



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 09 15 (P. 233031)

Pierwszeństwo: 80 09 16 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 82 04 26

Opis patentowy opublikowano: 88 03 30

A01N 43/24
A01N 43/28
A01N 43/50
A01N 43/56
A01N 43/64
A01N 43/74
C07D 231/10

Int. Cl⁸

C07D 261/06
C07D 275/02
C07D 285/04
C07D 233/54
C07D 271/02
C07D 237/06

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Eli Lilly and Company, Indianapolis (Stany Zjed-
noczone Ameryki)

Środek chwastobójczy i sposób wytwarzania pochodnych N-arylobenzamidów

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy i sposób wytwarzania jego składnika aktywnego wybranego z grupy nowych pochodnych N-arylobenzamidów, które jak to stwierdzono są skuteczne chwastobójczo.

Stosowanie środków chwastobójczych do selektywnego zwalczania wzrostu niepożądanych roślin w uprawach przeznaczonych do spożywania przez ludzi i zwierzęta domowe, jest powszechnie znane. Jednak, że stałym stosowaniem chemicznych środków chwastobójczych związanych jest szereg problemów, takich jak skażenie środowiska, tolerancja upraw, odporność chwastów a także problemy ekonomiczne. W związku z tym, kontynuowane są poszukiwania nowych środków chwastobójczych, których stosowanie jest opłacalne i które są selektywnie toksyczne w stosunku do niepożądanych roślin.

Znanych jest wiele różnych benzamidów. Np. Ward w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 141 984 ujawnia różne tiadiazolilobenzamidy o działaniu chwastobójczym. Następnie, Kaplan i wsp. opisują w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 189 485 serię 2-metoksybenzamidów, o których twierdzą, że wykazują aktywność farmakologiczną.

Stwierdzono, że skutecznymi środkami chwastobójczymi są pochodne N-arylobenzamidu o wzorze ogólnym 1, w którym Z oznacza atom tlenu lub siarki, R¹ oznacza atom wodoru lub chlorow-

2

ca, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, R² oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupę alkylotiolową o 1—4 atomach węgla lub grupę trójfluorometylową, R³ oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla lub grupę alkylotiolową o 1—4 atomach węgla, przy czym jeśli jeden z podstawników R¹, R² lub R³ oznacza grupę alkilową, wówczas jeden lub dwa pozostałe oznaczają inne podstawniki niż atom wodoru, oraz, że jeżeli R² oznacza grupę trójfluorometylową, wówczas jeden lub oba podstawniki R¹ i R³ oznaczają inne podstawniki niż atom wodoru, R⁴ oznacza grupę arylową o wzorze 3, wzorze 4, wzorze 5 lub wzorze 6, w których to wzorach A oznacza grupę CH lub atom azotu, B oznacza grupę CH lub atom azotu, przy czym jeśli jeden z podstawników A lub B oznacza grupę CH, wówczas pozostały jest atomem azotu, X oznacza grupę NH albo atom tlenu lub atom siarki, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R⁵ oznacza atom wodoru, grupę o wzorze 7 lub grupę o wzorze 8, w których to wzorach y oznacza liczbę całkowitą 0—5, R⁶, R⁷ i R⁸ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru, grupę alkilową o 1—13 atomach węgla, grupę chlorowcoalkilową o 1—13 atomach węgla, grupę alkenylo-

—13 atomach węgla, grupę alkilową o 1—6 atomach węgla podstawioną grupą alkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupę alkilową o 1—6 atomach węgla podstawioną grupą alkilotiolową o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—6 atomach węgla, grupę alkilową o 1—6 atomach węgla podstawioną grupą alkanoolooksylową o 2—4 atomach węgla, grupę alkilotiolową o 1—6 atomach węgla lub grupę o wzorze 9 albo grupę o wzorze 10, w których to grupach m oznacza liczbę całkowitą 0—4, n oznacza 0 lub 1, R⁹ i R¹⁰ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla lub grupę alkenylową o 2—4 atomach węgla, Q¹ i Q² oznaczają niezależnie od siebie grupę CH₃, atom tlenu, atom siarki, grupę CH₃ lub grupę CH₂S, przy czym jeśli oba podstawniki Q¹ i Q² mają inne znaczenie niż grupa CH₃, wówczas y ma inne znaczenie niż 0 z tym, że R⁵ oznacza atom wodoru jedynie wtedy, gdy R⁴ oznacza grupę o wzorze 11, oraz R² i R³ mają inne znaczenie niż atom wodoru, gdy R⁴ oznacza grupę o wzorze 2 lub grupę o wzorze 11 oraz ich dopuszczalne w rolnictwie sole.

Jedną z cennych grup pochodnych benzamidów są związki o wzorze ogólnym, 1, w którym Z oznacza atom tlenu, R⁴ oznacza grupę o wzorze 2, wzorze 3, wzorze 5 lub wzorze 6, w których to wzorach R oznacza atom wodoru, R⁵ oznacza atom wodoru, grupę o wzorze 7 lub grupę o wzorze 8, w których R⁶ i R⁷ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, grupę alkenylową o 2—4 atomach węgla lub grupę alkinyłową o 2—4 atomach węgla, y oznacza liczbę całkowitą 0—4, R⁸ oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1—13 atomach węgla, grupę chlorowcoalkilową o 1—13 atomach węgla, grupę alkenylową o 2—13 atomach węgla, grupę alkinyłową o 2—13 atomach węgla grupę alkilową o 1—6 atomach węgla podstawioną grupą alkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupę alkilową o 1—6 atomach węgla podstawioną grupą alkilotiolową o 1—4 atomach węgla, grupę o wzorze 9 lub grupę o wzorze 10, w których to wzorach m oznacza liczbę całkowitą 0—4, n oznacza 0 lub 1 a R⁹ i R¹⁰ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla lub grupę alkenylową o 2—4 atomach węgla.

Korzystnymi z powyższych związków o wzorze ogólnym 1 są związki spełniające jedno lub więcej poniższych wymagań:

- (a) Z oznacza atom tlenu;
- (b) R oznacza atom wodoru;
- (c) R¹ oznacza atom wodoru oraz R² i R³ oznaczają niezależnie od siebie grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla lub grupę alkilotiolową o 1—4 atomach węgla, zwłaszcza podstawione w pozycjach 2 i 6;
- (d) R¹ oznacza atom wodoru oraz R² i R³ oznaczają niezależnie od siebie grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, korzystnie w pozycjach 2 i 6;
- (e) R¹ oznacza atom wodoru, R² oznacza grupę 2-metoksylową lub 2-etoksylową a R³ oznacza grupę 6-metoksylową lub 6-etoksylową;
- (f) R⁴ oznacza grupę o wzorze 12;
- (g) R⁴ oznacza grupę o wzorze 13;

(h) R⁴ oznacza grupę o wzorze 14;

(i) R⁵ oznacza grupę o wzorze 7, w którym R⁶ oznacza grupę alkilową o 1—4 atomach węgla;

(j) R⁵ oznacza grupę o wzorze 7, w którym jeden lub oba podstawniki R⁶ i R⁷ oznaczają niezależnie od siebie grupę alkilową o 1—4 atomach węgla;

(k) R⁵ oznacza grupę o wzorze 7, w którym jeden lub oba podstawniki oznaczają niezależnie od siebie grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, a R⁸ oznacza grupę alkilową o 1—13 atomach węgla lub grupę cykloalkilową o wzorze 15, w którym Q¹ i Q² oznaczają grupę CH₃;

(l) R⁵ oznacza grupę o wzorze 8, w którym R⁶ oznacza grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R⁹ i R¹⁰ oznaczają atom wodoru oraz Q¹ i Q² oznaczają grupę CH₃;

(m) R⁵ oznacza grupę 1-etylo-1-metylopropylową;

(n) R⁴ oznacza grupę o wzorze 16;

(o) R⁴ oznacza grupę o wzorze 17;

Pochodne N-arylobenzamidowe o wzorze 1 lub ich dopuszczalne w rolnictwie sole mogą być sprzedawane w postaci preparatów chwastobójczych zawierających jeden lub więcej dopuszczalnych w rolnictwie nośników lub rozcieńczalników. Mogą być także sporządzane kompozycje zawierające ponadto jeden lub więcej innych zgodnych środków chwastobójczych.

Sposób zwalczania wzrostu niepożądanych roślin polega na stosowaniu miejscowym skutecznej chwastobójczo ilości benzamidu o podanym uprzednio wzorze. Najlepszy sposób niszczenia chwastów polega na stosowaniu zdefiniowanych powyżej korzystnych benzamidów. Np., korzystny sposób polega na stosowaniu w miejsce, w którym ma być hamowany lub eliminowany wzrost niepożądanych roślin, skutecznej chwastobójczo ilości benzamidu o wzorze 18, w którym R² i R³ oznaczają niezależnie od siebie grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, taką jak metoksylową, a R⁴ oznacza grupę o wzorze 19, grupę o wzorze 20 grupę o wzorze 21, w których to wzorach R oznacza atom wodoru R⁵ oznacza grupę o wzorze 7, w którym R⁶ i R⁷ oznaczają niezależnie od siebie grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, a R⁸ oznacza grupę alkilową o 1—13 atomach węgla lub grupę cykloalkilową o wzorze 15, w którym Q₁ i Q₂ oznaczają grupę metylenową.

We wzorze 1 R¹, R² i R³ oznaczają grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupę alkilotiolową o 1—4 atomach węgla oraz atom chlorowca. Określenie „grupa alkilowa o 1—4 atomach węgla” dotyczy prostych i rozgałęzionych grup alkilowych, jak metylowa, etylowa, izopropylowa i III-rz. butylowa. Określenie „grupa alkoksylowa o 1—4 atomach węgla” dotyczy takich samych grup alkilowych o 1—4 atomach węgla związanych przez atom tlenu, takich jak metoksylowa, n-propoksylowa, n-butoksylowa i podobne.

Typową grupą alkilotiolową o 1—4 atomach węgla jest grupa metylotiolowa, etylotiolowa i izopropilotiolowa. Określenie „atom chlorowca” dotyczy atomów fluoru, chloru, bromu i jodu. Jak wspomniano uprzednio, korzystnymi są benzamidy, w któ-

rych R^1 jest atomem wodoru a R^2 i R^3 są grupą alkoksylową, zwłaszcza metoksylową lub etoksylową w pozycji 2 i 6 pierścienia fenylowego benzamidu.

W powyższym wzorze R^4 oznacza grupę aryłową, taką jak izoksazoliłowa, tiadiazoliłowa, izotiazoliłowa, triazoliłowa, pirazoliłowa, oksadiazoliłowa i pirydazyniowa.

Korzystnymi pochodnymi benzamidu o wzorze 1 są takie, w których R^4 jest grupą 3-izoksazoliłową, 4-izokazolinową lub 1,3,4-tiadiazoliłową.

Grupa aryłowa R^4 powinna zawierać podstawnik R^5 . Stwierdzono, że najbardziej aktywne i tym samym najbardziej korzystne pochodne benzamidowe zawierają podstawnik R^5 w grupie aryłowej stanowiący zawadę przestrzenną lub podstawnik o dużej objętości. Koncepcja grup stanowiących zawadę przestrzenną i dużych grup jest dobrze znana fachowcom. Określenia te dotyczą grup przyłączonych do pierścienia aryłowego, przez drugorzędowy lub trzeciorzędowy atom węgla. Do dużych objętościowo grup należą grupy cykliczne przyłączone przez drugorzędowy lub trzeciorzędowy atom węgla albo przyłączone bezpośrednio do reszty aryłowej.

Typowym korzystnym podstawnikiem R^5 jest duża objętościowo grupa alkilowa. Np., R^5 reprezentuje grupę alkilową jeśli jest to grupa o wzorze 7, w którym R^6 i R^7 oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, oraz R^8 oznacza grupę alkilową o 1—13 atomach węgla. Najbardziej objętościowo dużymi grupami alkilowymi są oczywiście takie, w którym jeden lub oba podstawniki R^6 i R^7 są niezależnie od siebie grupami alkilowymi o 1—4 atomach węgla, i korzystne są benzamidy posiadające takie podstawniki. Typowymi korzystnymi dużymi objętościowo grupami alkilowymi są np. III-rz. butylowa, 1,1-dwumetylopropylowa, 1,1-dwuetylopropylowa, 1-etylo-1-propyloheksylowa, 1-etylo-1-metylopropylowa, 1,1-dwuetyloheptyłowa, 1,1-dwuetylopropylowa, 1-metylo-1-n-propyloheptyłowa, 1-etylo-1-izopropyloheptyłowa i 1,1-dwu-n-propyloheptyłowa.

Innymi dużymi objętościowo grupami, które można stosować są takie jak 1,2-dwumetylobutylowa, 1,1-dwumetyloheptyłowa, 2,2-dwumetylopentylowa, 1-etyloheptyłowa, 2,2-dwuetylopropylowa, 1,1-dwu-metylo-2,2-dwuetylobutylowa, 1,1,2-czterometyloheksylowa oraz 1-metylo-1-n-propylo-2-etyloheptyłowa.

Podstawnikiem R^5 grupy aryłowej może być dowolny z wielu dużych objętościowo podstawników inny niż prosta lub rozgałęziona grupa alkilowa, taki jak grupa cykloalkilowa o wzorze 8, w którym R^9 oznacza grupę alkilową o 1—4 atomach węgla; R^9 i R^{10} oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru lub grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, Q^1 i Q^2 oznaczają grupę CH_3 , oraz y oznacza liczbę całkowitą 0—4. Typowymi przykładami takich grup są 1-metylocyklobutylowa, 1-etylocyklopentylowa, 1-etylocykloheksylowa, 1-metylocykloheksylowa, 1-metylocykloheptyłowa i podobne.

Podstawnik R^5 oznacza także grupy chlorowcoalkilowe, alkenylowe i alkinyłowe, takie np. jak grupa $-CR^6R^7R^8$, w którym R^8 oznacza grupę chlorow-

coalkilową o 1—13 atomach węgla, grupę alkenylową o 2—13 atomach węgla lub grupę alkinyłową o 2—13 atomach węgla. Przykładem takich grup chlorowcoalkilowych, alkenylowych i alkinyłowych są grupa 1,1-dwumetylo-3-chloropropylowa, 1,2-dwuetylo-3,4-dwubromoheksylowa, 1-etylo-1-n-propylo-8-jodononyłowa, 1,1-dwu-n-propylo-4-fluorobutylowa, 1-metylo-1-izopropylo-12-chlorododecylowa, 1,1-dwumetylo-3-butenylowa, 2,3-dwuetylo-4-heksenylowa, 1,1-dwuetylo-2,2-dwumetylo-5-heksenylowa, 1,1,2,2,3,3-sześciometylo-9-decenylowa, 1,1-dwumetylo-4-heksenylowa, 1,2-dwuetylo-3-heptynylowa, 1-izopropylo-3-butynylowa i podobne.

W uprzednio podanym wzorze R^5 dodatkowo oznacza grupę o wzorze $-CR^6R^7R^8$, w którym R^8 oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla podstawioną grupą alkoksylową o 1—4 atomach węgla lub grupę alkilową o 1—6 atomach węgla podstawioną grupą alkilodiolową o 1—4 atomach węgla. Są to więc proste lub rozgałęzione łańcuchy węglowe o 1—6 atomach węgla, do których są przyłączone proste lub rozgałęzione łańcuchy o 1—4 atomach węgla poprzez atom tlenu lub siarki.

Korzystnymi grupami alkoksylowymi i alkilodiolowymi R^5 są grupy stanowiące zawadę przestrzenną lub duże objętościowo, np. rozgałęziony łańcuch węglowy bezpośrednio przyłączony do grupy aryłowej, to znaczy jedna lub obie grupy R^6 i R^7 są grupami alkilowymi. Do takich korzystnych grup należą 1,1-dwumetylo-2-izopropoksyetylowa, 1-etylo-3-metylotiopropylowa, 1,1-dwuetylo-2-izopropoksyetylowa, 1-n-propylo-3-III-rz.-butyliotiopropylowa i 2-etylo-3-metylo-3-n-butoksypropylowa.

Podstawnik R^5 oznacza także grupę alkilową podstawioną grupą fenylalkilową, fenylalkoksylową lub cykloalkilową. Np., R^5 oznacza grupę o wzorze $-CR^6R^7R^8$, w którym R^8 oznacza grupę fenylalkilową, fenylalkoksylową, cykloalkilową lub cykloalkiloalkilową o wzorach 9 i 10, w których y , m , n , R^9 i R^{10} mają znaczenie podane uprzednio.

Przykładem takich podstawników R^5 arylobenzamidów są takie grupy jak 1,1-dwumetylo-2-fenoksyetylowa, 1,1-dwuetylo-3-benzyloksypropylowa, 1,1-dwuetylo-3-benzyloksypropylowa, 1,1-dwuetylo-2-fenyletyłowa, 1-n-propylo-3-2-chlorofenyl/butylowa, 1,1-dwumetylo-2-cykloheksylobutylowa, 1-etylo-2-metylo-2-3-allylocykloheksylo/etylowa, 1,1-dwuetylo-2-/-fenylopropoksy/etylowa, 1-izopropylo-4-2,2-dwuchlorocyklopentyl/butylowa i pokrewne grupy.

Pochodne N-arylobenzamidowe o wzorze 1 można wytwarzać znanymi sposobami lub analogicznymi do znanych metod syntezy. Korzystny sposób wytwarzania polega na acylowaniu aryloaminy o wzorze H_2NR^4 pochodną odpowiednio podstawionego kwasu benzoowego, zgodnie ze schematem 1, we wzorach którego R^1 , R^2 , R^3 i R^4 mają znaczenie podane uprzednio a L oznacza dobrze odchodzącą grupę, np. alkanooalkoksylową, taką jak formyloksylowa lub acetoksylowa; halogenek, taki jak atom chloru, bromu lub jodu, lub grupę tworzącą ester aktywny, taką jak pięciochlorofenoksyłowa albo podobną. Korzystną łatwo odchodzącą grupę jest atom chlorowca, taki jak atom chloru lub bromu.

Aby otrzymać pochodne benzamidowe o wzorze 1, w którym Z oznacza atom siarki, konieczne jest

siarkowanie grupy keto w amidzie wytwarzanym w powyżej omawianej reakcji acylowania. Odpowiednimi czynnikami siarkującymi są pięciosiarczek fosforu lub odczynnik Lawessona (Tetrahedron Letters, 22, 4061, 1980). Siarkowanie prowadzi się korzystnie ogrzewając w temperaturze wrzenia wyjściowy amid ze środkami siarkującymi w aprotycznym rozpuszczalniku organicznym, takim jak dioksan lub toluen. Typowa temperatura reakcji wynosi 50–150°C.

Reakcję acylowania można prowadzić mieszając pochodną kwasu benzoowego z około równomolową ilością aryloaminy we wspólnym rozpuszczalniku, takim jak czterowodorofuran, eter etylowy, chlorek metylenu, dioksan, dwumetylosulfotlenek, dwumetyloformamid, benzen, toluen i podobne. W razie potrzeby, w reakcji acylowania można stosować zasadę jako czynnik wiązujący kwas.

Zwykle są to takie zasady, jak węglan sodowy, wodorek sodowy, węglan potasowy, wodorotlenek sodowy, pirydyna, trójetyloamina i pokrewne zasady. Acylowanie na ogół zachodzi w ciągu około dwóch do około 19 godzin w temperaturze 20–200°C, korzystnie 30–120°C. Produkt reakcji, N-arylobenzamid według wynalazku, można wyodrębnić odparowując po prostu mieszaninę reakcyjną, np. pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt można następnie oczyszczać w razie potrzeby dowolnym z rutynowanych sposobów, takim jak krystalizacja z rozpuszczalników, takich jak etanol, octan etylu, eter etylowy, toluen i podobne; chromatografia na stałych nośnikach, takich jak tlenek krzemu lub tlenek glinu lub inne podobne techniki oczyszczania.

Wytwarzanie pochodnych benzamidowych o wzorze 1 wymaga stosowania wyjściowych związków, znanych lub łatwych do otrzymywania za pomocą sposobów podobnych do znanych. Większość potrzebnych podstawionych kwasów benzoowych jest dostępna handlowo. Reaktywne pochodne takich kwasów benzoowych otrzymuje się stosując rutynowe sposoby. Np., korzystny sposób według wynalazku wymaga zastosowania halogenków lub mieszanych bezwodników podstawionych kwasów benzoowych. Halogenki kwasowe otrzymuje się w reakcji kwasu benzoowego z czynnikiem chlorującym, takim jak chlorek oksalilu, chlorek tionilu, trójbromek fosforu lub trójbromek fosforu.

Bezwodniki kwasu benzoowego, które można kondensować z aminą i otrzymywać benzamidy, otrzymuje się w reakcji soli kwasu benzoowego z metalem alkalicznym, takiej jak np. sodowa lub chlorek benzoilu lub bromek acetylu.

Do pochodnych kwasu benzoowego powszechnie stosowanych do syntezy benzamidów według wynalazku należą następujące związki:

chlorek 2,6-dwumetoksybenzoilu,
mieszany bezwodnik kwasu mrówkowego z kwasem 2,6-dwumetoksybenzoowym,
bromek 2,6-dwumetoksybenzoilu,
jodek 2,6-dwu-n-propoksybenzoilu,
chlorek 2-metoksy-6-n-propoksybenzoilu,
bromek 2-metoksy-3-etoksybenzoilu,
mieszany bezwodnik kwasu octowego z kwasem 3-etoksy-5-n-propoksy-benzoowym,

bromek 2,4,6-trójetylobenzoilu,
chlorek 3,5-dwu-n-butylobenzoilu,
bromek 2-metoksy-6-chlorbenzoilu,
mieszany bezwodnik kwasu octowego z kwasem 2,6-dwu-n-propoksybenzoowym,
bromek 2-metoksy-6-fluorbenzoilu,
chlorek 2,6-dwumetoksy-4-trójfluorometylobenzoilu,
jodek 2,6-dwuetylobenzoilu,
bromek 2-metoksy-6-etylotiobenzoilu,
chlorek 2,4,6-trójmetoksybenzoilu,
bromek 2-metoksy-6-etylo-4-trójfluorometylobenzoilu i podobne.

Wymagane jako związki wyjściowe aryloaminy o wzorze H_2NR^4 są łatwo dostępne w handlu lub można je wytwarzać dobrze znanymi sposobami. Np., 5-aminoizoksazole podstawione w pozycji 3 można wytwarzać w reakcji odpowiedniego estru kwasu karboksylowego, takiego jak ester o wzorze R^5COOCH_3 , z acetonitrylem i silną zasadą, taką jak wodorek sodowy i następnie z hydroksylaminą. Reakcja przebiega według schematu 2.

Podobnie, 5-podstawione 3-aminoizoksazole można otrzymywać drogą tworzenia iminoeteru z odpowiedniego podstawionego β -ketonitrylu i następnie działania hydroksylaminą w celu wytworzenia soli iminiowej, oraz kwasem protonowym. Reakcja zachodzi według schematu 3.

Wyjściowe tiadiazoloaminy można wytwarzać w reakcji halogenku kwasu karboksylowego z tiosemnikarbazydem, według schematu 4.

Podobnie, pirazoloaminy, można syntetyzować poddając reakcji hydrazynę z odpowiednim podstawionym β -ketonitrylem, zgodnie ze schematem 5. Hydrazynę wykorzystuje się także w syntezie pochodnych triazolu według schematu 6.

Imidazolioaminy można otrzymywać w reakcji cyjanamidu z aminometyloketonem według schematu 7.

Aminometyloketony poddaje się także reakcji z amoniakiem, siarkowodorem i nadtlakiem wodoru, otrzymując zgodnie ze schematem 8 aminoizotiazole.

Aminoooksadiazole otrzymuje się w reakcji oksyamu amidu z bezwodnikiem trójbromooctowym i następnie z amoniakiem, według schematu 9.

Aminopirydazyny wytwarza się w reakcji odpowiedniej podstawionej chlorowcopirydazyny z amoniakiem, zgodnie ze schematem 10.

