyn-5-on, temperatura topnienia 148°C, 3-metyloamino -4- amino -6- p-chlorobenzylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 159°C, 3-benzyloamino -4- amino -6- p-chlorobenzylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 123°C, 3-beta-dwuetyloaminoetyloamino -4- amino -6- p-chlorofenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 184°C, 3-piperydino -4- amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 149°C, 3-alliloamino -4- amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 168°C, 3-oktadecyloamino -4- amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 129°C, 3-n-heksyloamino -4- amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 164°C, 3-[2-etyloheksyloamino] -4- amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 131°C, 3-dwumetyloamino -4- amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 133°C.

3, 4-dwuamino-1, 2, 4-triazyn -5- ony wytwarza się w sposób następujący: 43 g bromowodorku 1, 3-dwuaminoguanidyny rozpuszcza się w małej ilości wody i dodaje 38 g kwasu benzoilomrówkowego rozpuszczonego w metanolu. Po krótkim ogrzewaniu mieszaninę reakcyjną ochładza się i zobojętnia wodorowęglanem. Otrzymuje się 3, 4-dwuamino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on o temperaturze topnienia 258°C.

Analogicznym sposobem wytwarza się z kwasem parachlorobenzoilomrówkowym 3, 4-dwuamino -6- parachlorofenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on o temperaturze topnienia 255°C.

3-metylotio -4- acetyloamino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on otrzymuje się jak następuje: 20 g 3-metylotio -4- amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- onu gotuje się w 100 ml bezwodnika kwasu octowego w ciągu 9 godzin. Następnie nadmiar bezwodnika odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Krystaliczną pozostałość rozpuszcza się i ponownie wytrąca alkoholem. Otrzymuje się 3-metylotio -4- dwuacetyloamino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on o temperaturze topnienia 122°C.

20 g tego związku rozpuszcza się w alkoholu i traktuje w temperaturze 20°C równoważną ilością 2 n lugu sodowego, który zużywa się bardzo szybko. Po przeróbce mieszaniny reakcyjnej otrzymuje się 3-metylotio -4- acetyloamino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on o temperaturze topnienia 213°C.

Pochodne w grupie aminowej 3-metylotio -4- amino-1, 2, 4-triazynonu otrzymuje się według

podanego poniżej sposobu: 23,4 g 3-metylotio -4- amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- onu w 100 ml chlorobenzenu ogrzewa się na łaźni wodnej w ciągu 1 godziny z 17,8 g destylowanego chloralu i 0,2 g kwasu p-toluenosulfonowego, a następnie jeszcze w ciągu 45 minut pod chłodnicą zwrotną. Małą część nierozpuszczalną odsącza się na gorąco. Z przesącza krystalizuje się 3-metylotio -4- /beta-trójkloro-alfahydroksyetylo/-amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, który po przekrystalizowaniu z chloroformu posiada temperaturę topnienia 147°C (z rozkładem).

11,7 g 3-metylotio -4- amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn-5-onu i 5,6 g cykloheksanonu gotuje się w 50 ml metanolu po dodaniu 5 kropli stężonego kwasu solnego w ciągu 1 godziny. Wytrącające się kryształy po ochłodzeniu przekrystalizowuje się z metanolu. Otrzymuje się 3-metylotio -4- cykloheksylidenoamino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on o temperaturze topnienia 140°C.

Analogicznym sposobem otrzymuje się: 3-metylotio -4- benzylidenoamino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 180°C, 3-metylotio -4- /furfurylideno-2/-amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 172°C, 3-metylotio -4- /5-nitrofurfurylideno-2/-amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 207°C, 3-metylotio -4- dwumetylometylenoamino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 152°C, 3-metylotio -4- izopropylometylenoamino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 136°C, 3-metylotio -4- /metylofenylometyleno/-amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 154°C, 3-metylotio -4- /pirydylo -2- metyleno/-amino -6- fenilo-1, 2, 4-triazyn -5- on, temperatura topnienia 205°C.

