



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.09.72 (P. 157757)

Pierwszeństwo: 24.05.72 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.73

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1977

MKP A01n 9/20
A01n 9/12

Int. Cl.²
A01N 9/20
A01N 9/12

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polski Państwa

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: E. I du Pont de Nemours and Company, Wil-
mington (Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, zawierający jako substancję czynną co najmniej jedną nową pochodną kwasu imidoalofanowego o wzorze ogólnym I, w którym R_1 , R_2 , R_4 i R_5 oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—8 atomach węgla, rodnik alkenylowy o 3 lub 4 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 3—8 atomach węgla, rodnik cykloalkenylowy o 5—8 atomach węgla, rodnik cykloalkiloalkilowy o 4—10 atomach węgla, rodnik dwucykloalkilowy o 7—10 atomach węgla, rodnik aryloalkilowy o 5—9 atomach węgla, rodnik alkinylowy o 3—4 atomach węgla, rodnik metoksylo-
wy lub rodnik fenyłowy, przy czym wspomniany rodnik alkilowy lub alkenylowy może być podstawiony 1—3 atomami chloru, atomem bromu lub jodu, 1—7 atomami fluoru, grupą metoksyłową, etoksyłową, metylotio, etylotio, cyjanową, metoksykarbonyłową, etoksykarbonyłową lub acetylową, a rodnik cykloalkilowy lub dwucykloalkilowy może być podstawiony 1—3 atomami chloru, atomem bromu, 1—2 rodnikami metylowym lub rodnikiem alkilowym o 2—4 atomach węgla, zaś rodnik fenyłowy może być podstawiony 1—2 atomami chloru lub bromu, atomem fluoru, grupą nitrową, cyjanową, rodnikiem alkilowym o 1—4 atomach węgla, rodnikiem metoksyłowym, trójfluorometylowym, a rodniki aryloalkilowe mogą być podstawione atomem chloru lub rodnikiem metylowym, albo R_1 i R_2 łącznie lub R_4 i R_5 łącznie oznaczają

2

grupę o wzorze $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ lub grupę o wzorze $-(CH_2)_n$, w którym n oznacza liczbę całkowitą 2—6, R_3 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, rodnik alkinylowy o 3—4 atomach węgla lub rodnik alkenylowy o 3—4 atomach węgla, R_6 oznacza rodnik alkilowy o 1—8 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 5—8 atomach węgla, rodnik alkenylowy o 3—8 atomach węgla, rodnik fenyłowy lub benzyłowy, a X_1 , X_2 i X_3 oznaczają niezależnie od siebie atom tlenu lub siarki, przy czym co najmniej jeden z podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 oznacza podstawnik inny niż atom wodoru, najwyżej jeden z podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 oznacza rodnik fenyłowy, podstawiony rodnik fenyłowy, rodnik aryloalkilowy, ewentualnie podstawiony, łączna liczba atomów węgla w podstawnikach R_1 i R_2 wynosi najwyżej 10, łączna liczba atomów węgla w podstawnikach R_4 i R_5 wynosi najwyżej 10, najwyżej jeden z podstawników R_1 i R_2 i najwyżej jeden z podstawników R_4 i R_5 oznacza rodnik metoksyłowy, a w przypadku gdy jeden z podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 jest rodnikiem metoksykarbonyłometylowym lub etoksykarbonyłometylowym, a R_6 oznacza atom wodoru, wówczas tylko jeden z pozostałych podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 może być podstawnikiem innym niż atom wodoru, zaś w przypadku gdy R_6 oznacza prosty rodnik alkilowy o 3—8 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 6—8 atomach węgla lub rodnik benzyłowy i R_3 oznacza

atom wodoru, a jeden z podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 jest rodnikiem fenylowym, wówczas tylko jeden z pozostałych podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 może być inny niż atom wodoru, natomiast w przypadku gdy jeden z podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 oznacza rodnik 2,5-dwuchlorofenyłowy, a R_3 oznacza atom wodoru, wówczas tylko jeden z pozostałych podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 może być inny niż atom wodoru. Środek według wynalazku może też jako substancję czynną zawierać sole związków o wzorze 1, w którym R_3 oznacza atom wodoru.

Szczególnie korzystnymi ze względu na wysoką aktywność chwastobójczą oraz łatwość syntezy są związki o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1–6 atomach węgla lub rodnik alkenylo-owy o 3–4 atomach węgla, R_2 oznacza rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla lub rodnik alkenylo-owy o 3–4 atomach węgla, przy czym łączna liczba atomów węgla w rodnikach R_1 i R_2 nie przekracza 8, R_3 oznacza atom wodoru, R_4 oznacza rodnik alkilowy o 1–6 atomach węgla, rodnik alkenylo-owy o 3–4 atomach węgla lub rodnik cykloalkilowy o 5–6 atomach węgla, R_5 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1–6 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 5 lub 6 atomach węgla, rodnik benzylowy lub rodnik alkenylo-owy o 3–4 atomach węgla, R_6 oznacza rodnik metylowy, etylowy, izopropylowy lub alilowy; X_1 i X_3 oznaczają atom tlenu, a X_2 oznacza atom tlenu lub siarki.

Najbardziej korzystnymi ze względu na wysoką aktywność są związki o wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, R_2 oznacza rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla, R_3 oznacza atom wodoru, R_4 oznacza rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla, rodnik alilowy lub rodnik cykloalkilowy o 5–6 atomach węgla, R_5 oznacza atom wodoru, R_6 oznacza rodnik metylowy, X_1 i X_3 oznaczają atomy tlenu, a X_2 oznacza atom siarki.

Związki o wzorze 1, w którym R_4 oznacza rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony, są korzystne w niektórych przypadkach, gdyż wykazują selektywną aktywność chwastobójczą w uprawach takich roślin jak kukurydza lub bawełna.

