



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

252846

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 14 05 85
(21) PV 884-86
(32) (31) (33) Právo přednosti od 16 05 84
(P 34 18 168.7) Německá spolková republika

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 43/76
A 01 N 43/78
C 07 D 266/58
C 07 D 277/68

(40) Zveřejněno 12 03 87

(45) Vydáno 15 07 88

(72) Autor vynálezu

FÖRSTER HEINZ dr., MUES VOLKER dr., WUPPERTAL, SCHMIDT ROBERT R. dr.,
BERGISH-GLADBACH, SANTEL HANS-JOACHIM dr., KOELN, HÄNSSLER GERD dr.,
EUE LUDWIG, dr., LEVERKUSEN (NSR)

(73) Majitel patentu

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Způsob výroby nových 6-chlorbenzazolyloxyacetamidů

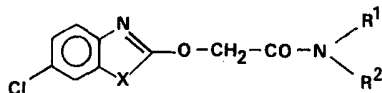
1

Vynález se týká způsobu výroby nových 6-chlorbenzazolyloxyacetamidů, které mají cenné herbicidní a fungicidní vlastnosti a mohou se používat jako účinné složky herbicidních a fungicidních prostředků.

Bylo již známo, že určité benzazolyloxyacetamidy, jako například 2-(benztiazol-2-yl)-N-metyloxyacetanilid, mají herbicidní, zejména také selektivní herbicidní vlastnosti (srov. například DE-OS 29 03 966 popřípadě EP-OS 55 01). Kromě toho byly již rovněž známy určité 5-chlorbenzoxazolyloxyacetamidy jako herbicidy (srov. DE-OS 30 38 652).

Herbicidní účinek těchto dříve známých sloučenin vůči plevelům stejně tak jako jejich snášenlivost důležitými kulturními rostlinami není však vždy - zejména při nízkých aplikovaných množstvích a nízkých aplikovaných koncentracích - ve všech oblastech aplikace plně uspokojivá. Kromě toho nebyl dosud znám fungicidní účinek dosud známých benzazolyloxyacetamidů.

Nyní byly nalezeny nové 6-chlorbenzazolyloxyacetamidy obecného vzorce I



v němž

X

znamená atom kyslíku nebo atom síry,

R¹ a R²

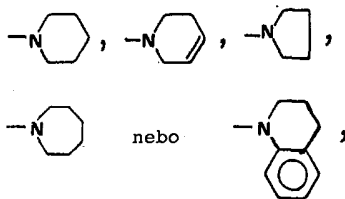
znamenají nezávisle na sobě přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1

až 6 atomy uhlíku, přímou nebo rozvětvenou alkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy

uhlíku, přímou nebo rozvětvenou alkinylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku,

popřípadě jednou až třikrát, stejně nebo různě metylovou skupinou nebo etylovou

skupinou substituovanou cykloalkylovou či cykloalkenylovou skupinou vždy s 5 až 7 atomy uhlíku, přímou nebo rozvětvenou alkoxy skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, přímou nebo rozvětvenou alkoxyalkylenoxyskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylové i alkylenové části, přímou nebo rozvětvenou alkoxyalkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylové i alkylové části, přímou nebo rozvětvenou alkyltioskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, přímou nebo rozvětvenou halogenalkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku a s 1 až 5 atomy halogenu, zejména fluoru, bromu a chloru, benzylovou skupinu jakož i popřípadě jednou až třikrát, stejně nebo různě substituovanou fenylovou skupinu, přičemž jako substituenty přicházejí v úvahu substituenty zvolené ze skupiny, která je tvořena metylovou skupinou, ethylovou skupinou, metoxyskupinou, metyltioskupinou, trifluormetylovou skupinou, trifluormetoxyskupinou, trifluormetylthioskupinou, fluorem, chlorem nebo nitroskupinou, nebo ^{R¹} a ^{R²} znamenají společně s* atomem dusíku, na který jsou vázány, popřípadě jednou až třikrát stejně nebo různě metylovou skupinou, etylovou skupinou a fenylovou skupinou substituovaný heterocyklus vzorce



které mají cenné herbicidní a fungicidní účinky.