Następujące grupy związków stosowanych jako środki chwastobójcze są dotychczas nie znane: 1, 2, 4-triazyn -5- ony o wzorze 23, w którym R, R₁, R₂ i R₃ mają to samo znaczenie jakie podano przy wzorze 1; o wzorze 24, w którym R' oznacza niepodstawiony albo podstawiony rodnik węglowodoru alifatycznego o co najmniej 2 atomach węgla, niepodstawiony albo podstawiony rodnik węglowodoru cykloalifatycznego, niepodstawiony albo podstawiony rodnik węglowodoru aryloalifatycznego, niepodstawiony albo podstawiony rodnik heterocykliczny albo podstawiony rodnik arylowy przy czym podstawnikami mogą być chlorowiec, grupa nitrowa, alkilowa, alkoksylowa, alkilomerkapto, arylowa, aryloksy i/albo arylomerkapto, natomiast symbole R₁, R₂ i R₃ mają to samo znaczenie jakie podano przy wzorze 1; o wzorze 25, w którym R' oznacza rodnik węglowodoru alifatycznego o co najmniej 2 atomach węgla, rodnik węglowodoru cykloalifatycznego, rodnik węglowodoru aryloalifatycznego, rodnik arylowy, albo rodnik heterocykliczny, które mogą być podstawione przez chlorowiec, grupę nitrową, alkilową, alkoksylową, alkilomerkapto, arylową, aryloksy i/albo arylomerkapto a symbole R, R₁ i R₂ mają to samo znaczenie jakie podano przy wzorze 1; o wzorze 26, w którym R' i R' oddzielnie oznaczają grupę alki-

lową podstawioną ewentualnie przez grupę cyjanową, wodorotlenową i/albo chlorowic, R'_1 i R'_2 łącznie z atomem azotu oznaczają rodnik heterocykliczny, R'_1 i R'_2 razem oznaczają rodnik alkilidenowy o co najmniej 2 atomach węgla podstawiony arylem albo grupą cykloalkilidenową, a R i R_3 mają to samo znaczenie, jakie podano przy wzorze 1; o wzorze 27, w którym R' oznacza niepodstawiony albo podstawiony rodnik węglowodoru alifatycznego o co najmniej 2 atomach węgla, niepodstawiony albo podstawiony rodnik węglowodoru aryloalifatycznego, niepodstawiony albo podstawiony rodnik heterocykliczny albo podstawiony rodnik arylowy, przy czym podstawnikami są: atom chlorowca, grupa nitrowa, alkilowa, alkoksylowa, alkilomerkapto, arylowa, aryloksy i/albo arylomerkapto, natomiast R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają to samo znaczenie jakie podano przy wzorze 1; o wzorze 28, w którym R'_1 i R'_2 oddzielnie oznaczają grupę alkilową albo acylową podstawioną ewentualnie przez grupę cyjanową, wodorotlenową i/albo chlorowic, R'_1 i R'_2 łącznie z atomem azotu oznaczają rodnik heterocykliczny, R'_1 i R'_2 razem oznaczają grupę alkilidenową, która może być podstawiona przez aryl, chlorowcoaryl, alkoksaryl, nitroaryl i/albo rodnik heterocykliczny, natomiast R , R_3 i R_4 mają to samo znaczenie jakie podano przy wzorze 1; i grupy związków o wzorze 29, w którym R'_4 oznacza niepodstawiony rodnik węglowodoru alifatycznego o najwyższej 3 atomach węgla, podstawiony rodnik węglowodoru alifatycznego, niepodstawiony albo podstawiony rodnik węglowodoru cykloalifatycznego albo podstawiony rodnik arylowy, jeżeli R'_3 oznacza wodór, albo R'_3 i R'_4 razem oznaczają niepodstawiony albo podstawiony rodnik węglowodoru alifatycznego, węglowodoru cykloalifatycznego albo rodnik arylowy, albo R'_3 i R'_4 łącznie z atomem azotu oznaczają niepodstawiony albo podstawiony nie zawierający tlenu rodnik heterocykliczny, przy czym podstawnikami mogą być chlorowic, grupa nitrowa, alkilowa, alkoksylowa, alkilomerkapto, aryloksy i/albo arylomerkapto, natomiast R , R_1 i R_2 mają takie same znaczenie jakie podano przy wzorze 1.