Szczególnie cenne właściwości mają następujące związki o wzorze 1:

ester metylowy kwasu N-dwumetylokarbamyl-4-allilimidotioallofanowego,
ester metylowy kwasu N-dwumetylokarbamyl-4-izopropylimidotioallofanowego,
ester metylowy kwasu N-dwumetylokarbamyl-4-III-rzęd.-butylimidotioallofanowego,
ester metylowy kwasu N-dwumetylokarbamyl-4-cykloheksylimidotioallofanowego,
ester metylowy kwasu N-izopropylkarbamyl-4-izopropylimidotioallofanowego,
ester metylowy kwasu N-III-rzęd.-butylkarbamyl-4-metylimidotioallofanowego,
ester metylowy kwasu N-III-rzęd.-butyl-4-III-rzęd.-butylimidotioallofanowego,
ester metylowy kwasu N-cykloheksylkarbamyl-4-metylimidotioallofanowego,
ester metylowy kwasu N-II-rzęd.-butyl-4-II-rzęd.-

-butylimidotioallofanowego oraz ester metylowy kwasu N-n-butylkarbamyl-4-n-butylimidotioallofanowego.

Związki o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się korzystnie dwoma sposobami. Pierwszy z nich polega na karbamylowaniu związków o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_6 , X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenie. Jako środek karbamylujący stosuje się izocyjanian lub izotocyjanian o ogólnym wzorze R_4NCX_3 lub chlorek karbamylu albo tiokarbamylu o ogólnym wzorze $R_4R_5NCX_3Cl$. We wzorze R_4NCX_3 podstawnik X_3 ma wyżej podane znaczenie, a R_4 ma również wyżej podane znaczenie, ale za wyjątkiem rodnika metoksylo-owego i jeżeli X_2 we wzorze 2 oznacza atom siarki, to X_3 oznacza atom tlenu. We wzorze $R_4R_5NCX_3Cl$ podstawniki R_4 , R_5 i X_3 mają wyżej podane znaczenie, ale najwyżej jeden z podstawników R_4 i R_5 oznacza atom wodoru. Reakcję tę prowadzi się w obojętnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak chlorek metylenu, aceton, octan etylu, benzen, czterochlorek węgla lub eter naftowy, w temperaturze -30° do $100^\circ C$, korzystnie w temperaturze $20-70^\circ C$. Jeżeli jako środek karbamylujący stosuje się związek o wzorze R_4NCX_3 , to reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku niepolarnym i środek karbamylujący korzystnie wytwarza in situ, na drodze reakcji cyjanianu lub tiocyjanianu metalu alkalicznego, np. $NaCNO$ lub $NaCNS$, z kwasem, np. z kwasem solnym lub trójfluorooctowym. Jeżeli czynnikiem karbamylującym jest związek o wzorze $R_4R_5NCX_3Cl$, wówczas reakcję prowadzi się w obecności środka wiążącego kwas, np. takiego jak pirydyna lub trójetyloamina.

Drugi sposób wytwarzania związków o wzorze 1 polega na tym, że związek o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_6 , X_1 , X_2 i X_3 mają wyżej podane znaczenia, a Y oznacza grupę $-SCH_3$, atom chloru lub grupę o wzorze 4, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze R_4R_5NH , w którym R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie. Reakcję tę prowadzi się w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, takim jak metanol, dwumetyloformamid, sulfotlenek dwumetylu lub aceton, w temperaturze -10° do $100^\circ C$, korzystnie w temperaturze pokojowej. Reakcję tę, jak również opisane wyżej procesy karbamylowania związków o wzorze 2, można również prowadzić pod ciśnieniem wyższym lub niższym od atmosferycznego.

Związki o wzorze 1, w którym R_3 oznacza atom wodoru, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, można przeprowadzić w sole o ogólnym wzorze 1a, w którym R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , X_1 , X_2 i X_3 mają wyżej podane znaczenie, a M^+ oznacza kation metalu, taki jak Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , $(1/2 Ca)^+$, $(1/2 Mg)^+$ lub kation $(NH_4)^+$, albo czwarćorzędową grupę amoniową. Sole te wytwarza się działając wodorotlenkiem metalu lub wodorotlenkiem amonowym w środowisku wodnym lub w rozpuszczalniku mieszającym się z wodą. Otrzymaną sól można przeprowadzać w sól z innym metalem, np. wodny roztwór soli sodowej związku o wzorze 1 można traktować roztworem

chlorku wapnia, wytrącając trudniej rozpuszczalną sól wapniową.

W tablicach 1—12 podano przykłady związków o wzorze 1 i ich temperaturę topnienia w °C lub współczynnik załamania światła, mierzony w temperaturze 25°C, przy użyciu światła o częstotli-

wości równoważnej częstotliwości linii D światła sodowego. Dla niektórych związków podano tylko ich konsystencję lub nie podano żadnych danych, gdyż ustalenie ich dokładnych danych fizycznych nie było możliwe, prawdopodobnie z powodu zanieczyszczeń.

Tablica 1

Związki o wzorze 1, w którym R_2 , R_3 i R_4 oznaczają atomy wodoru, R_5 oznacza rodnik metylowy, X_1 i X_2 oznaczają atomy tlenu, X_3 oznacza atom siarki, a R_1 i R_5 mają znaczenie podane w tablicy.

