

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 772096 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 772096

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C07D233/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 05.07.1977

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 05.07.1977

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 17.01.1978

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

16.07.1976 DE 2632676

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Schering Aktiengesellschaft, Müllerstrasse 178, 13353 Berlin, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Nüsslein, Ludwig, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Arndt, Friedrich, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Trimetyyliperhydroatsepiini-1-tiokarbonihappo-S-etyyliesteriä, menetelmä näiden yhdisteiden valmistamiseksi sekä näitä sisältävä rikkaruohomyrkkä

Trimetylperhydroazepin-1-tiokarbonylsyra-S-etyylestrar, förfarande för framställning av dessa föreningar samt desamma innehållande herbicidmedel

12

1

Schering Aktiengesellschaft, Berliini ja Bergkamen, Müllerstrasse
170-178, 1 Berliini 65, Länsi-Saksa

Herbisidinä käyttökelpoisia trimetyyliperhydroatsepiini-l-tio-
karboksyylihapo-S-etyyliestereitä - Såsom herbicid användbara
trimetylperhydroazepin-l-tiokarboxylsyra-S-etylestrar

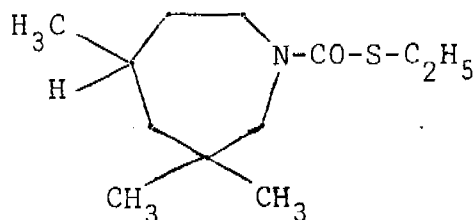
Tämä keksintö koskee uusia herbisideinä käyttökelpoisia
trimetyyliperhydroatsepiini-l-tiokarboksyylihapo-S-etyylieste-
reitä.

On jo tunnettua, että alkyleeni-iminokarbotiolaateilla on
rikkaruohoja tuhoava vaikutus (US-patentti 3 198 786). Nämä yh-
disteet kehittävät kuitenkin vain määrättyjen hyötykasviviljelmien
yhteydessä riittävän selektiivisiä rikkaruohomyrkkujen ominaisuuksia,
kuten esimerkiksi riisiviljelmillä torjuttaessa Echinochloa-
lajeja.

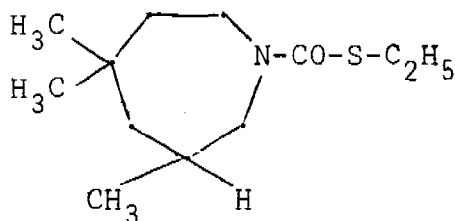
Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan kysymyksessä
olevan laatuista ainetta, jonka selektiivisyyspektri viljely-
kasvien suhteen olisi laaja ja rikkaruohoihin kohdistuva herbi-
sidinen vaikutus erittäin hyvä.

772096

Keksinnölle on tunnusomaista, että herbisidi aktiivinaaineena sisältää isomeeriseosta, joka koostuu 3,3,5-trimetyyliperhydroatsepiini-1-tiokarboksyylihappo-S-etyyliesteristä, jonka kaava on



ja 3,5,5-trimetyyliperhydroatsepiini-1-tiokarboksyylihappo-S-etyyliesteristä, jonka kaava on



Keksinnön mukaisilla yhdisteillä on huomattava rikkaruohomyrkkyvaikutus erityisesti yksisirkkaisiin rikkaruohoihin kuten esimerkiksi lajeihin Avena, Alopecurus, Echinochola, Setaria, Digitaria, Sorghum ja Poa nähden.

Erinomaisten selektiivisten ominaisuuksiensa ansiosta yhdisteitä voidaan käyttää maatalousviljelmillä kuten esimerkiksi kukkakaali-, sokerijuurikas-, kylvõtomaatti-, puuvilla- ja soijaviljelmillä.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää edelleen myös maissi- ja hirssiviljelmillä, jolloin siemenen tai ruiskutusaineiden joukkoon sekoitetaan tarkoituksenmukaisimmin vastamyrkkyjä kuten esimerkiksi 8-naftaalihappoanhydridiä tai N,N-diallyylidikloori-asetamidia.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden lisäetuna on myös niiden kasvua säännöstelevät ominaisuudet.

