



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.03.77 (P. 197043)

Pierwszeństwo: 31.03.76 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.78

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1980

Int. Cl.² A01N 9/12
A01N 9/20

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt n/Menem
(Republika Federalna Niemiec)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, zawierający związki o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza jednakowe albo różne podstawniki z grupy obejmującej chlorowiec, CF_3 ($\text{C}_1\text{-C}_6$ — alkil, R_1 oznacza chlorowiec, CF_3 , R_2 oznacza ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-alkil, n oznacza 1 albo 2, n_1 oznacza 0 albo 1, X i Y oznaczają O albo S i Z oznacza -CH, -CHO, grupę o wzorze 2, przy czym R_3 oznacza wodór ($\text{C}_1\text{-C}_6$)-alkil grupę metoksyłową ($\text{C}_5\text{-C}_6$)-cykloalkil, benzyl albo fenyl, i R_4 oznacza wodór, ($\text{C}_1\text{-C}_6$)-alkil, -($\text{C}_5\text{-C}_6$)-cykloalkil albo benzyl albo gdzie R_3 i R_4 razem oznaczają łańcuch metylenowy o 2—5 atomach węgla, który może być również przerwany przez -O-, -S- albo $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkil; grupę o wzorze 3 lub o wzorze 4, przy czym R_6 oznacza wodór albo ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-alkil; grupę o wzorze 5 lub jej nie fitotoksyczne sole z kwasami nieorganicznymi i organicznymi, gdzie R_7 ma znaczenie jak R_3 i R_4 z tym założeniem, że tylko jeden z tych trzech rodników może oznaczać grupę metoksyłową; grupę o wzorze 6, przy czym R_7 i R_8 mają znaczenie jak R_3 i R_4 , z tym założeniem, że tylko jeden z rodników R_3 , R_4 , R_7 i R_8 może oznaczać grupę metoksyłową i żaden z tych rodników nie oznacza wodoru, i A oznacza resztę kwasu nieorganicznego albo organicznego; grupę o wzorze 7 lub 8, przy czym R_9 oznacza ($\text{C}_1\text{-C}_6$)-alkil, ($\text{C}_3\text{-C}_6$)-alkenyl, ($\text{C}_5\text{-C}_6$)-cykloalkil, fenyl, chlorowcofenyl albo trójfluorometylofenyl; grupę o wzorze 9, przy czym R_{10} ma znaczenie podane dla R_9 albo oznacza wodór R_{11} i R_{12} ozna-

2

czają każdorazowo ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-alkil albo razem oznaczają łańcuch alkilenowy o 2—3 atomach węgla; grupę o wzorze 10, przy czym Kat⁽⁺⁾ oznacza kation zasady nieorganicznej albo organicznej; grupę o wzorze -CH-N-W- R_{10} , przy czym W oznacza bezpośrednio wiązanie albo atom tlenu.

Wymienione grupy alkilowe albo alkenylowe mogą być prostolańcuchowe albo rozgałęzione.

Wśród wymienionych rodników korzystne są takie w których (R_n) oznacza do 2 Cl, Br, CF_3 ; w szczególności chlor w położeniu 4, chlor w położeniu 2,4, chlor w położeniu 2 i brom w położeniu 4, grupę CF_3 w położeniu 4 oraz chlor w położeniu 2 i grupę CF_3 w położeniu 4; R_2 oznacza CH_3 , n_1 oznacza O albo (R_1) _{n_1} = Cl, w położeniu 2 do rodnika Y; X, Y oznacza tlen; Z oznacza CN, C(S)- NH_2 , grupę o wzorze 11, 12, 13 albo 14; i Kat⁽⁺⁾ oznacza Na^+ , K^+ albo NH_4^+ i A⁻ oznacza Cl^- , HSO_4^- , Br^- .

Przedmiotem wynalazku są również środki zawierające jako substancję czynną związki o wzorze 1, z tym założeniem, że 7 nie oznacza grupy -C(S)- NH_2 , grupy o wzorze 13 albo -CHO, jeśli (R_n) oznacza 4- CF_4 .

Związki o wzorze 1 można np. wytwarzać według licznych sposobów, znanych dla analogicznych związków, stosując jako materiał wyjściowy substancję podstawową o wzorze 15. Można zatem związki o wzorze 15 poddać w znany sposób reakcji ze związkami o wzorze 16, w którym B oznacza chlorowiec, korzystnie chlor, brom albo grupę sulfo-

estrową, np. z α -Cl- albo α -acetonitrylem albo — propionitrylem, ewentualnie w obecności środków wiążących kwasy, i następnie przez znane w chemii organicznej reakcje przeprowadzić w dalsze związki o wzorze 1. W następujących przykładach opisano niektóre sposoby nadające się do wytwarzania związków o wzorze 1.

Sposób 1. Nityle o wzorze 1 otrzymuje się przez poddanie reakcji związków o wzorze 15 z odpowiednimi chlorowconitrylami o wzorze 16, w którym $Z = \text{CN}$, albo preparatywnie przez odszczepienie wody z odpowiednich amidów kwasowych o wzorze 1 w którym $Z = \text{C(O)-NH}_2$, np. za pomocą pięciochloru fosforu, pięciotlenku fosforu albo chlorku tionylu.

Sposób 2. Niepodstawione tioamidy o wzorze 1, w którym $Z = \text{C(S)-NH}_2$, otrzymuje się np. przez reakcję odpowiednich nityli o wzorze 1 z siarkowodorem albo też przez reakcję odpowiednich amidów kwasowych ze środkami chlorowującymi takimi jak halogenki fosforu i następną reakcję z siarkowodorem w obecności środków wiążących kwasy. Podstawione tioamidy, w których $Z = \text{C(S)-NR}_3\text{R}_4$, gdzie R_3 i $\text{R}_4 = \text{H}$, powstają, jeśli powyższą reakcję przeprowadza się w obecności aminy o wzorze HNR_3R_4 albo następnie poddaje się reakcji z taką aminą.

Sposób 3. Pochodne tetrazolu o wzorze 1, w którym Z oznacza grupę o wzorze 11, otrzymuje się przez reakcję odpowiednich nityli o wzorze 1 z azydami metali alkalicznych, i/albo amonu.