Předmětem předloženého vynálezu je způsob výroby těchto nových 6-chlorbenzazolyloxyacetamidů obecného vzorce I, který spočívá v tom, že se na 6-chlorbenzazoly obecného vzorce II



v němž

X má shora uvedený význam a

A znamená odštěpitelnou skupinu přitahující elektrony,

působí amidy glykolové kyseliny obecného vzorce III



v němž

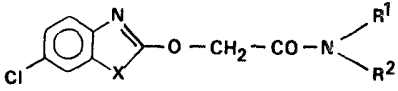
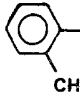
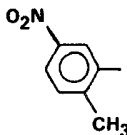
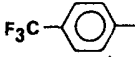
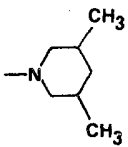
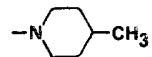
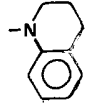
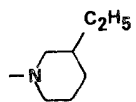
 R^1 a R^2 mají shora uvedený význam,

popřípadě v přítomnosti ředidla a popřípadě v přítomnosti činidla, které váže kyselinu, jakož i popřípadě v přítomnosti katalyzátoru.

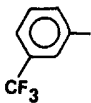
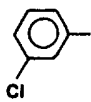
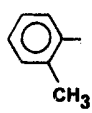
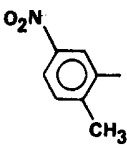
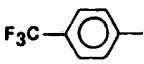
Nové 6-chlorbenzazolyloxyacetamidy obecného vzorce I, vyráběné postupem podle tohoto vynálezu, vykazují překvapivě značně lepší herbicidní účinnost vůči dvojděložným obtížně potíratelným plevelům při srovnatelně vysoké snášenlivosti důležitými kulturními rostlinami a současně také lepší fungicidní účinnost ve srovnání s benzazolyloxyacetamidy, jako například N-methyl-2-benzthiazolyloxyacetanilidem, známými ze stavu techniky, které jsou po stránce chemické a co do účinku nejbližší srovnatelnými sloučeninami.

Jednotlivě lze kromě sloučenin uvedených v příkladech provedení jmenovat v následující tabulce 1 uvedené sloučeniny obecného vzorce I

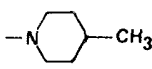
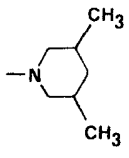
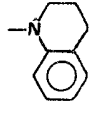
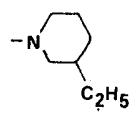
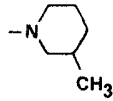
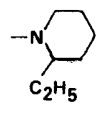
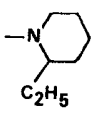
Tabulka 1

 (I)			
X	R ¹	R ²	popřípadě -N 
O	CH ₃	CH ₃ O-CH ₂ -	
O	CH ₃		
O	CH ₃		
O	CH ₃	F ₃ C-CH ₂ -	
O	CH ₃		
O	CH ₃		
O	CH ₃		
O	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₂ -	
O	CH ₂ =CH-CH ₂ -	CH ₂ =CH-CH ₂ -	
O			
O			
O			
O			
O	CH ₃	HC≡C-CH ₂ -	

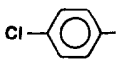
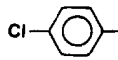
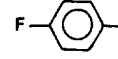
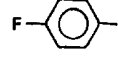
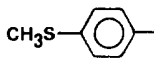
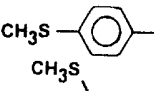
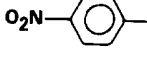
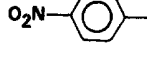
T a b u l k a 1 - pokračování

X	R ¹	R ²	popřípadě -N $\begin{matrix} \nearrow R^1 \\ \searrow R^2 \end{matrix}$
O	CH ₃ O	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_3$	
O	(CH ₃) ₂ CHO-	C ₂ H ₅ O-CH ₂ CH ₂ -O-	
O	CH ₃		
O	CH ₃		
S	CH ₃	CH ₃ O-CH ₂ -	
S	CH ₃	HC≡C-CH ₂ -	
S	CH ₃		
S	CH ₃		
S	CH ₃	F ₃ C-CH ₂ -	
S	CH ₃		
S	CH ₃		
S	CH ₃		
S	CH ₃		
S	CH ₃		
S	CH ₃ O-	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_3$	
S	(CH ₃) ₂ CHO-	(CH ₃) ₂ CH-	
S	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₂ -	
S	CH ₂ =CH-CH ₂ -	CH ₂ =CH-CH ₂ -	

Tabulka 1 - pokračování

X	R ¹	R ²	popřípadě -N $\begin{matrix} \nearrow R^1 \\ \searrow R^2 \end{matrix}$
S			
S			
S			
S			
S			
O			
S			
O			
O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -	
S	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -	
O	CH ₃ O-CH ₂ -	C ₂ H ₅ -CH- CH ₃	
S	CH ₃ O-CH ₂ -	C ₂ H ₅ -CH- CH ₃	
O	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	
S	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	
O	C ₂ H ₅ -	(CH ₃) ₂ CH-	
S	C ₂ H ₅ -	(CH ₃) ₂ CH-	
O	(CH ₃) ₂ CH-	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -O-	
S	(CH ₃) ₂ CH-	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -O-	

