



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP A01n 9/20

Zgłoszono: 27.12.72 (P. 159120)

Pierwszeństwo: 9.11.71 dla zastrz. nr 1,3—5
Wielka Brytania

Int. Cl.² A01N 9/20

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.73

Opis patentowy opublikowano: 31. 03. 1978

CZYTELNIKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Haga (Holandia)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, który jako substancję czynną zawiera nowe pochodne karbonylowe.

Nowe pochodne karbonylowe wchodzące w skład środka według wynalazku przedstawione są jednym z dwu izomerycznych wzorów ogólnych 1 lub 2, w których R_1 i R_2 oznaczają grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, R_3 oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksykarbonylową zawierającą do 6 atomów węgla albo grupę fenylową, lub R_2 i R_3 łącznie oznaczają grupę polimetylenową zawierającą do 5 atomów węgla, R_4 oznacza grupę hydroksylową w której ewentualnie atom wodoru podstawiony jest metalem alkalicznym, grupę alkoksyłową o 1 do 6 atomach węgla, ewentualnie podstawioną grupę cyjanową, alkoksyłową, alkoksykarbonyłową zawierającą do 6 atomów węgla, lub grupą N-fenylokarbamoilową, grupę alkinyloksylową lub alkanoiloksylową zawierającą 1—6 atomów węgla, grupę karbamoiloksylową jedno-N-podstawioną grupą alkilową lub alkenylową zawierającą do 6 atomów węgla, grupą dwuchlorowcofenylową, grupę benzyloksylową, grupę aminową podstawioną grupą alkilową zawierającą do 6 atomów węgla lub grupą tiokarbamoilową, benzoilową lub dwunitrofenylową, R_5 oznacza grupę benzylową, ewentualnie podstawioną jednym lub więcej atomami chlorowca lub grupą alkilową o 1—6 atomach węgla oraz A oznacza wiązanie kowalencyjne lub grupę metylenową.

2

Termin grupa „acylowa” użyty tu jest w szerszym znaczeniu i odnosi się do grupy uzyskanej przez usunięcie grupy hydroksylowej z kwasu organicznego. Oznacza on zatem nie tylko pochodne grupy pochodzące z kwasów karboksylowych lub tiokarboksylowych, takie jak grupa alkanoilowa, -N-podstawiona grupa karbamoilowa lub tiokarbamoilowa, lecz również grupy pochodzące z pochodnych kwasu węglowego, takie jak grupy alkoksykarbonylowe.

Korzystnymi pochodnymi karbonyłowymi są związki o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 oznaczają grupę alkilową o 1—6 atomów węgla, np. grupę metylową lub etylową, R_3 oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksykarbonyłową zawierającą do 6 atomów węgla, jak np. grupa metylowa, etoksykarbonyłowa lub fenyłowa albo R_2 i R_3 łącznie oznaczają grupę polimetylenową zawierającą do 5 atomów węgla, jak np. grupa trójmetylenowa, R_4 oznacza grupę hydroksylową, w której ewentualnie atom wodoru podstawiony jest sodem, grupę alkoksyłową o 1—6 atomach węgla, jak np. grupa metoksyłowa, ewentualnie podstawiona przez grupę cyjanową, alkoksyłową lub alkoksykarbonyłową zawierającą do 6 atomów węgla, jak np. grupą metoksyłową, metoksykarbonyłową lub grupą N-fenylokarbamoilową, R_5 oznacza grupę alkinyloksylową lub alkanoiloksylową zawierającą do 6 atomów węgla, jak np. grupa propionyloksylowa lub acetoksyłowa, grupę karbamoiloksylową jedno-N-

-podstawioną grupą alkilową, zawierającą do 6 atomów węgla, jak np. grupa metylowa, etylowa lub propenylowa lub grupą dwuhalofenylową, jak np. grupa dwuchlorofenylowa, grupę benzyloksylową lub aminową podstawioną dwoma grupami alkilowymi o 1 do 6 atomach węgla, jak np. grupa metylowa, grupą tiokarbamoilową, benzoilową lub dwunitrofenylową, R_5 oznacza grupę benzyłową ewentualnie podstawioną dwoma atomami chloru lub grupą alkilową o 1–6 atomach węgla, jak np. grupą metylową oraz A oznacza wiązanie kowalencyjne lub grupę metylenową lub związki o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 i R_2 oznaczają grupę alkilową o 1–6 atomach węgla, jak np. grupa metylowa, R_3 oznacza grupę alkilową lub alkoksykarbonyłową zawierającą do 6 atomów węgla, jak np. grupa metylowa lub etoksykarbonyłową lub fenylową, R_4 oznacza grupę hydroksylową, R_5 oznacza grupę benzyłową ewentualnie podstawioną jednym lub więcej atomami chlorowca, lub grupą alkilową o 1–6 atomach węgla i A oznacza wiązanie kowalencyjne.