Numer związku	R_1	R_5	Właściwości fizyczne
1	metyl	metyl	130—131°C
2	izopropyl	izopropyl	126—128°C
3	n-butyl	n-butyl	1,5338
4	II-rzęd.butyl	II-rzęd.butyl	105—108°C
5	III-rzęd.butyl	III-rzęd.butyl	151—153°C
6	cykloheksyl	cykloheksyl	138—140°C
7	izopropyl	III-rzęd.butyl	124—126°C
8	III-rzęd.butyl	1-etoksykarbonylo-3-metylobutyl	132,5—133,5°C
9	metyl	izopropyl	1,5431
10	metyl	II-rzęd.butyl	1,5368
11	metyl	III-rzęd.butyl	132—133°C
12	metyl	cykloheksyl	1,5522
13	metyl	fenyl	1,6049
14	III-rzęd.butyl	II-rzęd.butyl	105—111,5°C
15	III-rzęd.butyl	cykloheksyl	136,5—144°C
16	izopropyl	etyl	43,5—48°C
17	etyl	2-metoksyfenyl	138—140°C
18	etyl	2-chlorofenyl	151°C
19	etyl	2-metylofenyl	152—153°C
20	etyl	2-fluorofenyl	129—130,5°C
21	etyl	2,5-dwuchlorofenyl	148—150°C
22	II-rzęd.butyl	izopropyl	104,5—111,5°C
23	III-rzęd.butyl	etyl	94—97,5°C
24	III-rzęd.butyl	n-butyl	81—84°C
25	III-rzęd.butyl	allil	72—79°C
26	II-rzęd.butyl	cykloheksyl	110—114°C
27	izopropyl	cykloheksyl	123—125,5°C
28	fenyl	III-rzęd.butyl	160—161°C
29	III-rzęd.butyl	3-trójkfluorometylofenyl	148,5—150°C
30	II-rzęd.butyl	3-trójkfluorometylofenyl	115—117,5°C
31	izopropyl	3-trójkfluorometylofenyl	126,5—127°C
32	2-chlorofenyl	cykloheksyl	128—131,5°C
33	cykloheksyl	4-metylofenyl	137—139°C
34	cykloheksyl	2-metylofenyl	143—144,5°C
35	II-rzęd.butyl	-metylobenzyl (izomer +)	105—112°C
36	etyl	-metylobenzyl (izomer +)	116,5—120,5°C
37	III-rzęd.butyl	-metylobenzyl (izomer +)	132—135°C
38	izopropyl	chloroetyl	122—124°C
39	izopropyl	n-propyl	115—120°C
40	izopropyl	n-butyl	90—94°C
41	etyl	metyl	135—136,5°C
42	etyl	etyl	89—91°C
43	II-rzęd.butyl	fenyl	125,5—128°C
44	izopropyl	benzyl	102—108,5°C
45	III-rzęd.butyl	benzyl	114,5—116°C
46	allil	metyl	126,5—129,5°C
47	n-propyl	metyl	112—116,5°C
48	n-propyl	n-propyl	70—74,5°C
49	n-propyl	cykloheksyl	72—75°C

Numer związku	R ₁	R ₂	Właściwości fizyczne
50	etyl	-metylobenzyl	123—125°C
51	izopropyl	-metylobenzyl	147—150°C
52	II-rzęd.butyl	-metylobenzyl	113,5—116,5°C
53	III-rzęd.butyl	-metylobenzyl	150—152°C
54	III-rzęd.butyl	pięciofluoro-2-metakryl	79—93°C
55	III-rzęd.butyl	karboetoksymetyl	100—111°C
60	izobutyl	izobutyl	99—100°C
61	III-rzęd.butyl	1-metylo-3-metoksyetyl	126—127,5°C
62	metoksymetyl	III-rzęd.butyl	113—115,5°C
63	cykloheksyl	fenyl	130—131°C
64	III-rzęd.butyl	3,4-dwuchlorofenyl	150,5—151,5°C
65	izopropyl	izopropyl (sól barowa)	147—148°C
66	izopropyl	izopropyl (chlorowodorek)	180°C (rozkład)
67	izopropyl	izopropyl (sól sodowa)	135—140°C (rozkład)
68	III-rzęd.butyl	2-metyloallil	105—160°C (rozkład)
69	izopropyl	1-etylopropyl	114—117°C
70	III-rzęd.butyl	1-etylopropyl	135—137°C
71	1-etylopropyl	1-etylopropyl	100—102°C
72	1,2,2-trójmetylopropyl	1,2,2-trójmetylopropyl	143—144°C
73	III-rzęd.butyl	1-metylobutyl	133—134°C
74	1-metylobutyl	1-metylobutyl	89—93°C
75	cykloheksylometyl	cykloheksylometyl	120—122°C
76	izopropyl	cykloheksylometyl	118,5—122,5°C
77	III-rzęd.butyl	cykloheksylometyl	138—139,5°C
78	III-rzęd.butyl	cyklopentyl	113—115°C
79	neopentyl	neopentyl	127,5—128,5°C
80	izopropyl	3,4-dwuchlorofenyl	118—119°C
81	izopropyl	II-rzęd.pentyl	118—119,5°C
82	III-rzęd.butyl	2,4-dwumetylo-(3-pentyl)	130—132°C
83	cykloheksyl	2,4-dwumetylo-(3-pentyl)	144—146°C
84	III-rzęd.butyl	2-bromo-4,4,4-trójklorobutyl	73—75°C
85	etyl	2,4-dwumetylo-(3-pentyl)	106—108°C
86	izopropyl	2,4-dwumetylo-(3-pentyl)	137—138°C
87	izopropyl	III-rzęd.pentyl	121—122,5°C
88	III-rzęd.butyl	III-rzęd.pentyl	125—126,5°C
89	cykloheksyl	III-rzęd.pentyl	127—128°C
90	1,2-dwumetylopropyl	1,2-dwumetylopropyl	111,5—113°C
91	metyl	2,4-dwumetylo-(3-pentyl)	114—119°C
92	metyl	III-rzęd.pentyl	120—122°C
93	II-rzęd.butyl	2,4-dwumetylo-(3-pentyl)	131—132°C
94	II-rzęd.butyl	III-rzęd.pentyl	111—112,5°C
95	III-rzęd.butyl	1,3-twumetylobutyl	120—124°C
96	II-rzęd.butyl	1,2,2-trójmetylopropyl	122—124°C
97	etyl	cykloheksylometyl	96—103,5°C
98	izopropyl	1,2,2-trójmetylopropyl	117—120°C
99	III-butyl	3,4-dwumetylocykloheksyl	149—150°C
100	III-rzęd.butyl	1-metyloallil	98,5—106°C
101	III-rzęd.butyl	neopentyl	126—128°C
102	III-rzęd.butyl	cyklooktyl	141—142°C
103	cykloheksyl	1,2,2-trójmetylopropyl	112—114°C
104	III-rzęd.butyl	1,2-dwumetylopropyl	112—114,5°C
105	III-rzęd.pentyl	III-rzęd.pentyl	119—121°C

Tablica 2

Związki o wzorze 1, w którym R_2 , R_3 i R_4 oznaczają atomy wodoru, X_1 i X_3 oznaczają atomy tlenu, a X_2 oznacza atom siarki, a R_1 , R_5 i R_6 mają znaczenie podane w tablicy.

