



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.09.73 (P. 165417)

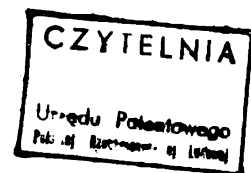
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C07c 143/80

Int. Cl.²
C07C 143/80



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Eli Lilly and Company, Indianapolis (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania nowych N⁴,N⁴-dwupodstawionych 3,5-dwunitrosulfanilamidów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych N⁴,N⁴-dwupodstawionych 3,5-dwunitrosulfanilamidów o wzorze ogólnym 1, w którym R¹ oznacza atom wodoru lub grupę R², a każda grupa R² niezależnie oznacza niższą grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, niższą grupę alkenylową o 3—4 atomach węgla, niższą grupę alkinyłową o 3—4 atomach węgla lub grupę o wzorze —CH₂—CH₂(CH₂)_n—Y, w którym n oznacza liczbę 0 lub 1, a Y oznacza grupę metoksyłową, cyjanową, atom bromu lub chloru, przy czym podstawniki oznaczone symbolami R¹ i R² zawierają w sumie 2—8 atomów węgla, R³ oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a każdy podstawnik R⁴, jeżeli występuje oddzielnie oznacza grupę propylową lub oba podstawniki R⁴ razem z atomem azotu tworzą pierścień azyrydynowy, pirolidynowy, piperydynowy, sześciowodorozepinowy, morfolinowy lub piperazynowy, albo wymienione pierścienie podstawione niższą grupą alkilową lub dwualkilową o nie więcej niż 3 atomach węgla. Związki te są użyteczne jako substancja czynna środka chwastobójczego.

Sposób według wynalazku polega na reakcji sulfanilamidu o wzorze 2 z aminą o wzorze 3, w których to wzorach R¹, R², R³ i R⁴ mają wyżej podane znaczenie, w obecności formaldehydu lub paraformaldehydu. Proces prowadzi się w sposób typowy dla reakcji Mannicha. Sulfanilamid miesza się na ogół z aminą i dodaje formaldehyd w postaci wodnego roztworu lub w postaci paraformaldehydu.

2

Można stosować rozpuszczalnik, taki jak alkohol, jednakże jest to zbyt częste jeżeli aldehyd mrówkowy stosuje się w postaci roztworu. Reakcja zachodzi w szerokim zakresie temperatur, od temperatury pokojowej do temperatur wrzenia. Wydzielanie i ewentualnie oczyszczanie produktu przeprowadza się ogólnie znanymi metodami.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku występują zwykle w postaci krystalicznej.

Stanowią one podstawione sulfanilamidy o budowie i położeniu podstawników określonym wzorem 4. Jeżeli nie zaznaczono inaczej, grupy alifatyczne mają łańcuchy proste.

Związki o wzorze 1 wykazują silne i szerokie działanie chwastobójcze, przy czym można je stosować do łodygi, liścia, kwiatu, owocu, korzenia, nasienia, albo innej części rośliny, w ilości hamującej jej wzrost. Związki te niekoniecznie niszczą niepożądaną roślinność. Wystarcza, że hamują wzrost niepotrzebnej rośliny.

W przypadku gdy pożądane jest selektywne działanie środka chwastobójczego wystarczające jest nieznaczne zahamowanie wzrostu, szczególnie gdy połączone jest ono z naturalnie występującymi warunkami, takimi jak ograniczona wilgotność i podobne, które są bardziej niebezpieczne dla roślin selektywnie zahamowanych, niż dla uprawy właściwej.

Związki utworzone sposobem według wynalazku mogą być stosowane jako selektywne środki chwa-

stobójcze w uprawach bawełny, zboża, sorgo, soi i podobnych. W takim przypadku związek stosuje się przed wejściem zarówno uprawy jak i chwastów lub korzystniej, ze względu na stosowanie spryskiwania, po wejściu właściwej uprawy, ale zarówno przed wejściem jak i po wejściu chwastów.

Związki te stosuje się do niszczenia chwastów na okresowo nie uprawianej glebie. Można je także stosować na tak zwanym ugorze na wiosnę w celu zahamowania wzrostu roślin aż do jesiennych lub następnych, wiosennych upraw, albo na jesieni w celu zahamowania wzrostu roślin przed wiosną lub przed jesiennymi uprawami. Związki wytworzone sposobem według wynalazku stosuje się do niszczenia chwastów na plantacjach różnych gatunków drzew, takich jak cytrusowe i inne. Można je też stosować na torfowiskach a ponadto do niszczenia chwastów w wodzie.

Związki o wzorze 1 można wykorzystywać w postaci niezmienionej, jakkolwiek korzystnie stosuje się je w formie zmodyfikowanej, a mianowicie jako składnik aktywny środka stosowanego do zahamowania wzrostu rośliny. Składnik aktywny można mieszać na przykład z wodą lub inną cieczą lub cieczami, korzystnie stosując środki powierzchniowo czynne. Składnik aktywny można również mieszać z dokładnie rozdrobnioną substancją stałą, którą może stanowić środek powierzchniowo czynny. Uzyskuje się wówczas łatwo zwilżalny proszek, który łatwo rozprowadza się w wodzie lub innej cieczy, albo który można zastosować bezpośrednio w postaci pyłu.

Można też wykorzystywać inne, znane fachowcom metody.

Przykład. Wytwarzanie N¹-piperydynometylo-3,5-dwunitro-N⁴,N⁴-dwupropylosulfanilamidu.