Szczególnie użytecznymi jako substancje czynne są następujące związki: oksym 2-acetylo-4-benzyloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dioksolanu, O-metyloksym 2-acetylo-4-benzyloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dioksolanu i oksym 2-acetylo-4-benzyloksymetylo-4-etylo-2-metylo-1,3-dioksolanu.

Należy zwrócić uwagę, że omawiane tu pochodne karbonylowe mogą wykazywać izomerię geometryczną i optyczną. Środek według wynalazku zawiera poszczególne izomery oraz ich mieszaniny.

Związki, w których R_4 oznacza grupę hydroksylową lub podstawioną grupę aminową otrzymuje się na drodze reakcji diolu o ogólnym wzorze 3 lub 4 ze związkiem o ogólnym wzorze 5, w którym A, R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie w obecności katalizatora kwasowego, takiego jak kwas p-toluenosulfonowy. Najdogodniej reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku, węglowodorze aromatycznym, takim jak benzen.

Związki, w których R_4 oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkoksylową lub alkinyloksylową, acyloksylową lub benzyloksylową otrzymuje się na drodze reakcji związku, w którym R_4 oznacza grupę hydroksylową z mocną zasadą, taką jak np. wodorek metalu alkalicznego, taki jak wodorek sodowy. Reakcję przeprowadza się dogodnie w polarnym rozpuszczalniku organicznym, takim jak tetrahydrofuran lub dwumetyloformamid. Jeśli to pożądaną, sól metalu alkalicznego utworzona w pierwszym etapie reakcji może być wydzielona z mieszaniny reakcyjnej.

Jeśli R_4 oznacza jedno-N-podstawioną grupę karbamoiloksylową związki te można alternatywnie otrzymywać na drodze reakcji związku, w którym R_4 oznacza grupę hydroksylową z izocyjanianem, dogodnie w obecności trzeciorzędowej aminy, takiej jak trójetyloamina.

Jak wspomniano powyżej, pochodne karbonylowe wchodzące w skład środka według wynalazku stosowane są jako herbicydy, a zwłaszcza jako herbicydy do zwalczania trawiastych chwastów przed wzejściem. Dlatego stosuje się je jako substancje czynne mieszanek chwastobójczych zawierających ponadto nośnik lub czynnik powierzchniowo czynny,

albo zarówno nośnik jak i czynnik powierzchniowo czynny, łącznie z aktywnym składnikiem, tj. przynajmniej jednym związkiem o wzorze 1 lub 2.

Użyty tu termin „nośnik” oznacza stałą lub płynną substancję, nieorganiczną lub organiczną i syntetyczną lub naturalną, którą miesza się lub formuje z aktywnym związkiem w celu ułatwienia użycia na rośliny, nasiona, glebę lub inne obiekty poddane działaniu herbicydu, jak również w celu ułatwienia przechowywania, transportu i manipulacji herbicydu.

Jako czynnik powierzchniowo czynny można stosować środek emulgujący, dyspergujący lub zwilżający i może to być czynnik jonowy lub niejonowy.

W mieszaninach chwastobójczych można stosować dowolne nośniki lub czynniki powierzchniowo czynne, używane zazwyczaj przy preparowaniu pestycydów a odpowiednio przykłady tych substancji można znaleźć np. w angielskim opisie patentowym nr 1 232 930.

Środek według wynalazku można przygotowywać w postaci zwilżalnych proszków, pyłów, granulatów, roztworów, koncentratów emulsyjnych, emulsji, koncentratów zawiesin i aerozoli. Zwilżalne proszki zawierają zazwyczaj 25, 50 lub 75% wagowych substancji czynnej, oraz, oprócz stałego nośnika, 3–10% wagowych czynnika dyspergującego i jeśli zachodzi potrzeba do 10% wagowych stabilizatora lub innych dodatków, takich jak środki przenikające i zlepiające.