Te i inne drogi syntezy aryloamin o wzorze H_2NH^4 są dobrze znane w chemii organicznej.

Jak już uprzednio wspomniano, korzystnymi podstawnikami aryłowymi R^4 są grupa 3-izoksazoliłowa, 4-izoksazoliłowa i 1,3,4-tiadiazoliłowa-2. Przykładami typowych izoksazoliłoamin i tiadiazoliłoamin, stosowanych jako związki wyjściowe do acylowania pochodną kwasu benzoowego, są następujące związki:

3-III-rz.-butylo-5-aminoizoksazol,
3-/1,1-dwumetylopentylo/-5-aminoizoksazol,
3-/1,1-dwuetylo-4-etoksybutylo/-5-aminoizoksazol,
3-/1-etylocykloheksylo/-5-aminoizoksazol,
3-/1,2-dwuetylo-5-heksenylo/-5-aminoizoksazol,
3-/2,2-dwu-n-propylo-4-cykloheptylobutylo/-5-aminoizoksazol,

3-[1,1-dwumetylo-3-/4-fenylobutoksy/propylo]-5-aminoizoksazol,
 3-/1,1-dwuetylo-5-cykloheksylopropylo/-4-aminoizoksazol,
 3-/1-n-butyl-2,3-dwuchlorocyklopropylo/-5-aminoizoksazol,
 3-amino-5-/1,1-dwuetyloheptylo/izoksazol,
 3-amino-5-/1-izopropyl-3-cykloheksylopropylo/-izoksazol,
 3-amino-5-/1,1-dwumetylo-6-heptylo/-izoksazol,
 3-amino-5-[1,1-dwuetylo-3-/2,6-dwubromofenylo/propylo]-izoksazol,
 3-amino-5-/1,1-dwu-n-propyl-6-jodoheksylo/-izoksazol,
 3-amino-5-/1,2-dwumetylo-3-etylotiopropyl-/-izoksazol,
 3-amino-5-/2,3-dwumetylo-5-izobutoksypropyl-/-izoksazol,
 3-amino-5-/1,4-dwumetylo-2,2,3-trójetylo-5-bromopentyl-/-izoksazol,
 2-amino-5-III-rz.-butyl-1,3,4-tiadiazol,
 2-amino-5-/1-etyl-1-metylopropyl-/-1,3,4-tiadiazol,
 2-amino-5-/1,1-dwuetylo-5-etylotiopentyl-/-1,3,4-tiadiazol,
 2-amino-5-/1,1-dwuetylo-5-etylotiopentyl-/-1,3,4-tiadiazol,
 2-amino-5-[2,2-dwu-n-propyl-4-/2-metylofenoksy/-butyl]-1,3,4-tiadiazol,
 2-amino-5-/1-etyl-3-izopropyl-4-chlorocyklopentyl-/-1,3,4-tiadiazol,
 2-amino-5-/2-n-propyl-3-metyl-5-III-rz.-butylotiopentyl-/-1,3,4-tiadiazol,
 2-amino-5-/1,1-dwumetylo-3-jodopropyl-/-1,3,4-tiadiazol,
 2-amino-5-/1,1-dwu-n-propylodecyl-/-1,3,4-tiadiazol,
 2-amino-5-/1,1-dwuetylo-6-heptynylo/-1,3,4-tiadiazol,

Ponadto, jako aryloaminy w syntezie pochodnych benzamidowych według wynalazku stosuje się oksadiazole, triazole, izotiazole, imidazole, pirazole i pirydazyny. Do takich powszechnie stosowanych aryloamin należą przykładowo:

2-amino-5-/1-etyl-1-metylopropyl-/-1,3,4-oksadiazol,
 2-amino-5-III-rz.-butyl-1,3,4-oksadiazol,
 2-amino-5-/1,1-dwumetylo-6-izopropoksyheksyl-/-1,3,4-oksadiazol,
 5-amino-3-/1-n-propylcykloheptylo/-1,2,4-oksadiazol,
 3-amino-5-1,1-dwumetylo-3-etyl-4-metylotiobutyl-/-1,2,4-oksadiazol,
 2-amino-5-[1,1-dwu-n-propyl-3-/4-bromofenylo/propyl]-1,2,4-oksadiazol,
 2-amino-1,3,4-triazol,
 3-amino-5-III-rz.-butyl-1,2,4-triazol,
 2-amino-5-/1,1-dwuetyloheksyl-/-1,3,4-triazol,
 2-amino-5-/1-n-propyl-2,2-dwubromocyklopropyl-/-1,3,4-triazol,
 3-amino-5-/1,1-dwuetylo-4-fluorobutyl-/-1,2,4-triazol,
 2-amino-5-/1,1-dwumetylo-2,2-dwuetylo-3-n-propyl-4-pentyl-/-1,3,4-triazol,
 3-amino-5-/1,1-dwuetylopropyl-/-1,2,4-tiadiazol,

5-amino-3-[1-/2-butynylo/cykloheksyl-/-1,2,4-oksadiazol,
 5-amino-2-/1,1-dwumetylo-3-chloropropyl-/-1,3,4-oksadiazol,
 3-amino-5-/1,1-dwuetyloheptylo/-1,2,4-oksadiazol,
 2-amino-5-/1-etyl-1-metyl-6-n-butylotioheksyl-/-1,3,4-triazol,
 5-amino-3-/1,1-dwuetylo-2-metyloheksyl-/-izotiazol,
 5-amino-3-III-rz.-butylizotiazol,
 5-amino-3-/1-n-propylcykloheptylo/izotiazol,
 5-amino-3-[1,1-dwuetylo-4-/3-metylocyklopentyl/butyl]izotiazol,
 3-amino-5-1,1-dwuetyloheksyl/izotiazol,
 3-amino-5-[1-etyl-2-metyl-4-/3-fenoksypropyl-oktyl]izotiazol,
 3-amino-5-/1,2,3-trójmetyl-5-chloroheptylo/-izotiazol,
 3-amino-5-/1,1-dwuetylo-5-n-butylotiopentyl-/-izotiazol,
 5-amino-3-/1,1-dwu-n-propylheksyl-/-pirazol,
 5-amino-3-III-rz.-butylpirazol,
 5-amino-3-1-etyl-1-metylopropyl-/-pirazol,
 5-amino-3-/1,1-dwuetylo-4-pentyl-/-pirazol,
 5-amino-3-[1,1-dwumetylo-4-/3-fenylopropoksy/butyl]-pirazol,
 5-amino-3-/2,2-dwuetylodecyl-/-pirazol,
 3-amino-5-/1-etyl-4,4-dwumetylo-5-chloropentyl-/-pirazol,
 3-amino-5-/1-etyl-1-metylopropyl/pirazol,
 3-amino-5-/1,1-dwumetylo-6-n-butoksyfenyl-/-pirazol,
 2-amino-5/1-etyl-1-metylopropyl/-imidazol,
 2-amino-5-[1-/2-propenyl-/-1-/2-propynylo/-4-heksenyl]-imidazol,
 2-amino-5-/1-etyl-4-fenylobutyl/-imidazol,
 3-amino-5-/1,1-dwubutylheksyl-/-pirazol,
 3-amino-5-/1,1-dwuetylo-4-cykloheksylbutyl-/-pirazol,
 3-amino-6-/1-etylocykloheksyl-/-pirydazyna.

Szczególnie korzystną grupą benzamidów o wzorze 1 są związki o wzorze 22, w którym R⁴ oznacza grupę o wzorze 19, wzorze 20 lub wzorze 6, w których to wzorach R oznacza atom wodoru a R⁵ oznacza grupę o wzorze 7 lub grupę o wzorze 23, w których to wzorach R⁶ oznacza grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R⁷ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R⁸ oznacza grupę alkilową o 1—13 atomach węgla, oraz y oznacza liczbę całkowitą 0—4.

Do najbardziej korzystnych związków z powyższej korzystnej grupy należą między innymi:

N-[3-/1-etyl-1-metylopropyl-/-5-izoksazolil]-2,6-dwumetoksybenzamid,
 N-/3-III-rz.-butyl-5-izoksazolil-2,6-dwumetoksybenzamid,
 N-[5-/1-etyl-1-metylopropyl-/-1,3,4-tiadiazolil-2]-2,6-dwumetoksybenzamid,
 N-[5/1,1-dwuetylopropyl-/-1,3,4-tiadiazolil-2]-2,6-dwumetoksybenzamid,
 N-[3-/1,1-dwumetylopropyl-/-5-izoksazolil]-2,6-dwumetoksybenzamid,
 N-[3-/1,1-dwuetyloheksyl-/-5-izoksazolil]-2,6-dwumetoksybenzamid,

N-[5-/1-etyloheptylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwu-
metoksybenzamid,
N-[3-/1,1-dwuetyloheptylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwu-
metoksybenzamid,
N-[3-/1-etylo-1-metylobutylo/5-izoksazolilo]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
N-[3-/1,1-dwuetylobutylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwu-
metoksybenzamid,
N-[1-metylobutylo/1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwume-
toksybenzamid,
N-[5-/1-etylo-1-metyloheksylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-
2,6-dwumetoksybenzamid,
N-[3-/1,1-dwumetylotetradecylo/-5-izoksazolilo]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1,2-dwumetylobutylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-
2,6-dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1,1-dwuetyloheksylo/-3-izoksazolilo]-2,6-dwu-
metoksybenzamid,
N-[5-/1,1,2-trójmetylobutylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-
2,6-dwumetoksybenzamid,
N-[3-/1,1,2,2-czterometylobutylo/-5-izoksazolilo]-
2,6-dwumetoksybenzamid,
N-[3-/1-etyloheksylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumeto-
ksybenzamid,
N-[5-/1-etylo-1-metylopentylo/-3-izoksazolilo]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1,1-dwuetyloheksylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1-izopropylcykloheksylo/-3-izoksazolilo]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1-metylocyklopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-
2,6-dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1-etylocykloheptylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
N-[3-/1-izopropylcyklopentylo/-5-izoksazolilo]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
Do innych związków według wynalazku należą
następujące:
N-[5-/1,1-dwuetylo-2-metylotioetylo/-1,3,4-tiadiazo-
N-[5-/1,1-dwuetylo-2-metylotioetylo/-1,3,4-tiadiazo-
lilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid,
N-[5-/2,2-dwuetylobutylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1,2-dwuetylo-3-izopropoksypropylo/-1,3,4-
tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid,
N-[3-/1,1-dwumetylo-2-cykloheptyloetylo/-5-
izoksazolilo]-2,6-dwu-n-propoksybenzamid,
N-[3-/2,2-dwuetyloheksylo/-5-izoksazolilo]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1,1-dwuetylo-2-fenylloetylo/-1,3,4-tiadiazolilo-
2]-2,6-dwumetoksybenzamid,
N-[3-/1,1-dwuetyloheksylo/-5-izoksazolilo]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1,1-dwuetylo-5-fluoropentylo/-1,3,4-tiadiazo-
lilo-2]-2,6-dwu-n-propoksybenzamid,
N-[3-/1,1-dwuetylo-2-metoksyetylo/-5-izoksazolilo]-
2,6-dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1,1-dwuetylopentylo/-4H-1,2,4-triazolilo-3]-
2,6-dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1-etylo-1-metylobutylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-
2,6-dwuetylobenzamid,
N-[3-/1-etylo-1-fenylloetylo/-5-izoksazolilo]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1-etylo-1-metylo-3-chloropropylo/1,3,4-tia-
diazolilo-2]-4-metoksybenzamid,

N-[5-/1-etylo-1-metylo-3-metoksypropylo/-1,3,4-
tiadiazolilo-2]-2,4,6-trójetoksybenzamid,
N-[3-/1-metylo-1-benzyllooksyetylo/-5-izoksazoli-
lo]-2,6-dwumetoksybenzamid,
5 N-[3-/1,1-dwu-n-propylo-5-fenylpentylo/-5-izo-
ksazolilo]-dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1-etylocyklobutylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
N-[3-/1,1-dwuetylo-3-butenylo/-5-izoksazolilo]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
10 N-[5-/1-metylocyklopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-
2,6-dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1-etylocykloheptylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-
dwu-n-propoksybenzamid,
15 N-[3-/1,1-dwuetylo-5-chloropentylo/5-izoksazolilo]-
2,6-dwumetoksybenzamid,
N-[3-/1-n-propylcyklobutylo/-5-izoksazolilo]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
20 N-[3-/1-izopropylcyklopentylo/-5-izoksazolilo]-2-
etylotio-6-metoksybenzamid,
N-[3-/2-metylo-3-/2-metylo/-1-propenylo/cyklobu-
tylo]-5-izoksazolilo/-2,6-dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1,1-dwuetylo-3-pentylo/-1,3,4-tiadiazoli-
lo-2]-2-metoksy-6-n-propoksybenzamid,
25 N-[3-/1,1-dwumetylopropylo/1H-pirazolilo-5]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
N-[3-/1-etylo-1-metylopropylo/-5-izoksazolilo]-2-
fluoro-6-etoksybenzamid,
N-[3-/1,1-dwu-n-propylpentylo/-1H-pirazolilo-5]-
2-metoksy-6-etoksybenzamid,
30 N-[5-/1,1-dwumetylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-
benzamid,
N-[5-/1-etylocyklopentylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-
dwumetoksybenzamid,
N-[5-/1-metylo-1-n-propylpentylo/-1,3,4-tiadiazo-
lilo-2]-2-metylo-6-metylotiobenzamid,
N-[3-/1-etylo-1-metylobutylo/-5-izoksazolilo]-2-
bromo-6-metoksybenzamid,
40 N-[5-/1-etylo-1-metyloheksylo/-1,2,4-tiadiazolilo-2]-
2,6-dwumetoksy-4-trójfliuorometylobenzamid,
N-[3-III-rz.-butylo-5-izotiazolilo]-2,6-dwumetoksy-
benzamid,
N-[3/1,1-dwuetylopentylo/-5-izoksazolilo]-2,4,6-
trójmetylobenzamid,
45 N-[3-/1,1-dwuetyloheksylo/-5-izoksazolilo]-4-jodo-
benzamid,
N-[3-/1,2,2-trójmetylo-1-etylopropylo/-1,2,4-tia-
diazolilo-5]-3-etylotio-6-metoksybenzamid,
N-[3-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,2,4-tiadiazolilo-
5]-2,6-dwu-n-propoksybenzamid,
N-[3-/1-etylo-1-n-propylloheksylo/-1,2,4-oksadiazo-
lilo-5]-2,6-dwumetoksybenzamid,
50 N-[3-/1-etylocykloheptylo/-1,2,4-oksadiazolilo-5]-
2,4,5-trójetoksybenzamid,
N-[3-/1-etylo-3-fenylpentylo/-1,2,4-oksadiazolilo-
5]-2,6-dwumetylotio/benzamid,
N-[3-/1-metylo-2-etylo-3-heksynylo/-1,2,4-oksadia-
zolilo-5]-2,6-dwumetoksybenzamid,
60 N-[5-/4/-1-etylo-1-metylopropylo/-2-imidazolilo]-
2,6-dwumetoksybenzamid,
N-[5/4/-1,1-dwumetylo-5-fenylpentylo/-2-imidazo-
lilo]-2,6-dwuetylotio/benzamid,
N-[5/4/-2,2-dwuetylo-2-cyklobutylo/-2-imida-
65 zolilo]-2,6-dwumetoksy-4-trójfliuorometylobenzamid,

N-[5-/4-/1-/3-butenylo/cykloheksylo/-2-imidazoliol-2-chloro-4-metoksy-6-etoksybenzamid,

N-/6-/1-etylo-1-metylopropylo/pirydazylo-3]-2,6-dwu-n-propoksybenzamid,

N-/6-/1-etylo-3-cykloheptylopropylo/pirydazylo-3]-2,6-dwu-n-butoksybenzamid i podobne.

W niektórych przypadkach może być pożądane zwiększenie rozpuszczalności w wodzie benzamidów według wynalazku drogą formowania dopuszczalnych w rolnictwie soli. Rodzaj tych soli jest oczywisty dla fachowców i zbędne jest ich wyliczanie. Wystarczy powiedzieć, że otrzymuje się sole metali alkalicznych z grupy IA, zwłaszcza sodowe. Można je wytwarzać poddając benzamidy o wzorze 1 reakcji z silną zasadą, taką jak wodorek sodowy, w eterze, takim jak eter etylowy lub czterowodorofuran. Reakcję prowadzi się w zakresie temperatur 0—50°C, korzystnie w pokojowej temperaturze.

Sposób wytwarzania różnych benzamidów według wynalazku jest ilustrowany poniżej podanymi szczegółowymi przykładami. Przykłady te nie wyczerpują wszystkich możliwych związków według wynalazku oraz możliwych dróg syntezy, i nie zostały tak pomyślane.

Przykład I. Wytwarzanie N-/3-/1-etylo-1-metylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

A) Wytwarzanie 5-amino-3-/1-etylo-1-metylopropylo/-izoksazolu.

16,5 kg 2-etylo-1-metylopropyloaminy i 19,1 kg jodku metylu, otrzymując 17,4 kg 2-etylo-2-metylo-3-amino-1-metylopropyloaminy. Porcję 7,5 kg powyższego estru poddano reakcji z 3,24 kg acetonitrylu i 5,03 g wodoru sodowego w 33 litrach czterowodorofuranu, otrzymując keton 1-etylo-1-metylopropylo-3-amino-2-metylo-3-amino-1-metylopropyloaminy, który z kolei poddano reakcji z 4,35 kg chlorowodoru hydroksylaminy i 2,54 kg wodorotlenku sodowego w 44 litrach wody. Otrzymano 5,65 kg 5-amino-3-/1-etylo-1-metylopropylo/-izoksazolu.

B) Wytwarzanie chlorku 2,6-dwumetoksybenzoilu.

8,5 kg kwasu 2,6-dwumetoksybenzoesowego rozpuszczono w 60 litrach toluenu i roztwór miesza- no w pokojowej temperaturze wkraplając w ciągu 45 minut 6,8 litra chlorku tionylu. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną ochłodzono do pokojowej temperatury, odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość przemyto 25 litrami eteru naftowego, ochłodzono i sączono, otrzymując surowy stały produkt.

Produkt ten miesza- no w ciągu jednej godziny w nowej porcji 25 litrów eteru naftowego, ochłodzono do temperatury 10°C i sączono. Otrzymano 8,94 kg chlorku 2,6-dwumetoksybenzoilu.

C) Synteza N-/3-/1-etylo-1-metylopropylo/-4-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Do roztworu 3,36 kg 5-amino-3-/1-etylo-1-metylopropylo/-izoksazolu w 65 litrach toluenu dodawa- no porcjami w ciągu 30 minut 4,015 kg chlorku 2,6-dwumetoksybenzoilu. Całość ogrzewano w temperaturze wrzenia i miesza- no w ciągu 48 godzin, po czym ochłodzono do pokojowej temperatury i za- łożono do objętości 25 litrów odparowując rozpusz-

czalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Wytrącony produkt odsączono, przemyto toluenem i suszono na powietrzu. Otrzymano 6,084 kg: N-/3-/1-etylo-1-metylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid o temperaturze topnienia 172—174°C. Wy- 5 dajność 91%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{24}N_2O_4$: C — 65,04, H — 7,28, N — 8,43;

znaleziono: C — 64,79, H — 7,02, N — 8,28%.

Przykład II. Wytwarzanie N-/3-/1,1-dwumetylo-etylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwu-n-propoksybenzamid.

A) Otrzymywanie chlorku 2,6-dwu-n-propoksybenzoilu.

Ester metylowy kwasu 2,6-dwuhydroksybenzoesowego poddano reakcji z jodkiem n-propyłu w obecności wodoru sodowego, otrzymując ester metylowy kwasu 2,6-dwu-n-propoksybenzoesowego, który następnie zmydlono w reakcji z 40% wodnym roztworem wodorotlenku potasowego w etanolu i otrzymano kwas 2,6-dwu-n-propoksybenzoesowy. 20 g powyższego kwasu ogrzewano w temperaturze wrzenia w ciągu pięciu godzin w 30 ml chlorku tionylu w 100 ml benzenu. Po odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem i oczyszczeniu pozostałości za pomocą destylacji otrzymano 4,88 g chlorku 2,6-dwu-n-propoksybenzoilu o temperaturze wrzenia 135—140°C pod ciśnieniem około 26,7 Pa.

B) Do roztworu 2,8 g 5-amino-3-/1,1-dwumetylo-etylo/-izoksazolu w 40 ml czterowodorofuranu zawierającego 4,4 ml trójetyloaminy wkroplono podczas mieszania w ciągu 10 minut roztwór 4,88 g chlorku 2,6-dwu-n-propoksybenzoilu w 10 ml czterowodorofuranu. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze wrzenia w ciągu 72 godzin.

Mieszaninę następnie ochłodzono do pokojowej temperatury i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w mieszaninie chlorku metylenu i wody, warstwę organiczną oddzielono, przemyto wodą, suszono i rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano oleistą pozostałość krystalizowano z rozpuszczalnika Skelly B i eteru etylowego i otrzymano 750 mg (10%) N-/3-/1,1-dwumetyloetylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwu-n-propoksybenzamid o temperaturze topnienia 85—87°C.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{20}H_{24}N_2O_4$: C — 66,64, H — 7,83, N — 7,77;

znaleziono: C — 67,65, H — 7,78, N — 7,32%.

Przykład III. Wytwarzanie N-/5-/1-etylo-cykloheksylo/-3-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

A) Wytwarzanie 3-amino-4-/1-etylocykloheksylo/-izoksazolu.

Acetonitryl poddano reakcji z 1-etylo-1-metoksykarnylocykloheksanem w obecności wodoru sodowego i otrzymano 1-etylo-1-/2-cyanoacetylo/-cykloheksan. 55 g powyższego związku rozpuszczono w 200 ml eteru etylowego zawierającego 20,5 g bezwodnego metanolu i całość miesza- 65

i chłodzono w temperaturze około 5°C. Przez mieszaninę reakcyjną przepuszczano w ciągu 45 minut gazowy chlorowódór a następnie całość pozostawiono w temperaturze 0°C w ciągu 12 godzin.

Po odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymano żółty osad, który rozpuszczono w 300 ml bezwodnego metanolu i do roztworu dodano 97 g trójetyloaminy i 22 g chlorowodoru hydroksylaminy. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 50°C w ciągu trzech godzin, po czym ochłodzono do pokojowej temperatury i rozcieńczono 25 ml stężonego kwasu solnego. Kwaśną mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 50°C w ciągu 12 godzin, następnie ochłodzono do pokojowej temperatury i zatężono do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość rozpuszczono w wodzie i zalkalizowano 20% roztworem wodorotlenku sodowego. Produkt ekstrahowano eterem etylowym, roztwór przemyto wodą, suszono i odparowano rozpuszczalnik. Produkt destylowano i otrzymano 14 g 3-amino-5-/1-etylocykloheksylo/izoksazolu o temperaturze wrzenia 135–140°C pod ciśnieniem około 13,33–6,67 Pa.

B) Roztwór 14 g 3-amino-4-/1-etylocykloheksylo/izoksazolu i 14,4 g chlorku 2,6-dwumetoksybenzolu w 100 ml toluenu mieszano i ogrzewano w temperaturze wrzenia w ciągu 18 godzin. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono do pokojowej temperatury i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano stały produkt rozpuszczano w 200 ml chlorku metylenu, przemyto rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego i solanką, suszono i odparowano rozpuszczalnik. Produkt krystalizowano z chlorku metylenu i eteru etylowego, otrzymując 15,5 g (60%) N-[5-/3-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid o temperaturze topnienia 179–181°C.

obliczono dla $C_{20}H_{26}N_2O_4$: C — 67,02, H — 7,31, N — 7,82;

znaleziono: C — 66,81, H — 7,02, N — 7,54%.