Triazyny mogą być stosowane jako defolianty, desykanty i środki chwastobójcze. Przez defolianty, desykanty i środki chwastobójcze należy rozumieć powszechnie używane środki pomocnicze do sprzętu ziemiopłodów, które stosuje się do pozabawiania liści i do wysychania zielonych części roślinnych przed zbiorami płodów rolnych. Do chwastów w najszerszym pojęciu należą wszystkie rośliny, które wyrastają tam, gdzie nie są pożądane.

Triazyny mogą być stosowane jako herbicydy o działaniu totalnym do niszczenia chwastów, jednocześnie jednak także jako herbicydy o działaniu selektywnym do niszczenia chwastów w gospodarstwach rolnych. Ilość substancji czynnej środka według wynalazku decyduje o tym, czy środek ten będzie działał jako herbicyd totalny, czy też jako herbicyd selektywny.

Triazyny mogą być użyte na następujących uprawach w gospodarstwach rolnych: zboża, np.

owsa, jęczmienia, ryżu, kukurydzy, a szczególnie pszenicy; bawełny; marchwi; fasoli; grochu jak również ziemniaków i buraków.

Jako chwasty, które mogą być zniszczone można wymienić tytułem przykładu: dwuliścienne, jak gorczyca (*Sinapis*), piperzyca (*Lepidium*), przytuli-ca (*Galium*), gwiazdnica (*Stelaria*), rumianek (*Matricaria*), żótlca (*Galinsoga*), komosa (*Chemopodium*), pokrzywa (*Urtica*), starzec (*Senecio*); jedno-liścienne, jak tymotka (*Phleum*), wiechlina (*Poa*), kostrzewa (*Festuca*), (*Pleusine*), (*Setaria*), (*Lolium*), stokłosa (*Bromus*), chwastnica (*Echinochloa*).

Środek chwastobójczy według wynalazku można przygotować w postaci roztworów, emulsji, zawiesin, proszków, past i granulatów. Wytwarza się je znanymi sposobami, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, a więc z ciekłymi rozpuszczalnikami i/albo stałymi nośnikami, ewentualnie przy użyciu środków powierzchniowo czynnych, a więc środków emulgujących i/albo środków dyspergujących. W przypadku użycia wody jako rozcieńczalnika można stosować także rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się związki aromatyczne jak ksylen, benzen; chlorowane związki aromatyczne, jak chlorobenzeny; parafiny, jak frakcje ropy naftowej; alkohole jak metanol i butanol; silnie polarne rozpuszczalniki jak dwumetyloformamid, sulfotlenek metylowy; jak również woda. Jako stałe nośniki stosuje się: naturalne mączki ze skał, jak kaoliny, tlenki glinowe, talk i kreda oraz syntetyczne mączki skalne o dużym stopniu rozproszenia jak kwas krzemowy i krzemiany. Jako środki emulgujące stosuje się: emulgatory niejonowe i anionowoczynne jak etery poliglikolowe alkoholi tłuszczowych, np. eter alkiloarylowy poliglikolu; alkanosulfoniany i arylosulfoniany; jako środki dyspergujące: np. ligninę, ługi posiarczynowe i metylocelulozę.

W środku według wynalazku stanowiące substancję czynną triazyny mogą być stosowane w mieszaninie z innymi znanymi substancjami czynnymi o działaniu chwastobójczym, np. z mocznikami, triazynami, uracylami, aminotriazolem, kwasami fenoksykarboksylowymi, kwasami benzoowymi i kwasem pikolinowym.

Środek według wynalazku zawiera 0,1–95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5–90% wagowych. Triazyny można stosować jako takie w postaci preparatów albo jako przyrządzone z nich gotowe do użytku roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Stosuje się je przez rozpylanie, rozpryskiwanie, rozsypywanie i opylanie.