Pyły przygotowuje się na ogół jako koncentraty pyłowe o składzie podobnym do zwilżalnych proszków lecz nie zawierające środka dyspergującego. Na polu są one rozcieńczane większą ilością stałego nośnika, tak aby uzyskać mieszaninę zawierającą zazwyczaj 0,5 do 10% wagowych substancji czynnej. Granulki posiadają na ogół rozmiar 10 do 100 BS mesh (1,676–0,152 mm) i można je wytwarzać metodami aglomeracji lub nasycenia. Granulki zawierają zazwyczaj 0,5 do 25% wagowych substancji czynnej i 0–10% wagowych dodatków, takich jak stabilizatory, modyfikatory opóźniające uwalnianie się związku i środki wiążące. Koncentraty emulsyjne, oprócz rozpuszczalnika i współrozpuszczalnika (jeśli potrzebny), zawierają zazwyczaj 10–50% wagowych (objętość środka toksycznego, 2–20% wagowych) objętość emulgatorów i 0–20% wagowych / objętość odpowiednich dodatków, takich jak stabilizatory, środki przenikające i inhibitory korozji.

Koncentraty zawiesin przygotowuje się tak aby uzyskać trwałe, niesedymetujące i dające się upłynnić produkty. Zawierają one zazwyczaj 10–75% wagowych substancji czynnej, 0,5 do 15% wagowych czynników dyspergujących, 0,1–10% wagowych środków suspensyjnych, takich jak koloide ochronne i środki tioksotropowe, 0–10% wagowych odpowiednich dodatków, takich jak środki przeciwpiankowe, inhibitory, stabilizatory, środki przenikające i zlepiające oraz nośnik, taki jak woda i ciecze organiczne, w których środek toksyczny jest w zasadzie nierozpuszczalny. W nośniku można rozpuścić pewne organiczne ciała stałe lub sole nieorganiczne, które zapobiegają sedymentacji lub zamarzaniu w wodzie.

Środki chwastobójcze według wynalazku mogą stanowić również wodne dyspersje i zawiesiny, na przykład mieszaniki uzyskane przez rozcieńczenie zwilżalnych proszków lub koncentratów. Mogą to być emulsje typu woda w oleju lub olej w wodzie i mogą mieć konsystencję podobną do majonezu.

Mieszaniki mogą również zawierać inne składniki, jak na przykład inne pestycydy, zwłaszcza insektycydy, herbicydy, środki grzybobójcze i niszczące roztozce.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. Oksym 2-acetylo-4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dioksolanu (izomer A i B)

20 g 3-benzylloksy-2-metylopropanodiolu-1,2, 10 g monooksymu butadienu-2,3 i 0,2 g kwasu p-toluenosulfonowego w 50 ml benzenu ogrzewa się w ciągu 16 godzin w temperaturze wrzenia przy użyciu naczynia Deana-Starka. Gdy w naczyniu zbierze się w sumie 0,8 ml wody, z mieszaniny reakcyjnej usuwa się rozpuszczalnik i pozostałość rozdziela się chromatograficznie na silikażelu przy użyciu mieszaniny chlorku metylenu i eteru w stosunku 4:1. Na podstawie widma IR i NMR stwierdza się, że produkt jest mieszaniną izomerów. Po krystalizacji tej mieszaniny z eteru naftowego o temperaturze wrzenia 60–80°C otrzymuje się czysty izomer A o temperaturze 83–84°C.

Wyniki analizy. Wartości obliczone dla $C_{18}H_{21}NO_4$: C — 64,5, H — 7,6, N — 5,0%. Wartości oznaczone: C — 64,7, H — 7,4, N — 5,1%. Ługi macierzyste po krystalizacji mieszaniny izomerów odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość krystalizuje się z eteru, naftowego. Na podstawie widma NMR stwierdza się, że uzyskany produkt jest mieszaniną ca 75% izomeru B i 25% izomeru A. Izomer B charakteryzuje pasmo absorpcji przy 3380 cm^{-1} na jego widmie IR.

Przykład II. O-/N-etylokarbamilo-/oksym 2-

acetylo-4-benzylloksymetylo-4-etylo-2-metylo-1,3-dioksolanu

0,6 g oksymu 2-acetylo-4-benzylloksymetylo-4-etylo-2-metylo-1,3-dwuoksolanu (uzyskanego sposobem podobnym do opisanego w przykładzie I) w 25 ml chlorku metylenu poddaje się działaniu 0,2 g etylofizocyjanianu i 2 kropli trójetyloaminy. Rozpuszczalnik usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość rozpuszcza się w eterze naftowym. Roztwór dekantuje się z nad nierozpuszczalnej trójetyloaminy i po odparowaniu uzyskuje się pożądaný produkt. Wyniki analizy. Wartości obliczone dla $C_{19}H_{23}N_2O_5$: O — 62,6, H — 7,7, N — 7,7%. Wartości oznaczone: C — 62,6, H — 8,0, N — 7,3%.