Sposób 4. Amidyny o wzorze 1 lub ich pochodne, w których Z oznacza grupę o wzorze 5, 17 lub 6, otrzymuje się np. przez poddanie reakcji odpowiednich amidów kwasowych o wzorze 1, w którym $Z = \text{C(O)-NR}_3\text{R}_4$, ze środkami chlorowującymi i następną reakcją z aminami o wzorze H_2NR_7 albo HNR_7R_8 , ewentualnie w obecności środków wiążących kwasy, albo przez reakcję wymienionych amidów kwasowych z siarczanem dwumetylowym i następną reakcją z wymienionymi aminami, albo przez reakcję odpowiednich iminoestrów, w których Z oznacza grupę o wzorze 18, z aminami o wzorze HNR_3R_4 .

Sposób 5. Iminoestry lub imino-tioestry o wzorze 1 lub ich sole addycyjne z kwasami, w których Z oznacza grupę o wzorze 8, otrzymuje się przez reakcję odpowiednich amidów kwasowych, w których $Z = \text{C(O)NHR}_3$, ze środkami chlorowującymi z utworzeniem imidohalogenku i dalszą reakcją z alkoholami albo markaptanami o wzorze HXR_9 , ewentualnie w obecności środków wiążących kwas.

Sposób 6. Ketale lub acetale o wzorze 1, w którym Z oznacza grupę o wzorze 3, otrzymuje się przez reakcję związków o wzorze 15 z odpowiednimi związkami o wzorze 16 albo ze związkami o wzorze 1, w którym Z oznacza grupę o wzorze 19, przez reakcję z alkoholami o wzorze HOR_{11} lub HOR_{12} albo z markaptanami o wzorze HSR_{11} lub MSR_{12} w warunkach tworzenia tioacetalu lub tiokelitu, np. w obecności kwasu albo, gdy $X = \text{O}$, w obecności ortoestrów.

Sposób 7.

a) Aldehydy o wzorze 1, w którym $Z = \text{-CHO}$, otrzymuje się np. w znany sposób przez chroniące

selektywne utlenianie odpowiednich alkoholi, w których $Z = \text{-CH}_2\text{OH}$ (por. np. J. org. Chem. 39, 1974, str. 3304), np. przez utlenianie za pomocą dwumetylosulfotlenku i dwucykloheksylokarbodiimidu w obecności kwasu fosforowego jako katalizatora kwaśnego, albo przez redukcję odpowiednich chlorków kwasowych, w których $Z = \text{-C(O)Cl}$ w warunkach redukcji Rosenmund'a w obecności zatrutych katalizatorów z metali szlachetnych, albo przez redukcję odpowiednich pochodnych kwasowych (estrów) za pomocą wodorków metali, np. LiAlH_4 , albo przez redukcję odpowiednich imidochlorków, w których Z oznacza grupę o wzorze 20, za pomocą nieorganicznych środków redukujących takich jak np. chlorek cyny dwuwartościowej, albo przez redukcję nityli według wynalazku o wzorze 1, w którym $Z = \text{CN}$, w eterze za pomocą chlorku cyny dwuwartościowej w obecności chlorowodoru albo przez kwaśne rozszczepianie acetalu otrzymanych według sposobu 6.

b) Addukty wodorosiarczyny o wzorze 1, w którym Z oznacza grupę o wzorze 21, wytwarza się w znany sposób przez reakcję aldehydów o wzorze 1, w którym $Z = \text{-CHO}$ z wodorosiarczynami.

Sposób 8. Związki o wzorze 1, w których Z oznacza grupę o wzorze 22 i które należy rozumieć jako oksymy albo zasady Schiff'a aldehydów o wzorze 1, w którym $Z = \text{-CHO}$, otrzymuje się przez reakcję tych aldehydów z aminami albo hydroksyloaminami o wzorze $\text{H}_2\text{N-W-R}_{10}$ w znanych warunkach dla wytwarzania zasad Schiff'a i oksymów. Dla $\text{W} = \text{tlen}$ można również poddawać reakcji związki o wzorze 1, w którym $Z = \text{-HC=N-OH}$ ze związkami o wzorze B-R_{10} w którym $\text{B} = \text{chlorowiec}$, korzystnie chlor albo brom, z utworzeniem żądanych związków.

Do wytwarzania stosowanych w niektórych przypadkach jako substancje wyjściowe amidów kwasowych i chlorków kwasowych stosuje się znane sposoby.

Związki według wynalazku o ogólnym wzorze 1 są czynne chwastobójczo przeciw szerokiemu wachlarzowi szkodliwych traw, przy czym jednocześnie związki te są dobrze tolerowane przez dwuliścienne rośliny uprawne jak również przez różne gatunki zbóż. Tym samym związki o ogólnym wzorze 1 nadają się do selektywnego zwalczania szkodliwych traw w roślinach uprawnych.

Środki według wynalazku zawierają substancje czynne o ogólnym wzorze 1 w ilości 2—95%. Można je stosować w postaci koncentratów do emulgowania, proszków zwilżalnych, roztworów do opryskiwania, środków do opylania i granulatów w znanych postaciach preparatów.

Proszki zwilżalne stanowią preparaty dyspergujące równomiernie w wodzie, które obok substancji czynnej oprócz substancji rozcieńczających albo polioksyetylowane alkilofenole, polioksyetylowane oleilo- albo stearyloaminy, alkilo- albo alkilo-fenilo-sulfoniany i środki dyspergujące, np. ligninosulfonian sodu, 2,2'-dwunaftylometano-6,6'-dwusulfonian sodu albo też oleilometylolaurynian sodu.

Koncentraty do emulgowania otrzymuje się przez rozpuszczenie substancji czynnej w rozpuszczalniku

organicznym, np. butanolu, cykloheksanonie, dwumetyloformamidzie, ksylenie albo też wyżej wrzących związkach aromatycznych.

Środki do opylania otrzymuje się przez zmielenie substancji czynnej z mialko rozdrobnionymi substancjami stałymi, jak np. talk, naturalne gliny, jak kaolin, bentonit, pirofilit albo ziemia krzemkowa.

Roztwory do opryskiwania, jakie rozprowadza się niejednokrotnie w puszkach do opryskiwania, zawierają substancję czynną rozpuszczoną w rozpuszczalniku organicznym, obok tego zawierają np. jako środek gazujący mieszaninę fluorochlorowęglowodorów.