772096

Yhdisteiden vaikutus on jo tyydyttävä käyttömäärien ollessa vain 1 kg vaikutusainetta hehtaaria kohden ja niitä voidaan, joutuessa niiden yllättävän laajasta selektiivisyyspektristä, käyttää jopa 8 kg hehtaaria kohden ennen kylvöä, levittämällä ne maahan.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää joko yksinään tai seoksena muiden vaikutusaineiden kanssa.

Halutusta tarkoituksesta riippuen tarjolla ovat esimerkiksi seuraavat rikkaruohomyrkkyyinä toimivat vaikutusaineet, jotka nekin voidaan haluttaessa lisätä vasta välittömästi ennen keksinnön mukaisten yhdisteiden käyttöä:

substituoidut aniliinit,
 substituoidut aryylioksikarbonihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,
 substituoidut eetterit,
 substituoidut arsonihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,
 substituoidut bentsimidatsolit,
 substituoidut bentsisotiatsolit,
 substituoidut bentstiadiatsinonidioksidit,
 substituoidut bentsoksatsiinit,
 substituoidut bentsoksatsinonit,
 substituoidut bentstiatsolit,
 substituoidut bentstiadiatsiinit,
 substituoidut biureetit,
 substituoidut kinoliinit,
 substituoidut karbamaatit,
 substituoidut alifaattiset karbonihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,
 substituoidut aromaattiset karbonihapot sekä niiden suolat, esterit, ja amidit,
 substituoidut karbamoyylialkyyli-tio- tai -ditiofosfaatit,
 substituoidut kinatsoliinit,
 substituoidut sykloalkyyliamidokarbonitiolihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,
 substituoidut sykloalkyylikarboniamido-tiatsolit,
 substituoidut dikarbonihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,
 substituoidut dihydrobentsofuranyylisulfonaatit,
 substituoidut disulfidit,

substittuoidut dipyridyyliumsuolat,
substituoidut ditiokarbamaatit,
substituoidut ditiofosforihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,
substituoidut virtsa-aineet,
substituoidut heksahydro-1H-karbotioaatit,
substituoidut hydantoiinit,
substituoidut hydratsidit,
substituoidut hydratsoniumsuolat,
substituoidut isoksatsolipyrimidonit,
substituoidut imidatsolit,
substituoidut isotiatsolipyrimidonit,
substituoidut ketonit,
substituoidut naftokinonit,
substituoidut alifaattiset nitriilit,
substituoidut aromaattiset nitriilit,
substituoidut oksadiatsolit,
substituoidut oksadiatsinonit,
substituoidut oksadiatsolidiinidionit,
substituoidut oksadiatsiinidionit,
substituoidut fenolit sekä niiden suolat ja esterit,
substituoidut fosfonihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,
substituoidut fosfoniumkloridit,
substituoidut fosfonialkyyliiglysiinit,
substituoidut fosfiitit,
substituoidut fosforihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,
substituoidut piperidiinit,
substituoidut pyratsolit,
substituoidut pyratsolialkyylikarbonihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,
substituoidut pyratsoliumsuolat,
substituoidut pyratsoliumalkyyliisulfaatit,
substituoidut pyridatsiinit,
substituoidut pyridatsonit,
substituoidut pyridiinikarbonihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,
substituoidut pyridiinit,
substituoidut pyridiinikarboksylaattit,
substituoidut pyridinonit,

substituoidut pyrimidonit,
 substituoidut pyrrolidiinikarbonihapot sekä niiden suolat, esterit
 ja amidit,
 substituoidut pyrrolidiinit,
 substituoidut aryyllisulfonihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit
 substituoidut styreenit,
 substituoidut tetrahydro-oksadiatsiinidionit,
 substituoidut tetrahydrometanoindeeni,
 substituoidut tetrahydro-diatsoli-tionit,
 substituoidut tetrahydro-tiadiatsiini-tionit,
 substituoidut tetrahydro-tiadiatsolidionit,
 substituoidut tiadiatsolit,
 substituoidut aromaattiset tiokarbonihappoamidit,
 substituoidut tiokarbonihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,
 substituoidut tiolikarbamaatit,
 substituoidut tiofosforihapot sekä niiden suolat, esterit ja amidit,
 substituoidut triatsiinit,
 substituoidut triatsolit,
 substituoidut urasiilit ja
 substituoidut uretidiinidionit.