3,5-dwunitro-N⁴,N⁴-dwupropylosulfanilamid (4,0 g; 0,012 mola) i 1 ml formaldehydu rozpuszcza się w etanolu i dodaje 0,8 g (0,11 mola) piperydyny. W wyniku dodawania piperydyny temperatura roztworu wzrasta i wydziela się żółty osad N¹-piperydynometylo-3,5-dwunitro-N⁴,N⁴-dwupropylosulfanilamidu. Osad ten odsącza się, przemycza wodą i rekrytalizuje z etanolu. Otrzymuje się produkt końcowy o temperaturze topnienia 138—140°C.

Analiza:

Obliczono: 48,75 C; 6,59 H; 15,79 N.

Znaleziono: 48,04 C; 6,22 H; 15,68 N.

W sposób analogiczny do wyżej opisanego otrzymuje się następujące związki:

N¹-dwupropyloaminometylo-3,5-dwunitro-N⁴,N⁴-dwupropylosulfanilamid, temperatura topnienia 95—97°C.

N¹-(2,5-dwumetylopirolidynometylo)-3,5-dwunitro-

-N⁴,N⁴-dwupropylosulfanilamid, temperatura topnienia 145—147°C.

N¹-(2-etylopiperydynometylo)-3,5-dwunitro-N⁴,N⁴-dwupropylosulfanilamid, temperatura topnienia 130—132°C.

N¹-sześciowodoroazepinometylo-3,5-dwunitro-N⁴,N⁴-dwupropylosulfanilamid, temperatura topnienia 137—139°C.

N¹-(2,2-dwumetyloazyrydynometylo)-3,5-dwunitro-N⁴,N⁴-dwupropylosulfanilamid, temperatura topnienia 124—127°C.

N¹-(3-metylopiperydynometylo)-3,5-dwunitro-N⁴,N⁴-dwupropylosulfanilamid, temperatura topnienia 145—148°C.

N¹-metylo-N¹-piperydynometylo-3,5-dwunitro-N⁴,N⁴-dwupropylosulfanilamid, temperatura topnienia 89—91°C.

N¹-morfolinometylo-3,5-dwunitro-N⁴,N⁴-dwupropylosulfanilamid, temperatura topnienia 105—108°C.

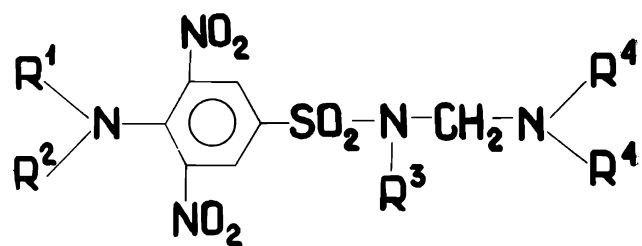
N¹-(4-metylo-1-piperazynylometylo)-3,5-dwunitro-N⁴,N⁴-dwupropylosulfanilamid, temperatura topnienia 95—98°C.

N¹-metylo-N¹-morfolinometylo-3,5-dwunitro-N⁴,N⁴-dwupropylosulfanilamid, temperatura topnienia 103—106°C.

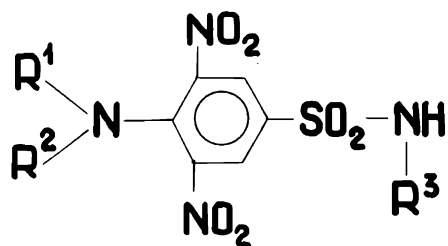
N¹-(4-metylopiperydynometylo)-3,5-dwunitro-N⁴,N⁴-dwupropylosulfanilamid, temperatura topnienia 155—157°C.

Zastrzeżenie patentowe

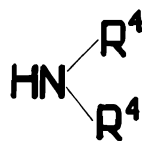
Sposób wytwarzania nowych N⁴,N⁴-dwupodstawionych 3,5-dwunitrosulfanilamidów o wzorze ogólnym 1, w którym R¹ oznacza atom wodoru lub grupę R², a grupa R² niezależnie oznacza niższą grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, niższą grupę alkenylową o 3—4 atomach węgla, niższą grupę alkinyłową o 3—4 atomach węgla lub grupę o wzorze —CH²—CH₂—(CH₂)_n—Y, w którym n oznacza liczbę 0 lub 1, a Y oznacza grupę metoksyłową, cyjanową, atom bromu lub chloru, przy czym grupy oznaczone symbolami R¹ i R² zawierają w sumie 2—8 atomów węgla, R³ oznacza atom wodoru lub grupę metylową, każdy podstawnik R⁴, jeżeli występuje oddzielnie oznacza grupę propylową lub oba podstawniki R⁴ razem z atomem azotu tworzą pierścień azyrydynowy, pirolidynowy, piperydynowy, sześciowodoroazepinowy, morfolinowy lub piperazynowy, albo wymienione pierścienie podstawione niższą grupą alkilową lub dwualkilową o nie więcej niż 3 atomach węgla, **znamienny tym**, że sulfanilamid o wzorze 2 poddaje się reakcji z aminą o wzorze 3, w których to wzorach R¹, R², R³ i R⁴ mają wyżej podane znaczenie, w obecności formaldehydu lub paraformaldehydu.



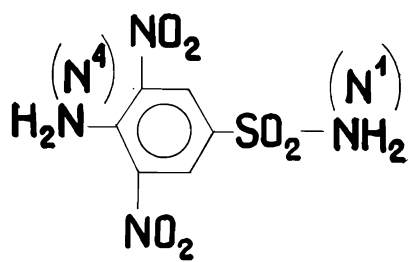
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4