Granulaty można wytwarzać albo przez rozpylanie substancji czynnej na zdolny do adsorpcji, granulowany materiał obojętny albo przez nanoszenie koncentratów substancji czynnej za pomocą środków klejących, np. poliakoholu winylowego, poliakrylanu sodu albo też olejów mineralnych na powierzchnię nośników takich jak piasek, kaolinit, albo granulowanego materiału obojętnego. Można również wytwarzać odpowiednie substancje czynne w sposób przyjęty dla wytwarzania granulacji nawozowych, w razie potrzeby w mieszaniu z nawozami.

W przypadku środków chwastobójczych stężenie substancji czynnej w preparatach handlowych może być różne. W proszkach zwilżalnych stężenie substancji czynnej w preparatach handlowych może być różne. W proszkach zwilżalnych stężenie substancji czynnej zmienia się np. między około 10% i 95%, reszta składa się z wyżej podanych dodatków do preparatów. W przypadku koncentratów do emulgowania stężenie substancji czynnej wynosi około 10%—80%. Preparaty pyliste zawierają przeważnie 5—20% substancji czynnej, roztwory do opryskiwania około 2—20%. W przypadku granulatów zawartość substancji czynnej zależy częściowo od tego, czy związek czynny występuje w stanie ciekłym czy stałym i jakie stosuje się pomocnicze środki do granulowania, wypełniacze itd.

Do zastosowania handlowe koncentraty rozcieńcza się ewentualnie w znany sposób, np. w przypadku proszków zwilżalnych i koncentratów do emulgowania za pomocą wody. Preparaty pyliste i granulowane oraz roztwory do opryskiwania nie są już rozcieńczane przed zastosowaniem za pomocą dalszych substancji obojętnych. Ze zmianą warunków zewnętrznych takich jak temperatura, wilgotność i inne, zmienia się ilość potrzebna do zastosowania. Może ona wahać się w szerokich granicach, np. między 0,1 kg/ha i 10 kg/ha substancji czynnej, korzystnie jednak wynosi 0,3—3 kg/ha.

Substancje czynne według wynalazku można stosować w kombinacji z innymi środkami chwastobójczymi i środkami owadobójczymi do zwalczania szkodników żyjących w glebie.

Przykłady preparatów

Przykład A. Koncentrat do emulgowania otrzymuje się z: 15 części wagowych substancji czynnej, 75 części wagowych cykloheksanonu jako rozpuszczalnika, 10 części wagowych oksyetylowanego nonylofenolu (10 AeO) jako emulgatora.

Przykład B. Proszek zwilżalny, łatwo dyspergujący w wodzie, otrzymuje się, poddając zmieszaniu

ni i zmieleniu w dezyntegratorze 25 części wagowych substancji czynnej, 64 części wagowych kwarcu, zawierającego kaolin, jako substancję obojętną, 10 części wagowych ligninosulfonianu potasu i 1 części wagowej oleilometylotaurynianu sodu jako środka zwilżającego i dyspergującego.

Przykład C. Środek do opylania otrzymuje się, poddając zmieszaniu i rozdrobnieniu w młynie udarowym odśrodkowym 10 części wagowych substancji czynnej i 90 części wagowych talku jako substancji obojętnej.

Przykład D. Granulat składa się z około 2—15 części wagowych substancji czynnej, 98—85 części wagowych obojętnych materiałów nośnikowych dla granulatów, jak np. atapulgite, pumeks i piasek kwarcowy.

Przykłady wytwarzania

Przykład 1. 2-[4'-(4''-chlorofenoksy)-fenoksy]-propionitryl.

125 g (0,429 mola) amidu kwasu 2-[4'-(4''-chlorofenoksy)-fenoksy]-propionowego ogrzewa się w 500 ml suchego toluenu z 66,3 g (0,55 mola) chlorku tionylu w ciągu 10 godzin pod chłodnicą zwrotną. Nadmiar chlorku tionylu i toluenu oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostającą lepka pozostałość destyluje się. Po destylacji otrzymuje się 111 g (94,6% wydajności teoretycznej) 2-[4'-(4''-chlorofenoksy)-fenoksy]-propionitrylu o temperaturze wrzenia $K_{p,0,05} = 173^{\circ}\text{C}$.

Destylat została się w odbieralniku i ma temperaturę topnienia 79°C . Wzór 23.

Analogicznie wytworzono związki zestawione w tablicy I.

Tablica I

K_p = temperatura wrzenia; F_p = temperatura topnienia

Przykład nr	Związek o wzorze 1	K_p [$^{\circ}\text{C}$]	F_p [$^{\circ}\text{C}$]
2	wzór 24	0,05:160	58—69
3	wzór 25	0,1:175	
4	wzór 26	0,05:187	65—66
5	wzór 27	0,05:159	
6	wzór 28	0,02:178	
7	wzór 29		73—74

Przykład 8. Tioamid kwasu 2-[4'-(4''-chlorofenoksy)-fenoksy]-propionowego. 150 g (0,55 mola) nitylu otrzymanego w przykładzie 1 poddaje się reakcji w 150 ml ciekłego siarkowodoru z 6,7 g (0,091 mola) dwuetyloaminy w ciągu 6 godzin w temperaturze 70°C pod ciśnieniem własnym. Stałą pozostałość przekształca się z etanolu. Otrzymuje się 150 g (88% wydajności teoretycznej) tioamidu kwasu 2-[4'-(4''-chlorofenoksy)-fenoksy] propionowego o temperaturze topnienia $127—128^{\circ}\text{C}$. Wzór 30.

Analogicznie wytworzono związki, zestawione w tablicy II.

Tablica II

(Fp = temperatura topnienia)

Przykład nr	związek o wzorze 1	Fp [°C]
9	wzór 31	109—110° (cykloheksan)
10	wzór 32	155—156 (etanol)

Przykład 11. N-butyloamid kwasu 2-[4'-(4"-trójfluorometylofenoksy)-fenoksy]-tiopropionowego.

171 g (0,05 mola) tioamidu, otrzymanego w przykładzie 8, poddaje się reakcji z 11 g (0,15 mola) n-butyloaminy w temperaturze 80°C w ciągu 3 godzin. Po oziębieniu zadaje się około 50 ml wody. Utworzony osad odsącza się i przemywa neutralnie wodą. Po przekrystalizowaniu z cykloheksanu otrzymuje się 18,2 g (91,3% wydajności teoretycznej) N-butyloamidu kwasu 2-[4'-(4"-trójfluorometylofenoksy)-fenoksy]-tiopropionowego o temperaturze topnienia 88°C Wzór 33.