Sitä paitsi voidaan käyttää myös muita lisäaineita,
 esimerkiksi fytotoksittomia lisäaineita, jotka rikkaruohomyrkkyjen
 yhteydessä lisäävät synergistä vaikutusta, kuten kostutusaineita,
 emulgaattoreita, liuottimia ja öljymäisiä lisäaineita.

Tarkoituksenmukaisuussyistä luonnehdittuja vaikutusaineita
 tai niiden seoksia käytetään valmisteseoksien muodossa kuten jau-
 heina, sirotteina, rakeina, liuoksina, emulsioina tai suspensioina
 lisäämällä nestemäisiä ja/tai kiinteitä kantajia tai laimentimia
 ja mahdollisesti kostutus-, tartunta-, emulgointi- ja/tai disper-
 gointiapuaaineita.

Sopivia nestemäisiä kantajia ovat esimerkiksi vesi, ali-
 faattiset ja aromaattiset hiilivedyt kuten bentseeni, tolueeni, ksy-
 leeni, sykloheksanoni, isoforoni, dimetyylisulfoksidi, dimetyyli-
 formamidi, ja edelleen mineraaliöljyfraktiot.

Kiinteiksi kantajiksi soveltuvat mineraaliset maalajit, esim.
 Tonsil, silikageeli, talkki, kaoliini, attaclay, kalkkikivi, pii-
 happo ja kasvistuotteet, esim. jauhot.

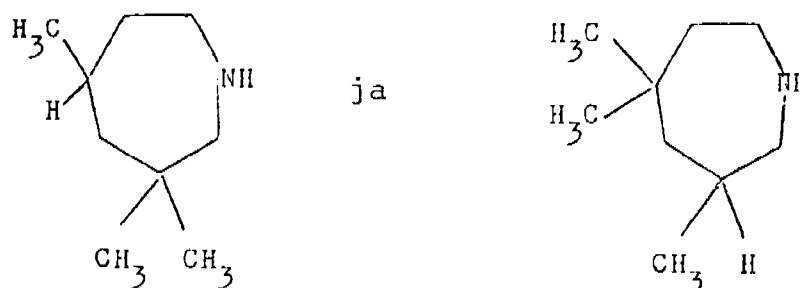
Pinta-aktiivisina aineina mainittakoon esimerkiksi: kalsium-
 ligniinisulfonaatti, polyoksietyylialkyyli-fenyylieetterit, nafta-
 liinisulfonihapot, ja niiden suolat, fenolisulfonihapot ja niiden

suolat, formaldehydikondensaatit, rasva-alkoholisulfaatit sekä substituoidut bentseenisulfonihapot ja niiden suolat.

Vaikutusaineen osuutta voidaan eri valmisteissa vaihdella avarissa rajoissa. Tuotteet sisältävät vaikutusainetta esim. noin 10-80 paino-%, noin 90-20 paino-% nestemäisiä tai kiinteitä kantajia sekä mahdollisesti enintään 20 paino-% pinta-aktiivisia aineita.

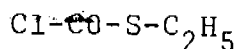
Aineiden levitys voi tapahtua tavanomaisin tavoin, esim. veden ollessa kantajana siten, että ruiskutuslietemäärät ovat noin 100 - 1000 litraa/ha. Aineiden käyttäminen niin sanotuin "Low-Volume-" ja "Ultra-Low-Volume-menetelmin" on myös mahdollista samoin kuin niiden aplikointi niin sanottuina mikrogranulaatteina.