Numer związku	R_1	R_5	R_6	Właściwości fizyczne
106	III-rzęd.butyl	III-rzęd.butyl	allil	118,5—123°C
107	II-rzęd.butyl	III-rzęd.butyl	allil	102,5—104°C
108	izopropyl	III-rzęd.butyl	allil	111—115°C
109	III-rzęd.butyl	III-rzęd.butyl	2-metyloallil	134—135,5°C
110	III-rzęd.butyl	II-rzęd.butyl	2-metyloallil	99,5—106°C
111	III-rzęd.butyl	izopropyl	2-metyloallil	110,5—111,5°C
112	III-rzęd.butyl	etyl	allil	104,5—106,5°C
113	III-rzęd.butyl	izopropyl	etyl	119—120°C
114	izopropyl	izopropyl	etyl	116—117,5°C
115	izopropyl	II-rzęd.butyl	etyl	97,5—99°C
116	izopropyl	cykloheksyl	etyl	46,5—58°C
117	III-rzęd.butyl	II-rzęd.butyl	etyl	113—116,5°C
118	izopropyl	izopropyl	allil	108,5—111,5°C
119	izopropyl	fenyl	allil	103—105°C
120	III-rzęd.butyl	etyl	etyl	102,5—110,5°C
121	III-rzęd.butyl	III-rzęd.butyl	etyl	137—138,5°C
122	III-rzęd.butyl	III-rzęd.butyl	benzyl	122—123°C
123	III-rzęd.butyl	III-rzęd.butyl	izopropyl	138—138,5°C
124	III-rzęd.butyl	izopropyl	izopropyl	118—119°C
125	III-rzęd.butyl	II-rzęd.butyl	izopropyl	123,5—125,5°C

Tablica 3

Związki o wzorze 1, w którym R_3 , R_4 i R_5 oznaczają atomy wodoru, R_6 oznacza rodnik metylowy, X_1 i X_2 oznaczają atom tlenu, a X_3 oznacza atom siarki, a R_1 i R_2 mają znaczenie podane w tablicy.

Numer związku	R_1	R_2	Właściwości fizyczne
126	metyl	metyl	177—178°C

Tablica 4

Związki o wzorze 1, w którym R_3 i R_4 oznaczają atomy wodoru, R_6 oznacza rodnik metylowy, X_1 i X_3 oznaczają atomy tlenu, X_2 oznacza atom siarki, a R_1 , R_2 i R_5 mają znaczenie podane w tablicy.

Numer związku	R_1	R_2	R_5	Właściwości fizyczne
127	metyl	metyl	metyl	113°C
128	metyl	metyl	etyl	95,5—97°C
129	metyl	metyl	n-propyl	66—74°C
130	metyl	metyl	izopropyl	86—88°C
131	metyl	metyl	n-butyl	1,5530
132	metyl	metyl	III-rzęd.butyl	74—78°C
133	metyl	metyl	cykloheksyl	88—91°C

Numer związ- ku	R ₁	R ₂	R ₃	Właściwości fizyczne
134	metyl	metyl	n-oktyl	155—156°C
135	metyl	metyl	allil	55—58°C
136	metyl	metyl	fenyl	122—123°C
137	metyl	metyl	3,4-dwuchlorofenyl	154—155,5°C
138	metyl	metyl	2-fluorofenyl	125—127°C
139	metyl	etyl	4-izopropylfenyl	87,5—90°C
140	metyl	metyl	3-metylofenyl	130—131°C
141	metyl	metyl	2-metoksyfenyl	119—122°C
142	metyl	metyl	3-chlorofenyl	135,5—138°C
143	metyl	metyl	2-chlorofenyl	112—114°C
144	metyl	metyl	4-metylofenyl	121—122°C
145	metyl	metyl	4-metoksyfenyl	126—127,5°C
146	metyl	metyl	4-bromofenyl	230—232°C
147	etyl	etyl	metyl	70—74°C
148	etyl	etyl	fenyl	126—128°C
149	etyl	etyl	III-rzęd.butyl	101,5—102,5°C
150	etyl	etyl	etyl	54—57°C
151	etyl	etyl	izopropyl	67—68,5°C
152	etyl	etyl	allil	1,5535
153		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	III-rzęd.butyl	143—144°C
154		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	metyl	116—119°C
155		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	fenyl	129—131°C
156		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	n-propyl	110—113°C
157		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	II-rzęd.butyl	1,5386
158		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	cykloheksyl	133—135°C
159		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	n-butyl	1,5380
160		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	4-fluorofenyl	108—110°C
161		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	n-oktyl	110—112°C
162		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	allil	1,5120
163		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	2-chloroetyl	70—73°C
164		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	3-etylotiopropyl	1,5390
165		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	izopropyl	127—129°C
166	n-butyl	metyl	metyl	1,5380
167	n-butyl	metyl	izopropyl	1,5329
168	n-butyl	metyl	etyl	1,5370
169	n-butyl	metyl	III-rzęd.butyl	1,5280
170	n-butyl	metyl	cykloheksyl	1,5370
171	n-butyl	metyl	n-propyl	1,5350
172		czterometylen	III-rzęd.butyl	148—150°C
173		czterometylen	cykloheksyl	130—132°C
174		czterometylen	2-fluorofenyl	143—145°C
175		czterometylen	2-chloroetyl	153—154°C
176		czterometylen	n-oktyl	173—176°C
177		czterometylen	4-fluorofenyl	150—153°C
178		czterometylen	allil	55°C
179		czterometylen	n-butyl	159—163°C
180		czterometylen	etyl	101—105°C
181		czterometylen	3-metylofenyl	166—167°C
182		czterometylen	n-propyl	115—118°C
183		czterometylen	3,4-dwuchlorofenyl	162—164°C
184		czterometylen	benzyl	103—105°C
185		czterometylen	metyl	153—155°C
186	izopropyl	izopropyl	fenyl	139—141°C
187	izopropyl	izopropyl	2-chloroetyl	106—109°C
188	izopropyl	izopropyl	izopropyl	1,5192
189	izopropyl	izopropyl	metyl	1,5269
190	izopropyl	izopropyl	II-rzęd.butyl	1,5160
191	izopropyl	izopropyl	cykloheksyl	138—140°C
192	izopropyl	izopropyl	etyl	1,5229

