

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45387

Kl. 12 o, 16

Société des Usines Chimiques Rhône — Poulenc

Paryż, Francja

Sposób wytwarzania nowych pochodnych kwasu fenoksyoctowego i środków chwastobójczych, zawierające te związki

Patent trwa od dnia 28 kwietnia 1960 r.

Pierwszeństwo: 28 lipca 1959 r. (Francja)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych pochodnych kwasu fenoksyoctowego o wzorze ogólnym (1), ich soli i czwartorzędowych pochodnych amoniowych i środków chwastobójczych, zawierających te związki.

We wzorze podanym (1) X oznacza atom chlorowca, R_1 i R_2 są identyczne lub różne i oznaczają atom wodoru lub chlorowca albo rodniki formylowe, alkilowe, hydroksyalkilowe lub niższe alkoksymetylowe, to jest takie, których łańcuch węglowodorowy składa się najwyżej z 3 atomów węgla, a R_3 i R_4 będąc identyczne lub różne oznaczają niższe rodniki alkilowe, bądź tworzą z atomem azotu rodnik heterocykliczny, jak piperidynowy, morfolinowy, pirolidynowy.

Te nowe pochodne można otrzymać według wynalazku przez kondensację formuły i drugorzędowej aminy o wzorze (3) z podstawionym

przy pierścieniu fenoksyacetamidem o wzorze (2), w którym X oznacza atom chlorowca, R'_2 i R'_1 są atomami lub rodnikami identycznymi z R_1 i R_2 , lub mogą być łatwo zastąpione przez te atomy lub rodniki.

W celu przeprowadzenia tej kondensacji ogrzewa się reagenty do temperatury 30—150°, najkorzystniej w środowisku wodnym lub organicznym, takim jak na przykład etanol, toluen, czterohydrofuran.

Nowe pochodne otrzymane tym sposobem można przekształcić zwykłymi metodami w addycyjne sole z kwasami i w czwartorzędowe pochodne amoniowe.

Nowe pochodne kwasu fenoksyoctowego posiadają ciekawe właściwości chwastobójcze.

Pochodne te można stosować w każdej fizycznej postaci odpowiedniej dla stosowania substancji w akcji chwastobójczej. Używa się

ich zazwyczaj w mieszaniu z co najmniej jednym rozcieńczalnikiem. Można na przykład stosować je pod postacią wodnych roztworów lub emulsji. Przy stosowaniu ich w jednej z dwóch postaci ciekłych używa się na ogół produktów zwilżających, dyspergujących lub emulgujących o charakterze jonowym lub niejonowym, przy czym związki niejonowe są najkorzystniejsze ze względu na ich niewrażliwość w stosunku do elektrolitów. Roztwory wodne można przygotować w chwili użycia przez rozpuszczenie produktów według wyznaczonego, które mogą już znajdować się w formie koncentratu stałego lub ciekłego. Emulsje nadające się do stosowania można przygotowywać przez rozcieńczenie koncentratów dających się zemulgować. Te ostatnie można otrzymać przez rozpuszczenie substancji czynnej w środowisku dyspergującym, zmieszaniem ewentualnie z rozpuszczalnikiem organicznym, odpowiednim dla tego związku i przewidzianego stosowania.

Do wytwarzania proszku można stosować, jako podstawę, obojętne środki dyspergujące, mineralne lub organiczne, takie jak wapień, kaolin, talk, magnezyt palony, ziemia krzemkowa, fosforan trójwapniowy, siarczan sodowy, sproszkowany korek itp. Mieszaninę można wytworzyć przez rozcieranie substancji czynnej z obojętną podstawą, lecz można również podstawę nasycać roztworem w lotnym rozpuszczalniku, który się następnie odpędza.

Niżej przytoczone przykłady wyjaśniają wywniosków bez ograniczania go.

Przykład I. Do 46,4 g 4-chlorofenoksyacetamidu dodaje się 42 cm³ wodnego roztworu 7,1 n dwumetyloaminy i 28 g wodnego roztworu formolu (325 g/l). W ciągu 6 godzin ogrzewa się do temperatury 70°C. Mieszaninę reakcyjną wylewa się do moździerza, w którym odbywa się krystalizacja. Po oddzieleniu substancji stałej i przekrystalizowaniu w eterze naftowym otrzymuje się 41,5 g 4-N-(dwumetyloaminometylo)-chlorofenoksyacetamid o temperaturze topnienia 68°C.