Przedstawione poniżej związki otrzymano podając aminoizoksazol reakcji z halogenkiem 2,6-dwulakoksybenzolu. Stosując ogólne sposoby opisane w przykładach I–III otrzymano odpowiednio N-izoksazolilo-2,6-dwualkoksyzbenzamid.

Przykład IV. N-[3-/1,1-dwumetylo-2-chloroetylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 172–173°C. Wydajność topnienia 172–173°C. Wydajność 33%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{18}ClN_2O_4$: C — 56,72, N — 8,27, H — 5,65, Cl — 10,46;

znaleziono: C — 56,49, H — 5,66, N — 8,08, Cl — 10,4%.

Przykład V. N-[3-/2,2-dwumetylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 152–154°C, wydajność 24%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{22}N_2O_4$: C — 64,13, H — 6,97, N — 8,80;

znaleziono: C — 64,07, H — 6,76, N — 8,62%.

Przykład VI. N-[3-/1,1-dwumetyloetylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 172–173°C, wydajność 66%.

Analiza elementarna: obliczono dla $C_{16}H_{20}N_2O_4$: C — 63,14, H — 6,62, N — 9,20; znaleziono: C — 62,90, H — 6,52, N — 8,94%.

5 Przykład VII. N-[5-/1,1-dwumetyloetylo/-3-/izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 182–183°C, wydajność 27%.

Analiza elementarna:

10 obliczono dla $C_{16}H_{20}N_2O_4$: C — 63,14, H — 6,62, N — 9,20;

Znaleziono: C — 63,14, H — 6,64, N — 9,07%.

Przykład VIII. N-[3-/1,1-dwumetyloetylo/-5-izoksazolilo]-2-metoksy-6-izopropoksybenzamid.

15 Temperatura topnienia 126–128°C, wydajność 3,5%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{24}N_2O_4$: C — 65,24, H — 7,00, N — 8,45;

znaleziono: C — 64,00, H — 6,80, N — 8,39%.

20 Przykład IX. N-[3-/1,1-dwumetylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 140–142°C, wydajność 50%.

Analiza elementarna:

25 obliczono dla $C_{17}H_{22}N_2O_4$: C — 64,13, H — 6,97, N — 8,80;

znaleziono: C — 63,86, H — 6,71, N — 9,05%.

Przykład X. N-[3-/1,1-dwumetylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 132–133°C, wydajność 31%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{24}N_2O_4$: C — 65,88, H — 7,57, N — 8,09;

znaleziono: C — 65,88, H — 7,42, N — 7,86%.

35 Przykład XI. N-[3-/2-cykloheksylo-1,1-dwumetyloetylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 146–148°C, wydajność 21%.

Analiza elementarna:

40 obliczono dla $C_{22}H_{30}N_2O_4$: C — 68,37, H — 7,82, N — 7,25;

znaleziono: C — 68,12, H — 7,57, N — 6,99%.

Przykład XIII. N-[3-/1,1-dwumetylo-2-fenyletylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 108–110°C, wydajność 9%.

Analiza elementarna:

45 obliczono dla $C_{22}H_{22}N_2O_4$: C — 69,46, H — 6,36, N — 7,36;

znaleziono: C — 69,28, H — 6,53, N — 7,12%.

Przykład XIV. N-[3-/1-etylo-1-metylobutylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

50 Temperatura topnienia 149–151°C, wydajność 41%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{19}H_{26}N_2O_4$: C — 65,88, H — 7,57, N — 8,09;

55 znaleziono: C — 65,59, H — 7,35, N — 7,87%.

Przykład XV. N-[3-/1,1-dwumetylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 163–165°C, wydajność 13%.

Przykład XVI. N-[3-/1,1-dwumetylo-3-butenylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

60 Temperatura topnienia 160–162°C, wydajność 22%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{19}H_{22}N_2O_4$: C — 65,44, H — 6,72, N — 8,48;

65 znaleziono: C — 65,23, H — 6,50, N — 8,39%.

Przykład XVII. N-[3-/1-metylocykloheksylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid
Temperatura topnienia 161–163°C, wydajność 54%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{24}N_2O_4$: C — 66,26, H — 7,02, N — 8,13;

znaleziono: C — 66,06, H — 6,80, N — 8,28%.

Przykład XVIII. N-[3-/1,1-dwumetylotetradecylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid
Temperatura topnienia 57–59°C, wydajność 9%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{28}H_{44}N_2O_4$: — C — 71,15, H — 9,38, N — 5,93;

znaleziono: C — 71,34, H — 9,15, N — 5,81%.

Przykład XIX. N-[3-/1-etylocykloheksylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 177–179°C, wydajność 34%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{20}H_{26}N_2O_4$: C — 67,02, H — 7,31, N — 7,82;

znaleziono: C — 66,74, H — 7,07, N — 7,90%.

Przykład XX. N-[3-/1,1,3-trójmetylobutylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 146–148°C, wydajność 12%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{19}H_{25}N_2O_4$: C — 65,88, H — 7,57, N — 8,09;

znaleziono: C — 65,70, H — 7,50, N — 7,87%.

Przykład XXI. N-[3-/1-metylocyklopentylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 128–130°C, wydajność 10%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{22}N_2O_4$: C — 65,44, H — 6,71, N — 8,48;

znaleziono: C — 65,24, H — 6,59, N — 8,22%.

Przykład XXII. N-[5-/1,1-dwumetylobutylo/-3-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 133–135°C, wydajność 48%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{24}N_2O_4$: C — 65,04, H — 7,28, N — 8,43;

znaleziono: C — 65,25, H — 7,01, N — 8,19%.

Przykład XXIII. N-[3-/1,1,2,2-czterometylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid

Temperatura topnienia 174–175°C.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{19}H_{26}N_2O_4$: C — 65,88, H — 7,57, N — 8,09;

znaleziono: C — 65,97, H — 7,32, N — 8,33%.

Przykład XXIV. N-[3-/1-etylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 157–159°C, wydajność 53%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{22}N_2O_4$: C — 64,13, H — 6,97, N — 8,56%.

Przykład XXV. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-3-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 165–166°C, wydajność 49%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{24}N_2O_4$: C — 65,04, H — 7,28, N — 8,43;

znaleziono: C — 64,94, H — 7,01, N — 8,21%.

Przykład XXVI. N-[3-/1,1-dwumetyloetylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 123–125°C, wydajność 11%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{24}N_2O_4$: C — 65,04, H — 7,28, N — 8,43;

znaleziono: C — 64,50, H — 7,04, N — 7,89%.

Przykład XXVII. N-[3-/2-metoksy-1,1-dwumetyloetylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 201–203°C, wydajność 19%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{22}N_2O_5$: — C — 61,06, H — 6,63, N — 8,38;

znaleziono: C — 61,50, H — 6,36, N — 8,51%.

Przykład XXVIII. N-[3-/1,1-dwumetylobutylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 141–143°C, wydajność 9%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{24}N_2O_4$: C — 65,04, H — 7,28, N — 8,43;

znaleziono: C — 64,79, H — 7,04, N — 8,26%.

Przykład XXIX. N-[3-/1-propylocykloheksylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 202–204°C, wydajność 33%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{21}H_{28}N_2O_4$: C — 67,72, H — 7,59, N — 7,52;

znaleziono: C — 67,48, H — 7,58, N — 7,56%.

Przykład XXX. N-[3-/1-metylo-1-/2,4-dwu-chlorofenoksy/-etylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 154–156°C, wydajność 25%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{21}H_{20}Cl_2N_2O_5$: C — 55,89, H — 4,47, N — 6,21, Cl — 15,71;

znaleziono: C — 56,09, H — 4,46, N — 6,01, Cl — 15,45%.

Przykład XXXI. N-[3-/1-metylo-1-feniloetylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 185–187°C, wydajność 30%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{21}H_{22}N_2O_4$: C — 68,84, H — 6,05, N — 7,65;

znaleziono: C — 69,04, H — 5,93, N — 7,44%.

Przykład XXXII. N-[3-/1-metylo-1-fenilo-propylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 183–185°C, wydajność 29%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{23}H_{24}N_2O_4$: C — 69,46, H — 6,36, N — 7,36;

znaleziono: C — 69,26, H — 6,13, N — 7,54%.

Przykład XXXIII. N-[3-/1-metylo-1-fenylometoksy/-etylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 123–125°C, wydajność 13%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{22}H_{24}N_2O_5$: C — 66,65, H — 6,10, N — 7,07;

znaleziono: C — 66,84, H — 5,88, N — 6,86%.

Przykład XXXIV. N-[3-/1-etylocykloheptylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 163–165°C, wydajność 32%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{21}H_{26}N_2O_4$: C — 67,72, H — 7,58, N — 7,52;

znaleziono: C — 67,64, H — 7,78, N — 7,25%.

Przykład XXXV. N-[3-/1-cykloheksylo-1-metylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 173—175°C, wydajność 22%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{22}H_{20}N_2O_4$: C — 68,37, H — 7,82, N — 7,25;

znaleziono: C — 68,29, H — 7,53, N — 7,27%.

Przykład XXXVI. N-[3-/1-metoksy-1-metyloetylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid. Temperatura topnienia 232—234°C, wydajność 37%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{20}N_2O_5$: C — 59,99, H — 6,29, N — 8,74;

znaleziono: C — 59,87, H — 6,07, N — 8,73%.

Stosując postępowanie ogólne opisane w przykładach I—III, aminoizoksazol poddawano reakcji z odpowiednim podstawionym halogenkiem benzoilu i otrzymano poniższe N-izoksazolilobenzamidy.

Przykład XXXVII. N-[3-/1-etylo-1-metylopropylo/-5-izoksazolilo]-2-fluoro-6-metoksybenzamid.

Temperatura topnienia 133—135°C, wydajność 26%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{21}N_2O_3F$: C — 63,74, H — 6,61, N — 8,74;

znaleziono: C — 63,97, H — 6,48, N — 8,70%.

Przykład XXXVIII. N-[5-/1,1-dwumetylo-etylo/-3-izoksazolilo]-2,6-dwuchlorobenzamid. Temperatura topnienia 249—250°C.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{14}H_{14}Cl_2N_2O_2$: C — 53,69, H — 4,51, N — 8,94;

znaleziono: C — 53,89, H — 4,54, N — 8,77%.

Przykład XXXIV. N-[3-/1,1-dwumetylo-etylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwuchlorobenzamid. Temperatura topnienia 235—237°C, wydajność 22%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{14}H_{14}Cl_2N_2O_2$: C — 53,69, H — 4,51, N — 8,94, Cl — 22,64;

znaleziono: C — 53,74, H — 4,56, N — 8,96, Cl — 22,83%.

Przykład XL. N-[3-/1,1-dwumetylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwufluorobenzamid. Temperatura topnienia 153—154°C.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{14}H_{14}F_2N_2O_2$: C — 60,00, H — 5,04, N — 10,00;

znaleziono: C — 59,91, H — 4,83, N — 10,16%.

Przykład XLI. N-[3-/1-etylo-1-metylopropylo/-5-izoksazolilo]-2-chloro-6-metoksybenzamid. Temperatura topnienia 173—174°C, wydajność 42%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{21}ClN_2O_3$: C — 60,62, H — 6,28, N — 8,32; znaleziono: C — 60,74, H — 6,02, N — 8,54%.

Przykład XLII. N-[3-/1-etylo-1-metylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,4,6-trójmetoksybenzamid. Temperatura topnienia 150—152°C, wydajność 40%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{20}N_2O_5$: C — 62,97, H — 7,23, N — 7,73;

znaleziono: C — 63,01, H — 7,05, N — 7,72%.

Przykład XLIII. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-3-izoksazolilo]-2,4,6-trójmetoksybenzamid. Temperatura topnienia 165—170°C, wydajność 41%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{20}N_2O_5$: C — 62,97, H — 7,23, N — 7,73;

znaleziono: C — 62,94, H — 6,99, N — 7,94%.

Przykład XLIV. N-[3-/1-etylo-1-metoksy-metylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Przykład XLV. N-[3-/1,1-dwuetylo-2-propenylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Przykład XLVI. N-[3-/1,1-dwumetylo-etylo/-5-izoksazolilo]-2,4-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 166—168°C, wydajność 53%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{20}N_2O_4$: C — 63,14, H — 6,62, N — 9,20;

znaleziono: C — 63,38, H — 6,71, N — 9,01%.

Przykład XLVII. N-[3-/1,1-dwumetylo-etylo/-5-izoksazolilo]-3,5-dwumetylobenzamid.

Temperatura topnienia 121—123°C, wydajność 45%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{20}N_2O_2$: C — 70,56, H — 7,40, N — 10,29; znaleziono: C — 70,82, H — 7,25, N — 10,21%.

Przykład XLVIII. N-[3-propylo-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 124—126°C, wydajność 29%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{15}H_{18}N_2O_4$: C — 62,05, H — 6,25, N — 9,65;

znaleziono: C — 62,34, H — 6,46, N — 9,55%.

Przykład XLIX. N-[3-propylo-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetylobenzamid.

Temperatura topnienia 120—122°C.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{15}H_{18}N_2O_2$: C — 69,74, H — 7,02, N — 10,84;

znaleziono: C — 69,98, H — 6,82, N — 10,58%.

Przykład L. N-[3-/1,1-dwumetylo-etylo/-5-izoksazolilo]-3,4-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 164—166°C, wydajność 37%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{20}N_2O_4$: C — 63,14, H — 6,62, N — 9,20;

znaleziono: C — 63,27, H — 6,41, N — 9,12%.

Przykład LI. N-[3-/1,1-dwumetylo-etylo/-5-izoksazolilo]-3,5-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 115—117°C, wydajność 49%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{20}N_2O_4$: C — 63,14, H — 6,62, N — 9,20;

znaleziono: C — 63,40, H — 6,37, N — 9,30%.

Przykład LII. N-[3-/1-metylo-etylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 143—144°C, wydajność 52%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{15}H_{18}N_2O_4$: C — 62,49, H — 5,59, N — 9,72;

znaleziono: C — 62,20, H — 5,46, N — 9,51%.

Przykład LIII. N-[3-/1,1-dwumetylo-etylo/-5-izoksazolilo]-2,4,6-trójmetylobenzamid.

Temperatura topnienia 177—179°C, wydajność 22%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{22}N_2O_2$: C — 71,30, H — 7,74, N — 9,78;

znaleziono: C — 71,34, H — 7,45, N — 9,78%.

Przykład LIV. N-[3-/1-etylo-1-(metoksymetylo/propylo/-5-izoksazolilo)-2,6-dwumetoksybenzamid. Temperatura topnienia 167—168°C, wydajność 26%.

Przykład LV. N-[3-/1-etylo-1-metylopentylo/-5-izoksazolilo)-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 150—152°C, wydajność 34%.

Przykład LVI. N-[3-/1,1-dwumetyloetylo/-5-izoksazolilo)-2,6-dwumetylobenzamid.

Temperatura topnienia 179—181°C, wydajność 32%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{20}N_2O_2$: C — 70,56, H — 7,40, N — 10,29;

znaleziono: C — 70—35, H — 7,19, N — 10,02%.

Przykład LVII. N-[3-/2,2-dwumetylo-3-/2-metylo-1-propenylo/-cyklopropylo/-5-izoksazolilo)-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 92—94°C, wydajność 8%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{21}H_{24}N_2O_4$: C — 68,09, H — 7,07, N — 7,56;

znaleziono: C — 68,16, H — 6,83, N — 7,42%.

Przykład LVIII. N-[3-/1-etylo-1-metoksypropylo/-5-izoksazolilo)-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 174—176°C, wydajność 7%.

Przykład LIX. N-[3-/1,1-dwumetyloetylo/-5-izoksazolilo)-2,6-dwuetylobenzamid.

Temperatura topnienia 173—175°C, wydajność 7%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{24}N_2O_2$: C — 71,97, H — 8,05, N — 9,33;

znaleziono: C — 72,20, H — 8,24, N — 9,21%.

Przykład LX. N-[3-/1,1-dwumetyloetylo/-5-izoksazolilo)-2,4,6-trójetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 115—118°C, wydajność 26%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{22}N_2O_5$: C — 61,07, H — 6,63, N — 8,38;

znaleziono: C — 60,88, H — 6,76, N — 8,12%.

Przykład LXI. Wytwarzanie N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

A) Wytwarzanie 2-amino-5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolu.

Roztwór zawierający 13,0 g kwasu 2-etylo-2-metylomasłowego i 9,1 g tiosemikarbazydu w 125 ml dioksanu mieszano w temperaturze 90°C i wkroplono w ciągu 30 minut 15,3 g tlenochloru fosforu. Po zakończeniu dodawania mieszaninę reakcyjną ogrzewano w ciągu 6 godzin w temperaturze 90°C, po czym ochłodzono do temperatury około 30°C i dodano 100 g lodu a następnie zalkalizowano wodorotlenkiem amonu i ekstrahowano kilka razy octanem etylu. Połączone ekstrakty przeemyto wodą, suszono i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 17,0 g 2-amino-5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolu o temperaturze topnienia 138—140°C.

B) Do roztworu 9,2 g powyższego tiadiazolu w 100 ml czterowodorofuranu zawierającego 4,0 g pirydyny dodano jednorazowo podczas mieszania

11,0 g chlorku 2,6-dwumetoksybenzoilu. Całość ogrzewano w ciągu 3 godzin w temperaturze wrzenia, po czym ochłodzono do temperatury około 30°C i sączono. Przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem a otrzymany stały osad krystalizowano z etanolu i otrzymano 6,3 g N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 208—210°C, wydajność 36%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{22}N_2O_5S$: C — 58,43, H — 6,63, N — 12,02;

znaleziono: C — 58,34, H — 6,58, N — 11,79%.

Przykład LXII. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]benzamid.

Do zawiesiny 3,3 g 2-amino-5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolu w 30 ml czterowodorofuranu dodano jednorazowo podczas mieszania 2,8 g chlorku benzoilu. Mieszaninę reakcyjną mieszano w pokojowej temperaturze i wkroplono w ciągu 30 minut roztwór 1,6 g pirydyny w 20 ml czterowodorofuranu. Po zakończeniu dodawania mieszaninę reakcyjną ogrzewano w ciągu 3 godzin w temperaturze wrzenia, po czym przesączono w celu usunięcia chlorowodoru pirydyny i przemyto przesącz kilka razy 1n kwasem solnym. Warstwę organiczną oddzielono i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem.

Gumowatą pozostałość krystalizowano z etanolu i wody i otrzymano 1,85 g (35%) N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-benzamid o temperaturze topnienia 98—100°C.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{18}N_2OS$: C — 62,25, H — 6,62, N — 14,52, S — 11,08;

znaleziono: C — 62,01, H — 6,39, N — 14,27, S — 11,22%.

Przykład LXIII. Wytwarzanie N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwuetylobenzamid.

A) Wytwarzanie chlorku 2,6-dwuetylobenzoilu. 2,6-dwuetylocyjanobenzen otrzymywano drogą przekształcania 2,6-dwuetyloaniliny w sól dwuazoniową, którą z kolei poddano reakcji z cyjankiem miedziowym. Hydrolizę 2,6-dwuetylocyjanobenzenu prowadzono działając wodorotlenkiem sodowym w glikolu etylenowym i otrzymano 2,6-dwumetyloaminokarbonylobenzen. Związek ten poddano reakcji z kwasem fosforowym i otrzymano kwas 2,6-dwuetylobenzoesowy. W reakcji kwasu benzoowego z chlorkiem tionylu otrzymano chlorek 2,6-dwuetylobenzoilu w postaci oleju.

B) Roztwór 1,85 g 2-amino-5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolu i 2,21 g chlorku 2,6-dwuetylobenzoilu w 50 ml toluenu ogrzewano w ciągu 16 godzin w temperaturze wrzenia, po czym ochłodzono i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Stałą pozostałość krystalizowano z etanolu 2B i otrzymano 1,25 g (36%) N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwuetylobenzamid o temperaturze topnienia 186—188°C.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{15}H_{27}N_3OS$: C — 66,05, H — 7,88, N — 12,16, S — 9,28;
znaleziono: C — 66,18, H — 7,82, N — 11,87, S — 9,16%.

Przykład LXIV. Wytwarzanie N-[5-/1,1-dwumetylo-2-/metylotio/-etylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid

A) Wytwarzanie 2-amino-5-[1,1-dwumetylo-2-/metylotio/-etylo]-1,3,4-tiadiazolu.

Przygotowano dwuizopropylamid litowy poddając 51,0 g dwuizopropylaminy reakcji z 227 ml n-butylołitu w 350 ml czterowodorofuranu, w temperaturze $-5^{\circ}C$. Do otrzymanej mieszaniny wkroplono w ciągu 30 minut podczas mieszania 22,0 g kwasu izomasłowego. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę ogrzano do temperatury $25^{\circ}C$ i mieszano w ciągu jednej godziny. Mieszaninę znów ochłodzono do temperatury $-5^{\circ}C$ i wkroplono 24,1 g metylosiarczku chlorometylu.

Po ogrzaniu do temperatury $25^{\circ}C$ całość mieszano w ciągu 20 godzin w tej temperaturze. Nadmiar rozpuszczalnika odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i do pozostałości dodano 50 g lodu i 50 ml 1n kwasu solnego. Kwaśną wodną mieszaninę ekstrahowano kilka razy eterem etylowym. Połączone ekstrakty przemyto wodą, suszono i odparowano rozpuszczalnik. Otrzymano 22,0 g kwasu 2,2-dwumetylometylotiopropionowego w postaci oleju.

9,0 g powyższego kwasu rozpuszczono w 120 ml dioksanu zawierającego 5,5 g tiosemikarbazylu i całość ogrzewano w ciągu 30 minut w temperaturze $90^{\circ}C$ a następnie wkroplono w ciągu 10 minut 10,1 g tlenochloru fosforu. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę ogrzewano w ciągu 12 godzin w temperaturze $90^{\circ}C$, po czym ochłodzono do pokojowej temperatury zdekantowano rozpuszczalnik a pozostały osad rozpuszczono w gorącej wodzie. Wodny roztwór zalkalizowano do pH 8 roztworem wodorotlenku amonowego i następnie ekstrahowano octanem etylu. Połączone ekstrakty przemyto wodą, suszono i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 4,2 g 2-amino-5-[1,1-dwumetylo-2-/metylotio/-etylo]-1,3,4-tiadiazolu o temperaturze topnienia $117-120^{\circ}C$.

B) 3,0 g powyższego tiadiazolu poddano reakcji z 3,4 g chlorku 2,6-dwumetoksybenzoilu w 30 ml czterowodorofuranu zawierającego 1,3 g pirydyny. Reakcję prowadzono w ciągu 16 godzin w temperaturze $106^{\circ}C$. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do pokojowej temperatury odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem.

Oleistą pozostałość oczyszczano najpierw chromatograficznie na żelu krzemionkowym, stosując do elucji eter etylowy, a następnie krystalizowano z octanu etylu. Otrzymano 1,94 g (35%) N-[5-/1,1-dwumetylo-2-/metylotio/-etylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid o temperaturze topnienia $165-167^{\circ}C$.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{21}N_3O_2S_2$: C — 52,29, H — 5,76, N — 11,43, S — 17,45;
znaleziono: C — 52,38, H — 5,47, N — 11,20, S — 17,40%.

Stosując postępowanie z przykładów LXI—LXIV

i poddając odpowiedni podstawiony 2-amino-1,3,4-tiadiazol reakcji z odpowiednim halogenkiem benzoilu, otrzymano następujące N-/1,3,4-tiadiazolilo/-benzamid.

Przykład LXV. N-[5-/1-cykloheksylo-1-metyloetylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia $241-243^{\circ}C$, wydajność 38%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{26}H_{27}N_3O_2S$: C — 61,67, H — 6,99, N — 10,79;

znaleziono: C — 61,68, H — 6,76, N — 10,77%.

Przykład LXVI. N-[5-/1,1-dwuetylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia $216-218^{\circ}C$, wydajność 31%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{25}N_3O_2S$: C — 59,48, H — 6,93, N — 11,56;

znaleziono: C — 59,65, H — 6,73, N — 11,37%.