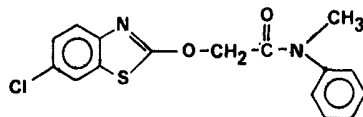
T a b u l k a 1 - pokračování

X	R ¹	R ²	popřípadě $-N \begin{matrix} \nearrow R^1 \\ \searrow R^2 \end{matrix}$
O	CH ₃ -		
S	CH ₃ -		
S	CH ₃ -		
S	CH ₃ -		
O	CH ₃ -		
S	CH ₃ -		
O	CH ₃ -		
S	CH ₃ -		
S	CH ₃ -		
O	CH ₃ -		
O	CH ₃	n-C ₄ H ₉ -	
S	CH ₃ -	n-C ₄ H ₉ -	
O			
S			
O	C ₂ H ₅ -	CH ₂ =CH-	

Při provádění postupu podle vynálezu se používá na 1 mol 6-chlorbenzazolu vzorce II obecně 0,1 až 10 mol, výhodně 0,8 až 1,2 mol amidu glykolové kyseliny vzorce III a 0,5 až 10 mol, výhodně 0,5 až 3 mol báze. Pořadí přidávání reakčních složek se může libovolně měnit a také se mohou všechny reakční složky přivádět do reakční nádoby současně. Reakce se může provádět kontinuálně nebo diskontinuálně. Zpracování reakční směsi se provádí obvyklým způsobem.

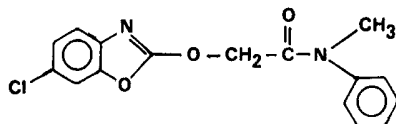
Následující příklady postup podle vynálezu dále objasňují, avšak jeho rozsah v žádném směru neomezuje.

P ř í k l a d 1



Ke směsi 3,3 g (0,02 mol) N-metylanilidu glykolové kyseliny a 1,2 g (0,02 mol) práškového hydroxidu draselného v 50 ml isopropylalkoholu se při teplotě -15°C přidá roztok 4 g (0,02 mol) 2,6-dichlorbenzotiazolu v 10 ml acetonitrilu a reakční směs se míchá po ukončeném přidávání ještě dalších 15 hodin při teplotě -5°C . Za účelem zpracování se reakční směs vylíje do vody, vyloučená pevná látka se odfiltruje, promyje se ještě vodou, vysuší se a nechá se překrystalovat ze směsi kyseliny octové a petroléteru v poměru 1:1. Získají se 4 g (75 % teorie) 2-(6-chlorbenzotiazol-2-yl)-N-metyloxyacetanilidu o teplotě tání 108°C .

P ř í k l a d 2

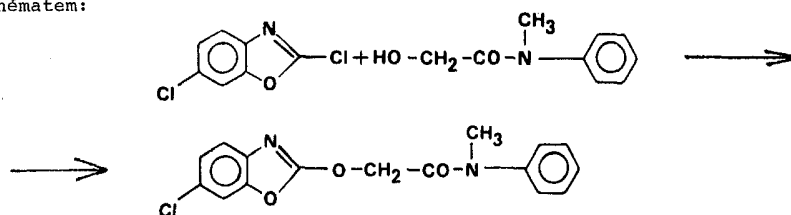


Ke směsi 8,2 g (0,05 mol) N-metylanilidu glykolové kyseliny a 3,1 g (0,05 mol) práškového hydroxidu draselného v 80 ml isopropylalkoholu se při teplotě -10°C přikape za míchání roztok 9,4 g (0,05 mol) 2,6-dichlorbenzoxazolu ve 20 ml isopropylalkoholu a po ukončení přidavku se reakční směs míchá dalších 15 hodin při teplotě -5°C . Ke zpracování se reakční směs vylíje do vody, vyloučená pevná látka se odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se.

Získá se 13 g (82 % teorie) 2-(6-chlorbenzoxazol-2-yl)-N-metyloxyacetanilidu o teplotě tání 139°C .

Odpovídajícím způsobem jako je popsán v předchozích příkladech a podle obecných údajů týkajících se výroby, se rovněž připraví následující sloučeniny obecného vzorce I:

Použije-li se jako výchozích látek například 2,6-dichlorbenzoxazolu a N-metylanilidu glykolové kyseliny, pak lze průběh reakce postupem podle vynálezu znázornit následujícím reakčním schématem:



6-chlorobenzazoly, které jsou potřebné jako výchozí látky při provádění postupu podle vynálezu, jsou obecně definovány vzorcem II. V tomto vzorci II znamená symbol A výhodně halogen, zejména chlor nebo brom, nebo alkylsulfonylovou skupinu popřípadě aralkylsulfonylovou skupinu, zejména methylsulfonylovou skupinu nebo etylsulfonylovou skupinu.