Numer związ- ku	R ₁	R ₂	R ₅	Właściwości fizyczne
193	izopropyl	izopropyl	allil	1,268
194	izopropyl	izopropyl	2-fluorofenyl	128—130°C
195	izopropyl	izopropyl	3,4-dwuchlorofenyl	163—165°C
196	cykloheksyl	metyl	III-rzęd.butyl	147—149°C
197	cykloheksyl	metyl	metyl	1,5490
198	cykloheksyl	metyl	etyl	1,5293
199	cykloheksyl	metyl	izopropyl	1,5298
200	cykloheksyl	metyl	II-rzęd.butyl	1,5359
201	cykloheksyl	metyl	2-fluorofenyl	1,5559
202	cykloheksyl	metyl	3,4-dwuchlorofenyl	119—121°C
203	cykloheksyl	metyl	2-chloroetyl	1,5412
204	cykloheksyl	metyl	allil	1,5369
205	cykloheksyl	metyl	n-propyl	1,5369
206	cykloheksyl	metyl	n-butyl	1,5126
207	cykloheksyl	metyl	n-oktyl	1,5325
208	cykloheksyl	metyl	benzyl	1,555
209	cykloheksyl	metyl	4-fluorofenyl	131—134°C
210	czterometylen		izopropyl	127—129°C
211	izopropyl	metyl	III-rzęd.butyl	87—90°C
212	izopropyl	metyl	izopropyl	1,5374
213	izopropyl	metyl	metyl	83—85°C
214	izopropyl	metyl	cykloheksyl	117—119°C
215	2-propinyl	2-propinyl	III-rzęd.butyl	117,5—119°C
216	izopropyl	metyl	2-chloroetyl	79—81°C
217	izopropyl	metyl	4-fluorofenyl	92—94°C
218	cyjanometyl	cyjanometyl	III-rzęd.butyl	145—147°C
219	cyjanoetyl	cyjanoetyl	III-rzęd.butyl	113—115°C
220	propargil	metyl	III-rzęd.butyl	115—117°C
221	allil	cykloheksyl	III-rzęd.butyl	1,5490
222	izopropyl	metyl	metyl	1,5462
223	izopropyl	metyl	n-propyl	1,5373
224	izopropyl	metyl	II-rzęd.butyl	1,5363
225	izopropyl	metyl	n-butyl	1,5376
226	izopropyl	metyl	benzyl	100—101°C
227	metyl	metyl	cykloheksylometyl	91,5—94°C
228	metyl	metyl	1-etylopropyl	62—69°C
229	metyl	metyl	2,4-dwumetylo-(3-pentyl)	90—93°C
230	metyl	metyl	neopentyl	126—127°C
231	metyl	metyl	III-rzęd.pentyl	76,5—85°C

Tablica 5

c. d. tablicy 5

Związki o wzorze 1, w którym R₃ i R₅ oznaczają atomy wodoru, R₁ i R₂ oznaczają rodniki metylowe, X₁ i X₃ oznaczają atomy tlenu, X₂ oznacza atom siarki, a R₄ i R₆ mają znaczenie podane w tablicy.

Nu- mer związ- ku	R ₄	R ₆	Właściwości fizyczne
232	metyl	etyl	109—111,5°C
233	metyl	n-propyl	82—84°C
234	metyl	izopropyl	85,5—88°C
235	metyl	n-butyl	68—71°C
236	metyl	cykloheksyl	97—102°C
237	metyl	benzyl	115—117°C
238	metyl	II-rzęd.butyl	1,5422
239	III-rzęd.butyl	etyl	92—94°C

50

55

60

65

Nu- mer związ- ku	R ₄	R ₆	Właściwości fizyczne
240	III-rzęd.butyl	n-propyl	102—104°C
241	III-rzęd.butyl	allil	96—98°C
242	III-rzęd.butyl	n-butyl	64,5—66,5°C
243	III-rzęd.butyl	II-rzęd.butyl	98—101°C
244	III-rzęd.butyl	cykloheksyl	118—120°C
245	III-rzęd.butyl	benzyl	124—126,5°C
246	III-rzęd.butyl	fenyl	117,5—118,5°C
247	fenyl	etyl	108,5—110,5°C
248	fenyl	izopropyl	116,5—118,5°C
249	fenyl	allil	117,5—119°C
250	fenyl	II-rzęd.butyl	100—103°C
251	fenyl	cykloheksyl	133—135°C
252	fenyl	benzyl	150—152°C
253	fenyl	fenyl	136,5—138°C

Tablica 6

Związki o wzorze 1, w którym R_1 , R_2 i R_6 oznaczają rodniki metylowe, R_5 oznacza atom wodoru, X_1 i X_3 oznaczają atomy tlenu, X_2 oznacza atom siarki, a R_3 i R_4 mają znaczenie podane w tablicy.

Numer związku	R_3	R_4	Właściwości fizyczne
254	metyl	fenyl	88—90°C
255	metyl	3,4-dwuchloro-fenyl	87—89°C
256	metyl	2,5-dwuchloro-fenyl	81,5—83°C
257	metyl	4-bromofenyl	98—99°C
258	metyl	3-chlorofenyl	78—80°C
259	metyl	2-fluorofenyl	74—77°C

Tablica 7

Związki o wzorze 1, w którym R_3 oznacza atom wodoru, R_6 oznacza rodnik metylowy, X_1 i X_3 oznaczają atomy tlenu, X_2 oznacza atom siarki, a R_1 , R_2 , R_4 i R_5 mają znaczenie podane w tablicy.