Przykład II. Postępuje się, jak w przykładzie I, lecz w miejsce dwumetyloaminy stosuje się 32,1 cm³ wodnego roztworu 10 n dwumetyloaminy. Po przekrystalizowaniu w eterze naftowym otrzymuje się 64,7 g 4-N-(dwumetyloaminometylo)-chlorofenoksyacetamid o temperaturze topnienia 66°C.

Przykład III. Do zawiesiny 55 g 2,4-dwuchlorofenoksyacetamid w 30,25 g wodnego

roztworu dwumetyloaminy (371,5 g dwumetyloaminy w 1000 g roztworu), wlewa się 27,5 cm³ wodnego roztworu formolu (272 g/l), mieszając energicznie. Następnie ogrzewa się w ciągu 5 godzin do temperatury 70°C. Podczas oziębiania krystalizuje substancję stałą. Suszy się ją, a następnie ekstrahuje na zimno 330 cm³ benzenu. Część nierozpuszczalną oddziela się przez odsączenie. Przesącz, po potraktowaniu węglem aktywowanym odparowuje się, a pozostałość, która waży 62 g topnieje w temperaturze 88°C. Po przekrystalizowaniu w cykloheksanie otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 89–90°C. Analiza tego produktu wykazuje, że jest to 2, 4-N-(dwumetyloaminometylo)-dwuchlorofenoksyacetamid.

Przykład IV. Do zawiesiny 110 g 2,4-dwuchlorofenoksyacetamid w 100 cm³ wody dodaje się 43,6 g dwumetyloaminy i 56 cm³ 30%-go wodnego roztworu formolu. Po 6 godzinach ogrzewania mieszaninę reakcyjną wyciąga się 50 cm³ benzenu. Po potraktowaniu węglem aktywowanym i odparowaniu rozpuszczalnika pozostaje osad (150 g), który po przekrystalizowaniu w cykloheksanie daje 123 g 2,4-N-(dwumetyloaminometylo)-dwuchlorofenoksyacetamid o temperaturze topnienia 75°C.

Przykład V. Do zawiesiny 55 g 2,4-dwuchlorofenoksyacetamid w 100 cm³ wody dodaje się 30,3 g dwu-n-propyloaminy i 28,3 cm³ 30%-go roztworu formolu i ogrzewa w ciągu 10 godzin do temperatury 70°C. Po przeprowadzonym traktowaniu, jak w przykładzie IV i po krystalizacji w benzenie otrzymuje się 64 g 2,4-N (dwu-n-propyloaminometylo)-dwuchlorofenoksyacetamid o temperaturze topnienia 68°C.

Przykład VI. Do zawiesiny 55 g 2,4-dwuchlorofenoksyacetamid w 100 cm³ wody dodaje się 21,3 g piroolidyny i 28,3 cm³ 30%-go wodnego roztworu aldehydu mrówkowego. Następnie ogrzewa się w ciągu 6 godzin do temperatury 70°C. Utworzony osad wyciąga się 400 cm³ benzenu. Po wysuszeniu nad siarczanem sodowym i odpędzeniu benzenu otrzymuje się 72 g 2,4-N (pirolidynometylo)-dwuchlorofenoksyacetamid, który po przekrystalizowaniu w benzenie topnieje w temperaturze 89–90°C.

Przykład VII. Postępuje się, jak w przykładzie V, zastępując 30,3 g dwu-n-propyloaminy 26,1 g morfoliny.

Otrzymuje się, jako wynik końcowy 70 g 2, 4-N (morfolinometylo)-dwuchlorofenoksyacetamid o temperaturze topnienia 100°C.