Ilość substancji czynnej na jednostkę powierzchni oraz stężenie stosowanej substancji czynnej może wahać się w szerokim zakresie, zależnie od pożądanych wyników. Po wejściu roślin stosuje się na ogół stężenie substancji czynnej wynoszące 1,0–0,001% wagowych, korzystnie 0,5–0,005% wagowych. Przed wejściem roślin stosuje się na ogół 0,5–20 kg substancji czynnej na hektar, korzystnie 1–10 kg/ha.

Przykład I. Próba przed wejściem roślin. Rozpuszczalnik: Aceton 5 części wagowych, emul-

gator: eter benzylowy 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 wodą dożądanego stężenia.

Poddawane próbie nasiona roślin wysiewa się do normalnej gleby i po upływie 24 godzin polewa glebę przyrządzonym w sposób podany wyżej środkiem, utrzymując przy tym stałą ilość wody na jednostkę powierzchni. Stężenie substancji czynnej w tak przyrządzonym preparacie nie odgrywa żadnej roli, decydująca jest tylko dawka substancji czynnej na jednostkę powierzchni. Po 3 tygod-

niach określa się stopień uszkodzenia roślin poddanych próbie i oznacza wskaźnikami rozpoznawczymi od 0 do 5, które mają następujące znaczenie: 0 — brak działania, 1 — lekkie uszkodzenie albo opóźnienie wzrostu, 2 — wyraźne uszkodzenie albo zahamowanie wzrostu, 3 — ciężkie uszkodzenie albo tylko brak rozwoju albo tylko 50% roślin wschodzi, 4 — rośliny po kielkowaniu częściowo zniszczone albo wschodzi tylko 25% roślin, 5 — rośliny całkowicie obumierają albo nie wschodzą.

Zastosowane substancje czynne, wielkość ich dawek i uzyskane wyniki podano w następującej tablicy 1.

Tablica 1

Substancja czynna	Dawka substancji czynnej w kg/ha	Próba przed wzejściem roślin							
		Owies	Pszenica	Bawełna	Gorczyca	Komosa	Galinsoga	Echinochloa	Avena fatua
związek o wzorze 2 (znany)	5	4	4	5	5	5	5	3-4	5
	2,5	4	3	4	5	5	5	3	4
	1,25	3	2	3	5	5	5	2	3
związek o wzorze 3 (znany)	5	5	5	5	3	5	5	5	5
	2,5	5	5	1	5	5	5	5	5
	1,25	3	2	0	5	5	5	4-5	4
związek o wzorze 4 (nowy)	5	5	5	5	5	5	5	5	—
	2,5	5	5	5	5	5	5	5	—
	1,25	4-5	4-5	5	5	5	5	5	—
związek o wzorze 5 (nowy)	10	3	1	0	5	5	5	5	—
	5	2	0	0	5	5	5	4	—
	2,5	1	0	0	4	5	5	3	—

Podobnie jak substancja czynna o wzorze 3 działają następujące związki o wzorze 1, dla których

podano poniżej znaczenie poszczególnych podstawników.

R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Y	związek
wzór 6	H	H	-CH ₃	—	S	nowy
wzór 7	H	H	-CH ₃	—	S	nowy
wzór 8	-CO-CH ₃	-COCH ₃	-CH ₃	—	S	nowy
wzór 8	H	H	-C ₂ H ₅	H	N	nowy
wzór 8	-COCH ₃	H	-CH ₃	—	S	nowy
wzór 8	H	H	-CH ₃	H	N	nowy
wzór 9	H	H	-CH ₃	H	N	nowy
wzór 10	H	H	-CH ₃	—	S	nowy
wzór 8	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	H	N	nowy
wzór 8	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂	—	N	znany

Podobnie jak substancja czynna o wzorze 4 działająca wyraźnie jako totalny herbicyd działają

związki o wzorze 1, w którym znaczenie poszczególnych podstawników podano w poniższej tablicy:

R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Y	związek
wzór 8	wzór 11		-CH ₃	—	S	nowy
wzór 8	wzór 12		-CH ₃	—	S	nowy
"	H	H	-CH ₃	-CH ₃	N	nowy
"	=C(CH ₃) ₂		-CH ₃	—	S	nowy
"	wzór 13		-CH ₃	—	S	nowy
"	=CH-CH(CH ₃) ₂		-CH ₃	—	S	nowy
"	H	-CHOH-CCl ₃	-CH ₃	—	S	nowy
(CH ₃) ₂ =CH-	H	H	-CH ₃	—	S	nowy
C ₂ H ₅ -	H	H	-CH ₃	—	S	nowy
izo C ₅ H ₁₁	H	H	-CH ₃	—	S	nowy
C ₆ H ₁₃ n-	H	H	-CH ₃	—	S	nowy

Podobnie jak substancja czynna o wzorze 5 wykazująca właściwości herbicydu o działaniu selek-

tywnym działają związki o wzorze 1, dla których poszczególne podstawniki oznaczają:

R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Y	związek
wzór 8	H	H	wzór 14		N	nowy
wzór 8	H	H	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	N	nowy
wzór 8	wzór 15	-	-CH ₃	-	S	nowy
wzór 8	wzór 16	-	-CH ₃	-	S	nowy

Przykład II. Próby działania środków stosowanych po wejściu roślin.

Rozpuszczalnik: Aceton 5 części wagowych, emulgator: eter benzyłowy poliglikolu 1 część wagowa. Aby przygotować substancję czynną miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, dodaje podaną ilość emulgatora i następnie otrzymany koncentrat rozcieńcza się dożądanego stężenia. Tak przyrządzoną substancją biologicznie czynną opryskuje się rośliny poddane próbie mające około 5–15 cm wy-

sokości i jeszcze wilgotne od rosy. Po 3 tygodniach określa się stopień uszkodzenia roślin i określa go wskaźnikami od 0 do 5, które mają następujące znaczenie: 0 — brak działania, 1 — pojedyncze, lekkie plamy spalania, 2 — wyraźne uszkodzenie liścia, 3 — pojedyncze liście i części łodyg częściowo obumarłe, 4 — roślina częściowo zniszczona, 5 — roślina całkowicie obumarła.

Stosowane substancje biologicznie czynne, dawki i uzyskane wyniki podano w następujących tablicach 2 i 3.

Tablica 2

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Próba po wejściu roślin						
		Pszenica	Gorzycza	Komosa	Gwiazdnica	Marchew	Żółtlica	Chwastnica
związek o wzorze 17 (znany)	0,1	4	5	5	5	3	4-5	4
	0,05	2	5	5	5	1	4	3
	0,025	1	5	4	5	0	2	2
	0,01	0	4	3	4	0	1	1
związek o wzorze 18 (znany)	0,1	4	5	5	5	5	5	5
	0,05	2	5	5	5	5	5	5
	0,025	1	5	5	5	5	5	5
	0,01	0	5	5	5	5	5	5

Tablica 3

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Pszenica	Marchew	Fasola	Gorzycza	Komosa	Gwiazdnica	Żółtlica	Chwastnica
związek o wzorze 19 (nowy)	0,05	5	5	5	5	5	5	5	5
	0,025	5	5	5	5	5	5	5	5
	0,01	4-5	5	5	5	5	5	5	5
związek o wzorze 20 (nowy)	0,05	1	5	1	5	5	5	5	5
	0,025	0	5	0	5	5	5	5	5
	0,01	0	5	0	5	5	5	4	4
związek o wzorze 21 (nowy)	0,05	0	0	5	5	5	5	5	5
	0,025	0	0	5	5	5	5	5	4
	0,01	0	0	4	5	5	4	5	3

Podobnie jak substancja biologicznie czynna o wzorze 18 działają następujące związki o wzorze

1, w których poszczególne podstawniki oznaczają:

R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Y	związek
CH ₃ -	H	H	-CH ₃	-	S	znany
wzór 6	H	H	-CH ₃	-	S	nowy
wzór 9	H	H	-CH ₃	-	S	nowy
wzór 8	H	H	-CH ₂ -C=CH	-	S	nowy
wzór 8	H	H	-CH ₂ -CH=CH ₂	-	S	nowy
wzór 8	H	H	-C ₂ H ₅	H	N	nowy
wzór 8	H	H	-CH ₃	-	O	nowy
wzór 8	H	H	-CH ₃	H	N	nowy
wzór 9	H	H	-CH ₃	H	N	nowy
wzór 10	H	H	-CH ₃	-	S	nowy
CH ₃ -	H	H	-CH ₃	H	N	nowy
wzór 8	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -	-	N	znany

Podobnie jak substancja biologicznie czynna o wzorze 19, działająca wraźnie jako totalny herbi-

R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Y	związek
wzór 8	wzór 11		-CH ₃	-	S	nowy
wzór 8	H	H	-CH ₃	-CH ₃	N	nowy
wzór 13	H	H	-CH ₃	-	S	nowy
wzór 8	H	-CHOH-CCl ₃	-CH ₃	-	S	nowy
izo C ₅ H ₁₁ -	H	H	-CH ₃	-	S	nowy

Podobnie jak substancja biologicznie czynna o wzorze 20, działająca wyraźnie jako selektywny herbicyd w fasoli i pszenicy, działająca następująco

związki o wzorze 1, w których podstawniki mają następujące znaczenie:

R	R ₁	R ₂	R ₃	Y	związek
wzór 8	wzór 12		-CH ₃	S	nowy
wzór 8	wzór 15		-CH ₃	S	nowy
wzór 8	=CH-CH(CH ₃) ₂		-CH ₃	S	nowy
C ₂ H ₅ -	H	H	-CH ₃	S	nowy
C ₆ H ₁₃ n-	H	H	-CH ₃	S	nowy

Podobnie jak substancja biologicznie czynna o wzorze 21, o wyraźnych właściwościach selektywnie działającego herbicydu w pszenicy i marchwi,

działają związki o wzorze 1, w których podstawniki mają następujące znaczenie:

R	R ₁	R ₂	R ₃	Y	związek
wzór 8	H	H	-C ₂ H ₅	S	nowy
wzór 8	=C(CH ₃) ₂		-CH ₃	S	nowy
wzór 8	wzór 13		-CH ₃	S	nowy
wzór 8	wzór 22		-CH ₃	S	nowy

Przykład III. W podobny sposób jak to opisano w przykładzie I wytworzono preparat substancji czynnej zawierającej 0,05% 3-metylotio-4-amino -6- fenylo-1, 2, 4-triazyn -5- onu.

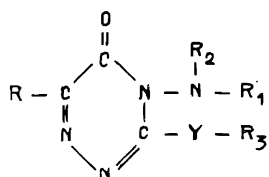
Preparatem tym opryskano pole fasoli tak aby krzaki fasoli były wilgotne. Po 8 dniach liście fasoli zeschły całkowicie. Sprzęt fasoli tym sposobem był znacznie ułatwiony.

Podobnie działają: 3-metylotio -4- amino -6- metylo-1, 2, 4-triazyn -5- on, 3-etyloamino -4- amino -6- fenylo-1, 2, 4-triazyn -5- on i 3-metoksy -4- amino -6- fenylo-1, 2, 4-triazyn -5- on.

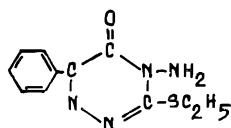
Zastrzeżenie patentowe

Środek chwastobójczy **znamienny tym**, że jako substancję biologicznie czynną zawiera 1, 2, 4-triazyn-5-on o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik węglowodoru alifatycznego, węglowodoru cykloali-