Numer związku	R_1	R_2	R_4	R_5	Właściwości fizyczne
260	metyl	metyl	metyl	metyl	115,5—117,5°C
261	izopropyl	metyl	metyl	metyl	78—80°C
262	etyl	etyl	izopropyl	izopropyl	1,5302
263	etyl	etyl	metyl	n-butyl	1,5155
264	izopropyl	metyl	izopropyl	izopropyl	1,5300
265	etyl	etyl	metyl	metyl	1,5397
266	izopropyl	metyl	czterometylen		83—85°C

Tablica 8

Związki o wzorze 1, w którym R_2 , R_3 i R_4 oznaczają atomy wodoru, R_6 oznacza rodnik metylowy, X_1 , X_2 i X_3 oznaczają atomy tlenu, a R_1 i R_5 mają znaczenie podane w tablicy.

Numer związku	R_1	R_5	Właściwości fizyczne
267	III-rzęd.butyl	metyl	119—121°C
268	izopropyl	izopropyl	86—89°C
269	II-rzęd.butyl	izopropyl	66—70°C
270	etyl	izopropyl	66—69°C
271	propyl	izopropyl	48—52°C
272	III-rzęd.butyl	izopropyl	97,5—98,5°C
273	cykloheksyl	izopropyl	95—99°C
274	butyl	izopropyl	1,4983
275	allil	izopropyl	1,5126
276	metyl	metyl	167,5—168°C
277	metyl	izopropyl	84,5—87°C
278	allil	allil	87,5—90°C
279	III-rzęd.butyl	III-rzęd.butyl	120—122°C
280	etyl	etyl	72—76°C
281	allil	metyl	72,5—74,5°C
282	etyl	III-rzęd.butyl	109—110°C
283	4-chlorofenyl	etoksykarbonylometyl	159—160°C

Tablica 9

Związki o wzorze 1, w którym R_3 i R_4 oznaczają atomy wodoru, X_1 , X_2 i X_3 oznaczają atomy tlenu, a R_1 , R_2 , R_5 i R_6 mają znaczenie podane w tablicy.

Numer związku	R_1	R_2	R_5	R_6	Właściwości fizyczne
284	izopropyl	wodór	izopropyl	etyl	101—105°C
285	metyl	metyl	fenyl	metyl	120—121,5°C
286	metyl	metyl	III-rzęd.butyl	metyl	96—98°C
287	metyl	metyl	III-rzęd.butyl	etyl	85—87°C
288	metyl	metyl	III-rzęd.butyl	n-propyl	70—72°C
289	metyl	metyl	fenyl	etyl	119—121°C
290	metyl	metyl	fenyl	n-propyl	115—117°C
291	metyl	metyl	fenyl	izopropyl	143,5—144,5°C
292	metyl	metyl	fenyl	fenyl	131,5—132,5°C

Tablica 10

Związki o wzorze 1, w którym R_2 , R_3 , R_4 i R_5 oznaczają atomy wodoru, R_6 oznacza rodnik metylowy, X_1 i X_3 oznaczają atomy tlenu, X_2 oznacza atom siarki, a R_1 ma znaczenie podane w tablicy.

Numer związku	R_1	Właściwości fizyczne
293	metyl	135,5—137,5°C
294	fenyl	130—131,5°C
295	III-rzęd.butyl	135—138,5°C

Związki o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, są pochodnymi kwasu imidoalofanowego o wzorze 5. Związki o wzorze 1, w którym R_3 oznacza atom wodoru, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, występują w odmianach tautomerycznych o wzorach 6a i 6b, w których R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , X_1 , X_2 i X_3 mają wyżej podane znaczenie, a prostokąt obejmuje w obu wzorach atomy w pozycjach 1, 2, 3 i 4. Związki te mogą także występować w postaci izomerów geometrycznych, to jest cis i trans lub syn i anti.

Związki o wzorze 1 lub ich sole o wzorze 1a, w których to wzorach wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, mają silne właściwości chwastobójcze i można je stosować w ilości 2,5—40 kg/ha do niszczenia wszelkiej roślinności w ośrodkach przemysłowych, wzdłuż przejeżdż, rurociągów, wokół zbiorników i w innych miejscach. W dawkach 0,125—8 kg/ha szereg tych związków można stosować do selektywnego niszczenia chwastów w wielu uprawach takich jak szparagi, soja, drzewa i krzewy owoców pestkowych, ananasy, trzcina cukrowa, agawa, lucerna lub kukurydza. Dokładna dawka środka chwastobójczego zależy w każdym przypadku od warunków klimatycznych i glebowych oraz efektu jaki chce się osiągnąć.

Wyżej wymienione związki można stosować do niszczenia wszelkiego rodzaju chwastów w mieszankach z wszystkimi innymi środkami chwastobójczymi, szczególnie takimi jak bromacyl, to

jest 3-II-rzęd.butylo-5-bromo-6-metylouracyl, diuren to jest 3-(3,4-dwuchlorofenyl)-1,1-dwumetylo-mocznik, parakwat to jest jon 1,1'-dwumetylo-4,4'-dwupirydyniowy, 1,1-dwumetylo-3,3-(N-III-rzęd.-butylokarbonylooksyfenyl)mocznik, 4-amino-6-III-rzęd.-butylo-3-metylotio-as-triazyna-(4H)-on-5 oraz S-triazyny, np. 2-chloro-4-etyloamino-6-izopropylamino-S-triazyna.

Związki o wzorze 1 można stosować w postaci kompozycji typowych dla środków chwastobójczych o podobnych właściwościach fizycznych. Należą do nich między innymi zwilżalne proszki, zawiesiny w oleju, roztwory, zawiesiny w wodzie, pyły, granulki, tabletki i koncentraty. Kompozycje takie mogą zawierać 1—99% wagowych substancji chwastobójczej, w tym przynajmniej jeden ze związków o wzorze 1 w ilości zapewniającej skuteczne działanie, oraz przynajmniej 0,1—20% wagowych środka powierzchniowo czynnego i 5—99% wagowych nieczynnego biologicznie, stałego lub ciekłego rozcieńczalnika. Różnego typu kompozycje powinny na ogół zawierać wymienione wyżej składniki w następujących przybliżonych ilościach.