Przykład LXVII. N-[5-/2,2-dwumetylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia $138-190^{\circ}C$, wydajność 43%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{21}N_3O_2S$: C — 57,29, H — 6,31, N — 12,53;

znaleziono: C — 57,27, H — 6,10, N — 12,31%.

Przykład LXVIII. N-[5-/2-metoksy-1,1-dwumetyloetylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia $172-174^{\circ}C$, wydajność 56%.

Analiza elementarna:

obliczono $C_{16}H_{21}N_3O_4S$: C — 54,68, H — 6,02, N — 11,96;

znaleziono: C — 54,56, H — 5,95, N — 11,72%.

Przykład LXIX. N-[5-/1,1-dwumetylo-2-fenylloetylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia $167-169^{\circ}C$, wydajność 29%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{27}H_{29}N_3O_2S$: C — 63,45, H — 5,83, N — 10,57, S — 8,07;

znaleziono: C — 63,71, H — 5,82, N — 10,71, S — 8,05%.

Przykład LXX. N-[5-/2-cykloheksylo-1,1-dwumetyloetylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia $191-193^{\circ}C$, wydajność 77%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{27}H_{29}N_3O_2S$: C — 62,50, H — 7,24, N — 10,41, S — 7,95;

znaleziono: C — 62,63, H — 7,22, N — 10,43, S — 7,99%.

Przykład LXXI. N-[5-/1,1-dwumetyloheksylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia $120-122^{\circ}C$, wydajność 66%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{25}H_{27}N_3O_2S$: C 60,45 H 7,21 N 11,13 S 8,49,

znaleziono: C 60,64 H 7,00 N 11,27 S 8,75%.

Przykład LXXII. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2-metoksy-3,6-dwuchlorobenamid.

Temperatura topnienia $194-196^{\circ}C$, wydajność 67%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{19}Cl_2N_3O_2S$: C 49,99 H 4,93 N 10,82,

znaleziono: C 49,69 H 5,10 N 11,04%.

Przykład LXXIII. N-[5-/1-etylopentylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 120—122°C, wydajność 69%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{21}N_3O_2S$: C 59,48 H 6,93 N 11,56, znaleziono: C 59,74 H 6,90 N 11,45%.

Przykład LXXIV. N-[5-/1-metylocykloheksylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid. Temperatura topnienia 211—213°C, wydajność 47%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{23}N_3O_2S$: C 59,81 H 6,41 N 11,63, znaleziono: C 60,03 H 6,13 N 11,83%.

Przykład LXXV. N-[5-/1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 137—140°C, wydajność 27%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{21}N_3O_2S$: C 56,06 H 5,96 N 13,07, znaleziono: C 56,27 H 6,03 N 12,85%.

Przykład LXXVI. N-[5-/1-etylo-1-metylobutylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid. Temperatura topnienia 145—146°C, wydajność 15%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{25}N_3O_2S$: C 59,48 H 6,93 N 11,56, znaleziono: C 59,33 H 7,03 N 11,49%.

Przykład LXXVII. N-[5-/cykloheksymetylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid. Temperatura topnienia 152—154°C, wydajność 54%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{25}N_3O_2S$: C 59,81 H 6,41 N 11,63 S 8,87,

znaleziono: C 59,87 H 6,40 N 11,34 S 8,62%.

Przykład LXXVIII. N-[5-/2,2-dwumetylobutylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 168—169°C, wydajność 42%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{23}N_3O_2S$: C 58,43 H 6,63 N 12,02, znaleziono: C 58,70 H 6,79 N 11,77%.

Przykład LXXIX. N-[5-/1-metylocyklopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 197—198°C, wydajność 41%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{21}N_3O_2S$: C 56,41 H 5,37 N 13,16, znaleziono: C 56,19 H 5,25 N 12,99%.

Przykład LXXX. N-[5-/1-metylocyklopentylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 218—220°C, wydajność 22%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{23}N_3O_2S$: C 58,77 H 6,09 N 12,09, znaleziono: C 58,98 H 6,34 N 12,09%.

Przykład LXXXI. N-[5-/2,2-dwuchloro-1-metylocyklopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 235—236°C, wydajność 63%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{15}H_{15}Cl_2N_3O_2S$: C 46,40 H 3,89 N 10,82,

znaleziono: C 46,66 H 3,64 N 10,60%.

Przykład LXXXII. N-[5-/1,2-dwumetylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 169—171°C, wydajność 50%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{21}N_3O_2S$: C 57,29 H 6,31 N 12,53, znaleziono: C 57,29 H 6,02 N 12,37%.

Przykład LXXXIII. N-[5-/1,1-dwumetylo-3-butenylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 170—172°C, wydajność 38%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{21}N_3O_2S$: C 58,77 H 6,09 N 12,09 S 9,23,

znaleziono: C 58,75 H 5,89 N 11,91 S 8,98%.

Przykład LXXXIV. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2-chlorobenzamid.

Temperatura topnienia 233—234°C, wydajność 49%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{15}H_{19}ClN_3OS$: C 55,63 H 5,60 N 12,98, znaleziono: C 55,40 H 5,36 N 12,81%.

Przykład LXXXV. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2-metoksybenzamid.

Temperatura topnienia 114—115°C, wydajność 25%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{21}N_3O_2S$: C 60,16 H 6,63 N 13,16, znaleziono: C 59,96 H 6,42 N 13,05%.

Przykład LXXXVI. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetylobenzamid.

Temperatura topnienia 191—192°C, wydajność 32%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{23}N_3OS$: C 64,32 H 7,30 N 13,24, znaleziono: C 64,47 H 7,41 N 13,46%.

Przykład LXXXVII. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2-metylotiobenzamid.

Temperatura topnienia 145—147°C, wydajność 62,1%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{21}N_3OS_2$: C 57,28 H 6,31 N 12,53 S 19,11,

znaleziono: C 56,99 H 6,96 N 12,50 S 19,35%.

Przykład LXXXVIII. N-[5-/etylocykloheksylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 222—224°C, wydajność 25%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{25}N_3O_2S$: C 60,78 H 6,71 N 11,19, znaleziono: C 60,63 H 6,85 N 10,92%.

Przykład LXXXIX. N-[5-/1,1-dwuetylobutylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 210—212°C, wydajność 61%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{27}N_3O_2S$: C 60,45 H 7,21 N 11,13, znaleziono: C 60,47 H 6,94 N 10,97%.

Przykład XC. N-[5-/1,1,2-trójmetylometylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 197—199°C, wydajność 22%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{23}N_3O_2S$: C 58,43 H 6,63 N 12,02 S 9,18,

znaleziono: C 58,66 H 6,43 N 12,02 S 9,03%.

Przykład XCI. N-[5-/1-etylocyklopentylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 226—228°C, wydajność 62%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{23}N_3O_2S$: C 59,81 H 6,41 N 11,63 S 8,87,

znaleziono: C 59,91 H 6,16 N 11,71 S 9,08%.

Przykład XCII. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwuchlorobenzamid.

Temperatura topnienia 276—277°C, wydajność 39%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{22}F_2N_3O_2S$: C 51,79, H 5,31 N 10,07 S 7,68 F 13,65,

znaleziono: C 51,52 H 5,07 N 9,97 S 7,84 F 13,70%.

Przykład XCVIII. N-[5-/2-chloro-1,1-dwumetylo-etylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 202—204°C, wydajność 69%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{18}ClN_3O_2S$: C 50,63 H 5,06 N 11,81 S 9,00,

znaleziono: C 50,86 H 5,14 N 11,90 S 8,59%.

Przykład XCIX. N-[5-/1,1-dwumetylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 160—162°C, wydajność 30%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{22}N_3O_2S$: C 59,48 H 6,93 N 11,56 S 8,82,

znaleziono: C 59,69 H 6,77 N 11,34, S 8,81%.

Przykład C. N-/5-cykloheksylo-1,3,4-tiadiazolilo-2/-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 206—208°C, wydajność 55%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{21}N_3O_2S$: C 58,77 H 6,09 N 12,09 S 9,23,

znaleziono: C 58,48 H 6,30 N 11,85, S 9,42%.

Przykład CI. N-[5-/1,1-dwumetylobutylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 167—169°C, wydajność 45%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{22}N_3O_2S$: C 58,43 H 6,63 N 12,02 S 9,18,

znaleziono: C 58,65 H 6,79 N 12,25 S 8,87%.

Przykład CII. N-/5-cyklobutylo-1,3,4-tiadiazolilo-2/-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 195—197°C, wydajność 65%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{17}N_3O_2S$: C 56,41 H 5,37 N 13,16 S 10,04,

znaleziono: C 56,13 H 5,18 N 12,89, S 9,96%.

Przykład CIII. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-4-metoksybenzamid.

Temperatura topnienia 138—140°C, wydajność 63%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{21}N_3O_3S$: C 60,16 H 6,63 H 13,16 S 10,04,

znaleziono: C 59,90 H 6,47 N 13,10 S 9,82%.

Przykład CIV. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,4,6-trójetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 183,5°C, wydajność 65%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{22}N_3O_4S$: C 56,97 H 6,64 N 11,07 S 8,45,

znaleziono: C 57,15 H 6,63 N 10,86 S 8,38%.

Przykład CV. N-[5-/1-propylocykloheksylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2/-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 190—192°C, wydajność 56%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{20}H_{27}N_3O_2S$: C 61,67 H 6,99 N 10,79 S 8,23,

znaleziono: C 61,46 H 6,76 N 10,53 S 8,44%.

Przykład CVI. N-[5-/1,1,2-trójetymetylo-2-bute-

nylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 215—218°C, wydajność 60%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{22}N_3O_2S$: C 59,81 H 6,41 N 11,63 S 8,87,

znaleziono: C 59,54 H 6,14 N 11,55 S 8,80%.

Przykład CVII. N-[5-/1,1,2-trójetymetylobutylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 181—183°C, wydajność 69%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{22}N_3O_2S$: C 59,48 H 6,93 N 11,56 S 8,82,

znaleziono: C 59,46 H 6,61 N 11,86 S 8,32%.

Przykład CVIII. N-[5-/1,1,3-trójetymetylobutylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 195—197°C, wydajność 66%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{22}N_3O_2S$: C 59,48 H 6,93 N 11,56, S 8,82,

znaleziono: C 59,40 H 6,77 N 11,58%.

Przykład CIX. N-[5-/1,1-dwumetylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 227—229°C, wydajność 67%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{21}N_3O_2S$: C 57,29 H 6,31 N 12,53 S 9,56,

znaleziono: C 57,09 H 6,03 N 12,27 S 9,76%.

Przykład CX. N-/5-fenylometylo-1,3,4-tiadiazolilo-2/-6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 190—192°C, wydajność 80%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{17}N_3O_2S$: C 60,83 H 4,82 N 11,82 S 9,02,

znaleziono: C 60,78 H 4,86 N 12,05 S 8,88%.

Przykład CXI. N-[5-/1,1-dwumetyloetylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{15}H_{19}N_3O_2S$: C 56,05 H 5,96 N 12,07, S 8,49,

znaleziono: C 55,81 H 5,98 N 12,10%.

Przykład CXII. N-[5-/1-etylo-1,2,2-trójetymetylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 254—256°C, wydajność 56%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{19}H_{27}N_3O_2S$: C 60,45 H 7,21 N 11,13 S 8,49,

znaleziono: C 60,33 H 7,02 N 10,95 S 8,80%.

Przykład CXIII. N-/5-cyklopentylo-1,3,4-tiadiazolilo-2/-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 180—181°C, wydajność 72%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{19}N_3O_2S$: C 57,64 H 5,74 N 12,60, S 8,49,

znaleziono: C 57,70 H 5,87 N 12,37%.

Przykład CXIV. Wytwarzanie N-[3-/1,1-dwumetylo-1H-pirazolilo-5]-2,6-dwumetoksybenzamid.

A) Wytwarzanie 3-/1,1-dwumetyloetylo/-5-amino-1H-pirazolu.

Do mieszanej w temperaturze 60°C zawiesiny 9,6 g wodoru sodowego w 300 ml czterowodorofuranu dodano jednorazowo 23,2 g trójetymetylooctanu metylu i 8,2 g acetonitrylu. Mieszaninę ogrzewano w ciągu 5 godzin w temperaturze wrzenia a następnie ochłodzono do pokojowej temperatury i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pozostałość rozpuszczono w wodzie i przemyto chlorkiem metylenu a następnie zakwaszono 1n kwasem solnym i kwaśny roztwór ekstrahowano chlorkiem metylenu. Połączone ekstrakty organiczne przemyto wodą, suszono i odparowano rozpuszczalnik. Otrzymano 14,0 g ketonu cyjanometylo-III-rz.-butylowego.

Keton ten rozpuszczono w 150 ml etanolu zawierającego 32 g hydrazyny i mieszaninę ogrzewano w ciągu 12 godzin w temperaturze wrzenia a następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Stałą pozostałość utarto z 250 ml eteru naftowego, przesączono i osad wysuszono na powietrzu. Otrzymano 12,5 g 3-III-rz.-butylo-5-amino-1H-pirazolu o temperaturze topnienia 72—74°C.

B) Acylowanie aminopirazolu chlorkiem 2,6-dwumetoksybenzoilu.

Do roztworu 1,39 g 3-III-rz.-butylo-5-amino-1H-pirazolu w 50 ml benzenu dodano jednorazowo podczas mieszania 2,01 g chlorku 2,6-dwumetoksybenzoilu. Całość ogrzewano w ciągu 16 godzin w temperaturze wrzenia, po czym ochłodzono, przesączono i przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość krystalizowano z octanu etylu i otrzymano 550 mg 18% N-[3-/1,1-dwumetyloetylo/-1H-pirazolilo-5]-2,6-dwumetoksybenzamid o temperaturze topnienia 176—178°C.

Widmo masowe M^+ : obliczono 303, znaleziono 304. Widmo PMR (DMSO- d_6): δ 1,35/s, 9H, III-rz.-butyl/, 3,76 (s. 6H, CH_3O —), 5,7—7,4/m, 5H protony aromatyczne), 10,9 (s. 1H, NH) ppm.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{21}N_3O_4$: C 63,35 H 6,98 N 13,85, znaleziono: C 57,39 H 6,34 N 14,41%.

Stosując ogólny sposób opisany w przykładzie CXIV otrzymano następujące N-pirazolilobenzamidy.

Przykład CXV. N-[3-/1-etylo-1-metylopropylo/-1H-pirazolilo-5]-2,6-dwumetoksybenzamid. Temperatura topnienia 222—223°C, wydajność 38%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{21}N_3O_4$: C 65,23 H 7,60 N 12,68, znaleziono: C 65,08 H 7,61 N 12,50%.

Przykład CXVI. N-[3-/1,1-dwumetylobutylo/-1H-pirazolilo-5]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 211—213°C, wydajność 27%. Widmo masowe M^+ : obliczono 330, znaleziono 331. Widmo PMR ($CDCl_3$): 80,7—1,6/m, 13H, 1,1-dwumetylobutyl/, 3,81/s, 6H, CH_3O —/, 6,51—6,77/m, 3H, benzoil/, 7,2—7,5/m, 2H, pirazol/, 7,8—8,1 /szeroki s. 1H, NH/ ppm.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{21}N_3O_4$: C 65,23 H 7,60 N 12,68, znaleziono: C 65,34 H 6,79 N 8,44%.

Przykład CXVII. N-[3-/1,1-dwumetylopropylo/-1H-pirazolilo-5]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 235—237°C, wydajność 37%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{15}H_{20}N_3O_4$: C 64,33 H 7,30 N 13,24, znaleziono: C 64,20 H 7,03 N 12,99%.

Przykład CXVIII. Wytwarzanie N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-4H-1,2,4-triazolilo-3]-2,6-dwumetoksybenzamid.

A) Wytwarzanie 5-/1-etylo-1-metylopropylo/-3-amino-4H-1,2,4-triazolu.

Do roztworu 13,1 g wodorotlenku potasowego w 40 ml wody wkroplono podczas mieszania roztwór 8,4 g dwucyjanodwuamidu w 50 ml acetonu. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury 5°C i wkroplono w ciągu 10 minut 14,0 g chlorku 2-etylo-2-metylobutyrylu. Po zakończeniu wkraplania całość mieszano w ciągu 15 minut w temperaturze około 5°C a następnie rozcieńczono wodą do objętości 600 ml. Wodny roztwór zakwaszono do pH 5,5 kwasem octowym lodowatym. Wytrącony osad odsączono, przemyto wodą i suszono na powietrzu, otrzymując 5,45 g N-/2-etylo-2-metylobutyrylo/-dwucyjanodwuamidu.

Produkt powyższy zawieszono w 35 ml wody i podczas mieszania dodano jednorazowo roztwór 1,1 g hydrazyny w 25 ml 2-etoksyetanolu. Mieszaninę ogrzewano w ciągu 45 minut w temperaturze wrzenia, po czym ochłodzono do pokojowej temperatury i mieszano w ciągu 12 godzin. Wytrącony osad odsączono i suszono w ciągu 2 godzin w temperaturze 90°C. Otrzymano 2,65 g 1-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-4H-1,2,4-triazolilo-3]-mocz-25 nika.

Powyższy triazolilomocznik dodano do roztworu 3,0 g wodorotlenku sodowego w 30 ml wody i całość ogrzewano w ciągu 12 godzin w temperaturze wrzenia a następnie zakwaszono do pH 2,0 kwasem azotowym. Wytrącony osad odsączono na gorąco i wysuszono. Otrzymano 2,65 g 5-/1-etylo-1-metylopropylo/-3-amino-4H-1,2,4-triazolu w postaci soli z kwasem azotowym. Temperatura topnienia 131°C.

Powyższą sól rozpuszczono w wodzie i zalkalizowano roztwór amoniakiem do pH 8. Rozpuszczalnik odparowano i pozostałość utarto z 25 ml acetonitrylu, otrzymując 1,1 g 5-/1-etylo-1-metylopropylo/-3-amino-4H-1,2,4-triazolu.

B) Roztwór 1,1 g triazolu i 1,43 g chlorku 2,6-dwumetoksybenzoilu w 75 ml toluenu ogrzewano w ciągu 16 godzin w temperaturze wrzenia a następnie mieszaninę ochłodzono do pokojowej temperatury i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Gumowatą pozostałość chromatografowano na żelu krzemiankowym, eluując 50% roztworem octanu etylu w heksanie.

Fracje zawierające według chromatografii cienkowarstwowej produkt połączone i odparowano rozpuszczalnik. Otrzymano 175 mmg (8%) N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-4H-1,2,4-triazolilo-3]-2,6-dwumetoksybenzamid o temperaturze topnienia 279—280°C.

Analiza elementarna: obliczono dla $C_{17}H_{21}N_4O_3$: C 61,45 H 7,23 N 16,87, znaleziono: C 60,94 H 7,14 N 15,99%. Widmo masowe M^+ : obliczono 332, znaleziono 333.

Przykład CXIX. Chlorek 2,6-dwumetoksybenzoilu poddano reakcji z 3-amino-1H-1,2,4-triazolem w sposób opisany w przykładzie CXVIII. Otrzymano N-/1H-1,2,4-triazolilo-3/-2,6-dwumetoksybenzamid o temperaturze topnienia 191—193°C.

Przykład CXX. Wytwarzanie N-[3-/1,1-dwumetylo-etylo/-5-izotiazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

A) Wytwarzanie 3-/1,1-dwumetyloetylo/-5-aminoizotiazolu.

Mieszaninę 50,0 g ketonu cyjanometylo-III-rz.-butylowego i 250 ml etanolu zawierającego 200 ml amoniaku ogrzewano w ciągu 16 godzin w temperaturze 150°C. Mieszaninę następnie ochłodzono do pokojowej temperatury i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w 330 ml chlorku metylenu i dodano 0,7 g wodorotlenku potasowego i 52 ml siarkowodoru. Całość ogrzewano w ciągu 24 godzin w temperaturze 80°C a następnie ochłodzono i zateżono do sucha. Otrzymano 71 g 2,2-dwumetylo-3-amino-3-butenylokarboksamid.

800 mg powyższego produktu rozpuszczono w 25 ml etanolu zawierającego 5 ml 30% roztworu nadtlenu wodoru i całość mieszano w ciągu 20 minut a następnie zateżono do sucha, otrzymując 3-/1,1-dwumetyloetylo/-5-aminoizotiazol.

B) Roztwór powyższego 5-aminoizotiazolu i 1,1 g chlorku 2,6-dwumetoksybenzoilu w 50 ml toluenu ogrzewano w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia. Wytrącony osad odsączono i wysuszono, otrzymując 340 mg (30%) N-[3-/1,1-dwumetyloetylo-5-izotiazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid o temperaturze topnienia 266—267°C.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{18}N_2O_4S$: C 59,98 H 6,29 N 8,74, znaleziono: C 59,71 H 6,15 N 8,74%.

Przykład CXXI. Stosując sposób z przykładu CXX otrzymano z wydajnością 70% N-[3-/1-etylo-1-metylopropylo/-5-izotiazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid o temperaturze topnienia 243—244°C.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{18}N_2O_4S$: C 62,04 H 6,94 N 8,04, znaleziono: C 62,21 H 6,73 N 8,24%.

Przykład CXXII. Wytwarzanie N-[6-/1,1-dwumetyloetylo/-pirydazylo-3]-2,6-dwumetoksybenzamid.

A) Wytwarzanie 3-amino-6-/1,1-dwumetyloetylo/-pirydazylo.

Mieszaninę 5,8 g 3-chloro-6-/1,1-dwumetyloetylo/-pirydazylo w 100 ml ciekłego amoniaku ogrzewano w autoklawie w ciągu 24 godzin w temperaturze 200°C. Następnie mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej, przesączono i przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość w postaci czarnego oleju chromatografowano na żelu krzemionkowym, eluując octanem etylu i benzenem. Odpowiednie frakcje połączono i odparowano rozpuszczalnik otrzymując 2,08 g 3-amino-6-/1,1-dwumetyloetylo/-pirydazylo o temperaturze topnienia 125—132°C.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{16}H_{18}N_2$: C 63,54 H 8,67 N 27,79, znaleziono: C 63,74 H 8,49 N 27,53%.

B) Roztwór 600 mg chlorku 2,6-dwumetoksybenzoilu w 100 ml toluenu zawierającego 500 mg 3-amino-6-/1,1-dwumetylopirydazylo ogrzewano pod azotem w ciągu 21 godzin w temperaturze wrzenia. Następnie mieszaninę ochłodzono do pokojowej temperatury i wytrącony osad odsączono i chromatografowano na żelu krzemionkowym, eluując octanem etylu.

Chromatografia cienkowarstwowa głównego pro-

duktu sugerowała obecność małej ilości dwuacylowanego produktu. Osad rozpuszczono w 10 ml etanolu i 10 ml 2 n roztworu wodorotlenku sodowego i następnie alkaliczny roztwór ogrzewano w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia. Mieszaninę ochłodzono i zakwaszono 1 n kwasem solnym. Wytrącony osad odsączono i rekrytalizowano z heksanu. Otrzymano 49 mg (5%) N-[6-/1,1-dwumetyloetylo/-pirydazylo-3]-2,6-dwumetoksybenzamid o temperaturze topnienia 163—165°C.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{21}N_3O_2$: C 64,74 H 6,71 N 13,32, znaleziono: C 64,95 H 6,41 N 13,28%.

Widmo masowe M^+ . obliczono 315, znaleziono 315.

Ponadto zsyntetyzowano szereg związków według wynalazku w reakcji odpowiedniego podstawionego halogenku benzoilu z aryloaminą. Typowe przykłady podano poniżej.

Przykład CXXIII. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwu-/metylotio-/benzamid

Temperatura topnienia 194—195°C, wydajność 42%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{20}N_2OS_2$: C 53,51 H 6,08 N 11,01 S 25,21

znaleziono: C 53,65 H 6,12 N 10,80 S 25,40%.