Toistaiseksi kirjallisuudessa selostamattomia yhdisteitä voidaan valmistaa esimerkiksi antamalla trimetyyliperhydroatsepiini-isomeerien, joiden kaavat ovat



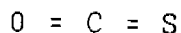
reagoida mahdollisesti liuottimeen liuotettuina

a) klooritiomuraishaishappo-S-etyyliesterin kanssa, jonka kaava on

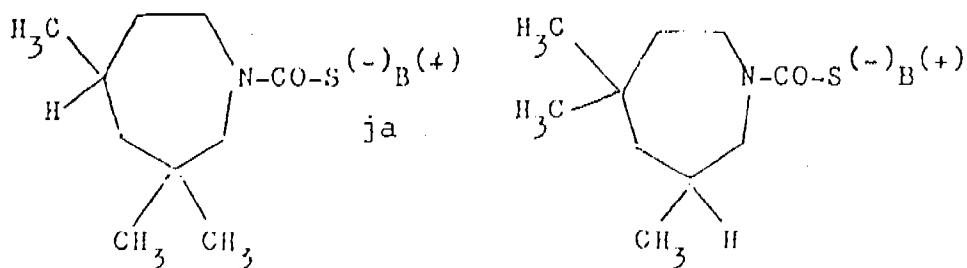


mahdollisesti happoa sitovan aineen läsnäollessa, tai

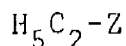
b) hiilioksidisulfidin kanssa, jonka kaava on



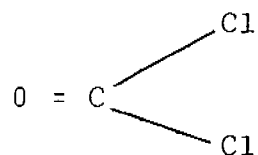
emäksen läsnäollessa näiden emästen suoloiksi, joiden kaavat ovat



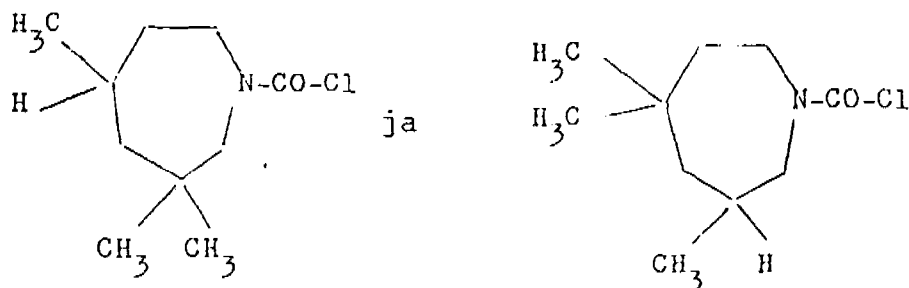
ja näitä käsitellään etylointiaineen kanssa, jonka kaava on



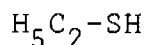
c) fosgeenin kanssa, jonka kaava on



trimetyyliperhydroaseptiini-1-karbonihappoklorideiksi, joiden kaavat ovat



ja näiden annetaan sen jälkeen reagoida etyylimerkaptaanin kanssa, jonka kaava on



tai tämän suolojen kanssa mahdollisesti happoa sitovien aineiden läsnäollessa, ja menetelmällä saadut tuotteet eristetään tunnetulla tavalla, jolloin B merkitsee emästä ja Z halogeenia, etyyli-rikkihappotähdettä tai tolueenisulfonihappotähdettä.

Emäksinä tai happoa sitovina aineina voidaan käyttää kaikkia tavanomaisia protoninsitojia. Tähän tarkoitukseen soveltuvat orgaaniset emäkset kuten tertiääriset amiinit, esim. trietyyliamiini tai

N,N-dimetyylianiiliini tai pyridiini-emäkset ja sopivat epäorgaaniset emäkset kuten alkalimetallien ja maa-alkalimetallien oksidit, hydroksidit ja karbonaatit. Saman aikaisesti liuottimina voidaan käyttää nestemäisiä emäksiä. Tämä koskee myös nestemäisiä lähtöaine-emäksiä kun niitä käytetään ylimäärin haponsitojiksi.

Reaktio-osapuolten välinen reaktio tapahtuu lämpötilavälillä 0 - 120°C, yleensä kuitenkin huoneen lämpötilassa.

Syntetisoitaessa keksinnön mukaisia yhdisteitä reagoivia aineita käytetään ekvimolaarisin määrin.

Sopivia reaktioväliaineita ovat reagoivien aineiden suhteen neutraalit liuottimet, joko yksinään tai seoksena veden kanssa.