Postać środka	% wagowych		
	Substancja czynna	Rozcieńczalnik	Substancja powierzchniowo czynna
Higroskopijne proszki	25—90	0—74	1—10
Zawiesiny lub roztwory w oleju	5—35	55—94	1—10
Zawiesiny w wodzie	10—50	40—89	1—10
Pyły	1—25	70—99	0—5
Granulki i tabletki	1—35	65—99	0—15
Koncentraty	90—99	0—10	0—2

Aktywność chwastobójczą związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku

stwierdzono drogą badań przeprowadzonych w cieplarni. Ziarna palusznika krwawego (*Digitaria spp.*), chwastnicy jednostronnej (*Echinochloa crus-galli*), owsa głuchego (*Avena fatua*), *Cassia tora*, *Ipomea spp.*, gorczycy (*Brassica spp.*), nagietka lekarskiego (*Tagetes spp.*), szczawiu (*Rumex crispus*) oraz bulwy cibora (*Cyperus rotundus*) zasiewano w piasku lub glebie i poddawano działaniu roztworów badanych środków chwastobójczych przed wzejściem roślin. Próby takie prowadzono równocześnie po wzejściu następujących roślin: sorgo (*Sorghum halepense*) w stadium czterech liści, palusznik krwawy i chwastnica jednostronna o trzech liściach oraz cibor o dwóch liściach. Testowane rośliny i rośliny kontrolne hodowano w cieplarni w ciągu 16 dni, a następnie porównywano je z sobą i wizualnie oceniano wyniki działania substancji chwastobójczych. Wyniki podano w tablicy 11, przy czym symbol C oznacza chlorozę, a symbol *G oznacza zahamowanie wzrostu. Oceniając ilościowo stopień uszkodzenia posługiwano się skalą od 0 do 10, przy czym 0 oznacza brak jakiegokolwiek efektu, zaś 10 maksymalny efekt polegający na całkowitym niszczeniu rośliny.

1

[illegible]

		Działanie przed wzejściem roślin				Działanie po wejściu roślin								
Nazwa związku	kg/ha	cibor	sorgo	palusznik krwawy	chwastrnica jednostronna	palusznik krwawy	chwastrnica jednostronna	owies głuchy	cibor	Cassia	Ipomoea spp.	gorczyca	nagietek	szczaw
Ester metylo- owy kwasu N-metylokar- bamylo-4- -izopropylo- imidotioallo- fanowego	11,2	9C	10C	10C	10C	10C	9C	10C	6C	10C	10C	10C	10C	10C
	2,24					10C	10C	10C	9C	10C	10C	10C	10C	10C
	1,12	8C	10C	10C	10C									
	0,22	0	10C	10C	7C									
Ester mety- lowy kwasu N-metylo- karbamylo- -4-cyklohek- syloimidotio- allofanowe- go	11,2	9C	10C	10C	10C	10C	10C	10C	9C	10C	10C	10C	10C	10C
	2,24					10C	10C	10C	5C	10C	10C	10C	10C	10C
	1,12	0	10C	10C	7C									
Ester mety- lowy kwasu N-dwuetylo- karbamylo-4- -alliloimido- tioallofano- wego	11,2	10C	10C	10C	10C	9C	10C	10C	5C	10C	10C	10C	10C	10C
	2,24					9C	9C	10C	2C	10C	10C	10C	10C	9C
Ester mety- lowy kwasu N-dwumety- lokarbamylo- -4-III-rzęd.- butyloimido- tioallofano- wego	11,2	9C	10C	10C	10C	9C	10C	10C	4C	10C	10C	10C	10C	10C
	2,24		10C	10C	9C	9C	9C	10C	2C	10C	10C	10C	10C	10C
	2,24	2C	10C	9C	10C	10C	10C	10C	3C	10C	10C	10C	10C	10C
	0,45					10C	10C	10C	0	10C	10C	10C	10C	10C
Ester mety- lowy kwasu N-butylokar- bamylo-4- -butyloimi- dotioallofa- nowego	11,2	9C	10C	10C	10C	10C	9C	10C	7C	10C	10C	10C	10C	10C
	2,24					10C	9C	10C	5C	10C	10C	10C	10C	10C
	1,12	10C	5C	7C	3C									
Ester mety- lowy kwasu N-dwumety- lokarbamy- lo-4,4-dwu- metyloimido- tioallofano- wego	2,24	0	4C	1C	2C	9C	9C	7C	0	10C	10C	10C	10C	10C
	0,45					7C	5C	3C	—	3C	5C	10C	3C	8C

		Działanie przed wzejściem roślin				Działanie po wzejściu roślin								
Nazwa związku	kg/ha	cibor	sorgo	palusznik krwawy	chwasznica jednostronna	palusznik krwawy	chwasznica jednostronna	owies głuchy	cibor	Cassia	Ipomoea spp.	gorczyca	nagietek	szczaw
Ester mety- lowy kwasu N-(pirrolido- nylo-1)kar- bamylo-4- -izopropylo- imidotioallo- fanowego	2,24	0	0C	10C	10C	9C	10C	10C	4C	10C	10C	10C	10C	10C
	0,45					9C	10C	10C	0	10C	10C	10C	10C	10C
Ester mety- lowy kwasu N-etylokar- bamylo-4- -1-feniloety- loimidotioal- lofanowego	2,24	0	5C	7C	9C	10C	10C	10C	5C	10C	10C	10C	10C	10C
	0,45					10C	10C	10C	2C	10C	10C	10C	10C	10C
Ester mety- lowy kwasu N-metylokar- bamylo-4- -III-rzęd.-bu- tyloimido- tioallofano- wego	2,24	2C	9C	10C	10C	10C	10C	10C	2C	10C	10C	10C	10C	10C
	0,45					10C	10C	10C	0	10C	10C	10C	10C	10C