Analogicznie wytworzono związki podane w tablicy III.

Tablica III

Fp = temperatura topnienia

Przykład nr	Związek o wzorze 1	Fp [°C]
12	wzór 34	119—20
13	wzór 35	72,5 (heksan)
14	wzór 36	107,5

Przykład 15. 1-[4'-(4"-trójfluorometylofenoksy)-fenoksy]-1-(tetrazol-5'-ilo)-etan. 39,9 g (0,13 mola) otrzymanego w przykładzie 2 nitylu dodaje się do zawiesiny 9,3 g (0,143 mola) azydku sodu i 7,65 g (0,143 mola) chlorku amonu w 200 ml dwumetyloformamidu i mieszając ogrzewa się w temperaturze 105—110°C. Reakcja jest zakończona po upływie 7 godzin. Dwumetyloformamid oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymaną pozostałość pobiera się w 200 ml toluenu i przemywa wodą.

Toluen oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 34,6 g (76% wydajności teoretycznej), 1-[4'-(4"-trójfluorometylofenoksy)-fenoksy]-1-(tetrazol-5'-ilo)-etanu o temperaturze topnienia 122—123°C. Wzór 37.

Analogicznie wytworzono związki podane w tablicy IV.

Tablica IV

(Fp = temperatura topnienia)

Przykład nr	Związek o wzorze 1	Fp [°C]
16	Wzór 38	133,5—135 (EtOH)H ₂ O
17	Wzór 39	115

Przykład 18. Aldehyd 2-[4'-(2",4"-dwuchlorofenoksy)-fenoksy]-propionowy jako addukt wodorosiarczynowy.

a) Aldehyd 2-[4'-(2",4"-dwuchlorofenoksy)-fenoksy]-propionowy 103,6 g (0,3 mola) chlorku kwasu 2-[4'(2"-4"-dwuchlorofenoksy)-fenoksy]-propionowego rozpuszczone w 5-krotnej ilości absolutnego ksyleny z dodatkiem katalizatora Pd/BaSO₄ regulując za pomocą chinoliny S w temperaturze 135°C w ciągu 2—4 godzin poddaje się redukcji za pomocą wodoru. Katalizator oddestylowuje się. Wzór 40.

b) Addukt wodorosiarczynowy aldehydu 2-4'-2",4"-dwuchlorofenoksy)-fenoksy]-propionowego. Otrzymany w przykładzie 28a roztwór aldehydu w ksylenie poddaje się, dobrze mieszając, reakcji ze 100 ml nasyconego roztworu wodorosiarczyny sodu, dążąc do oddzielenia adduktu wodorosiarczynowego jest ilościowe. Osad odsącza się i przemywa dodatkowo ksylenem i eterem dwuetylowym. Otrzymuje się 87,3 g (70% wydajności teoretycznej) adduktu wodorosiarczynowego, w odniesieniu do użytku chlorku kwasowego. Wzór 41.

Analiza:

Obliczono: C = 43,4, H = 3,15, S = 7,7
znaleziono: C = 42,1, H = 3,5, S = 7,3.

Analogicznie wytworzono związki podane w tablicy V.

Tablica V

(Tp = temperatura topnienia)

Przykład nr	Związek o wzorze 1	Fp [°C]
19	wzór 42	149—151 z rozkładem
20	wzór 43	170—172

Przykład 21. Dwuetyloacetal 2-[4'-(2",4"-dwuchlorofenoksy)-fenoksy]-propanolu. 30 g (0,072 mola) otrzymanego w przykładzie 28 adduktu wodorosiarczynowego miesza się w mieszaninie, składającej się ze 100 ml estru etylowego kwasu octowego i 80 ml 1n kwasu siarkowego, w atmosferze azotu tak długo, aż zakończy się wywiązywanie się dwutlenku siarki.

Fazę organiczną zobojętnia się za pomocą roztworu wodorowęglanu i suszy. Ester etylowy kwasu octowego oddestylowuje się w znacznym stopniu pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany w ten sposób aldehyd dodaje się w atmosferze azotu do roztworu 30 ml absolutnego etanolu 0,6 g azotanu amoniaku i 30 g estru trójetylowego kwasu mrówkowego.

Mieszaninę reakcyjną pozostawia się w spokoju do końca reakcji, w ciągu około 8–10 godzin. Sól oddziela się i pozostały roztwór alkalizuje się za pomocą morfoliny. Rozpuszczalnik oddestylowuje się, pozostały olej destyluje się. W wyniku destylacji otrzymuje się 22,5 g (81% wydajności teoretycznej) dwuetyloacetalu 2-[4'-(2'',4''-dychlorofenoksy)-fenoksy]-propanolu o temperaturze wrzenia $K_{p,60} = 185^{\circ}\text{C}$. Wzór 44.

Analogicznie wytwarza się związki zestawione w tablicy VI.

Tablica VI
(Kp = temperatura wrzenia)

Przykład nr	Związek o wzorze 1	Kp [$^{\circ}\text{C}$]
22	wzór 45	185 (0,1 tora)
23	wzór 46	180–181, (0,07 tora)
24	wzór 47	158 (0,05 tora)

Przykład 25. N-propyloimina-2-[4'-(2'',4''-dychlorofenoksy)-fenoksy]-propanolu. 15 g (0,036 mola) otrzymanego w przykładzie 28 adduktu wodorosiarczynowego w mieszaninie 100 ml estru etylowego kwasu octowego i 50 ml 1 n kwasu siarkowego miesza się w atmosferze azotu tak długo w temperaturze 60°C , aż zakończy się wywiązywanie się dwutlenku siarki. Fazę organiczną zobojętnia się za pomocą roztworu wodorowęglanu.

Otrzymany roztwór aldehydu w estrze etylowym kwasu octowego wkrapla się w atmosferze azotu do roztworu 2,95 g (0,05 mola) propyloaminy w 50 ml estru etylowego kwasu octowego przy zewnętrznym chłodzeniu. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się w ciągu 12 godzin w temperaturze pokojowej. Ester etylowy kwasu octowego oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymałą pozostałość uwalnia się metodą chromatografii kolumnowej od przylegających zanieczyszczeń. Otrzymuje się 9,6 g (76% wydajności teoretycznej) N-propyloiminy 2-[4'-(2'',4''-dychlorofenoksy)-fenoksy]-propanolu o wzorze 48.