Przykład CXXIV. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2-metoksy-6-metylotio-benzamid

Temperatura topnienia 184—185°C, wydajność 44,7%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{20}N_2O_2S_2$: C 55,86 H 6,34 N 11,50 S 17,54, znaleziono: C 55,93 H 6,17 N 11,23 S 17,37%.

Przykład CXXV. N-[5-/1-n-propylocyklopentylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid

Temperatura topnienia 181—183°C, wydajność 56,5%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{22}N_2O_2S$: C 60,78 H 6,71 N 11,09 S 8,54,

znaleziono: C 61,08 H 6,76 N 11,40 S 8,29%.

Przykład CXXVI. N-[5-/1-1-metyloetylo/-cykloheksylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid

Temperatura topnienia 226—228°C, wydajność 53%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{20}H_{24}N_2O_2S$: C 61,99 H 6,50 N 10,84 S 8,27,

znaleziono: C 62,20 H 6,52 N 10,55 S 8,04%.

Przykład CXXVII. N-[5-/1-izopropylocykloheksylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid

Temperatura topnienia 224—226°C, wydajność 53,6%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{20}H_{24}N_2O_2S$: C 61,67 H 6,99 N 10,79 S 8,23,

znaleziono: C 61,47 H 6,75 N 10,53 S 8,21%.

Przykład CXXVIII. N-[5-/1-etylo-1,2-dwumetylo-2-propenilo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 207—209°C, wydajność 10%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{19}H_{22}N_2O_4S$: C 59,81 H 6,41 N 11,63 S 8,87,

znaleziono: C 59,65 H 6,40 N 11,56 S 9,02%.

Przykład CXXIX. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2-metoksy-4-trójjfluorometylo-6-metylotiobenzamid.

Temperatura topnienia 224—225°C, wydajność 26,2%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{22}F_3N_2O_4S_2$: C 49,87 H 5,12 N 9,69 F 13,15 S 4,79,

znaleziono: C 49,65 H 4,92 N 9,90 F 13,40 S 14,81%.

Przykład CXXX. N-[5-/1-metyloetylo-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 164—166°C, wydajność 29%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{14}H_{17}N_2O_4S$: C 54,72 H 5,54 N 13,68 S 10,42,

znaleziono: C 54,65 H 5,52 N 13,62 S 10,90%.

Przykład CXXXI. N-/5-cyklopropylo-1,3,4-tiadiazolilo-2/-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 194—196°C, wydajność 52%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{12}H_{15}N_2O_4S$: C 55,07 H 4,95 N 13,76 S 10,50,

znaleziono: C 55,37 H 5,18 N 13,66 S 10,29%.

Przykład CXXXII. N-/3-etylo-5-izoksazolilo-2,6-dwumetoksyamid.

Temperatura topnienia 132—134°C, wydajność 57%.

Przykład CXXXIII. N-/3-metylo-5-izoksazolilo-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 155—158°C, wydajność 70%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{14}N_2O_4$: C 59,54 H 5,38 N 10,68 O 24,40,

znaleziono: C 59,85 H 5,67 N 10,40 O 24,63%.

Przykład XXXIV. N-/3-n-heksylo-5-izoksazolilo-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 119—121°C

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{19}H_{22}N_2O_4$: C 65,04, H 7,28 N 8,43, znaleziono: C 64,92 H 7,43 N 8,16%.

Przykład CXXXV. N-/3-etylo-5-izoksazolilo-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 132—134°C, wydajność 56,6%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{14}H_{16}N_2O_4$: C 60,86, H 5,84 N 10,14, znaleziono: C 60,77, H 5,81 N 10,03%.

Przykład CXXXVI. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo-1,3,4-oksadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 190—192°C, wydajność 16%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{17}H_{22}N_2O_4$: C 61,36 H 6,91 N 12,61, znaleziono: C 61,99 H 6,84 N 13,29%.

Przykład CXXXVII. N-[3-/1,1-dwumetyloetylo-1,2,4-tiadiazolilo-5]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 180—182°C, wydajność 65,7%.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{18}N_2O_4S$: C 56,06 H 5,96 N 13,07 S 9,98,

znaleziono: C 56,07 H 5,72 N 12,89 S 10,25%.

Przykład CXXXVIII. N-[3-/1,1-dwumetylo-

tyloetylo-1,2,4-oksadiazolilo-5]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 207—209°C

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{18}N_2O_4$: C 59,01 H 6,27 N 13,76, znaleziono: C 59,18 H 6,49 N 13,85%.

Przykład CXXXIX. N-[3-/1-etylo-1-metylopropylo-5-oksazolilo-2,3,5-trójjodobenzamid.

Temperatura topnienia 167—168°C.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_{18}H_{17}J_2O_2$: C 29,56 H 2,64 N 4,31, znaleziono: C 29,80 H 2,79 N 4,29%.

Przykład CXL. N-[3-/1-etylo-1-metylopropylo-5-izoksazolilo-2,6-dwumetylotiobenzamid.

Temperatura topnienia 114—116°C, wydajność 21%.

Przykład CXLI. N-[3-/1-metoksymetylo-1-metylopropylo-5-izoksazolilo-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 164—166°C, wydajność 34%.

Przykład CXLII. N-[3-/1-etylo-1-metylopropylo-4-metylo-5-izoksazolilo-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 179—180°C, wydajność 37%.

Przykład CXLIII. N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo-1,3,4-oksadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 190—192°C, wydajność 2%.

Przykład CXLIV. N-[5-/1-metylocyklobutylo-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 218—220°C, wydajność 50%.

Przykład CXLV. N-[5-/1,12-trójjmetylo-2-propenylo-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 236—238°C, wydajność 66%.

Przykład CXLVI. 3-bromo-N-/5-/1-etylo-1-metylopropylo-1,3,4-tiadiazolilo-2/2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 163—165°C, wydajność 35%.

Przykład CXLVII. N-[5-/1,1-dwumetylo-2-propenylo-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 225—228°C, wydajność 52%.

Przykład CXLVIII. N-/5-cykloheptylo-1,3,4-tiadiazolilo-2/-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 213—215°C, wydajność 80%.

Przykład CXLIX. N-[5-/1-etylo-1-metylopentylo-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 141—143°C, wydajność 49%.

Przykład CL. N-[5-/1-etylo-1-propylobutylo-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 216—218°C, wydajność 48%.

Przykład CLI. N-[5-/1-etylo-1,3-dwumetylobutylo-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 166—168°C, wydajność 18%.

Przykład CLII. N-[5-/1-etylo-1-metyloheksylo-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 107—109°C, wydajność 37%.

Przykład CLIII. N-[1-etylo-1,2-dwumetylopropylo-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 205—207°C, wydajność 29%.

Przykład CLIV. N-[5-/1,1-dwumetylo-2-me-

toksypropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 202—203°C.

Przykład CLV. N-[5-1-metylotio-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 223—224°C, wydajność 52%.

Przykład CLVI. N-[5-1-etylo-1,2-dwumetylobutylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 197—199°C, wydajność 15%.

Przykład CLVII. N-[6-1-etylo-1-metylopropylo/pirydazylo-3]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 145—147°C, wydajność 68%.

Przykład CLVIII. N-[6-1-etylocykloheksylo/-pirydazylo-3]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Przykład CLIX. N-[5-1,1-dwumetoksymetylo/etylo-3-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 164—166°C, wydajność 77%.

Przykład CLIX. N-[5-1,1-bisacetoksymetylo/etylo-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 115—125°C, wydajność 3%.

Przykład CLX. N-[5-2-metylo-1,3-ditianylo-2/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 259°C, wydajność 2%.

Przykład CLXI. N-[5-2,2-dwuchloro-1,1-dwumetyloetylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 211—213°C, wydajność 33%.

Przykład CLXII. N-[5-1,3-ditianylo-2/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Temperatura topnienia 200—208°C, wydajność 60%.

Przykład CLXIII. Wytwarzanie N-[5/4/-1,1-dwumetyloetylo/-2-imidazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

A) Wytwarzanie 2-amino-5-1,1-dwumetyloetylo/-imidazolu.

Do roztworu 6,8 g chlorowodoru aminometylo/-1,1-dwumetylo/-etyloketonu w 30 ml wody dodano porcjami podczas mieszania 5,0 g cyjanamidu. Wartość pH mieszaniny doprowadzono do 6,0 i n roztworem wodorotlenku sodowego i całość mieszało i ogrzewano w temperaturze 90°C w ciągu 35 minut.

Mieszaninę następnie ochłodzono do pokojowej temperatury, rozcieńczono 100 ml wody i ekstrahowano kilka razy eterem etylowym. Warstwę wodną zalkalizowano roztworem wodorotlenku amonowego i znów ekstrahowano kilka razy eterem etylowym. Połączone ekstrakty eterowe zatężono do sucha. Stałą pozostałość rozpuszczono w 20 ml 6 n kwasu solnego i ogrzewano w ciągu 16 godzin w temperaturze wrzenia, po czym ochłodzono i zatężono. Oleistą pozostałość rozpuszczono w wodzie i roztwór zalkalizowano do pH 8,5. Alkaliczną mieszaninę ekstrahowano kilka razy eterem etylowym. Połączone ekstrakty eterowe przeemyto wodą, suszono i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 0,5 g 5-1,1-dwumetyloetylo/-2-aminoimidazolu. PMR/DMSO- d_6 : δ : 1,17/s, 9H, III-rz.-butyl/, 5,47/ NH_2 , NH /, 6,1/s, 1H protony aromatyczne/ppm,

B) Mieszaninę 0,5 g powyższego 2-aminoimidazolu i 0,72 g chlorku 2,6-dwumetoksybenzoilu w

50 ml benzenu ogrzewano w ciągu 16 godzin w temperaturze wrzenia. Mieszaninę następnie ochłodzono i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w 25 ml etanolu i znów odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Oleistą pozostałość oczyszczano drogą preparatywną chromatografii cienkowarstwowej. Otrzymano 25 ml N-[5-4/-1,1-dwumetyloetylo/-2-imidazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid o temperaturze topnienia 170—173°C. Widmo PRM (DMSO- d_6) δ : 1,2 (s, 9H, III-rz. butyl), 3,74 (s, 6H, CH_2O -), 6,38—7,41 (m, 5H, protony aromatyczne) ppm.

Przykład CLXIV. Wytwarzanie N-[5-1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzenokarbotioamidu.

W 75 ml dioksanu zawieszono 5 g (0,015 mola) N-[5-1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid i dodano 4,7 g (75 ml) pięciosiarczku fosforu, po czym całość ogrzewano w temperaturze wrzenia w ciągu 3 godzin, w atmosferze azotu. Mieszaninę następnie ochłodzono i przesączono. Przesącz wiano do 200 ml wody, mieszano w ciągu 1 godziny, i odsączano wytrącony osad, który oczyszczono drogą wysokościennowej chromatografii cieczowej. Otrzymano z wydajnością 17,6% tytułowy związek o temperaturze topnienia 202—204°C.

Przykład CLXV. Wytwarzanie N-[3-1-etylo-1-metylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzenokarbotioamidu.

W 150 ml toluenu zawieszono 6,0 g (0,018 mola) N-[3-1-etylo-1-metylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid i 7,28 g (0,018 mola) odczynnika Lawessona i całość mieszało i ogrzewano do wrzenia. Początkowo roztwór miał barwę żółtą, przechodzącą w miarę postępu reakcji w pomarańczową. Wtedy mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej i odparowano toluen pod zmniejszonym ciśnieniem. Do stałej pozostałości dodano chlorku metylenu i mieszaninę przesączono.

Przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały czerwono-pomarańczowy gęsty olej naniesiono na kolumnę wypełnioną ładowanym na sucho żelalem krzemionkowym (500 g) i eluowano chlorkiem metylenu. Następnie był eluowany tytułowy produkt w postaci żółtego roztworu. Połączone odpowiednie frakcje odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymano krystaliczny tytułowy produkt (4,1 g) o temperaturze topnienia 110—112°C.

Przykład CLXVI. Wytwarzanie soli sodowej N-[5-1,1-dwumetoksymetylo/etylo-3-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

3,64 g (0,01 mola) N-[5-1,1-dwumetoksymetylo/etylo-3-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid rozpuszczono pod azotem i w pokojowej temperaturze w 75 ml czterowodorofuranu. Do roztworu wkroplono podczas mieszania 0,432 g (0,009 mola) wodoru sodowego. Całość mieszało aż do wytrącenia się tytułowego związku w postaci białego osadu.

Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem higroskopijnego produktu otrzymano 2,25 g soli so-

dowej. Uwolniony produkt miał temperaturę topnienia 82—84°C.

Przykład CLXVII. Wytwarzanie soli sodowej N-[5/-1-etylo-1-metylopropylo/-3-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid.

Tytułowy związek otrzymano jak w poprzednim przykładzie, stosując jako rozpuszczalnik mieszaninę 1:1 chlorku metylenu i bezwodnego eteru etylowego. Temperatura topnienia 218—220°C, wydajność 83%.

Stwierdzono, że benzamidy o wzorze 1 wykazują użyteczną aktywność chwastobójczą wobec wielu gatunków chwastów występujących powszechnie na obszarach użytkowych upraw, takich jak rośliny zbożowe i podobne. Selektywną aktywność chwastobójczą badano w wielu standardowych testach szklarniowych i na otwartych polach.

Jedynym z takich testów jest test na wielu roślinach, prowadzony w szklarni, w kwadratowych plastikowych donicach wypełnionych wyjałowioną piaszczysto-gliniastą glebą, w których zasadzono sadzonki pomidorów, palusznika krwawego i szarlatu. Każdą donicę nawożono 158 mg nawozu sztucznego 23—21—17, cztery dni przed traktowaniem testowym związkiem.

Testowe związki rozpuszczano w mieszaninie 100 ml acetonu, 100 ml etanolu, 1,174 g preparatu Toximul R i 0,783 g preparatu Toximul S. Toximul R i Toximul S są mieszaninami anionowych i niejonowych środków powierzchniowo czynnych, wytwarzanych przez Stepan Chemical Company, Northfield, Illinois. Każdy testowany związek rozpuszczono w ilości 20 mg w 2 ml rozpuszczalnika i następnie rozcieńczono do 8 ml zdejonizowaną wodą. Otrzymywane preparaty stosowano w donicach z roślinami w skutecznej dawce wynoszącej około 16,9 kg/ha związku.

Testowane związki podawano po wschodzie do części donic i przed wschodem do pozostałych. Stosowanie po wschodzie wykonywano rozpylając roztwór zawierający testowy związek nad wzeszłymi roślinami po upływie około 12 dni po zasianiu. Stosowanie przed wschodem wykonywano opryskując glebę po upływie jednego dnia od zasiania roślin.

Po opryskaniu testowanymi związkami donice umieszczano w szklarni i nawadniano ile trzeba. Obserwacje prowadzono po upływie około 10—13 dni po stosowaniu testowanych związków. Nie opryskiwane kontrolne rośliny służyły jako standardy dla każdego testu. Aktywność chwastobójczą testowanych związków oznaczano stosując skalę od 1 do 5.

W tej skali 1 oznacza brak uszkodzenia rośliny, 2 niewielkie uszkodzenie, 3 umiarkowane uszkodzenie, 4 poważne uszkodzenie, 5 śmierć rośliny lub brak jej wzrostu. Rodzaj uszkodzenia rośliny określano stosując następujący kod literowy:

- A — opadanie liści
- B — zgorzel
- C — chloroza
- D — śmierć
- E — epinastia
- F — zmiany w strefie wzrostu
- G — ciemna zieleń

- I — zwiększony wzrost roślin
- L — miejscowa martwica
- N — brak kiełkowania
- P — purpurowa pigmentacja
- R — zmniejszone kiełkowanie
- S — zatrzymanie rozwoju
- U — nieokreślone uszkodzenia

Związki wywołujące uszkodzenia roślin rzędu 4 lub 5 przyjmowano za bardzo aktywne, natomiast uszkodzenia rzędu 1 lub 3 uważano za umiarkowanie aktywne.

W tablicy 1 przedstawiono aktywność chwastobójczą typowych benzamidów według wynalazku oznaczoną w tekście na wielu roślinach opisanym uprzednio.

Podobne badania szklarniowe prowadzone stosując siedem gatunków roślin, w celu dalszego oznaczenia aktywności chwastobójczej benzamidów według wynalazku. Testowane związki formułowano w sposób podany uprzednio, z tym tylko, że około 4 g/100 ml związku rozpuszczano w rozpuszczalniku zawierającym środek powierzchniowo czynny i następnie 1 część roztworu rozcieńczano przed stosowaniem do roślin 12 częściami wody. Dawka stosowanego związku wynosiła 9 kg/ha. Typowe wyniki powyższych badań przedstawiono w tablicy 2.

Aktywność chwastobójczą szeregu benzamidów według wynalazku badano dla różnych dawek w tekście szklarniowych z wykorzystaniem wielu gatunków roślin. Stosowano szereg dodatkowych gatunków chwastów i roślin uprawnych w celu oznaczenia selektywności działania chwastobójczego związków. Związki formułowano w sposób opisany uprzednio i stosowano przed wschodem do zasiewów. Wyniki dla szeregu związków według wynalazku przedstawiono w tablicy 3.

Jak stwierdzono uprzednio, większość związków według wynalazku jest silnymi środkami chwastobójczymi, nawet przy stosowaniu w małych dawkach do gleby lub na powierzchnię roślin, przed lub po wschodzie. Wiele związków wykazuje nawet większą aktywność przy podawaniu do gleby przed zasadzeniem sadzonek upraw.

Podawanie przed zasianiem jest szczególnie korzystne, gdy stosuje się benzamidy o mniejszej niż pożądana aktywności lub selektywności przy podawaniu powierzchniowym. Np., opisany w przykładzie LII N-[3/-1-metyloetylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid nie hamuje siły wzrostu pomidorów, palusznika lub szarlatu przy podawaniu zarówno przed jak i po wschodzie w dawce około 16,9 kg/ha. Jeśli natomiast związek ten podawano w dawce około 16,9 kg/ha do gleby zasiewem, wówczas hamował on całkowicie wzrost pomidorów, gorczycy polnej i komosy białej oraz wykazywał znaczną aktywność chwastobójczą wobec szarlatu, buraków cukrowych i bieluni kędzierzawej.

Aktywność chwastobójczą szeregu związków według wynalazku badano po podaniu przed zasiewem. Badania prowadzono rozpuszczając odpowiednią ilość testowanego związku w 2,5 ml 50% roztworu acetonu w etanolu. Roztwór następnie rozcieńczano do 12,5 ml dejonizowaną wodą. Pre-

Tablica 1

Związek z przy- kładu nr	Przed wschodem			Po wschodzie		
	pomidory	palusznik krwawy	szarłat	pomidory	palusznik krwawy	szarłat
I	5N	5N	5N	4BS	4BS	4BS
II	1	1	5N	1	1	1
III	4RS	3S	4RS	1	1	1
IV	1	1	5N	5D	1	4CBS
V	1	1	3RS	4CBS	4BS	5D
IX	5N	2CBS	5N	2CBS	1	1
X	3RS	3RS	4RS	3GS	1	1
IV	5N	5N	5N	4BS	2BS	4BS
XVI	5N	4RS	5N	4BS	3CBS	4CBS
XVII	5N	4S	5N	3SB	3SB	3SB
XVIII	2S	3S	5D	5D	2S	4SB
U	1	1	5N	1	1	1
III	5N	5N	1	2S	1	1
XXIV	5N	5N	5N	4CFS	2BS	3FS
XXV	5N	5N	5N	5D	1	5D
XXIX	5N	5N	5N	3FS	1	3FS
XXXIII	1	1	5N	1	1	1
XXXVII	1	5D	1	1	2CBS	1
LIV	5N	5N	5N	4CB	1	4CB
LV	1	5N	5N	4FS	2S	3FS
LVII	1	4RS	4RS	1	1	1
LVIII	5N	5N	5N	2FS	1	1
LXI	5N	4RS	5N	4BS	1	4BS
LXIV	4RS	1	5N	2FS	1	1
LXVII	1	2S	5N	1	1	1
LXIX	1	1	1	1	2BS	2BS
LXXI	5N	1	5N	4CBS	2PBS	4BS
LXXIII	4RS	2RS	4RS	4BS	2PBS	4BS
LXXIV	5N	5N	3BS	3BS	2BS	3BS
LXXV	4RS	1	5N	2CBS	1	1
LXXVI	5N	5N	5N	4BS	2BS	5D
LXXIX	3S	4S	3S	1	1	1
LXXX	5N	3RS	5N	1	1	1
LXXXII	5N	1	5N	2CS	1	1
LXXXVI	1	1	1	2CBS	2BS	3BS
XC	5N	5N	5N	4CFS	2BS	3FS
XCV	5N	5N	5N	4BS	3BS	4FS
XCVIII	1	1	5N	1	1	1
XCIX	1	1	5N	1	1	1
CV	4RS	1	4RS	1	1	3RS
CVII	4RS	3RS	4RS	2S	2BS	2FS
CVIII	3RS	2S	5N	1	1	2BS
CIX	5N	3RS	5N	4FS	2PBS	4FS
CXVI	5N	4RS	4RS	3GDFS	2BS	1
CXVII	3RS	2RS	4RS	4BS	2BS	3BS
CXIX	2CBS	2CBS	2S	4CBS	4CBS	4CBS
CXXII	5N	5N	5N	4CBS	2BS	5D
CXXXII	1	1	1	1	1	1
CXXXIV	1	1	1	1	1	1
CLXIII	5N	5N	5N	3CBS	1	2CS

paratem tym opryskiwano około 27,5 litra przesianej autoklawowanej szklarniowej ziemi.

Testowany związek mieszano z glebą w modyfikowanym bębnie do mieszania cementu. Glebę tę przenoszono następnie do nanaczyń w szklarni i zasiewano różne rodzaje chwastów i upraw. Zasiewy przetrzymywano w szklarni i nawadniano w razie

60 potrzeby od dołu. Po upływie sześciu dni od podania związków i zasiania oceniano stopień uszkodzenia roślin, stosując skalę ocen od 0 do 10, w której 0 oznacza brak uszkodzeń a 10 całkowitą śmierć rośliny. Wyniki takiego typowego testu z podawaniem do gleby przed zasiewem przedstawiono w tablicy 4.