Przykład VIII. Do 100 g 2-metylo-4-chlorofenoksyacetamidu dodaje się 70 cm³ 7,1 n roztworu wodnego dwumetyloaminy, a następnie 46,2 cm³ roztworu wodnego formolu (325 g/litr). Po 8 godzinach ogrzewania w temperaturze 70° C otrzymuje się, postępując, jak w przykładzie IV, 132,5 g 2-metylo-N-(dwumetyloaminometylo)-4-chlorofenoksyacetamidu o temperaturze topnienia 50° C. Po przekrystalizowaniu w mieszaninie benzenu i eteru naftowego (1+1) otrzymuje się 91,4 g poszukiwanego produktu o temperaturze topnienia 66° C.

Przykład IX. Do zawiesiny 50 g 2-metylo-4-chlorofenoksyacetamidu w 32,1 cm³ wodnego roztworu 10 n dwumetyloaminy dodaje się 28 cm³ wodnego roztworu formolu (325 g/l). Po przeprowadzonej operacji, jak w przykładzie VI otrzymuje się 69,5 g surowego produktu, który po przekrystalizowaniu w eterze naftowym stanowi 49,3 g 2-metylo-N-(dwumetyloaminometylo)-metylo-4-chlorofenoksyacetamidu o temperaturze topnienia 68,5° C.

Przykład X. Do zawiesiny 100 g 2-metylo-4-chlorofenoksyacetamidu w 60 cm³ wody dodaje się 56 cm³ aldehydu mrówkowego pod postacią wodnego roztworu (325 g/l) i 60,6 g dwu-n-propyloaminy, trzymając mieszaninę pod chłodnicą zwrotną w ciągu 8 godzin. Po operacji przeprowadzonej, jak w przykładzie IV i przekrystalizowaniu w eterze naftowym otrzymuje się 132 g 2-metylo-N-(dwu-n-propyloaminometylo)-metylo-4-chlorofenoksyacetamidu o temperaturze topnienia 75° C.

Przykład XI. Do roztworu 11 g 4-chloro-N-(dwumetyloaminometylo)-chlorofenoksyacetamidu w 50 cm³ acetonu dodaje się 6,8 g jodku metylu i odstawia na noc. Po oddzieleniu rozpuszczalnika przez przesączenie otrzymuje się 11,5 g jodometanolanu 4-chloro-N-(dwumetyloaminometylo)-fenoksyacetamidu o temperaturze topnienia 220° C.

Przykład XII. Do roztworu 18,3 g 2, 4-N-(dwumetyloaminometylo) - dwuchlorofenoksyacetamidu w 80 cm³ acetonu dodaje się 8,7 g siarczanu metylu i miesza w ciągu 2 godzin. Tworzy się 21,7 g białego osadu o temperaturze topnienia 159—160° C. Można go przekrystalizować w alkoholu etylowym. Analiza produktu wykazuje, że jest to metylo siarczan 2, 4-dwuchlorofenoksyacetamidometylotrójmetyloamoniowy.

Przykład XIII. Do roztworu 18,3 g 2, 4-N-(dwumetyloaminometylo) - dwuchlorofenoksyacetamidu w 80 cm³ acetonu dodaje się 10 g

jodku metylu i miesza w ciągu 2 godzin. Powstały osad oddziela się przez odsączenie, a po wysuszeniu topnieje w temperaturze 215° C i waży 24 g. Produkt przekrystalizowuje się w alkoholu etylowym. Analiza wykazała, że jest to jodek 2, 4-dwuchlorofenoksyacetamidometylotrójmetyloamoniowy.

Przykład XIV. Do roztworu 10 g 2-N-(dwumetyloaminometylo) - metylo-4-chlorofenoksyacetamidu w 45 cm³ acetonu dodaje się 5,2 g siarczanu metylu. Wytrącony osad odsącza się i otrzymuje 10,5 g metylo siarczanu 2-metylo-4-chlorofenoksyacetamidometylotrójmetyloamoniowego o temperaturze topnienia 153° C.

Przykład XV. 50 g produktu przygotowanego w sposób podany w przykładzie III rozpuszcza się w 250 cm³ ksylenu i dodaje 20 g produktu kondensacji tlenku etylenu z oktylofenolem w stosunku 10 cząsteczek tlenku etylenu na 1 cząsteczkę oktylofenolu. Otrzymany w ten sposób roztwór rozcieńcza się 100 litrami wody. Tak otrzymaną emulsję stosuje się do zwalczania szkodliwych chwastów przy uprawie zboża lub roślin zbożowych.