Analiza:

obliczono: C = 61,3, H = 5,45, Cl = 20,1, N = 3,95
znaleziono: C = 60,4, H = 5,4, Cl = 20,2, N = 4,3.

Przykłady biologiczne

Przykład I. Nasiona traw wysiano w doniczkach i na powierzchnię ziemi natryskiwano preparaty, sporządzone w postaci proszków zwilżalnych,

w różnych dawkach. Następnie pozostawiono doniczki w szklarni w ciągu 4 tygodni. Wynik traktowania, również w przypadku następujących przykładów, określono przez bonitację według schematu Bolle'go (Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes 16, 1964, 92–94).

Liczba wartości	Działanie szkodliwe w % na	
	chwasty	rośliny uprawne
1	100	0
2	97,5 do < 100	> 0 do 2,5
3	95 do < 97,5	> 2,5 do 5
4	90 do < 95	> 5 do 10
5	85 do < 90	> 10 do 15
6	75 do < 85	> 15 do 25
7	65 do < 75	> 25 do 35
8	32,5 do < 65	> 35 do 67,5
9	0 do < 32,5	> 67,5 do 100

Tak samo postępowano w przypadku użytych chwastobójczych środków porównawczych Fluorodifen (eter 4-nitrofenylo-(2'-nitro-4'-trójfluorometylofenyloxy) i Mecoprop (kwas 2-(4'-chloro-2'-metylofenoksy)-propionowy). Wyniki zestawione w tablicy VII wskazują, że związki według wynalazku są przeciętnie lepiej skuteczne przeciwko trawom niż obydwa porównawcze środki chwastobójcze. Podobne działanie przeciwko trawom wykazują również związki według wynalazku z przykładu 1, 10, 16, 17, 18, 19.

Przykład II. Nasiona traw wysiano w doniczkach i pozostawiono w szklarni. 3 tygodnie po wysianiu preparaty, sporządzone jako proszki zwilżalne, opryskano w różnych dawkach na rośliny i po 4 tygodniach pozostawiania w szklarni bonitowano działanie preparatów. Również tutaj stosowano Fluorodifen i Mecoprep jako chwastobójcze środki porównawcze.

Związki według wynalazku były wprawdzie w tym procesie aplikacji nieco słabiej skuteczne niż w opisanym w przykładzie 1 procesie przed wzejściem, jednakże były one bardziej skuteczne przeciw trawom niż obydwa środki porównawcze (tablica VIII). Podobne działanie przeciw trawom wykazywały również związki według wynalazku z przykładu 1, 10, 16, 18, 19.

Przykład III. W dalszym doświadczeniu zastosowano substancje według wynalazku przed wzejściem w licznych roślinach uprawnych. Ocena (por. tablica IX) wykazała, że wszystkie zbadane dwuliścieniowe (dikotyle) gatunki roślin uprawnych tolerowały traktowanie za pomocą 2,5 kg/ha. związków z przykładu 4, 2, 9 i 8.

To samo dotyczy również cebuli jadalnej.

Ponadto również pszenica i jęczmień przy zastosowaniu związków z przykładu 4 i 9 pozostały nieuszkodzone.

Tablica VII

Liczby bonitacji chwastów przy traktowaniu
przed wzejściem

Przy- kład nr	Dawka kg/ha sub- stancji czynnej	Gatunki roślin			
		AL	SA	LO	EC
9	2,5	2	2	1	1
	0,6	3	3	2	1
8	2,5	1	1	1	1
	0,6	2	1	1	1
4	2,5	4	1	1	2
	0,6	6	2	2	3
2	2,5	1	1	1	1
	0,6	2	1	1	1
15	2,5	4	2	3	3
	0,6	6	4	6	5
1	2,5	2	1	—	1
	0,6	3	3	—	1
3	2,5	2	1	—	2
	0,6	3	2	—	3
7	2,5	2	1	—	1
	0,6	3	1	—	2
10	2,5	—	1	—	3
	0,6	—	2	—	4
11	2,5	1	1	—	1
	0,6	2	1	—	1
12	2,5	—	1	—	1
	0,6	—	—	—	—
13	2,5	2	2	—	3
16	2,5	—	1	—	2
	0,6	—	4	—	4
17	2,5	4	3	—	4
18b)	2,5	2	1	—	1
	0,6	3	1	—	1
19	2,5	1	1	—	1
	0,6	1	1	—	1
20	2,5	2	2	—	1
	0,6	4	2	—	2
21	2,5	—	2	—	3
22	2,5	4	3	—	3
23	2,5	3	1	—	1
	0,6	5	3	—	2
24	2,5	1	1	—	1
	0,6	1	1	—	1
25	2,5	4	2	—	2
Fluoro- difen	2,5	7	1	1	4
	0,6	8	5	8	8
Meco- prop	2,5	4	3	5	3
	0,6	7	6	8	7

AL = Alopecurus myosuroides
 SA = Setaria lutesceus
 LO = Lolium multiflorum
 EC = Echinochloa crus-galli

Tablica VIII

Liczby bonitacji chwastów przy zastosowaniu
po wzejściu

Przy- kład nr	Dawka kg/ha sub- stancji czynnej	Gatunki roślin				
		AV	AL	SA	LO	EC
9	2,5	9	2	1	6	1
	0,6	9	6	8	8	2
8	2,5	1	1	1	1	1
	0,6	3	4	1	2	1
4	2,5	9	8	3	3	1
	0,6	9	9	7	7	5
2	2,5	1	1	1	1	1
	0,6	8	5	2	2	1
17	2,5	9	2	4	8	1
	0,6	9	7	9	9	3
15	2,5	2	3	2	5	1
	0,6	9	6	7	7	5
1	2,5	—	2	5	—	1
	0,6	—	7	7	—	1
3	2,5	—	1	4	—	1
	0,6	—	4	7	—	4
7	2,5	—	—	—	—	4
	0,6	—	—	—	—	8
10	2,5	—	—	—	—	2
	0,6	—	—	—	—	7
16	2,5	—	—	3	—	3
	0,6	—	—	8	—	7
18b)	2,5	—	3	1	—	1
	0,6	—	6	1	—	1
19	2,5	—	1	1	—	1
	0,6	—	1	1	—	1
23	2,5	—	1	1	—	1
	0,6	—	6	6	—	2
24	2,5	—	—	—	—	1
	0,6	—	—	—	—	2
Flu- oro- di fen	2,5	8	8	2	6	4
	0,6	8	8	3	8	6
Me- co- prop	2,5	8	8	7	8	8
	0,6	9	9	8	9	9