Sellaisina mainittakoon seuraavat liuottimet: alifaattiset ja aromaattiset hiilivedyt kuten petrolieetteri, sykloheksaani, bentseeni, tolueeni ja ksyleeni, halogenoidut hiilivedyt kuten metyleenikloridi, kloroformi, tetrakloorimetaani ja halogenoidut etyleenit, eetterimäiset yhdisteet kuten dietyylieetteri, di-isopropyylieetteri, tetrahydrofuraani ja dioksaani, ketonit kuten asetonit, metyyli-isobutyryliketoni ja isoforoni, esterit kuten etikkahappometyyli- ja -etyyliesteri, happoamidit kuten dimetyyliformamidi ja heksametyylifosforihappotriamidi, karbonihapponitriilit kuten asetonitriili ja monet muut.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden eristäminen tapahtuu lopuksi tunnetulla tavalla tislaamalla käytetty liuotin pois normaalipaineessa tai normaalia alhaisemmassa paineessa, sen jälkeen kun seoksia on mahdollisesti käsitelty ei toivottujen sivutuotteiden poistamiseksi happamilla tai emäksisillä aineilla.

Keksinnön mukaiset yhdisteet esiintyvät molempien isomeerien 3,3,5-trimetyyli-perhydro-atsepiini-1-tiokarbonihappo-S-etyyliesterin ja 3,5,5-trimetyyli-perhydro-atse-iini-1-tiokarbonihappo-S-etyyliesterin seoksena painosuhteessa 1 : 1.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistuksessa käytettäväksi lähtöyhdisteet tai niiden isomeeriseos ovat sinänsä tunnettuja tai niitä valmistetaan sinänsä tunnetuin menetelmin.

Seuraava esimerkki selventää keksinnön mukaisen isomeeriseoksen valmistusta.

66,4 ml 3,3,5-trimetyyli- ja 3,5,5-trimetyyli-perhydro-atsepiini-isomeerien seosta liuotetaan 150 ml:aan di-isopropyylieetteriä ja tiputtamalla ja sekoittaen lisätään huoneen lämpötilassa 25 g klooritiomuurahaishappo-S-etyyliesteriä. Reaktioseosta sekoi-

tetaan vielä tunnin ajan, minkä jälkeen sitä ravistellaan veden kanssa, sitten laimean suolahapon kanssa ja vielä kerran perusteellisesti veden kanssa, eetterifaasi kuivataan magnesiumsulfaatilla, liuotin tislataan pois vakuuissa ja liuotinjäännökset imetään lopuksi pois suurvakuumissa. Saadaan 45 g (98 % teoreettisesta) 3,3,5(3,5,5)-trimetyyli-perhydroatsepiini-1-tiokarbonihappo-S-etyyliesteriä, jonka $n_D^{20} = 1,5041$. Lisäämällä natriumlipeätä ensimmäiseen vesiuutteeseen, ylimäärin käytetystä lähtöemäksestä saadaan takaisin 28,3 g.

Analyysi: laskettu: C 62,83 %, H 10,11 %, N 6,11 %

saatu: C 62,66 %, H 10,28 %, N 5,97 %.

Keksinnön mukainen 3,3,5(3,5,5)-trimetyyli-perhydro-atsepiini-1-tiokarbonihappo-S-etyyliesteri on vaaleankeltaiseksi värjäytynyttä, heikosti aromaattiselle tuoksuvaa öljyä, joka ei liukene veteen, mutta liukenee hyvin kaikkiin orgaanisiin liuottimiin, kuten esimerkiksi hiilivetyihin, halogenoituihin hiilivetyihin, eettereihin, ketoneihin, karbonihappoestereihin, karbonihappoamideihin, karbonihapponitriileihin, alkoholeihin, karbonihappoihin, sulfoksideihin ja moniin muihin.

Seuraavan suoritusesimerkin tarkoituksena on selventää keksinnön mukaisen isomeeriseoksen käyttömahdollisuuksia.

Esimerkki

Mainittuja kasveja käsiteltiin kasvihuoneessa ennen taimelle nousua mainituilla aineilla käyttömäärien ollessa 3 kg vaikutusainetta/ha. Tässä tarkoituksessa aineita levitettiin tasaisesti maan pinnalle vesidisersiona 500 l/ha ja sen jälkeen ne sekoitettiin maahan. Kolmen viikon kuluttua käsittelystä saadut tulokset osoittavat, että keksinnön mukainen aine oli parempi kuin vertailuaine.