Związek z przykładu nr	Przed wschodem							Po wschodzie						
	Kukurydza	Palusznik krwawy	Szarlat	Naparstnica	Zaślaz Avicenny	Powój	Cynia	Kukurydza	Palusznik krwawy	Szarlat	Naparstnica	Zaślaz Avicenny	Powój	Cynia
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I	5	5	5	5	5	4	5	1	3	3	2	1	2	3
II	1	1	4	1	1	2	3	1	1	1	1	1	1	2
IV	1	2	5	2	2	3	5	1	1	1	1	1	1	1
VI	1	1	5	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1	2
VIII	1	1	3	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1
IX	3	4	5	4	1	1	4	1	1	1	1	1	1	1
X	2	5	5	3	3	2	4	1	1	3	1	1	2	3
XI	1	3	5	2	1	2	1	1	1	2	1	1	1	3
XII	2	4	5	3	3	3	2	2	1	3	1	2	2	3
XIII	3	4	5	4	1	1	1	1	1	3	1	1	2	2
XIV	4	5	5	5	4	5	5	2	1	4	1	2	3	3
XVI	3	4	5	4	3	3	3	2	1	1	1	1	2	3
XVII	2	4	5	4	2	2	2	1	3	2	2	2	2	3
XIX	5	5	5	5	5	5	5	3	3	4	2	3	3	3
XXII	3	4	5	2	2	4	4	1	1	3	1	1	2	3
XXIII	2	5	5	4	3	3	3	1	1	3	1	1	1	2
XXIV	3	4	5	3	3	3	5	1	1	2	1	2	1	2
XXVI	1	3	5	2	2	1	3	1	1	2	1	1	1	2
XXX	2	1	1	2	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1
XXXIII	1	1	2	1	3	1	5	1	1	1	1	1	1	1
XXXVII	2	3	2	2	1	1	1	2	1	1	1	2	2	2
XLI	1	1	4	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	3
XLVII	2	1	1	3	2	1	3	1	1	1	1	1	1	1
XLVIII	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
XLIX	1	3	2	2	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—
L	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LI	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
LII	1	1	1	1	1	2	1	2	1	1	1	1	1	1
LIII	2	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1
LIV	4	5	5	5	5	5	5	1	1	1	1	1	1	1
LV	2	5	5	5	5	3	3	1	2	4	1	3	2	3
LVI	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LVII	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LVIII	2	5	5	5	4	5	5	1	3	3	2	1	2	1
LIX	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LXI	4	5	5	5	5	5	5	2	2	4	1	1	2	3
LXII	1	3	5	2	1	2	2	3	4	1	2	1	1	1
LXIII	1	2	4	1	1	2	3	1	1	2	1	1	2	2
LXIV	1	2	5	1	1	2	2	1	1	2	1	1	1	2
LXVI	3	4	5	4	3									

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
LXXXV	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LXXXVI	1	1	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LXXXVII	1	3	3	2	3	2	3	1	1	1	1	1	1	1
LXXXVIII	3	5	5	4	3	3	3	1	1	3	1	1	1	2
XCII	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
XCIV	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
XCV	3	4	5	4	3	3	2	1	2	4	2	3	3	3
XCVII	1	3	5	2	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1
XCIX	1	4	5	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	2
C	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1
CI	1	4	4	1	1	3	2	2	1	2	1	1	1	2
CII	1	2	3	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1
CIII	1	4	1	1	1	1	1	2	1	3	1	1	3	5
CIV	1	4	3	3	2	2	1	1	1	1	1	1	2	1
CVI	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
CX	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CXIII	2	1	2	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1
CXIV	1	4	5	3	2	3	5	1	1	1	1	1	1	1
CXV	2	4	4	3	2	4	3	1	1	1	2	1	1	2
CXVI	1	4	4	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	2
CXVIII	1	2	5	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
CXIX	1	2	2	4	3	1	3	1	2	3	3	2	1	1
CXXVI	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CXXVIII	1	5	4	1	3	2	2	1	1	3	1	1	1	2
CXXIX	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CXXXI	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CXXXVII	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	2
CXXXVIII	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tablica 4

Związek z przykładu nr	Stosowana dawka kg/ha	Podawanie do gleby przed zasianiem						
		lucerna	szarłat	gorczyca polna	komosa biała	buraki cukrowe	pomidory	bieluń dziedzie- rzawa
XLVI	16,9	5	5	8	8	6	6	5
XLVIII	15,9	5	5	10	10	6	5	0
LII	16,9	0	6	10	10	7	10	5
LXV	16,9	6	10	10	10	6	6	5
LXXVIII	16,5	6	10	10	10	10	5	3
LXXXV	8,9	0	4	10	9	4	5	2
C	16,9	2	8	10	10	9	8	6
CVI	16,9	7	10	10	10	8	6	6
CX	16,9	0	9	10	8	8	10	9
CXXI	4,5	0	3	10	6	3	3	0
CXXXIII	9	0	7	10	10	4	3	1
CXXXV	16,9	0	9	10	10	9	8	5
CXXXVI	16,9	0	2	10	6	4	6	0

Szereg korzystnych benzamidów według wynalazku badano w wielu testach na otwartym polu dla oznaczenia ich skuteczności, selektywności i tolerancji upraw. W typowym teście polowym benzamidy podawano przed wschodem w postaci wodnego oprysku do gleby z zasianą uprawą zbożową i gatunkami chwastów rosnących powszechnie w tych uprawach. Badania prowadzono rutynowo na czterech losowo wybranych półkach zawierających cztery rośliny. Badano siłę wzrostu upraw-

wy, niszczenie chwastów, uszkodzenia upraw, wzrost roślin uprawnych i uszkodzenia korzeni.

Jedno z takich polowych badań prowadzono w Wielkiej Brytanii w celu oznaczania skuteczności i selektywności działania korzystnych benzamidów przy podawaniu powierzchniowym do gleby przed wschodem pospolitej pszenicy. Obserwacje prowadzono po upływie 25 dni pod podaniem w celu zbada-

Tablica 3

Związek z przykładu nr	Stosowana dawka kg/ha	Przed wschodem															Powój	Cygla			
		Kukurydza	Bawełna	Soja	Pszenica	Lucerna	Burak cukrowy	Ryz	Ogórki	Pomidory	Chwasznica jednosienna	Komosa biała	Palusznik krwawy	Gorzycza	Szarłat	Naparsznica			Głuchy owies	zasłaz Avicenny	Bieluń dzied- dzierzawa
I	1,124	4	1	4	1	2	5	3	5	5	5	5	5	5	5	5	3	4	5	3	5
	0,562	2	1	3	1	5	5	3	2	5	4	5	5	5	5	5	2	3	5	2	5
	0,281	1	1	2	1	5	5	5	4	4	4	5	5	5	5	4	1	2	5	2	3
III	1,124	1	1	2	1	1	5	2	3	4	4	5	4	3	4	1	1	3	1	1	2
	0,562	1	1	1	1	1	5	1	2	3	3	5	3	3	4	1	1	2	1	1	2
	0,281	1	1	1	1	1	5	1	1	1	1	4	1	2	5	1	1	2	1	1	2
IV	1,124	1	1	1	1	4	5	1	1	2	1	5	1	4	5	1	1	1	4	1	2
	0,562	1	1	1	1	4	5	1	1	3	1	5	1	3	4	1	1	1	4	1	5
	0,281	1	1	1	1	4	5	1	1	1	1	5	1	2	5	1	1	1	4	1	4
V	0,562	1	1	1	1	4	5	1	1	3	1	5	1	3	4	1	1	1	4	1	1
	0,281	1	1	1	1	4	5	1	1	1	1	5	1	2	5	1	1	1	3	1	1
	4,5	1	1	1	1	1	5	1	1	1	2	5	1	2	5	1	1	1	3	1	1
VI	1,124	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	5	1	1	3	1	1	1	2	2	2
	4,5	2	2	4	3	4	5	1	2	4	1	5	2	5	5	4	1	2	5	4	2
	2,25	2	2	2	1	2	5	1	1	4	1	5	1	3	5	1	1	1	4	1	5
IX	1,124	1	1	2	1	1	4	1	2	4	1	5	1	3	4	1	1	1	2	1	4
	0,562	1	1	2	1	1	3	1	2	1	1	5	1	3	2	1	1	2	1	1	3
	0,281	1	1	2	1	1	4	1	1	1	1	5	1	3	2	1	1	1	1	1	2
XI	4,5	2	1	3	1	3	5	2	2	4	4	5	3	5	5	3	1	2	5	3	5
	1,124	1	1	2	1	2	5	2	2	2	1	4	2	5	3	2	1	5	5	2	4
	0,562	1	1	1	1	2	5	2	1	2	3	5	2	4	5	1	1	3	3	1	3
XIII	0,281	1	1	1	1	1	5	1	1	1	1	5	1	1	5	1	1	1	1	1	1
	4,5	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	3	1	4	3	2	1	2	3	1	2
	2,25	1	1	1	1	2	1	2	1	2	5	3	1	4	3	1	1	2	1	1	2
XIV	1,124	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	3	2	2	1	1	1	1	1
	4,5	2	1	2	1	1	4	1	3	1	3	5	3	2	3	2	1	1	3	1	1
	2,25	1	1	1	1	1	3	1	1	2	1	3	1	3	2	2	1	1	1	1	1
XV	1,124	1	1	1	1	1	5	1	5	5	5	5	5	5	5	5	1	3	5	3	4
	0,562	2	2	3	1	5	3	2	3	3	3	5	3	4	3	4	1	2	3	2	4
	0,281	1	1	2	1	2	3	3	1	2	3	5	3	5	2	2	1	2	4	1	2
XV	1,124	1	1	1	1	1	3	1	1	4	3	5	3	5	4	2	1	2	4	2	2
	0,562	1	1	1	1	1	4	1	2	4	2	1	1	5	4	1	4	2	3	1	2
	0,281	1	1	1	1	1	3	1	1	5	1	5	1	4	5	1	4	2	5	1	2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
XVI	1,124 0,562 0,281	1 1 1	1 1 1	2 1 3	1 1 1	3 5 4	5 5 4	1 1 1	3 1 1	5 2 1	4 2 1	5 5 5	4 1 1	5 4 4	5 5 5	4 1 1	1 1 1	2 1 1	5 5 5	1 1 1	4 2 1
XVII	1,124 0,562	1 2	2 1	3 3	2 1	3 3	5 3	1 1	1 3	5 4	3 3	5 5	4 4	4 5	4 5	2 2	2 2	3 3	2 2	3 3	2 2
XXI	1,124 0,562	1 1	1 2	— —	1 1	1 2	2 5	1 1	1 1	2 1	3 2	5 5	2 1	3 3	5 5	1 1	1 1	1 1	2 2	1 1	1 1
XXIII	1,124 0,562	1 2	1 1	2 1	1 1	1 1	5 5	3 1	3 3	5 5	5 4	5 5	5 3	4 4	4 4	1 1	2 2	2 2	— —	— —	3 3
XXIV	0,281 0,141 1,124	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	5 5 4	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	5 5 5	4 4 1	2 2 3	2 2 5	2 2 3	2 2 1	1 1 1	2 2 2	2 2 3	2 2 4
XXVI	0,562 0,141 4,5	1 1 1	2 2 1	1 2 4	1 1 1	1 1 1	3 5 4	1 1 1	2 1 1	2 1 1	1 1 1	5 5 5	2 2 2	5 4 4	5 3 3	2 2 2	1 1 1	1 1 1	— — 1	— — 2	1 1 1
XXVII	2,25 1,124 4,5	1 1 1	1 1 2	1 3 1	1 1 1	1 3 3	2 5 5	1 2 2	1 4 4	1 4 4	1 2 1	5 5 5	2 2 2	3 3 5	3 3 5	2 2 2	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	2 2 2
XXIX	2,25 1,124 0,562	1 1 2	1 1 1	1 4 1	1 1 1	1 4 4	5 5 4	1 1 1	2 3 3	4 3 1	1 1 4	5 5 5	1 1 1	1 3 3	5 5 4	1 1 1	1 1 1	2 2 2	4 5 2	2 3 1	5 5 4
XXXI	0,562 1,124	2 2	1 1	1 1	1 1	1 1	2 2	1 1	4 3	2 1	4 3	5 5	4 3	3 2	4 4	2 2	2 2	3 3	2 2	3 3	1 1
XXXIII	0,281 1,124 0,562	1 1 1	1 1 1	2 1 1	1 1 1	1 1 1	4 4 1	1 1 1	2 1 1	1 1 1	2 1 1	4 2 1	2 1 1	2 2 1	3 3 3	1 1 1	1 1 1	1 1 1	3 3 1	1 1 1	1 1 1
XXXIV	2,25 1,124	1 2	1 1	1 3	1 1	1 2	3 4	1 1	1 1	1 1	1 1	4 4	1 1	2 2	2 2	2 2	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1
XXXV	0,562 1,124	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	4 3	1 1	1 1	1 1	1 1	5 5	4 4	2 2	4 3	4 1	1 1	1 1	3 3	1 1	2 2
XXX I	0,562 0,124	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	2 4	1 1	1 1	1 1	1 1	5 5	1 1	1 1	4 3	1 1	1 1	2 2	1 1	1 1	1 1
XLII	0,562 0,124	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	4 4	1 2	2 1	2 1	1 1	5 5	2 2	4 1	3 3	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
XLIII	4,5	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	3	1	4	2	1	1	1	1	1
LXI	4,5	1	1	1	3	5	2	1	1	1	1	4	3	2	4	1	1	1	1	1	1
	0,562	4	1	4	2	4	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	3	5
LXII	0,141	1	1	1	1	4	5	3	2	2	3	5	4	4	4	4	1	2	2	2	2
	4,5	2	1	2	1	1	1	1	1	1	1	4	3	4	3	1	1	2	2	1	1
	2,25	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	2	1	1	1	3	1	1
LXIII	1,124	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1
	1,124	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1	4	1	1	1	1	1	1
	0,562	1	1	1	1	1	1	1	2	1	2	1	1	1	4	1	1	1	1	1	1
LXIV	0,281	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1	1	2	1	1
	4,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	3	4	1	1	1	1	1	1
	2,25	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	5	1	2	4	2	1	1	3	2	4
LXVI	1,124	4	1	1	1	5	5	4	3	5	1	3	2	5	3	1	1	2	1	1	1
	4,5	2	2	3	2	3	5	3	2	2	5	5	4	5	5	4	2	2	5	3	3
	1,124	2	1	1	1	1	5	4	2	2	4	5	4	4	4	4	2	4	1	1	3
	0,562	1	2	1	1	1	5	4	2	2	4	5	4	4	4	1	2	3	5	1	2
LXVIII	0,141	1	1	1	1	1	2	1	2	1	1	5	3	2	5	1	1	1	1	1	1
	4,5	1	1	1	1	1	4	1	2	2	2	5	2	4	5	1	1	1	3	1	3
	2,25	1	1	1	1	1	4	1	2	2	2	5	2	4	4	1	1	1	2	1	2
	1,124	1	1	1	1	1	4	1	1	1	1	5	1	4	4	1	1	1	3	1	2
	0,562	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	4	4	1	1	1	2	1	2
LXXIII	4,5	1	1	1	1	3	3	1	3	3	3	5	4	2	5	2	2	1	5	2	4
	1,124	1	1	1	1	1	4	1	1	2	2	5	2	5	5	1	1	1	5	1	1
	0,562	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	5	1	3	5	1	1	1	3	1	1
LXXIV	1,124	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	5	1	3	5	2	3	3	4	2	1
	0,562	1	1	1	1	3	3	1	1	2	3	5	4	3	5	2	1	1	3	4	1
	4,5	1	1	2	1	1	5	4	1	1	3	5	4	3	5	2	2	1	5	2	2
	1,124	1	1	1	1	2	5	1	1	1	3	5	4	5	5	1	2	1	5	1	1
LXXVI	0,281	2	1	1	1	1	5	1	1	5	2	5	1	2	5	1	1	1	1	1	1
	1,124	1	1	1	2	4	4	1	2	5	5	5	5	3	5	5	4	2	4	4	3
	0,562	1	1	1	1	1	2	2	3	2	1	5	3	3	4	2	1	2	2	1	2
	0,281	1	1	1	1	1	2	1	1	1	2	5	1	3	5	2	1	1	4	1	1
LXXXIII	1,124	1	1	1	1	4	4	1	1	3	2	5	1	3	2	1	1	1	3	1	1
	0,562	1	1	1	1	1	4	1	1	2	2	5	1	3	5	1	1	1	5	1	3
	0,281	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	5	2	3	4	1	1	1	4	1	2
IXXXXIX	4,5	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	5	2	2	3	1	1	1	1	1	1
	2,25	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	5	2	2	3	1	1	1	1	1	1
	1,124	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	5	2	2	3	1	1	1	1	1	1
XCVI	4,5	1	1	1	1	3	5	1	1	1	1	5	1	1	4	1	1	1	5	3	3
	2,25	2	1	1	1	3	5	1	2	2	4	4	4	3	5	2	2	5	2	1	2
	1,124	1	1	1	1	1	5	1	2	1	5	3	4	3	4	2	2	2	2	3	2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
XCVII	0,562	1	1	3	1	2	4	1	2	1	3	5	3	4	4	2	2	2	3	2	2
	0,281	1	1	1	1	1	2	1	2	1	1	4	1	2	3	1	1	1	3	1	2
	4,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	3	1	1	1	1	1	1
	2,25	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	3	1	1	1	1	1	1
XCVIII	1,124	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1
	1,124	1	1	2	1	1	5	1	1	2	1	5	1	2	5	1	1	1	3	1	2
	0,562	1	1	1	1	1	4	1	1	1	1	5	1	2	2	1	1	1	3	1	2
	0,281	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	4	1	2	4	1	1	1	3	1	2
XIV	0,562	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	1	3	1	1	1	1	1	1
	0,281	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	1	3	1	1	1	1	1	1
	1,124	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	1	3	1	1	1	1	1	1
	0,562	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	1	3	1	1	1	1	1	1
CXI	0,281	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	1	3	1	1	1	1	1	1
	4,5	1	1	1	1	1	5	1	1	5	1	5	1	5	5	2	1	1	5	1	5
	2,25	1	1	1	1	1	5	1	1	5	1	5	1	5	5	2	1	1	5	1	2
	1,124	1	1	1	1	1	5	1	1	5	1	5	1	5	5	2	1	1	5	1	2
CXII	1,124	1	1	1	1	1	4	1	1	4	1	5	1	5	5	1	1	1	4	1	1
	0,562	1	1	2	1	3	4	1	1	2	4	5	5	5	5	2	3	2	5	2	1
	0,281	1	1	1	1	1	2	1	1	3	4	5	5	5	5	2	1	2	5	2	1
	2,25	1	1	1	1	1	1	3	1	3	4	5	5	5	5	2	1	2	5	2	1
CXIV	0,281	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	2,25	1	1	1	1	1	5	1	2	2	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	1,124	1	1	1	1	1	4	1	2	3	1	5	5	3	5	1	2	1	3	1	2
	0,562	1	1	1	1	1	1	1	2	3	1	5	5	3	5	1	2	1	3	1	2
CXV	0,281	1	1	1	1	1	4	1	3	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	4,5	1	1	1	1	1	5	1	1	3	2	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	2,25	1	1	1	1	1	5	1	2	2	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	1,124	1	1	1	1	1	4	1	2	3	1	5	5	3	5	1	2	1	3	1	2
XCVI	0,562	1	1	1	1	1	4	1	3	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	0,281	1	1	1	1	1	4	1	3	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	2,25	1	1	1	1	1	4	1	3	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	1,124	1	1	1	1	1	4	1	3	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
XCVIII	0,562	1	1	1	1	1	2	1	1	2	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	0,281	1	1	1	1	1	2	1	1	2	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	1,124	1	1	1	1	1	2	1	1	2	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	0,562	1	1	1	1	1	2	1	1	2	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
CXX	0,281	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	9	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	4,5	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	2,25	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
CXXIII	1,124	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	0,562	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	0,281	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	1,124	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
CXXIV	0,562	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	0,281	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	1,124	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	0,562	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
CXXV	1,124	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	0,562	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	1,124	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
	0,562	1	1	1	1	1	4	1	2	1	1	5	5	3	5	1	1	1	3	1	1
CXXVII	2,25	1	1	2	1	1	3	1	3	2	1	5	5	3	5	1	1	1	4	1	1
	1,124	1	1	2	1	1	3	1	3	2	1	5	5	3	5	1	1	1	4	1	1
	0,562	1	1	2	1	1	3	1	3	2	1	5	5	3	5	1	1	1	4	1	1
	2,25	1	1	2	1	1	3	1	3	2	1	5	5	3	5	1	1	1	4	1	1

Tablica 5

Stosowany związek	Dawka kg/ha	Siła wzrostu upraw	Niszczenie wyczyńca polnego	Niszcze- nie przy- tulii czepnej	Niszcze- nie dzi- kiego rumianku	Niszcze- nie czech- rzy grzebie- niowej	Niszcze- nie gwiazd- nicy
N-[3-(1-etylo-1-metylobutylo- (-5-izoksazolilo)-2,6-dwumetoksy- benzamid	0,25 0,50 0,75	96 93 96	40 68 53	20 8 5	100 100 100	91 100 100	100 100 100
(związek z przykładu XIV)	1,0	93	73	27	100	100	100
N-[3-(1-metylocykloheksylo)- 5-izoksazolilo)-2,6-dwumetoksy- benzamid	0,25 0,50 0,75	97 98 94	56 59 61	0 3 3	100 100 100	100 100 100	100 100 100
(związek z przykładu XVII)	1,0	93	54	5	100	100	100
N-[3-(1-etylocykloheksylo)-5-izo- ksazolilo)-2,6 dwumetoksybenza- mid	0,25 0,50 0,75	96 97 96	83 55 83	18 28 25	100 100 100	94 98 100	100 100 100
(związek z przykładu XIX)	1,0	93	84	63	100	100	100
N-[3-(1,1-dwumetyloetylo)-5-izo- ksazolilo)-2,6-dwumetoksybenza- mid	1,0	96	60	10	100	83	100
(związek z przykładu VI)							
N-[3-(1-etylo-1-metylopropylo)- 5-izoksazolilo)-2,6-dwumetoksy- benzamid	1,0	92	66	93	100	100	100
(związek z przykładu VII)							
kontrola		100	0	0	0	0	0

czania stopnia niszczenia różnych gatunków chwastów przez benzamid.

Wyniki prób polowych zestawiono w tablicy 5. Dane dotyczące siły wzrostu uprawy podano w porównaniu do pszenicy nie poddawanej zabiegowi, przyjmując jej siłę wzrostu za 100%. Stopień niszczenia chwastów podano w procentach w stosunku do chwastów kontrolnych, bazując na obserwacjach wizualnych.

W celu określenia aktywności chwastobójczej i tolerancji upraw w stosunku do różnych korzystnych benzamidów, prowadzono badania polowe w Brazylii, w porównaniu z handlowymi środkami chwastobójczymi o nazwach trifluralin i metribuzin. Środki chwastobójcze stosowano w postaci wodnych mieszanin do opryskiwania i mieszano je przed zasiewem z glebą za pomocą bronowania broną talerzową.

Traktowane i nietraktowane pola obsiewano orzechami arachidowymi, soją, bawełną, i kukurydzą. Obserwacje prowadzono po 16 i 36 dniach po opryskiwaniu. Opryskiwane pola porównywano z nieopryskiwanymi kontrolnymi dla ustalenia % wscho-
du upraw, % uszkodzenia upraw, % biomasy i %
uszkodzenia korzeni. W tablicy 6 zestawiono wy-
niki działania różnych związków chwastobójczych
na uprawy. W tablicy 7 przedstawiono stopień niszczenia przez różne środki chwastobójcze różnych
gatunków chwastów pospolicie występujących w
omawianych uprawach.

W celu określenia skuteczności chwastobójczej i tolerancji upraw prowadzono badania polowe w Kanadzie, stosując różne korzystne benzamidy, sa-

me lub w kombinacji z handlowym środkiem chwastobójczym o nazwie trifluralin. Środki chwastobójcze stosowano w postaci wodnej mieszaniny do opryskiwania. Na półkach zasiewano ziarna jęczmienia i różnych gatunków chwastów, po czym środek chwastobójczy mieszano z glebą stosując bronę zębowa. Uszkodzenia roślin obserwowano wizualnie, stosując skalę ocen od 0 do 10, w której 0 oznacza brak uszkodzeń a 10 całkowitą śmierć rośliny.

Obserwacje prowadzono po upływie 26 dni od zasiania ziarna i zastosowania środka chwastobójczego, z jednym wyjątkiem, że wydajność uprawy oceniano po upływie 84 dni od traktowania środkiem. Procent niszczenia różnych gatunków chwastów obecnych w uprawach zbożowych takich jak jęczmień, oznaczano przez porównanie z polem kontrolnym. Wyniki polowe testu zestawiono w tablicy 8.

Jak widać z przedstawionych, benzamidy według wynalazku wykazują szeroki zakres aktywności chwastobójczej. Niektóre związki wykazują również pewną aktywność owadobójczą. Dalszą cechą właściwością wynalazku jest sposób niszczenia wzrostu niepożądanych roślin, polegający na stosowaniu w miejsce, gdzie pożądane jest niszczenie skutecznej chwastobójczo ilości benzamidu według wynalazku.