Przykład III. O-propargilooksym 2-acetylo-4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolanu

1,49 g oksymu 2-acetylo-4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dioksolanu (mieszaniny izomerów otrzymanych według przykładu I w stosunku 50:50) przeprowadza się w sól sodową na drodze reakcji z 0,12 g wodoru sodowego w 20 ml dwumetyloformamidu. Do roztworu soli dodaje się 0,6 g bromku propargilu i mieszaninę pozostawia się na okres 16 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie wlewa się ją do wody i ekstrahuje eterem. Eterowe ekstrakty suszy się i eter usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość oczyszcza się chromatograficznie na silikażelu przy użyciu chlorku metylenu, a następnie mieszaniny chlorku metylenu i eteru w stosunku 4:1 jako eluentu i otrzymuje się pożądaný produkt.

Wyniki analizy. Wartości obliczone dla $C_{18}H_{23}NO_4$: C — 68,1, H — 7,3, N — 4,4%. Wartości oznaczone: C — 68,3, H — 7,2, N — 4,2%.

Przykład IV. Sposobami podobnymi do opisanych w przykładach I–III otrzymuje się kolejne związki. Ich własności fizyczne i skład elementarny podano w tabeli 1.

Tabela I

Związek	Temp. top. °C	Wyniki analizy
oksym 2-acetylo-4-benzylloksymetylo-4-etylo-2-metylo-1,3-dioksolanu	95–96	Wartości obliczone dla $C_{18}H_{23}NO_4$: C—65,5, H—7,9, N—4,8% Wartości oznaczone: C—65,8, H—8,2, N—4,7%
O-benzylloksym 2-acetylo-4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{22}H_{27}NO_4$: C—71,5, H—7,4, N—3,8% Wartości oznaczone: C—71,9, H—7,5, N—3,5%
O-metyloksym 2-acetylo-4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{18}H_{23}NO_4$: C—65,5, H—7,9, N—4,8% Wartości oznaczone: C—64,4, H—7,8, N—4,3%
O-cyjanometyloksym 2-acetylo-4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{17}H_{22}N_2O_4$: C—64,1, H—7,0, N—8,8% Wartości oznaczone: C—63,7, H—6,9, N—8,9%
O-/metoksykarbonylometylo/ oksym 2-acetylo-4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{18}H_{25}NO_6$: C—61,5, H—7,2, N—4,0% Wartości oznaczone: C—61,0, H—7,0, N—3,8%
Oksym-2-acetylo-5-benzylloksy-2,5-dwumetylo-1,3-dwuoksolanu	146–149	Wartości obliczone dla $C_{18}H_{21}NO_4$: C—64,5, H—7,6, N—5,0% Wartości oznaczone: C—64,1, H—7,7, N—5,3%
Oksym 2-benzoilo-4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolanu (izomer A)	135–138	Wartości obliczone dla $C_{20}H_{33}NO_4$: C—70,4, H—6,8, N—4,1% Wartości oznaczone: C—70,8, H—6,9, N—4,0%