6-chlorobenzazoly jsou známy (srov. například EP-OS 43 573 popřípadě DE-OS 30 25 910) nebo se dají vyrábět jednoduše analogickým způsobem podle principiálně známých metod.

Amidy glykolové kyseliny, které jsou dále potřebné jako výchozí látky k provádění postupu podle vynálezu, jsou obecně definovány vzorcem III. Amidy glykolové kyseliny vzorce III jsou rovněž známy (srov. například DE-OS 29 04 490, EP-OS 5501, EP-OS 29 171, DE-OS 30 38 598, DE-OS 32 44 956).

Jako ředidla pro reakci podle vynálezu přicházejí v úvahu organická nebo anorganická rozpouštědla. Výhodně jsou jimi uhlovodíky, jako toluen nebo cyklohexan, halogenované uhlovodíky, jako metylenchlorid, chloroform, dichlorethan nebo chlorbenzen, ketony, jako aceton nebo metylisobutylketon, étery jako dietyléter, diisopropyléter nebo metyl-terc.butyléter, alkoholy, jako metanol, etanol nebo isopropylalkohol, amidy, jako dimetylformamid nebo dimetylacetamid, sulfoxidy jako dimetylsulfoxid, voda nebo vodné roztoky solí.

Jako soli se přitom používají výhodně chloridy nebo sírany alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako například chlorid sodný, chlorid draselný nebo chlorid vápenatý. Zvláště výhodným je chlorid sodný.

Postup podle vynálezu se provádí výhodně za použití činidel vázajících kyselinu. Jako takových se používá výhodně silně bazických sloučenin alkalických kovů a kovů alkalických zemin, například oxidů, jako oxidu sodného, oxidu draselného, oxidu hořečnatého a oxidu vápenatého, hydroxidů, jako například hydroxidu sodného, hydroxidu draselného, hydroxidu hořečnatého a hydroxidu vápenatého nebo/a uhličitánů, jako například uhličitanu sodného, uhličitanu draselného, uhličitanu hořečnatého a uhličitanu vápenatého.

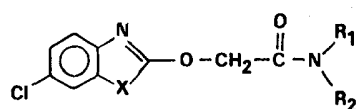
V některých případech se výhodným ukázal přídavek 0,01 až 10 % hmotnostních (vztaheno na použitý amid glykolové kyseliny vzorce III) katalyzátoru fázového přenosu. Jako příklady takových katalyzátorů lze uvést:

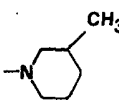
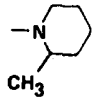
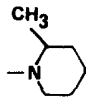
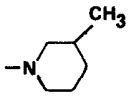
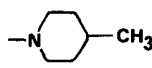
tetrabutylamoniumchlorid, tetrabutylamoniumbromid, tributylmetylfosfoniumbromid, trimetyl- C_{13}/C_{15} -alkylamoniumchlorid, dibenzyltrimethylamoniummetylsulfát, dimetyl- C_{12}/C_{14} -alkylbenzylamoniumchlorid, tetrabutylamoniumhydroxid, 18-crown-6, triethylbenzylamoniumchlorid, trimethylbenzylamoniumchlorid, tetraethylamoniumbromid.

Reakční teploty se mohou při postupu podle vynálezu měnit v širokém rozsahu. Obecně se pohybují mezi -50°C a $+100^{\circ}\text{C}$, výhodně mezi -20°C a $+100^{\circ}\text{C}$.

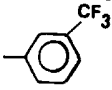
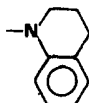
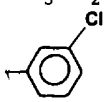
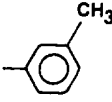
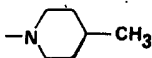
Postup podle vynálezu se obecně provádí při atmosférickém tlaku, může se však provádět také při zvýšeném nebo sníženém tlaku, například při tlaku 0,01 až 1,0 MPa.