Ponieważ związki według wynalazku są zdolne do niszczenia i hamowania wzrostu wielu chwastów i niepożądanych roślin zwykle rosnących na obszarach pożądanych upraw, takich jak uprawy zbożowe i podobne, sposób według wynalazku

Tablica 6
orzechy arachidowe

Związek z przykładu nr	Dawka kg/ha	% wschodu po 16 dniach	% uszkodze- roślin po 16 dniach	% uszkodze- roślin po 36 dniach	% biomasy roślin po 16 dniach	% uszkodze- korzeni po 36 dniach
I	0,13	93	7	17	101	0
	0,25	83	20	27	87	0
	0,50	70	37	37	82	40
	1,0	70	40	53	83	23
VI	1,0	73	20	3	83	0
	2,0	83	13	13	90	10
XXVIII	0,13	83	20	13	92	0
	0,25	93	13	17	102	0
	0,50	83	17	20	92	0
	1,0	80	30	30	105	10
LXI	0,13	93	7	0	92	0
	0,25	87	13	13	98	0
	0,50	77	20	20	84	0
	1,0	67	37	40	80	28
Trifluralin	0,96	80	27	20	80	0
Metribuzin	0,49	77	50	47	92	0
kontrola		100	0	0	100	0

Soja

1	2	3	4	5	6	7
I	0,13	53	37	30	51	0
	0,25	43	47	33	42	0
	0,50	37	57	53	26	0
	1,0	13	87	77	7	0
VI	1,0	93	7	3	88	0
	2,0	97	0	0	103	0
XXVIII	0,13	87	10	10	81	0
	0,25	80	13	27	89	0
	0,50	60	40	27	46	0
	1,0	43	53	40	30	0
LXI	0,13	97	0	0	99	0
	0,25	87	17	13	77	0
	0,50	63	30	27	54	0
	1,0	37	60	47	31	0
Trifluralin	0,96	73	30	17	60	0
Metribuzin	0,49	90	13	7	87	0
Kontrola		100	0	0	100	0

jest szczególnie przydatny do stosowania w takich uprawach. Np. benzamidy bardzo skutecznie niszczą i hamując wzrost takich chwastów jak chwastnica, jednokrotna, komosa biała, naparstnica żółta, proso jesiennie, dzika gryka, palusznik krwawy, gorczyca, szarłat, rzepień, zaślarz Avicenny, bieluń kędzierzawa, powój, pożybyt, cynia i wiele innych wegetatywnych gatunków, znanych jako niepożądane chwasty i trawy.

Związki według wynalazku są toksyczne wobec takich niepożądanych chwastów i traw ale nie działają szkodliwie na użyteczne uprawy, takie jak zboża, np. pszenica, jęczmień owies i ryż. Związki według wynalazku można też stosować do zwalczania

niepożądanych roślin w uprawach takich jak kukurydza, soja, orzechy arachidowe, bawełna i pokrewne. To selektywne działanie chwastobójcze jest cenną zaletą dla praktycznego stosowania wynalazku.

Związki według wynalazku można również stosować do niszczenia niepożądanej roślinności na nieuprawianych obszarach, np. podczas realizowania programu chemicznego ugorowania, szczególnie pod pszenicę.

Benzamidy według wynalazku można również stosować w mieszaninach z dowolnymi znanymi i powszechnie stosowanymi środkami chwastobójczymi. Np. korzystny sposób niszczenia chwastów

c.d. tablicy 6

Bawełna

1	2	3	4	5	6	7
I	0,13	83	17	17	96	0
	0,25	80	23	30	85	0
	0,50	70	33	30	80	0
	1,0	43	53	43	38	0
VI	1,0	90	10	0	97	0
	2,0	87	13	3	104	0
XXVIII	0,13	97	3	0	112	0
	0,25	90	10	23	92	0
	0,50	80	27	13	97	0
	1,0	90	13	20	84	0
LXI	0,13	93	7	0	117	0
	0,25	73	17	7	97	0
	0,50	90	17	7	94	0
	1,0	80	17	23	94	0
Trifluralin	0,96	93	20	23	108	0
Metribuzin	0,49	37	73	67	24	0
Kontrola		100	0	0	100	0

c.d. tablicy 6

Kukurydza

1	2	3	4	5	6	7
I	0,13	93	30	27	86	0
	0,25	90	33	30	88	0
	0,50	87	43	37	89	0
	1,0	77	57	60	85	37
VI	1,0	97	3	3	94	0
	2,0	93	13	3	90	3
XXVIII	0,13	97	7	10	94	0
	0,25	83	33	17	84	0
	0,50	90	13	20	79	0
	1,0	90	27	27	91	0
LXI	0,13	97	17	3	95	0
	0,25	93	13	7	95	0
	0,50	87	30	13	86	0
	1,0	90	40	30	83	0
Trifluralin	0,96	77	47	37	74	3
Metribuzin	0,49	77	60	57	84	0
kontrola		100	0	0	100	0

według wynalazku polega na stosowaniu benza-
midu łącznie z jednym lub kilkoma środkami
chwastobójczymi, a szczególności z jednej lub kil-
koma związkami niszczącymi trawy, takimi jak
dwunitroanilinowe związki chwastobójcze, np. tri-
fluralin, butralin, dinitramine, nitralin, proflura-
lin, prodiamine, oryzalin, izopropalin, ethafluralin,
benefin, fluchloralin, pendimethalin i podobne.

Innymi związkami chwastobójczymi, które moż-
na stosować w kombinacji z benzamidami według
wynalazku są: alachlor, ametryn, amitrole, atrazi-
ne, benzazon, bifenox, butachlor, butam, buthida-
zole, chloramben, chlorbromuron, cyanazine, di-
chloroprop, dinoseb, fenaclimuron, methazole, me-
tolachlor, metribuzin, nitrofen, pebulate, prometon,
prometryn, propachlor, simazine, terbutryn, trial-
late, trichopyr i podobne.

Stosowanie benzamidów według wynalazku w
kombinacji z innymi środkami chwastobójczymi
prowadzi do niszczenia chwastów w szerszym za-
kresie niż jest to z reguły możliwe przy użyciu
samych benzamidów lub samych innych środków
chwastobójczych, takich jak trifluralin. Takie kom-
binaacje są szczególnie korzystne w przypadku upraw
zbożowych.

Benzamidy można także stosować w połączeniu
z chemikaliami rolniczymi wykorzystywanymi do
zwalczania szkodników innych niż niepożądane roś-
liny. Można je więc stosować z powodzeniem w
kombinacjach ze środkami owadobójczymi, grzy-
bobójczymi, niecienobójczymi oraz innymi środ-
kami chwastobójczymi.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku benza-
mid według wynalazku można stosować po wscho-

Tablica 7

Związek z przykładu nr	Dawka kg/ha						
I	0,13	7	0	7	17	0	10
	0,25	83	10	27	37	20	10
	0,50	90	17	57	60	27	0
	1,0	93	60	73	80	70	13
VI	1,0	0	0	20	63	0	0
	2,0	7	0	30	37	0	0
XXVIII	0,13	0	0	20	7	7	3
	0,25	13	0	43	60	7	0
	0,50	53	3	27	33	0	0
	1,0	40	10	40	33	23	10
LXI	0,13	0	0	0	0	0	0
	0,25	0	0	0	0	0	0
	0,50	73	10	13	17	37	0
	1,0	73	30	30	85	37	0
Trifluralin	0,96	53	7	97	97	87	0
Metribuzin	0,49	30	27	70	87	83	70
Kontrola		0	0	0	0	0	0

Tablica 8
Jęczmień

Związek z przykładu nr	Dawka kg/ha	Uszkodzenie uprawy	Wydajność uprawy w %	% niszczenia gorczycy	% niszczenia szarłat	% niszczenia komory białej	% niszczenia rdestu
Trifluralin	0,7	0	119	0	95	40	0
Kontrola		0	100	0	0	0	
VI	1,1	0	143	95	85	40	20
	2,2	0	111	95	95	75	0
VI + Trifluralin	1,1+0,7	0	119	90	95	40	0
	1,68+0,7	0	107	90	95	40	0
	2,2+0,7	0	99	100	95	70	20
XXVII	1,1	0	147	100	90	50	20
	2,2	0	87	100	95	75	0
XXVII + Trifluralin	0,56+0,7	0	123	95	90	20	0
	1,1+0,7	0	107	95	90	50	0
	1,68+0,7	0	135	100	95	40	0
	2,2+0,7	0	107	95	95	40	10
XXVIII	1,1	0	107	100	70	45	10
	2,2	0	103	100	95	75	0
XXVIII + Trifluralin	0,56+0,7	0	119	95	95	40	0
	1,1+0,7	0	111	95	75	50	0
	1,68+0,7	0	139	95	95	50	0
	2,2+0,7	0	119	100	95	40	10
CI	1,1	0	111	95	80	30	0
	2,2	0	111	95	95	70	0
CI + Trifluralin	0,56+0,7	0	119	95	90	40	0
	1,1+0,7	0	119	85	95	75	0
	1,68+0,7	0	131	95	95	50	0
	2,2+0,7	0	123	95	95	40	10

dzie do gleby lub do liści zwalczanych roślin lub przed wschodem do miejsca hamowania wzrostu niepożądanych roślin. Korzystny sposób polega na tym, że benzamid stosuje się przed wschodem. Związki można podawać na powierzchnię gleby, w której zwalczą się lub hamuje wzrost niepożądanych chwastów i traw, albo, w razie potrzeby, związki można mieszać z glebą, stosując typowe narzędzia do uprawy roli, takie jak brony talerzowe, brony zębate itp.

Podawanie powierzchniowe lub mieszanie z glebą można stosować również w przypadku kombinacji benzamidów z innymi środkami chwastobójczymi, takimi jak trifluralin i podobne. Korzystne jest nadto stosowanie przed wschodem do gleby, wtedy gdy związki mają mniejszą od pożądaną aktywność przy podawaniu powierzchniowym.

Związki według wynalazku efektywnie i selektywnie niszczą i zwalczają wzrost niepożądanych roślin przy podawaniu w skutecznej chwastobójczej dawce. Zgodnie ze sposobem według wynalazku i w przypadku stosowania benzamidów jako środków chwastobójczych przed wschodem, składnik aktywny podaje się do miejsca zwalczania chwastów w dawce od około 0,056 do około 16,9 kg/ha, korzystniej od około 0,112 do około 5,62 kg/ha.

Najbardziej aktywne związki podaje się na ogół w ilości od około 0,112 do około 2,25 kg/ha. Dla fachowca jest zrozumiałe, że powyższe dawki mogą ulegać zmianom w zależności od wielu czynników, takich jak typ miejsca stosowania, rodzaj wybranego benzamidu, gatunek zwalczanych chwastów lub traw, czy jest to pole uprawne czy ugor, czy środek chwastobójczy miesza się lub nie z glebą, czy benzamid stosuje się z innymi chemikaliami rolniczymi, np. z innymi środkami chwastobójczymi, takim jak pendimethalin lub simazyne. Ponadto, powyżej podane wielkości dawek są korzystne dla stosowania przed wschodem, natomiast przy stosowaniu po wschodzie dawka może wynosić od około 1,124 do około 2,25 kg/ha, korzystniej od około 2,25 do około 11,24 kg/ha.

Sposób zwalczania chwastów według wynalazku polega na stosowaniu dowolnego benzamidu, ale, jak to podano uprzednio, korzystne jest stosowanie N-izoksazolilo-, lub tiadiazolilo-2,6-dwualkoksybenzamidów. Szczególnie korzystne jest stosowanie N-[3-/1,1-dwumetyloetylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamidu, N-[3-/1-etylo-1-metylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamidu, N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamidu, N-[3-/1-etylocykloheksylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamidu oraz N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-3-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamidu. Związki te można stosować same w dawkach od około 0,112 do około 2,25 kg/ha lub w kombinacji z innymi środkami chwastobójczymi, takimi jak trifluralin, ametryn, alachlor lub podobne.

W przypadku stosowania mieszanin z innymi środkami chwastobójczymi, dokładna wielkość dawki każdego składnika zależy od wielu czynników, m.in. od gatunku zwalczanych chwastów i traw, rodzaju użytych środków chwastobójczych, zagęsz-

czenia chwastów itp. Na ogół, benzamidy w kombinacji z innymi środkami chwastobójczymi stosuje się w ilości od około 1 do około 5 części wagowych na około 1 do około 5 części wagowych innego środka chwastobójczego. Mieszaninę taką podaje się w ilości skutecznie zwalczającej niepożądaną roślinność w pożądanym stopniu. Odpowiednie środki chwastobójcze można poddawać oddzielnie lub po zmieszaniu, np. w zbiorniku opryskiwacza.

Benzamidy według wynalazku formułuje się do użytku jak to opisano powyżej. Preparaty chwastobójcze zawierające benzamid o wzorze 1 lub jego dopuszczalną w rolnictwie sól, w mieszaninie z dopuszczalnym w rolnictwie rozcieńczalnikiem lub nośnikiem, wchodzi również w zakres wynalazku.

Takie kompozycje zawierają na ogół od 1 do 95% wagowych aktywnego związku chwastobójczego, korzystnie od około 10 do około 60%. Preparat może mieć postać stałych proszków, pyłów, granul, wodnych lub niewodnych mieszanin do opryskiwania lub zraszania, koncentratów np. koncentratów do sporządzania emulsji itp., higroskopijnych proszków i dowolnych innych powszechnie stosowanych w rolnictwie.

Do dopuszczalnych w rolnictwie nośników i rozcieńczalników, powszechnie stosowanych do sporządzania proszków, pyłów, granul, i podobnych, należą m.in. talk, ziemia okrzemkowa, krzemianka, pirofilit, glinki attapulgitowe i podobne. Często jest pożądaną sporządzanie preparatu granulowanego przeznaczonego do stosowania do gleby przed wschodem. Taki preparat sporządza się rozpuszczając benzamid w odpowiednim rozpuszczalniku, takim jak nafta lub nafta aromatyczna, i nanosząc roztwór na nośnik, taki jak granulowana glina montmorillonitowa lub podobny nośnik. Inny sposób polega na rozpraszaniu składnika aktywnego w ciastowatej masie odpowiedniego nośnika, takiego jak np. wilgotna glina, i następnie suszeniu i rozdrabnianiu gliny na granulki o wymaganej wielkości.

Z benzamidów o wzorze 1 można także sporządzać stężone kompozycje, które rozcieńcza się przed zastosowaniem, np. dodając wodę lub inny odpowiedni rozcieńczalnik, i otrzymując zawiesinę, emulsję itp. Typowymi stężonymi stałymi preparatami są higroskopijne proszki. Higroskopijne proszki są mieszaniną doskonale rozdrobnionych nośnika lub rozcieńczalnika, benzamidu i odpowiedniego środka powierzchniowo czynnego.

Do powszechnie stosowanych, dopuszczalnych w rolnictwie obojętnych nośników należą takie jak ziemia okrzemkowa i różne glinki, takie jak attapulgitowa lub kaolinowa, oraz krzemionka. Środki powierzchniowo czynne stosuje się w ilości od około 0,5 do około 10% wagowych, natomiast benzamid w higroskopijnym proszku znajduje się w ilości około 10—60% wagowych.

Dowolny znany środek powierzchniowo czynny można stosować do sporządzania higroskopijnych proszków, taki np. jak lignosulfoniany, skondensowane naftalenosulfoniany, alkilobenzenosulfoniany, siarczany alkilowe, a także niejonowe środki, takie

jak addukt tlenku etylenu i fenolu. Higroskopijne proszki rozcieńcza się przed zastosowaniem wodą lub podobnym rozcieńczalnikiem, tak by końcowa zawiesina zawierała od około 0,1 do około 5,0% wagowych aktywnego chwastobójczego benzamidu. Taki preparat stosuje się do opryskiwania za pomocą zwykłego opryskiwacza lub innych urządzeń stosowanych w rolnictwie.

Innym powszechnie wykorzystywanym typem preparatów zawierających benzamidy są koncentraty do sporządzania emulsji. Takie preparaty zawierają benzamid w mieszaninie z nośnikiem, takim jak niemieszający się z wodą organiczny rozpuszczalnik, i emulgator obecny w ilości od 0,5 do 10% wagowych. Dla poprawienia rozpuszczalności benzamidu można stosować mieszające się z wodą współrozpuszczalniki w połączeniu z niemieszającym się z wodą rozpuszczalnikiem.

Do powszechnie stosowanych rozpuszczalników należą m.in. toluen, ksylen, chlorotoluen, benzen, keton metylowoizobutylowy, cykloheksanon, nafta i podobne. Można też sporządzać wodne zawiesiny zawierające jako rozcieńczalnik wodę. Jako emulgatory można stosować zwykłe środki powierzchniowo czynne i ich mieszaniny, takie jak alkiloarylosulfoniany, etoksyłowane alkilofenole, etoksyłowane etery alkilowe, nonoksynole, oksysorbitany, allinole, alliniany i inne niejonowe i anionowe środki powierzchniowo czynne.

Środek powierzchniowo czynny może stanowić 0,5–10% wagowych zawiesiny. Takie koncentraty do sporządzania emulsji, podobnie jak higroskopijne proszki, są rozcieńczone przed zastosowaniem, np. przez dodanie odpowiedniej ilości wody, dla otrzymania mieszaniny o pożądanym stężeniu składnika aktywnego.

Jak wspomniano uprzednio, benzamidy o wzorze 1 są szczególnie użyteczne w kombinacji z innymi środkami chwastobójczymi, dzięki czemu osiąga się wymagany zakres i specyficzne niszczenie chwastów. Typowy sposób otrzymywania kombinacji benzamidu i innego środka chwastobójczego, takiego jak trifluralin, terbutryni lub podobny, polega na mieszanii i rozcieńczaniu bezpośrednio przed zastosowaniem poszczególnych preparatów zawierających odpowiednie pojedyncze związki chwastobójcze. Mieszaninę można np. przeprowadzić w zbiorniku pospolitego aparatu do opryskiwania. Typową kombinację benzamidu według wynalazku i środka chwastobójczego, takiego jak trifluralin, można sporządzać drogą mieszanii w zbiorniku w miejscu stosowania higroskopijnego proszku zawierającego benzamid z koncentratem do sporządzania emulsji zawierającym trifluralin.

Taką mieszaninę można stosować do gleby i ewentualnie mieszać z nią, w takiej ilości by użyć od około 0,562 do około 2,25 kg/ha każdego składnika aktywnego. Taka mieszanina pozwala na doskonałe niszczenie przed wschodem wielu gatunków niepożądanych roślin.

Poniższe przykłady ilustrują typowe kompozycje chwastobójcze i ich stosowanie.

Przykład CLXVIII. Higroskopijny proszek

Składnik	Stężenie w % wagowych
N-[3-(1-etylo-1-metylopropylo)-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid (związek z przykładu I)	50
Igepal CA-630, (polioksyetylenooktylofenol, niejonowy środek zwilżający produkcji GAF Corporation)	5
Glinka Barden	45

Chwastobójczy benzamid miesza się z adjuwantami i miele, otrzymując lotny proszek zwilżalny i dający się zawieszać w wodzie w lub w pobliżu miejsca stosowania i otrzymywać mieszaninę do opryskiwania. Preparatem opryskuje się miejsce, w którym pożądanym jest niszczenie roślin, stosując objętość pozwalającą na podawanie od około 0,12 do około 2,25 kg/ha składnika aktywnego.

Przykład CLIX. Higroskopijny proszek.

Składnik	% wagowych
N-[5-(1-etylo-1-metylopropylo)-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid (związek z przykładu LXI)	50
Stepanol ME (techniczny laurylosiarczan sodowy firmy Stepan Chemical Corp.)	4
Reax 45L (środek rozpraszający, lignosulfonian, produkcji Westvaco Corporation)	6
Zeolex-7 (strącony, uwodniony krzemian, firmy J.M. Huber Corporation)	2
Glinka Barden (uwodniony krzemian glinowy, firmy J.M. Huber Corporation)	38

Składniki zmieszano i sproszkowano otrzymując lotny proszek dający się zawieszać w wodzie i otrzymywać mieszaninę do opryskiwania. Wodną mieszaninę można stosować w ilości od około 46,6 do około 466 litrów na hektar, co powinno odpowiadać do około 1,124 do około 5,620 kg/ha aktywnego benzamidu.

Przykład CLXX. Wodna zawiesina

Składnik	% wagowych
N-[3-(1,1-dwumetyloctylo)-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid (związek z przykładu VI)	43
Polyfon H (lignosulfonian, anionowy środek zwilżający i rozpraszający, firmy Westvaco Corporation)	4
Min-u-gel 200, gliniastego typu środek żelujący firmy Floridin Company)	2
Atifoam C (Dow Corning Corp.)	0,05
Woda	50,95
	100,00

Składniki zmieszano i dokładnie rozdrobniono i otrzymano zawiesinę składnika aktywnego. Zawiesinę rozcieńczono dodatkową ilością wody i stosowano do opryskiwania pożądanego miejsca.

Przykład CLXXI. Preparat granulowany

Składnik	% wagowych
N-[5-(1,1-dwumetylo-2-(metylotio)-etylo)-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenza mid (związek z przykładu LXIV)	5
Ciepła aromatyczna nafta	5
Florex 30/60, granulowana glina firmy Floridin Co.	90

Benzamid rozpuszczono w ciężkiej aromatycznej naftie i opryskano roztworem granulki gliny o praktycznie jednorodnych wymiarach, wynoszących najlepiej mniej niż około 1,0 mm³, korzystnie w zakresie 30/60. Granulowany preparat stosuje się na powierzchnię gleby, tak by ilość składnika aktywnego wynosiła od około 3,37 do 11,24 kg/ha.

Przykład CLXXII. Preparat pylisty

Składnik	% wagowych
N-[3-/1-etylo-1-metylopropylo/-1H-pirazolilo-5]-2,6-dwumetoksybenzamid (związek z przykładu CXV)	5
Diatomit (ziemia okrzemkowa firmy Witco Chemical Corporation, Inorganic Specialities Division)	95

Chwastobójczy benamid miesza się na sucho z ziemią okrzemkową i mieszaninę rozdrabnia się na drobny proszek o wielkości cząstek od około 10 do około 40 mikronów. Jeśli wytwarza się bardziej stężoną mieszaninę, np. od około 30 do około 50%, wówczas można ją rozcieńczać dodatkowym rozcieńczalnikiem, takim jak krzemionka lub glina, w miejscu stosowania. Otrzymany pylisty preparat stosuje się powierzchniowo za pomocą zwykłych urządzeń na powierzchnię gleby gdzie pożądaną jest niszczenie roślinności. Preparat pylisty można też rozpylać z samolotu.

Przykład CLXXIII. Kompozycja mieszana

Składnik	% wagowych
N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-4H-1,2,4-triazolilo-3]-2,6-dwumetoksybenzamid (związek z przykładu CXVIII) 50WP	60
N,N-dwuetylo-2,6-dwunitro-3-amino-4-trójfliuorometyloanilina (dinitramine) 2EC	40

Hygroskopijny proszek zawierający 50% wagowych benzamidu z przykładu CXVIII zawieszono w wodzie i całość mieszano i dodano wodną zawiesinę koncentratu do sporządzania emulsji (około 0,12 kg/litr) zawierającego dwunitroanilinowy środek chwastobójczy.

Całość mieszano i opryskiwano powierzchnię gleby, stosując około 1,124 kg/ha benzamidu i około 0,75 kg/ha dwunitroaniliny. W takiej glebie można zasiewać soję lub podobne uprawy i uzyskuje się uprawę praktycznie wolną od niepożądanych roślin, takich jak palusznik krwawy, proso jesienne, portulika pospolita i inne. Wydajność i jakość poświadczonych roślin uprawnych ulegają znacznej poprawie.

Przykład CLXXIV. Kompozycja mieszana

Składnik	% wagowych
N-[5-/1-etylo-1-metylopropylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwuetylobenzamid (związek z przykładu LXIII) 50WP	50
N,N-dwu-n-propylo-2,6-dwunitro-3-amino-4-trójfliuorometyloanilina (prodiamine) 50WP	50

Hygroskopijny proszek zawierający 50% benzamidu miesza się z wodną zawiesiną 50% hygroskopijnego proszku zawierającego 50% prodiaminy. Całość miesza się i opryskuje glebę w miejscu, w którym pożądaną jest niszczenie chwastów. Preparat stosuje się w dawce około 280 litrów na hektar, czyli każdy składnik jest stosowany w ilości około 0,844 kg/ha. Kompozycje korzystnie miesza się z glebą, np. za pomocą brony talerzowej i zasiewa się bawełnę, soję, trzcinę cukrową lub podobne.