Związek	Temp. top. °C	Wyniki analizy
Oksym 2-benzoilo-4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolanu (izomer B)	85-86	Wartości obliczone dla $C_{20}H_{39}NO_4$: C—70,4, H—6,8, N—4,1% Wartości oznaczone: C—69,4, H—6,8, N—3,8%
Ester etylowy kwasu 2-/4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolan-2-yl/-2-hydroksyiminooctowego	olej	Wartości obliczone dla $C_{17}H_{25}NO_6$: C—60,5, H—6,9, N—4,2% Wartości oznaczone: C—60,9, H—6,8, N—4,4%
Ester etylowy kwasu 2-/4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolan-2-yl/-2-metoksyiminooctowego	olej	Wartości obliczone dla $C_{18}H_{25}NO_6$: C—61,5, H—7,2, N—4,0% Wartości oznaczone: C—62,3, H—7,3, N—3,9%
Ester etylowy kwasu 2-/4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolan-2-yl/-2-acetoksyiminooctowego	olej	Wartości obliczone dla $C_{19}H_{25}NO_7$: C—60,1, H—6,6, N—3,7% Wartości oznaczone: C—61,0, H—6,8, N—3,9%
Ester etylowy kwasu 2-/4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolan-2-yl/-2-/N-metylokarbamoiloksyimino/-octowego	olej	Wartości obliczone dla $C_{19}H_{25}N_2O_8$: C—57,9, H—6,6, N—7,1% Wartości oznaczone: C—57,7, H—6,5, N—6,7%
4-benzylloksymetylo-4-metylo-1,3-dwuoksolan-2-spiro-2-hydroksyiminocyklopentan	olej	Wartości obliczone dla $C_{16}H_{21}NO_4$: C—66,0, H—7,3, N—4,8% Wartości oznaczone: C—66,0, H—7,2, N—4,2%
Ester etylowy kwasu 2-/4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolan-2-yl/-2-/N-allylokarbamoiloksyimino/octowego	olej	Wartości obliczone dla $C_{21}H_{28}N_2O_7$: C—60,0, H—6,7, N—6,7% Wartości oznaczone: C—60,1, H—6,7, N—7,0%
O-/N-metylokarbamoilooksym-4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-2-formylo-1,3-dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{16}H_{22}N_2O_5$: C—59,6, H—6,9, N—8,7% Wartości oznaczone: C—59,8, H—7,1, N—8,4%
O-metoksymetyloksym 4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-2-formylo-1,3-dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{16}H_{22}NO_5$: C—62,1, H—7,5, N—4,5% Wartości oznaczone: C—62,2, H—7,8, N—4,2%
O-/N-fenylkarbamoilometylo/oksym 4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-2-formylo-1,3-dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{22}H_{26}N_2O_5$: C—66,3, H—6,6, N—7,0% Wartości oznaczone: C—65,1, H—6,6, N—6,4%
O-/N-metylokarbamoil/oksym-4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-2-/2-oksopropilo/1,3-dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{18}H_{26}N_2O_5$: C—61,7, H—7,4, N—8,0% Wartości oznaczone: C—61,9, H—7,8, N—7,6%
O-metyloksym-4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-2-/oksopropilo/1,3-dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{17}H_{25}NO_4$: C—66,5, H—8,2, N—4,6% Wartości oznaczone: C—67,0, H—8,5, N—4,0%
Oksym 2-acetylo-4-/2,6-dwuchlorobenzylloksymetylo/-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolanu (mieszanina izomerów)	75-100	Wartości obliczone dla $C_{15}H_{19}NO_4Cl_2$: C—51,8, H—5,5, N—4,0% Cl—20,4% Wartości oznaczone: C—51,3, H—5,5, N—3,9% Cl—20,2%
Oksym 2-acetylo-2,4-dwumetylo-4-/2-metylobenzylloksymetylo/-1,3-dwuoksolanu (izomer 1)	olej	Wartości obliczone dla $C_{16}H_{23}NO_4$: C—65,5, H—7,9, N—4,8% Wartości oznaczone: C—65,2, H—7,9, N—4,8%
Oksym 2-acetylo-2,4-dwumetylo-4-/2-metylobenzylloksymetylo/-1,3-dwuoksolanu (izomer 2)	olej	Wartości obliczone dla $C_{16}H_{23}NO_4$: C—65,5, H—7,9, N—4,8% Wartości oznaczone: C—65,6, H—7,9, N—4,6%
2,4-dwunitrofenylohydrazon 2-acetylo-4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolanu (mieszanina izomerów)	olej	Wartości obliczone dla $C_{21}H_{24}N_4O_7$: C—56,8, H—5,4, N—12,6% Wartości oznaczone: C—57,9, H—5,9, N—12,0%
dwumetylohydrazon 2-acetylo-4-benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{17}H_{20}N_2O_3$: C—66,6, H—8,6, N—9,1% Wartości oznaczone: C—66,9, H—8,7, N—8,9%