Keksinnön mukainen aine	kg/ha aktiiviatinaetta										
3,3,5(3,5,5)-trimetyyli-perhydroatsepii-ni-tiokarboksylihappo-S-etyyliesteri	3	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
Puuvilla	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
Soljapapu	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
Riisi	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
Triticum	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
Hordeum	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
Avena	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
Alopecurus	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
Echinochloa	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
Setaria	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
Digitaria	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
Sorghum	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
Poa	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0

Vertailuyhdiste (US-patentista 3 198 786)

S-etyyli-N,N-heksametyleenitio-karbamaatti

Käsittelemätön kontrolli

0 = täydellinen hävitys
10 = ei vaikutusta

Vertailukokeet

Kokeiden tarkoituksena oli osoittaa keksinnön mukaisesti käytetyn vaikutusaineen paremmuus verrattuna DE-hakemusjulkaisusta 2 333 397 tunnettuihin rakenteeltaan läheisiin yhdisteisiin.

Taulukossa mainittuja kasveja käsiteltiin ennen itämistä tutkittavalla aineella määrässä 3 kg vaikutusainetta yhtä ha kohden. Tutkittavat aineet levitettiin vesidispersiona määrässä 500 l/ha tasaisesti maan pinnalle ja möyhennettiin sitten maahan. Arviointi suoritettiin visuaalisesti 3 viikon kuluttua käsitte-lystä seuraavan skaalan mukaan:

0 = 100-%:inen hävitys	6 = 40-%:inen hävitys
1 = 90-%:inen hävitys	7 = 30-%:inen hävitys
2 = 80-%:inen hävitys	8 = 20-%:inen hävitys
3 = 70-%:inen hävitys	9 = 10-%:inen hävitys
4 = 60-%:inen hävitys	10 = ei vaikutusta
5 = 50-%:inen hävitys	

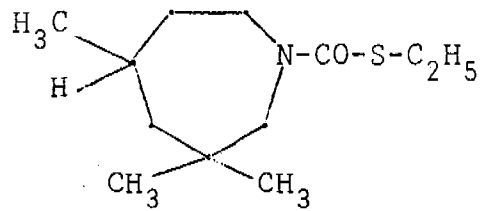
Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

12

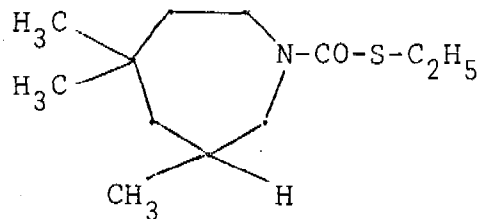
[illegible]

Patenttivaatimus

Herbisidi, tunnettu siitä, että se aktiivaineena sisältää isomeeriseosta, joka koostuu 3,3,5-trimetyyliperhydroatsepiini-1-tiokarboksyylihappo-S-etyyliesteristä, jonka kaava on



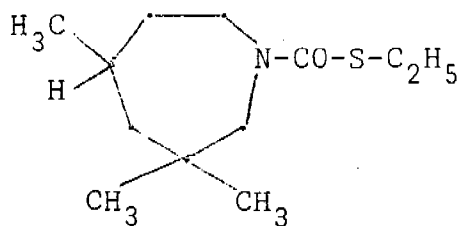
ja 3,5,5-trimetyyliperhydroatsepiini-1-tiokarboksyylihappo-S-etyyliesteristä, jonka kaava on



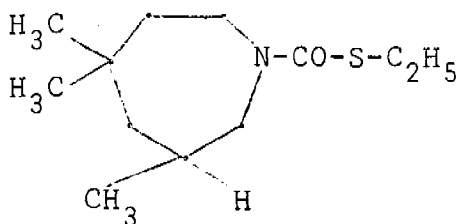
2H

Patentkrav:

Herbicide, kännetecknad därav, att den såsom aktiv-
ämne innehåller en isomerblandning bestående av 3,3,5-trimetylper-
hydroazepin-1-tiokarboxylsyra-S-etylester med formeln



och 3,5,5-trimetylperhydroazepin-1-tiokarboxylsyra-S-etylester
med formeln



772096

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland

DE-OS-233397 (LOTD 223/04)

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

18.5.83
Nina Piikonen

Allekirjoitus