AV = Avena fatua

Tablica IX

Działanie na rośliny uprawne, proces przed
wzejściem: 2,5 kg/ha

Gatunki roślin	Przykład nr			
	4	2	9	8
1	2	3	4	5
1. Fasola karłowa	1	1	1	1
2. Burak cukrowy	1	2	1	1
3. Szpinak	1	1	1	1

1	2	3	4	5
4. Słonecznik	1	1	1	1
5. Rzepak	1	1	1	1
6. Lucerna	1	1	1	1
7. Groch	1	2	1	1
8. Bób	1	1	1	1
9. Sałata	1	1	1	1
10. Kapusta	1	1	1	1
11. Len	1	1	1	1
12. Cebula	3	3	1	2
13. Pomidor	2	2	1	1
14. Marchew jadalna	1	1	1	1
15. Selery	1	1	1	1
16. Ogórek	1	3	1	1
17. Soja	1	1	1	1
18. Bawełna	3	1	1	1
19. Tytoń	1	1	1	1
20. Pszenica	1	—	1	—
21. Jęczmień	1	—	1	—

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy zawierający substancję czynną oraz stały lub ciekły nośnik, **znamienny tym**, że zawiera związki o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza jednakowe albo różne podstawniki z grupy obejmującej chlorowiec, CF_3 , (C_1-C_6) -alkil, R_1 oznacza chlorowiec, CF_3 , R_2 oznacza (C_1-C_4) -alkil, n oznacza 1 albo 2, n_1 oznacza 0 albo 1, X i Y oznaczają O albo S i Z oznacza -CN, -CHO, grupę o wzorze 2, przy czym R_3 oznacza wodór, (C_1-C_6) -alkil, grupę metoksyłową, (C_5-C_6) -cykloalkil, benzyl albo fenol, i R_4 oznacza wodór (C_1-C_6) -alkil, (C_5-C_6) -cykloalkil albo benzyl, albo gdzie R_3 i R_4 razem oznaczają łańcuch metylenowy o 2—5 atomach węgla który może być również przerwany przez -O-, -S- albo N/C_1-C_4 -alkil; grupę o wzorze 3 lub

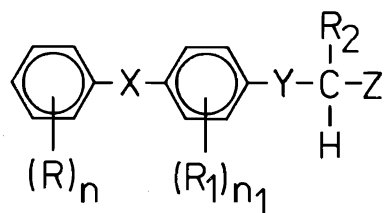
o wzorze 4, przy czym R_6 oznacza wodór albo (C_1-C_4) -alkil; grupę o wzorze 5 lub ich nie fitotoksyczne sole z kwasami nieorganicznymi i organicznymi, gdzie R_7 ma znaczenie jak R_3 i R_4 z tym zastrzeżeniem, że tylko jeden z tych trzech rodników może oznaczać grupę metoksyłową; grupę o wzorze 6, przy czym R_7 i R_8 mają znaczenie jak R_3 i R_4 z tym zastrzeżeniem, że tylko jeden z rodników R_3 , R_4 , R_7 i R_8 może oznaczać grupę metoksyłową i żaden z tych rodników nie oznacza wodoru, i A^- oznacza resztę kwasu nieorganicznego albo organicznego; grupę o wzorze 7 lub o wzorze 8, przy czym R_9 oznacza (C_1-C_6) -alkil, (C_3-C_6) -alkenyl, (C_5-C_6) -cykloalkil, fenyl, chlorowcofenyl albo trójfluorometylofenyl; grupę o wzorze 9, przy czym $R_{10} = R_9$ albo wodór i R_{11} i R_{12} oznaczają każdorazowo (C_1-C_4) -alkil albo razem oznaczają łańcuch alkilenowy o 2—3 atomach węgla; grupę o wzorze 10, przy $Kat^{(+)}$ oznacza kation zasady nieorganicznej albo organicznej; grupę o wzorze -CH-N-W- R_{10} przy czym W oznacza bezpośrednio wiązanie albo atom tlenu.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza Cl, Br, CF_3 , n oznacza 1 albo 2, R_2 oznacza CH_3 , n_1 oznacza O lub $(R_1)n_1$ oznacza Cl w położeniu 2 do V, X, Y oznaczają tlen, Z oznacza CN, C(S)- NH_2 , grupę o wzorze 11, 12, 13 albo 14, i Kat^+ oznacza Na^+ , K^+ albo NH_4^+ i A^- oznacza Cl^- , HSO_4^- , Br^- .

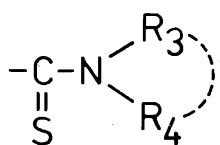
3. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza chlor w położeniu 4, chlor w położeniu 2,4, chlor w położeniu 2 i brom w położeniu 4, grupę CF_3 w położeniu 4 oraz chlor w położeniu 2 i grupę CF_3 w położeniu 4, i n_1 oznacza O i n, R_2 , X, Y, Z, Kat^+ i A^- mają wyżej podane w zastrz. 2 znaczenie.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 49.

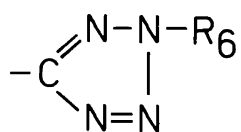
5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 50.