Związek	Temp. top. °C	Wyniki analizy
tiosemikarbazon 2-acetylo-4-benzyl- loksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3- -dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{16}H_{23}N_3SO_3$: C—57,0, H—6,9, N—12,5% Wartości oznaczone: C—56,8, H—7,0, N—11,8%
benzoilohydrazon 2-acetylo-4- benzylloksymetylo-2,4-dwumetylo- -1,3-dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{22}H_{26}N_2O_4$: C—69,1, H—6,8, N—7,3% Wartości oznaczone: C—68,9, H—7,1, N—7,0%
ester etylowy kwasu 2-/4-benzyl- loksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwu- oksolan-2-yl/-2-/N-fenyllokarbazo- filokarbamoiloksyimino/octowego	olej	Wartości obliczone dla $C_{24}H_{29}N_2O_7$: C—63,1, H—6,2, N—6,1% Wartości oznaczone: C—63,4, H—6,2, N—5,7%
ester etylowy kwasu 2-/4-benzyl- loksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dwu- oksolan-2-yl/-2-/N-/2,4-dwuchloro- fenilo/karbamoiloksyimino/octo- wego	olej	Wartości obliczone dla $C_{24}H_{26}N_2O_7Cl_2$: C—54,9, H—5,0, N—5,3% Wartości oznaczone: C—51,8, H—4,7, N—4,9%
oksym 2-benzoilo-5-benzylloksy- -2,5-dwumetylo-1,3-dwuoksanu (mieszanina izomerów)	148-155	Wartości obliczone dla $C_{20}H_{23}NO_4$: C—70,4, H—6,8, N—4,1% Wartości oznaczone: C—70,0, H—6,6, N—3,8%
sól sodowa oksymu 2-acetylo-4-ben- zylloksymetylo-4-etylo-2-metylo- -1,3-dwuoksolanu	—	Wartości obliczone dla $C_{16}H_{23}NO_4Na$: C—60,9, H—7,0, N—4,4% Wartości oznaczone: C—60,3, H—7,5, N—4,1%
ester etylowy kwasu 2-/5-benzyl- loksy-2,5-dwumetylo-1,3-dwuoksan- -2-yl/-2-hydroksyliminooctowego	110-111	Wartości obliczone dla $C_{17}H_{23}NO_6$: C—60,5, H—6,9, N—4,2% Wartości oznaczone: C—59,1, H—6,8, N—4,2%
oksym 4-benzylloksymetylo-2,4-dwu- metylo-2-formylo-1,3-dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{14}H_{19}NO_4$: C—63,4, H—7,2, N—5,3% Wartości oznaczone: C—63,4, H—7,4, N—5,4%
sól sodowa oksymu 4-benzylloksy- metylo-2,4-dwumetylo-2-formylo- -1,3-dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{14}H_{18}NO_4Na$: C—58,5, H—6,3, N—4,9% Wartości oznaczone: C—58,6, H—6,8, N—4,3%
oksym 4-benzylloksymetylo-2,4-dwu- metylo-2-/2-oksypropylo-1,3-dwu- oksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{16}H_{23}NO_4$: C—65,5, H—7,9, N—4,8% Wartości oznaczone: C—65,9, H—8,1, N—4,7%
oksym 4-benzylloksymetylo-4-etylo- -2-formylo-2-metylo-1,3-dwuokso- lanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{15}H_{21}NO_4$: C—64,5, H—7,6, N—5,0% Wartości oznaczone: C—64,6, H—7,6, N—4,9%
O-metylooksym 4-benzylloksymety- lo-3,4-dwumetylo-2-formylo-1,3- -dwuoksolanu	olej	Wartości obliczone dla $C_{15}H_{21}NO_4$: C—64,5, H—7,6, N—5,0% Wartości oznaczone: C—65,9, H—7,8, N—4,9%

Przykład V. Działanie chwastobójcze.

W celu oceny chwastobójczego działania związków będących substancją czynną środka według wynalazku, testowano je przy użyciu następujących, reprezentatywnych roślin: kukurydza *Zea mays* (Mz) 50 ryż *Oryza sativa* (R); twara *Echinochloa crusgalli* (BG); groch *Pisum sativum* (P); siemie lniane *Linum usitatissimum* (L); gorczyca *Sinapis alba* (M) 55 i burak cukrowy *Beta vulgaris* (SB).

Rośliny trawiaste traktowano w teście jako chwasty do zwalczania. Związki otrzymane sposobem według wynalazku wykazują aktywność przeciwko takim chwastom jak chwastnica jednostronna (BG), natomiast nie uszkadzają roślin uprawnych, jak burak cukrowy (SB).

Przeprowadzono testy dwójakiego rodzaju, przed wejściem i po wejściu roślin. Zgodnie z testem przed 60 wejściem roślin, ciekłą mieszaniką związku natrys-

kiwano glebę, w której właśnie posiano nasiona wspomnianych roślin. Test po wejściu roślin przeprowadzono dwoma sposobami, tj. nawilżano glebę i natryskiwaną ulistnienie. Zgodnie z pierwszym sposobem, glebę, w której rosły wysiane rośliny, 55 pokrywano ciekłą mieszaniną zawierającą związek będący przedmiotem wynalazku. Drugi sposób polegał na natryskiwaniu wysianych roślin taką mieszaniką.

Jako glebę w testach stosowano sterylizowaną parą, zmodyfikowaną mieszaniną John Compost, w której połowę torfu (w luźnej masie) zastąpiono ziemią kompostową.