Przykład CLXXV. Kompozycja mieszana

Składnik	% wagowych
N-[5-/1-propylocykloheksylo/-1,3,4-tiadiazolilo-2]-2,6-dwumetoksybenzamid (związek z przykładu CV) 30WP	30
N,N-dwu-n-propylo-2,6-dwunitro-4-trójfliuorometyloanilina (trifluralin) 4EC	70

Hygroskopijny proszek zawierający 30% benzamidu z przykładu CV zawieszono w wodzie i podczas mieszania dodaje się porcjami koncentrat do sporządzania emulsji zawierający trifluralinę (około 0,24 kg/litr). Wodną mieszaninę opryskuje się glebę i miesza z nią dla niszczenia gwiazdnicy, miętelnika, szarłat, solanki kolczystej, komosy białej i innych. Do tak traktowanej gleby można zasiewać ziarna zbóż, takich jak pszenica, żyto, owies, jęczmień i podobne. Uprawy te rosną praktycznie bez przeszkód ze strony niepożądanych roślin.

Przykład CLXXVI. Stosowanie kombinacji środków chwastobójczych.

Preparat 4EC zawierający trifluralinę podaje się do gleby przed zasianiem. Trifluralinę w ilości około 0,562 kg/ha miesza się z glebą stosując podwójną bronę talerzową. Następnie sadi się soję i hygroskopijsny proszek zawierający 50% N-[3-/1,1-dwumetyloetylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid (związek z przykładu VI) zawiesza się w wodzie i opryskuje zawiesiną powierzchnię uprawy. Dawka aktywnego benzamidu wynosi około 1,69 kg/ha. Taki zabieg pozwala na wzrost soi bez równoczesnego wzrostu niepożądanych chwastów, takich jak komosa, szarłat i podobne.

W szczególnie korzystnym sposobie niszczenia chwastów stosuje się benzamid z przykładu I czyli N-[3-/1-etylo-1-metylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6-dwumetoksybenzamid. Związek ten jest szczególnie skuteczny podczas stosowania w kombinacji z innym środkiem chwastobójczym, takim jak trifluralin.

Stosowanie tego benzamidu, również w mieszaninie, ma szczególne znaczenie dla zwalczania niepożądanych roślin w uprawach zbóż, takich jak jęczmień i podobne.

Benzamidy według wynalazku są także użyteczne do zwalczania niepożądanych roślin, takich jak chwasty szerolistne w ogrodach i sadach. Związki według wynalazku wykazują doskonałą selektywną aktywność chwastobójczą w uprawach cytrusowych, takich jak sady pomarańczowe i cytrynowe. Spodziewać się też należy, że związki według wynalazku będą przydatne do zwalczania chwastów w winnicach i podobnych uprawach, a także w takich uprawach jak trzcina cukrowa.

Związki według wynalazku ponadto wykazują aktywność jak regulatory wzrostu roślin, poprawiając np. wydajność ziaren itp., a także wykazują pewną aktywność jako środki chwastobójcze w środowisku wodnym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy zawierający jeden lub kilka dopuszczalnych w rolnictwie nośników lub rozcieńczalników, oraz składnik aktywny, **znamienny tym**, że jako składnik aktywny zawiera 1–95% wagowych N-arylobenzamidu o wzorze ogólnym 1, w którym Z oznacza atom tlenu lub siarki, R¹ oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową o 1–4 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1–4 atomach węgla, R² oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1–4 atomach węgla, grupę alkilotiolową o 1–4 atomach węgla lub grupę trójfliuorometylową; R³ oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1–4 atomach węgla lub grupę alkilotiolową o 1–4 atomach węgla, przy czym jeśli jeden z podstawników R¹, R² lub R³ oznacza grupę alkilową, wówczas jeden lub dwa pozostałe oznaczają inne podstawniki niż atom wodoru, oraz, że jeżeli R³ oznacza grupę trójfliuorometylową, to jeden lub oba podstawniki R¹ i R² oznaczają inne podstaw-

niki niż atom wodoru, R⁴ oznacza grupę arylową o wzorze 2, wzorze 3, wzorze 4, wzorze 5 lub wzorze 6, w których to wzorach A oznacza grupę CH lub atom azotu i B oznacza CH lub atom azotu, przy czym jeżeli jeden z podstawników A i B oznacza grupę CH to drugi oznacza atom azotu, X oznacza grupę NH albo atom tlenu lub siarki, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, R⁵ oznacza atom wodoru, grupę o wzorze 7 lub grupę o wzorze 8, w których to wzorach y oznacza liczbę całkowitą 0–5, R⁶, R⁷ i R⁸ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru, grupę alkilową o 1–13 atomach węgla, grupę chlorowco-alkilową o 1–13 atomach węgla, grupę alkenylową o 2–13 atomach węgla, grupę alkinyłową o 2–13 atomach węgla, grupę alkilową o 1–6 atomach węgla podstawioną grupą alkoksylową o 1–4 atomach węgla, grupę alkilową o 1–6 atomach węgla podstawioną grupą alkilotiolową o 1–4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1–6 atomach węgla, grupę alkilową o 1–6 atomach węgla podstawioną grupą alkanooiloksylową o 2–4 atomach węgla, grupę alkolotiolową o 1–6 atomach węgla, grupę o wzorze 9 lub wzorze 10, w których to wzorach m oznacza liczbę całkowitą 0–4, o oznacza 0 lub 1, R⁹ i R¹⁰ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową o 1–4 atomach węgla lub grupę alkenylową o 2–4 atomach węgla, Q¹ i Q² oznaczają niezależnie od siebie grupę CH₂, atom tlenu lub siarki, grupę CH₂O lub grupę CH₂S, przy czym jeśli oba podstawniki Q¹ i Q² mają inne znaczenie niż grupa CH₂, wówczas y ma inne znaczenie niż 0, z tym, że R⁵ oznacza atom wodoru jedynie wtedy, gdy R⁴ oznacza grupę o wzorze 11, że R² i R³ mają inne znaczenie niż atom wodoru, gdy R¹ oznacza grupę o wzorze 2 lub wzorze 11, lub jego dopuszczalnej w rolnictwie soli.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik aktywny zawiera 5–95% wagowych N-arylobenzamidu o wzorze ogólnym 1, w którym Z oznacza atom tlenu, R⁴ oznacza grupę o wzorze 2, wzorze 3, wzorze 5 lub wzorze 6, w których to wzorach R oznacza atom wodoru, R⁵ oznacza atom wodoru grupę o wzorze 7 lub grupę o wzorze 8, w których to wzorach R⁶ i R⁷ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru, grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, grupę alkenylową o 2–4 atomach węgla lub grupę alkinyłową o 2–4 atomach węgla, y oznacza liczbę całkowitą 0–4, R⁸ oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1–13 atomach węgla, grupę chlorowcoalkilową o 1–13 atomach węgla, grupę alkenylową o 2–13 atomach węgla, grupę alkinyłową o 2–13 atomach węgla, grupę alkilową o 1–6 atomach węgla podstawioną grupą alkoksylową o 1–4 atomach węgla lub grupą alkilotiolową o 1–4 atomach węgla, grupę o wzorze 9 lub grupę o wzorze 10, w których to wzorach m oznacza liczbę całkowitą 0–4, n oznacza 0 lub 1, a R⁹ i R¹⁰ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową o 1–4 atomach węgla lub grupę alkenylową o 2–4 atomach węgla.

3. Środek według zastrz. 1 albo 2, **znamienny**

tym, że jako N-arylobenzamid zawiera związek o wzorze 1, w którym Z oznacza atom tlenu a R^4 oznacza grupę o wzorze 12, wzorze 13, wzorze 14, wzorze 16 lub wzorze 17, a pozostałe podstawniki mają znaczenie podane w zastrz. 1.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako N-arylobenzamid zawiera związek o wzorze 1, w którym R^2 oznacza grupę 2-metoksyłową a R^3 oznacza grupę 6-metoksyłową, a pozostałe podstawniki mają znaczenie podane w zastrz. 1.

5. Środek według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako N-arylobenzamid zawiera związek o wzorze 1, w którym R^5 oznacza grupę będącą zawadą przestrzenną lub objętościowo dużą grupę, a pozostałe podstawniki mają znaczenie podane w zastrz. 1.

6. Środek według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako N-arylobenzamid zawiera związek o wzorze 1, w którym R^5 oznacza grupę o wzorze 7, w którym R^6 oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R^7 oznacza grupę alkilową o 1—4 atomach węgla a R^8 oznacza grupę alkilową o 1—13 atomach węgla.

7. Środek według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako N-arylobenzamid zawiera związek o wzorze 1, w którym R^5 oznacza grupę 1-etylo-1-metylopropylową.

8. Środek według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako N-arylobenzamid zawiera związek o wzorze 1, w którym R^5 oznacza grupę o wzorze 8, w którym R^6 oznacza grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R^9 i R^{10} oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru lub grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, Q^1 i Q^2 oznaczają grupę CH_3 a y oznacza liczbę całkowitą 0—4.

9. Środek według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako N-arylobenzamid zawiera związek o wzorze 1, w którym R^5 oznacza grupę 1-etylocykloheksylową.

10. Środek według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako N-arylobenzamid o wzorze 1 zawiera N-[3-/1-etylo-1-metylopropylo/-5-izoksazolilo]-2,6--dwumetoksybenzamid.

11. Środek według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako N-arylobenzamid o wzorze 1 zawiera N-[3-/1,1-dwumetyloetylo/-5-izoksazolilo]-2,6--dwumetoksybenzamid.

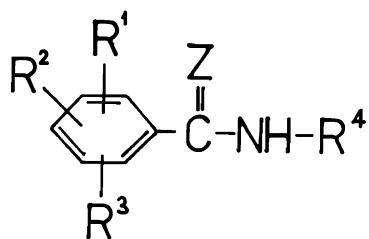
12. Środek według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako N-arylobenzamid o wzorze 1 zawiera N-[3-/1-etylocykloheksylo/-5-izoksazolilo]-1,6--dwumetoksybenzamid.

13. Środek według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako N-arylobenzamid o wzorze 1 zawiera N-[6-/1,1-dwumetyloetylo/pirydazylo-3]-2,6--dwumetoksybenzamid.

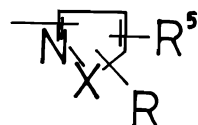
14. Środek według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako N-arylobenzamid o wzorze 1 zawiera N-[6-/1-etylo-1-metylopropylo/pirydazylo-3]-2,6--dwumetoksybenzamid.

15. Sposób wytwarzania N-arylobenzamidów o wzorze ogólnym 1, w którym Z oznacza atom tlenu lub siarki, R^1 oznacza atom wodoru albo chlorowca, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, R^2 ozna-

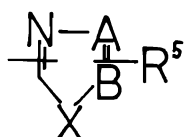
cza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupę alkilotiolową o 1—4 atomach węgla lub grupę trójfluorometyłową, R^3 oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla lub grupę alkilotiolową o 1—4 atomach węgla, przy czym jeśli jeden z podstawników R^1 , R^2 lub R^3 oznacza grupę alkilową, wówczas jeden lub dwa pozostałe oznaczają inne podstawniki niż atom wodoru, oraz, że jeżeli R^2 oznacza grupę trójfluorometyłową, to jeden lub oba podstawniki R^1 i R^3 oznaczają inne podstawniki niż atom wodoru, R^4 oznacza grupę aryłową o wzorze 2, wzorze 3, wzorze 4, wzorze 5 lub wzorze 6, w których to wzorach A oznacza grupę CH lub atom azotu i B oznacza grupę CH lub atom azotu, przy czym jeden z podstawników A i B oznacza grupę CH to drugi oznacza atom azotu, X oznacza grupę NH albo atom tlenu lub siarki, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R^5 oznacza atom wodoru, grupę o wzorze 7 lub grupę o wzorze 8, w których to wzorach y oznacza liczbę całkowitą 0—5, R^6 , R^7 i R^8 oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru, grupę alkilową o 1—13 atomach węgla, grupę chlorowcoalkilową o 1—13 atomach węgla, grupę alkenylową o 2—13 atomach węgla, grupę alkinylową o 2—13 atomach węgla, grupę alkilową o 1—6 atomach węgla podstawioną grupą alkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupę alkilową o 1—6 atomach węgla podstawioną grupą alkilotiolową o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—6 atomach węgla, grupę podstawioną grupą alkanoolooksylową o 2—4 atomach węgla, grupę alkilotiolową o 1—6 atomach węgla, grupę o wzorze 9 lub wzorze 10, w których to wzorach m oznacza liczbę całkowitą 0—4, n oznacza 0 lub 1, R^9 i R^{10} oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla lub grupę alkenylową o 2—4 atomach węgla, Q^1 i Q^2 oznaczają niezależnie od siebie grupę CH_3 , atom tlenu lub siarki, grupę CH_2O lub grupę CH_2S , przy czym jeżeli oba podstawniki Q^1 i Q^2 mają inne znaczenie niż grupa CH_3 , wówczas y ma inne znaczenie niż 0, z tym, że R^5 oznacza atom wodoru jedynie wtedy, gdy R^4 oznacza grupę o wzorze 11, oraz że R^2 i R^3 mają inne znaczenie niż atom wodoru, gdy R^4 oznacza grupę o wzorze 2 lub wzorze 11 lub jego dopuszczalnej w rolnictwie soli, **znamienny tym**, że aminę o wzorze H_2NR^4 , w którym R^4 ma wyżej podane znaczenie; acyluje się pochodną podstawionego kwasu benzoowego o wzorze 24, w którym L oznacza łatwo odszczepialną grupę a R^1 , R^2 i R^3 mają wyżej podane znaczenie i otrzymuje się N-arylobenzamid o wzorze ogólnym 1, w którym Z oznacza atom tlenu a R^1 , R^2 , R^3 i R^4 mają wyżej podane znaczenie, po czym otrzymany produkt reakcji ewentualnie poddaje się siarkowaniu i otrzymuje się N-arylobenzamid o wzorze ogólnym 1, w którym Z oznacza atom siarki a R^1 , R^2 , R^3 i R^4 mają wyżej podane znaczenie i ewentualnie otrzymany N-arylobenzamid o wzorze ogólnym 1 przekształca się w dopuszczalną w rolnictwie sól.



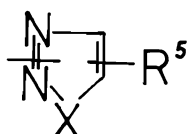
WZÓR 1



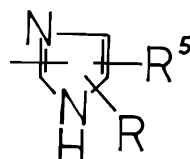
WZÓR 2



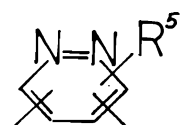
WZÓR 3



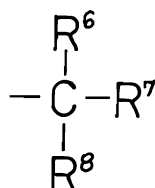
WZÓR 4



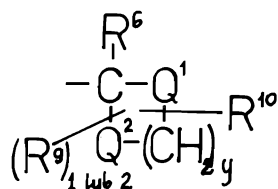
WZÓR 5



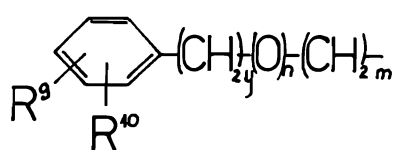
WZÓR 6



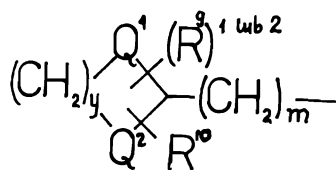
WZÓR 7



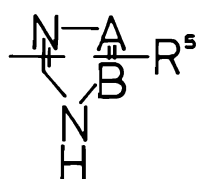
WZÓR 8



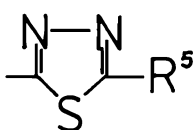
WZÓR 9



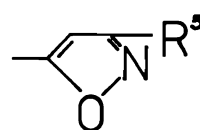
WZÓR 10



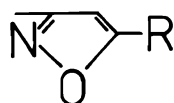
wzór 11



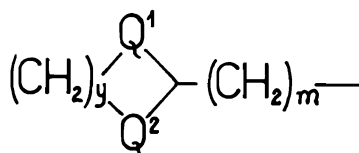
wzór 12



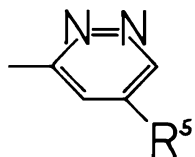
wzór 13



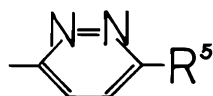
wzór 14



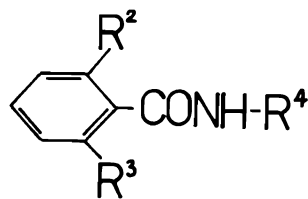
wzór 15



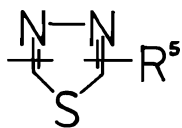
wzór 16



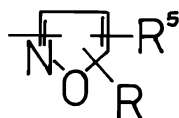
wzór 17



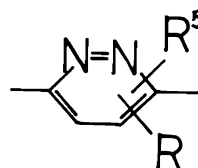
wzór 18



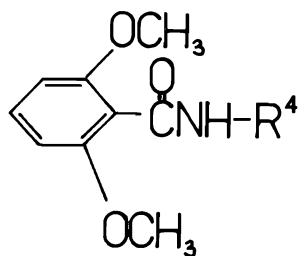
wzór 19



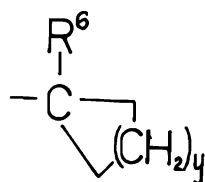
wzór 20



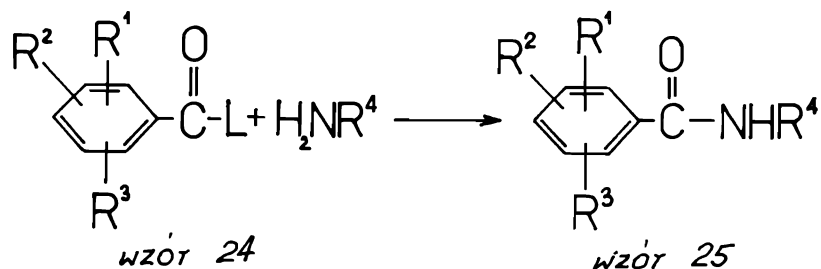
wzór 21



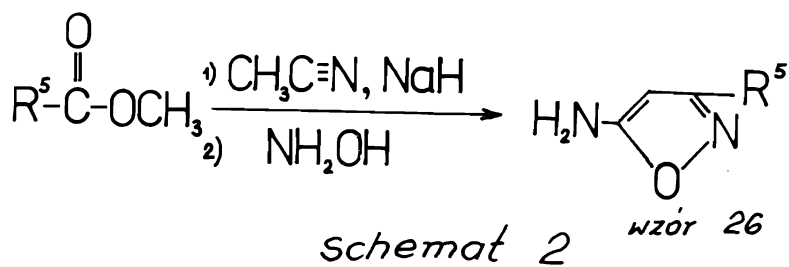
wzór 22



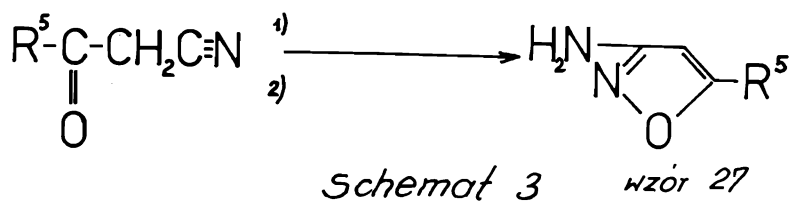
wzór 23



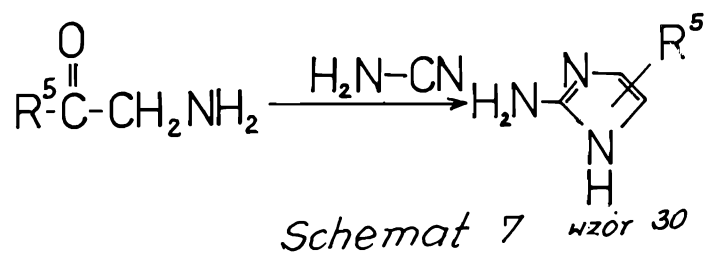
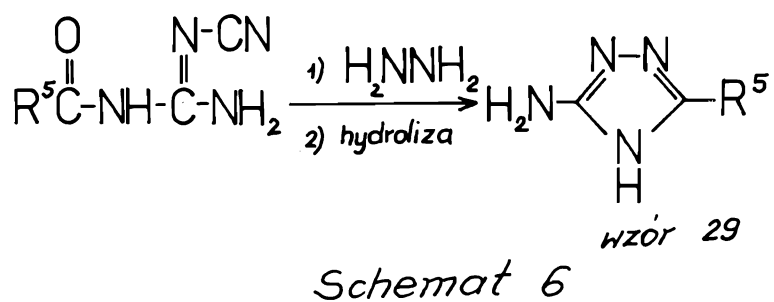
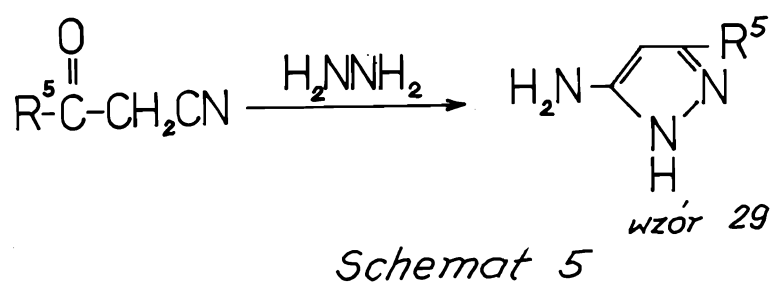
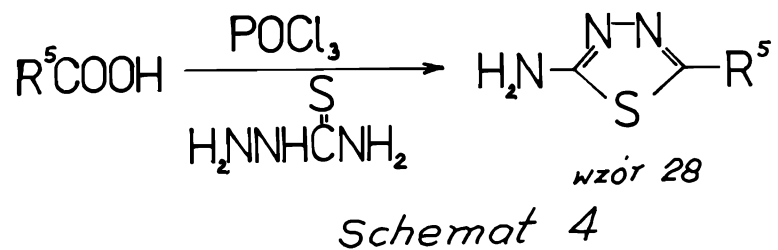
Schemat 1

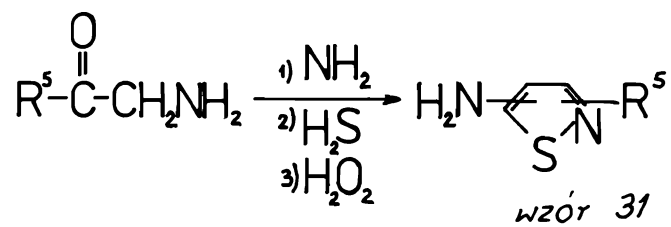


schemat 2

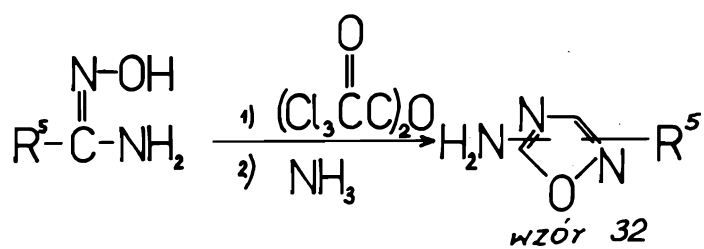


Schemat 3

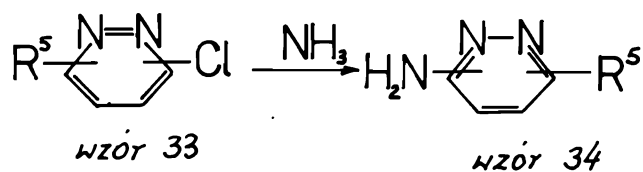




Schemat 8



Schemat 9



Schemat 10