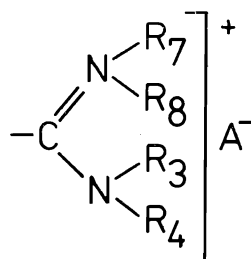
WZÓR 1



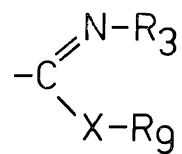
WZÓR 2



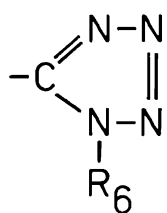
WZÓR 3



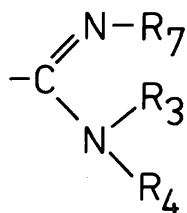
WZÓR 6



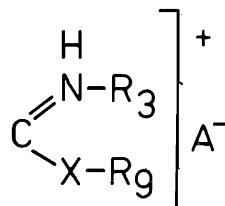
WZÓR 7



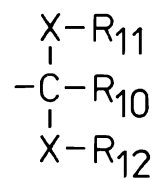
WZÓR 4



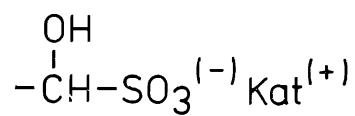
WZÓR 5



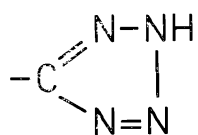
WZÓR 8



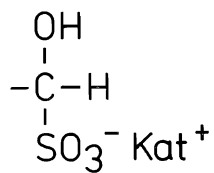
WZÓR 9



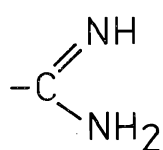
WZÓR 10



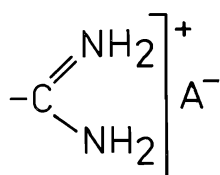
WZÓR 11



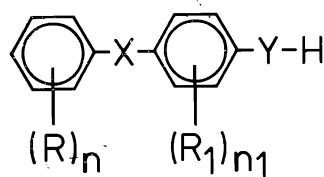
WZÓR 12



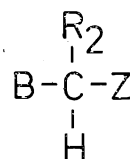
WZÓR 13



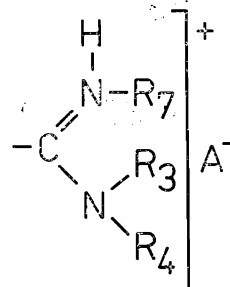
WZÓR 14



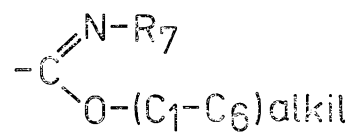
WZÓR 15



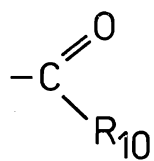
WZÓR 16



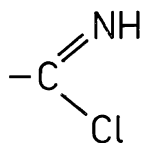
WZÓR 17



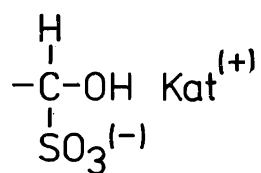
WZÓR 18



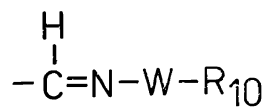
WZÓR 19



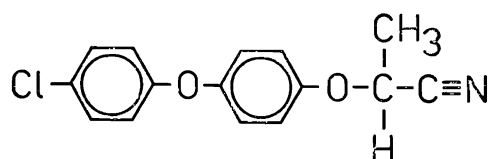
WZÓR 20



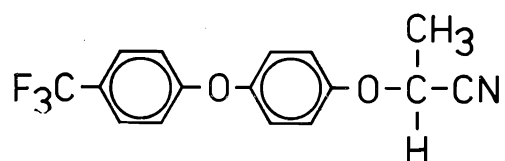
WZÓR 21



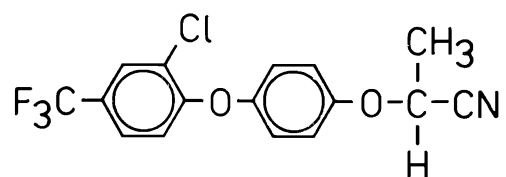
WZÓR 22



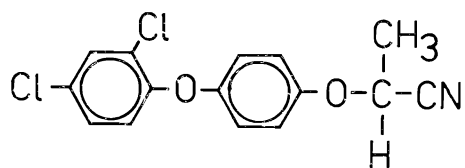
WZÓR 23



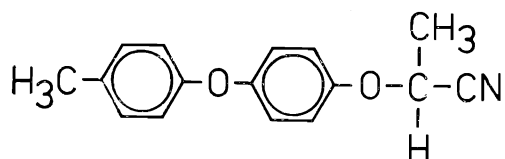