Tabulka 2



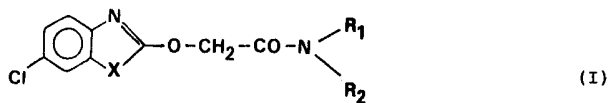
Příklad číslo	R ¹	R ²	popřípadě -N 	X	Teplota tání (°C)
3	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₃ -		O	78 až 79
4				O	112
5				O	82
6				O	118
7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		O	80
8	CH ₃	CH ₃		O	
9	CH ₃ (CH ₂) ₂ -	CH ₃ (CH ₂) ₂ -		O	
10	CH ₃			O	
11	CH ₃	CH ₃		S	160
12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		S	76
13	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₃ -		S	94
14	CH ₃ (CH ₂) ₂ -	CH ₃ (CH ₂) ₂ -		S	71
15	CH ₃			S	
16				S	78
17				S	98
18				S	84
19	CH ₂ =CH-CH ₂ -	CH ₂ =CH-CH ₂ -		S	70
20				S	88

T a b u l k a 2 - pokračování

Příklad číslo	R ¹	R ²	popřípadě -N ^{R¹} _{R²}	X	Teplota tání (°C)
21	CH ₃ O-	C ₂ H ₅ -CH- CH ₃		S	
22	CH ₃ -			S	144
23	CH ₃ -	CH≡C-CH ₂ -		S	115
24				S	142
25				S	162
26	CH ₃ -	CH ₃ (CH ₂) ₂ -		S	
27	CH ₃ -	CH ₃ OCH ₂ -		S	77
28	CH ₃ -			S	123
29	CH ₃ -			S	126
30	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	CH ₃ (CH ₂) ₃ -		S	67
31	C ₂ H ₅ -	CH ₂ =CH-		S	78
32	CH ₂ =CH-CH ₂ -	CH ₂ =CH-CH ₂ -		O	82
33	CH ₃ -			O	65
34	(CH ₃) ₂ CH-	C ₂ H ₅ O-CH ₂ -CH ₂ -O-		O	n _D ²⁰ = 1,5274
35	CH ₃ -	-S-C ₄ H ₉		O	79
36				O	98
37	CH ₃ -	CH ₃ -		O	120
38	CH ₃ (CH ₂) ₂ -	CH ₃ (CH ₂) ₂ -		O	59

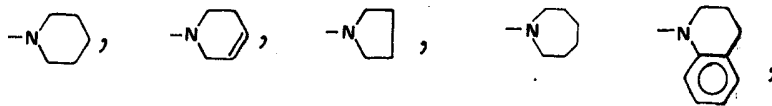
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby nových 6-chlorbenzazolyloxyacetamidů obecného vzorce I

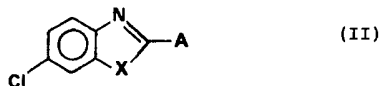


v němž

X znamená atom kyslíku nebo atom síry,
 R^1 a R^2 znamenají nezávisle na sobě přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, přímou nebo rozvětvenou alkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, přímou nebo rozvětvenou alkinylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, popřípadě jednou až třikrát, stejně nebo různě metylovou skupinou nebo etylovou skupinou substituovanou cykloalkylovou či cykloalkenylovou skupinu vždy s 5 až 7 atomy uhlíku, přímou nebo rozvětvenou alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, přímou nebo rozvětvenou alkoxyalkylenoxyskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylové i alkylenové části, přímou nebo rozvětvenou alkoxyalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylové i alkylové části, přímou nebo rozvětvenou alkylthioskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, přímou nebo rozvětvenou halogenalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a s 1 až 5 atomy halogenu, benzylovou skupinu jakož i popřípadě jednou až třikrát, stejně nebo různě substituovanou fenylovou skupinu, přičemž jako substituenty přicházejí v úvahu substituenty zvolené ze skupiny, která je tvořena metylovou skupinou, etylovou skupinou, methoxy-skupinou, metylthioskupinou, trifluormetylovou skupinou, trifluorometoxyskupinou, trifluormethylthioskupinou, fluorem, chlorem nebo nitroskupinou, nebo
 R^1 a R^2 znamenají společně s atomem dusíku, na který jsou vázány, popřípadě jednou až třikrát stejně nebo různě metylovou skupinou, etylovou skupinou a fenylovou skupinou substituovaný heterocyklus vzorce



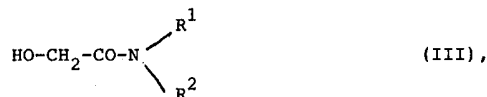
vyznačující se tím, že se na 6-chlorbenzazolyloxy obecného vzorce II



v němž

X má shora uvedený význam a

A znamená odštěpitelnou skupinu přitahující elektrony, například atom halogenu, působí amidy glykolové kyseliny obecného vzorce III



v němž

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam,

popřípadě v přítomnosti ředidla a popřípadě v přítomnosti činidla, které váže kyselinu, jakož i popřípadě v přítomnosti katalyzátoru.