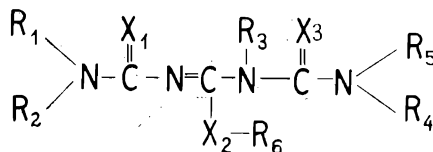
Zastrzeżenie patentowe

Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden no-
 45 w związek o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 , R_2 , R_4 i R_5 oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—8 atomach węgla, rodnik alkenylo-
 50 wy o 3 lub 4 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 3—8 atomach węgla, rodnik cykloalkenylowy o 5—8 atomach węgla, rodnik cykloalkiloalkilowy o 4—10 atomach węgla, rodnik dwucykloalkilowy o 7—10 atomach węgla, rodnik aryloalkilowy o 5—9 atomach węgla, rodnik alkinylo-
 55 wy o 3 lub 4 atomach węgla, rodnik metoksylo-
 wy lub rodnik fenylo-
 wy, przy czym wspomniany rodnik alkilowy lub alkenylo-
 wy może być podsta-
 60 wiony 1—3 atomami chloru, atomem bromu lub jodu, 1—7 atomami fluoru, grupą metoksylo-
 wą, etoksylo-
 wą, metylotio, etylotio, cyjanową, metoksy-
 karbonylową, etoksykarbonylową lub acetylową, a rodnik cykloalkilowy lub dwucykloalkilowy może
 być podstawiony 1—3 atomami chloru, atomem bromu, 1—2 rodnikami metylowymi lub rodnikiem
 65 alkilowym o 2—4 atomach węgla, zaś rodnik feny-
 lowy może być podstawiony 1—2 atomami chlo-
 ru lub bromu, atomem fluoru, grupą nitrową, cy-

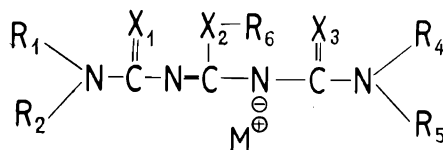
janową, rodnikiem alkilowym o 1—4 atomach wę-
 gla, grupą metoksylo-
 45 wą lub trójfluorometylową, a rodnik aryloalkilowy może być podstawiony ato-
 mem chloru lub rodnikiem metylowym, albo R_1
 i R_2 łącznie lub R_4 i R_5 łącznie oznaczają grupę o
 wzorze $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_2$ lub grupę o wzorze
 50 $-(CH_2)_n-$, w którym n oznacza liczbę całkowitą
 2—6, R_3 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o
 1—4 atomach węgla, rodnik alkenylo-
 55 wy o 3 lub 4 atomach węgla lub rodnik alkenylo-
 wy o 3 lub 4 atomach węgla, R_6 oznacza rodnik alkilowy o
 1—8 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 5—8
 atomach węgla, rodnik alkenylo-
 60 wy o 3—8 ato-
 mach węgla, rodnik fenylo-
 wy lub benzylowy, a
 X_1 , X_2 i X_3 są jednakowe lub różne i oznaczają
 atomy tlenu lub siarki, przy czym co najmniej
 65 jeden z podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 oznacza pod-
 stawnik inny niż atom wodoru, najwyżej jeden
 z tych podstawników oznacza rodnik fenylo-
 wy, podstawiony rodnik fenylo-
 60 wy, rodnik aryloalkilowy podstawiony, łączna licz-
 ba atomów węgla w podstawnikach R_1 i R_2 wy-
 nosi najwyżej 10, łączna liczba atomów węgla w
 podstawnikach R_4 i R_5 wynosi najwyżej 10, naj-
 65 wyżej jeden z podstawników R_1 i R_2 i najwyżej
 jeden z podstawników R_4 i R_5 oznacza rodnik me-

toksylowy, a w przypadku, gdy jeden z podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 stanowi rodnik metoksykarbonylometylowy lub etoksykarbonyloetylowy, a R_3 oznacza atom wodoru, wówczas tylko jeden z pozostałych podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 może być podstawnikiem innym niż atom wodoru, zaś w przypadku, gdy R_6 oznacza prosty rodnik alkilowy o 3—8 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 6—8 atomach węgla, lub rodnik benzylowy i R_3 oznacza atom wodoru, a jeden z podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 jest rodnikiem fenylowym, wówczas

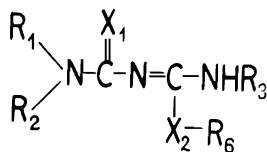
tylko jeden z pozostałych podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 może być inny niż atom wodoru, natomiast w przypadku, gdy jeden z podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 oznacza rodnik 2,5-dwuchlorofenylowy, a R_3 oznacza atom wodoru, wówczas tylko jeden z pozostałych podstawników R_1 , R_2 , R_4 i R_5 może być inny niż atom wodoru, albo co najmniej jedną sól związku o wzorze 1, w którym R_3 oznacza atom wodoru, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie.



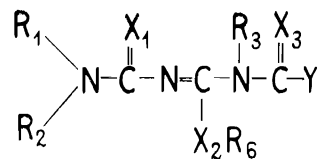
Wzór 1



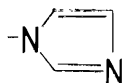
Wzór 1a



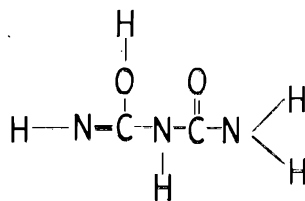
Wzór 2



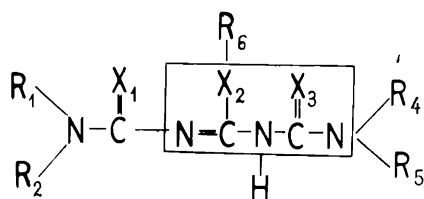
Wzór 3



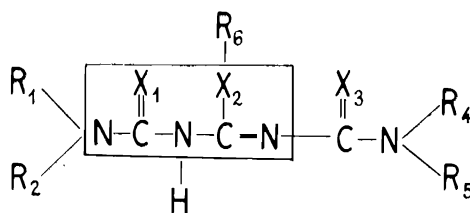
Wzór 4



Wzór 5



Wzdr 6a



Wzór 6 b