Mieszaniki stosowane w testach przygotowywano przez rozcieńczenie wodą roztworów związków w acetonie, zawierających 0,4% wagowych produktu kondensacji afkilofenol — tlenek etylenu, dostępnego pod nazwą handlową Triton X-155. W tes-

tach z natryskiwaniem gleby i ulistnienia, acetonowe roztwory rozcieńczano równoobjętościową ilością wody i uzyskane mieszanki nakładano w takich dwóch dawkach aby odpowiednio uzyskać 10 i 1 kg aktywnej substancji na hektar w objętości odpowiadającej 400 l na hektar. W testach z nawilżaniem gleby, jedną objętość acetonowego roztworu rozcieńczano wodą do 155 objętości i uzyskaną mieszanką pokrywano glebę stosując dawkę odpowiadającą 10 kg aktywnej substancji na hektar w objętości równoważnej około 3000 l na hektar.

Dla celów kontrolnych, w testach „przed wzejściem” badano obsianą glebę nie poddaną działaniu

związku oraz w testach „po wzejściu” badano nie-poddaną działaniu związku glebę, w której rosły wysiane rośliny.

Działanie chwastobójcze związków oceniano wizualnie po upływie 7 dni od natryskiwania ulistnienia i pokrycia gleby oraz po upływie 11 dni od natryskiwania gleby, a wyniki oznaczano na skali od 0 do 9. Wartość 0 wskazuje na brak efektów działania środka na rośliny, wartość 2 wskazuje, że świeża masa liście i łodygi roślin zmniejszyła się o około 25%, wartość 5 wskazuje zmniejszenie tej masy o około 55%, wartość 9 — zmniejszenie o 95% itd. Wyniki tych testów przedstawiono w tabeli II.

Tabela II
związek o wzorze 6

Związek						Daw- ka kg/ ha	Po wejściu		Przed wejściem
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	A		Pokrycie gleby roztworem	Spryskiwa- nie ulist- nienia	Spryski- wanie gleby
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	OH	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	7770021	7560983 4320000	9992207 8990000
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	OCNH C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	4271001	5355775 0001421	2490000 0040000
CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH	C ₆ H ₅ (izom. B)	wiąz. kował	10 1	8480000	7182882 0030100	9997461 8990000
CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH	C ₆ H ₅ (izom. A)	wiąz. kował	10 1	6560001	6574884 0021110	9992643 7990022
CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	0040000	0071242 0000000	0090000 0800000
CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ C= =HC ₂	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	8080000	1083751 0000010	9998676 4891000
CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	7080000	6285873 0001000	9998602 6992000
CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CN	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	7060000	1150450 0000000	8790100 0080000
CH ₃	CH ₃	-CO OC ₂ H ₅	OCNH CH ₃	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	6050000	4340320 0000000	8993444 3690000
CH ₃	-CH ₂ /3-		OH	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	7370000	4271993 0000000	9996441 0790000
CH ₃	CH ₃	-CO OC ₂ H ₅	OCNH CH ₂ CH= =CH ₂	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	5060000	6062400 0020100	8995500
CH ₃	CH ₃	-CO OC ₂ H ₅	OCNH C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	2050000	1052433 0000000	2993300 0040000
CH ₃	CH ₃	-CO OC ₂ H ₅	3,4-dwu- chloro- -C ₆ H ₅ -NH- -CO-O-	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	0030000	2381998 0000410	2980433 0220000
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	ONa	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	8360000	7584881 4020210	9998502 8990000
CH ₃	CH ₃	H	OH	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	7271601	7384874 1161200	9998877 7891304

Tablica II (c.d.)

Związek						Dawka kg/ /ha			
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	A				
CH ₃	CH ₃	H	ONa	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	7071100	5284883 0021420	8898530 0093000
CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	8171600	7285875 1031330	9998730 7895400
CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH	C ₆ H ₅	CH ₂	10 1	6175000	7284881 1030210	9990530 6790000
C ₂ H ₅	CH ₃	H	OH	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	8380226	8392887 8070525	9994646 7890300
CH ₃	CH ₃	H	CONHCH ₃	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10	7072000	7283893 0050210	8897356 3291000
CH ₃	CH ₃	H	OCH ₂ OCH ₃	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	7071203	8284997 0030332	9998763 8892200
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CONHCH ₃	C ₆ H ₅	CH ₂	10 1	3250000	2162785 0031230	8996356 0890000
CH ₃	CH ₃	H	OCH ₂ CO NHC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	3082000	1072424 0010000	5593700 2480000
CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₅	CH ₂	10 1	7270000	6384887 0000002	9990600 4590900
CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH	2,6- dwo- chloro- fenylo- wa	wiąz. kował	10 1	6570002	2241462 0000010	8993537 6890000
CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH	2-metylo- fenylo- wa (izomer A)	wiąz. kował	10 1	6660202	3332584 3241221	9990532 8990101
CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH	2-metylo- fenylo- wa (izomer B)	wiąz. kował	10 1	6660000	2262798 0030110	8994313 6890000
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2,4-dwuni- tro -C ₆ H ₅ - -NH	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	0000000	2251721 0000300	0070000 0000000
CH ₃	CH ₃	CH ₃	N/CH ₃ /2	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	4360000	7385993 1000500	7993574 1992000
CH ₃	CH ₃	CH ₃	NHCSNH ₂	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	2450000	0071432 0000000	5890000 0300000
CH ₃	CH ₃	CH ₃	NHCOC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	wiąz. kował	10 1	6670000	0082432 0000000	7997000 1653000