WZÓR 24



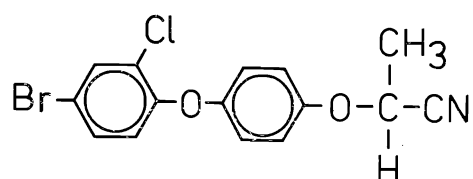
WZÓR 25



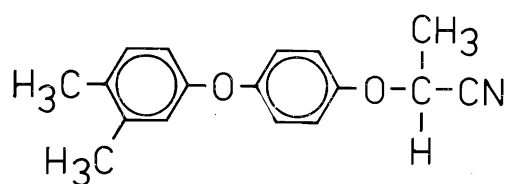
WZOR 26



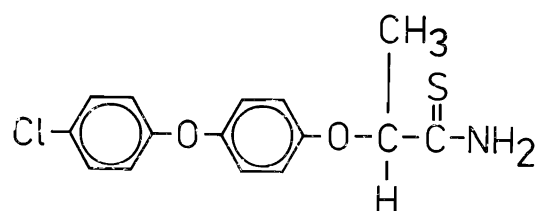
WZOR 27



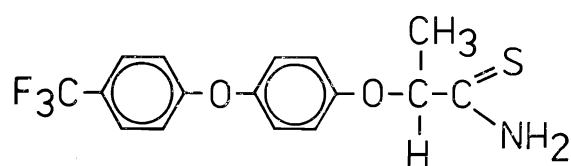
WZOR 29



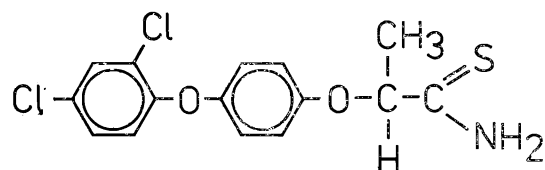
WZOR 28



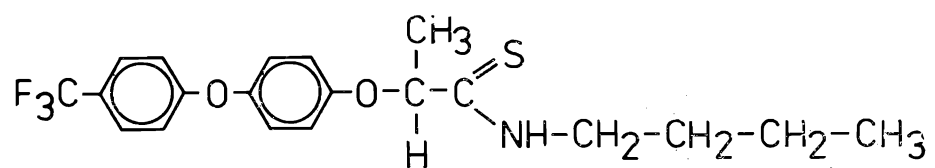
WZOR 30



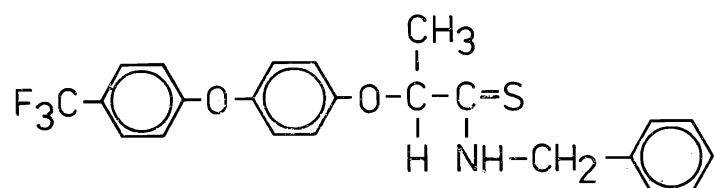
WZOR 31



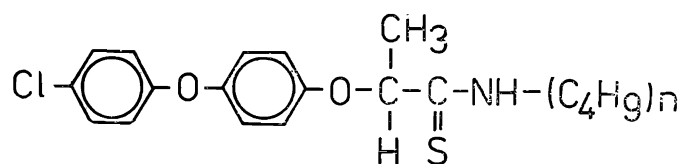
WZOR 32



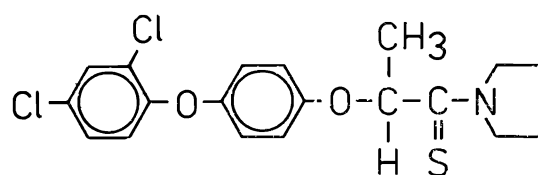
WZÓR 33



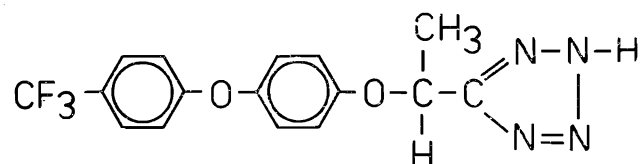
WZÓR 34



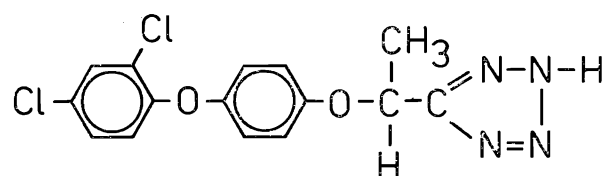
WZÓR 35



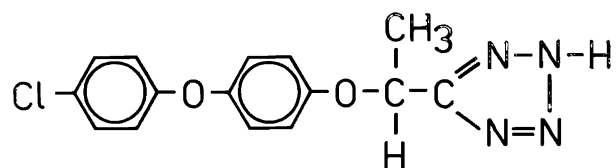
WZÓR 36



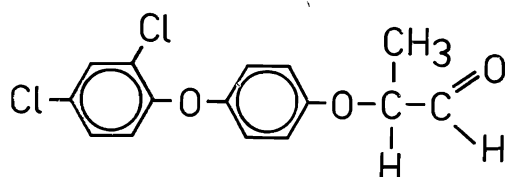
WZÓR 37



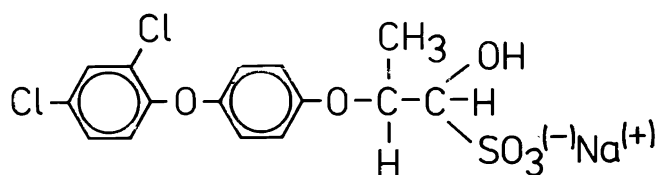
WZÓR 38



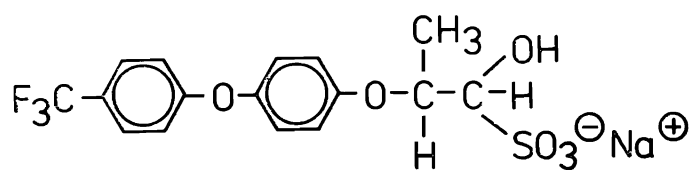
WZÓR 39



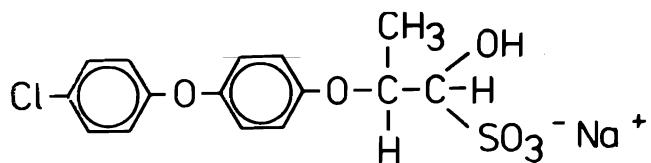
WZÓR 40



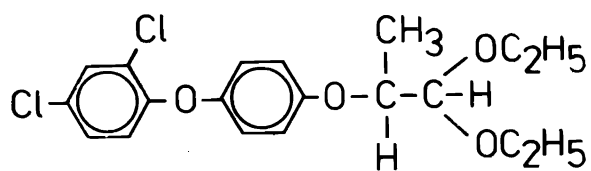
WZÓR 41



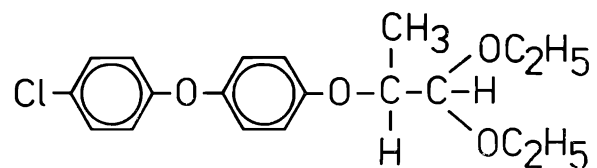
WZÓR 42



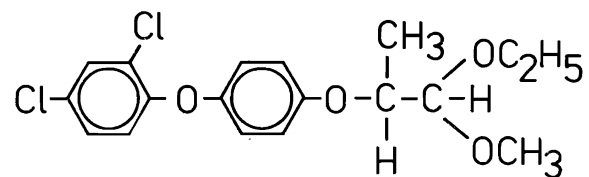
WZÓR 43



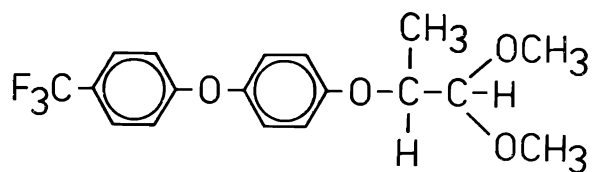
WZÓR 44



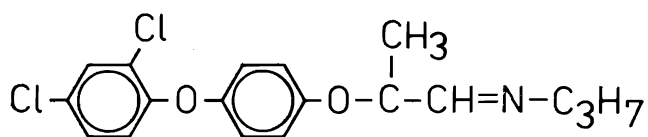
WZÓR 45



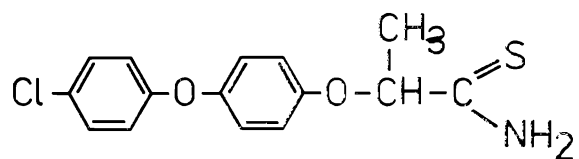
WZÓR 46



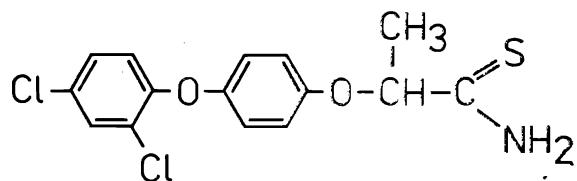
WZÓR 47



WZÓR 48



WZÓR 49



WZÓR 50