Przykład XVI. Do 250 g 2-N-(dwumetyloaminometylo) - metylo-4-chlorofenoksyacetamidu dodaje się 125 g produktu kondensacji 10 cząsteczek tlenku etylenu z 1 cząsteczką oktylofenolu i uzupełnia anizolem do litra. Otrzymany roztwór stosowany jest po rozcieńczeniu wodą do odchwasczania zbóż.

Przykład XVII. Postępuje się, jak w przykładzie XVI, lecz stosuje zamiast 250 g 2-N-(dwumetyloaminometylo) - metylo-4-chlorofenoksyacetamidu taką samą wagową 2, 4-N-(dwumetyloaminometylo)-dwuchlorofenoksyacetamidu.

Otrzymany roztwór stosuje się do zwalczania chwastów szkodliwych dla uprawy zbóż, rozcieńczając go wodą w stosunku 400 cm³ roztworu na hektolitr wody.

Przykład XVIII. Do roztworu 75 g produktu przygotowanego w sposób podany w przykładzie XII dodaje się 20 g produktu kondensacji oktylofenolu z tlenkiem etylenu, w stosunku 10 cząsteczek tlenku etylenu na cząsteczkę oktylofenolu i rozcieńcza 100 litrami wody. Otrzymany roztwór używa się do zwalczania chwastów przy uprawie zbóż.

Przykład XIX. Rozciera się na proszek 50 g produktu przygotowanego w sposób podany w przykładzie XII i 10 g dwuoktylosulfobursztynianu sodowego. Otrzymany stały preparat można stosować po rozcieńczeniu wodą

do niszczenia szkodliwej roślinności przy uprawie zbóż.

Produkty opisane w przykładach I—XIV lub mieszaniny gotowe do użycia, zawierające te produkty, których kilka rodzajów opisano w przykładach XV—XIX mogą być stosowane, jako herbicydy w dawkach zależnych od rodzaju roślin, które mają być zniszczone i od zamierzonego efektu; biorąc pod uwagę te dwa czynniki, dobre wyniki dają dawki substancji czynnej w ilości 0,5—2 kg na hektar.

Zastrzeżenia patentowe

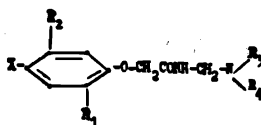
1. Sposób wytwarzania pochodnych kwasu fenoksyoctowego podstawionego przy pierścieniu o ogólnym wzorze (1), w którym X oznacza atom chlorowca, R_1 i R_2 są identyczne lub różne i oznaczają atom wodoru lub chlorowca, albo rodniki formylowe lub rodniki niższe alkilowe, hydroksyalkilowe lub alkoksymetylowe, to jest takie, których łańcuch węglowodorowy składa się najwyżej z 3 atomów węgla, a R_3 i R_4 będąc identyczne lub różne oznaczają niższe rod-

niki alkilowe lub tworzą z atomem azotu rodnik heterocykliczny oraz ich soli i czwartorzędowych związków amoniowych, znamieny tym, że amid o wzorze ogólnym (2), w którym X oznacza atom chlorowca, R'_1 i R'_2 są atomami lub rodnikami identycznymi z R_1 i R_2 lub mogą być łatwo drogą wymiany zastąpione przez te atomy lub rodniki, poddaje się reakcji z drugorzędową aminą o wzorze (3) i ewentualnie otrzymane w ten sposób związki przeprowadza się w ich sole lub czwartorzędowe związki amoniowe.

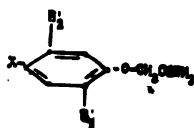
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako aminę stosuje się piperydynę, morfolinę lub pirolidynę.
3. Środki chwastobójcze, znamienne tym, że zawierają co najmniej jeden ze związków otrzymywanych według zastrz. 1—2.

Société des Usines Chimiques
Rhône — Poulenc

Zastępcy: inż. Józef Felkner & mgr Wanda
Modlibowska
rzecznicy patentowi



wzór 1



wzór 2



wzór 3

ZG „Ruch“ W-wa zam. 1236-61 B5 — 100 egz.