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną co najmniej jedną nową pochodną karbonylową przedstawioną jednym z dwu izomerycznych wzorów ogólnych 1 lub 2, w których R₁ i R₂ oznaczają alkilową o 1—6 atomach węgla, R₃ oznacza grupę alkilową lub alko-

ksykarbonylową zawierającą do 6 atomów węgla, lub grupę fenylową, R₄ oznacza grupę hydroksylo-
lową, grupę alkoksylo-
lową, grupę alkoksylo-
lową o 1—6 atomach węgla, ewentualnie podstawioną grupą cyjanową lub grupę alkoksykarbonylową zawierającą do 6 atomów węgla, grupę benzyloksylo-
lową, grupę alkinilo-
lową lub alkanilo-
lową zawierającą do 6 atomów węgla lub grupę karbamilo-
lową podsta-

wioną przy azocie grupą alkilową zawierającą 1—6 atomów węgla, R_5 oznacza grupę benzylową, a A oznacza wiązanie kowalencyjne oraz obojętny nośnik i/lub substancję powierzchniowo czynną.

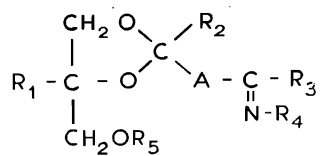
2. Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jedną nową pochodną karbonylową, przedstawioną wzorem izomerycznym 1 lub 2, w którym R_1 i R_2 oznaczają grupę metylową lub etylową, R_3 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, lub R_2 i R_3 oznaczają łącznie grupę polimetylenową zawierającą do 5 atomów węgla R_4 oznacza grupę hydroksylową w której atom wodoru jest podstawiony atomem metalu alkalicznego, grupę alkoksylową podstawioną grupą alkoksylową zawierającą do 6 atomów węgla lub grupą N-fenylkarbamoilową, grupę karbamoiloksyłową podstawioną przy azocie grupą alkenylową zawierającą do 6 atomów węgla lub grupą dwuchlorowcofenylową, grupę aminową podstawioną grupą

alkilową zawierającą do 6 atomów węgla lub grupą tiokarbamoilową, benzoilową lub dwunitrofenilową, R_5 oznacza podstawioną jednym lub więcej atomami chlorowca lub grupą alkilową zawierającą do 6 atomów węgla, grupę benzylową gdy A oznacza wiązanie kowalencyjne lub R_5 oznacza grupę benzylową gdy A oznacza grupę metylenową oraz obojętny nośnik i/lub substancję powierzchniowo czynną.

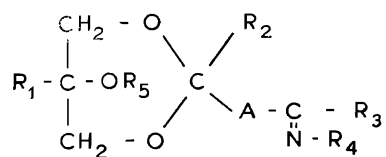
3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera oksym 2 acetylo-4-benzyloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dioksolanu.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera O-metylooksym 2 acetylo-4-benzyloksymetylo-2,4-dwumetylo-1,3-dioksolanu.

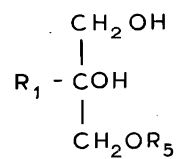
5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera oksym 2-acetylo-4-benzyloksymetylo-4-etylo-2-metylo-1,3-dioksolanu.



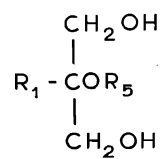
WZOR 1



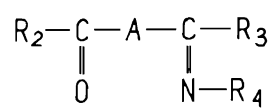
WZOR 2



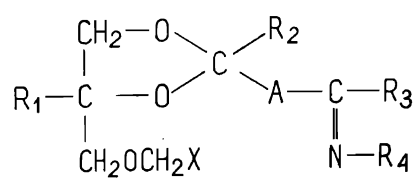
WZOR 3



WZOR 4



Wzór 5



Wzór 6