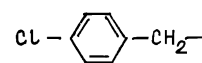
faticznego, węglowodoru aryloalifatycznego, rodnik aryłowy albo heterocykliczny, które mogą być podstawione przez chlorowec, grupę nitrową, alkilową, alkoksylową, alkilomerkapto, aryłową, aryloksy i/albo arylomerkapto, R₁ i R₂ oddzielnie oznaczają wodór, grupę alkilową albo acylową ewentualnie podstawioną przez grupę cyjanową, wodorotlenową i/albo chlorowec, R₁ i R₂ łącznie z atomem azotu oznaczają rodnik heterocykliczny, R₁ i R₂ razem oznaczają rodnik alkilidenowy albo cykloalkilidenowy, który może być podstawiony przez grupę aryłową, chlorowcoaryłową, alkoksyaryłową, nitroaryłową i/albo rodnik heterocykliczny, Y oznacza tlen, siarkę albo grupę = NR₄, R₃ i R₄ oddzielnie oznaczają atom wodoru oraz rodniki takie jakie oznacza symbol R, natomiast R₃ i R₄ łącznie z atomem azotu oznaczają te same rodniki jakie oznaczają R₁ i R₂ łącznie z atomem azotu.



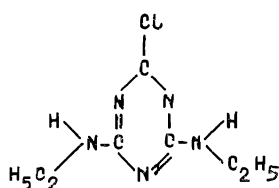
Wzór 1



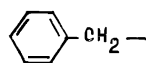
Wzór 5



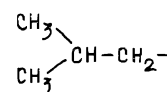
Wzór 9



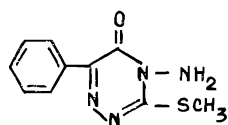
Wzór 2



Wzór 6



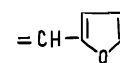
Wzór 10



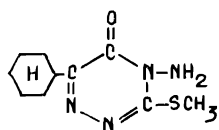
Wzór 3



Wzór 7



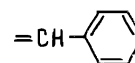
Wzór 11



Wzór 4



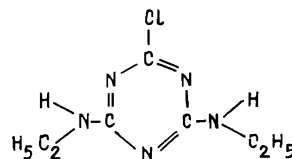
Wzór 8



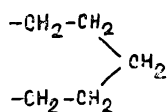
Wzór 12



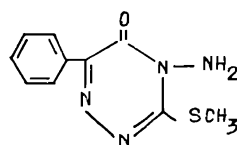
Wzór 13



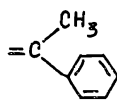
Wzór 17



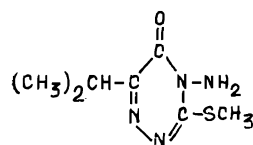
Wzór 14



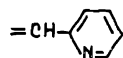
Wzór 18



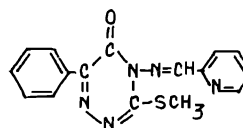
Wzór 15



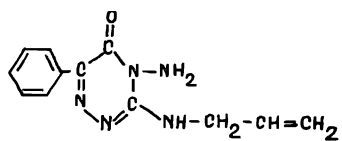
Wzór 19



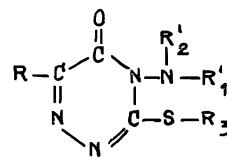
Wzór 16



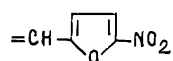
Wzór 20



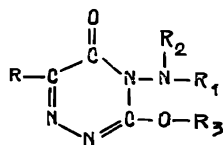
Wzór 21



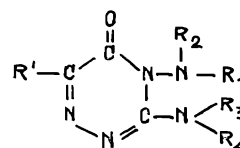
Wzór 26



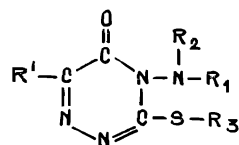
Wzór 22



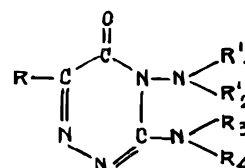
Wzór 23



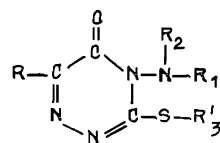
Wzór 27



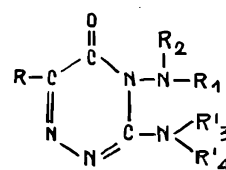
Wzór 24



Wzór 28



Wzór 25



Wzór 29