

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

195697
(11) (B2)



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 04 07 75
(21) (PV 1301-78)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 37/22
C 07 C 87/58

(40) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 03 83

(72)

Autor vynálezu

O'DOHERTY GEORGE OLIVER PLUNKETT, GREENFIELD
(Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

ELI LILLY AND COMPANY, INDIANAPOLIS (Sp. st. a.)

(54) Způsob přípravy substituovaných N-(2,2-difluoralkanoyl)-o-fenylendiaminů

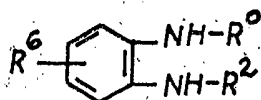
1

Vynález se týká nových na kruhu substituovaných N-(2,2-difluoralkanoyl)-o-fenylendiaminů. Tyto sloučeniny jsou použitelné jako herbicidy.

Rumanowski, US patent č. 3 557 211, uvádí N,N-bis[acetyl]-o-fenylendiaminy, které jsou použitelné pro kontrolu rostlin, hmyzu a plísní.

Jedním rysem vynálezu jsou sloučeniny, které jsou účinné jako systemické herbicidy.

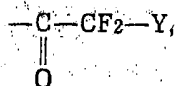
Vynález se týká nových na kruhu substituovaných N-(2,2-difluoralkanoyl)-o-fenylendiaminů obecného vzorce III,



(III)

kde

R⁰ je 2,2-difluoralkanoyl vzorce



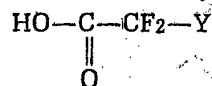
kde Y je atom fluoru, •

2

R² je R⁰, furoyl nebo acetyl,

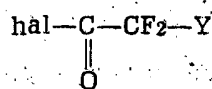
R⁶ je alkylsulfonyl s 1 až 4 atomy uhlíku a je umístěn v poloze 4 nebo 5.

Sloučeniny obecného vzorce III se připravují zavedením charakteristické 2,2-difluoralkanoylskupiny do příslušného odpovídajícího diaminu výchozího materiálu. Zavedení této skupiny se může provádět kteroukoli z dostupných acylačních reakcí, používající z různých typů acylačních činidel obecného vzorce IV,



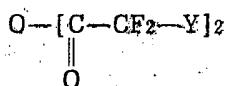
(IV)

kde Y má význam uvedený výše, nebo 2,2-difluoralkanoylhalogenidů obecného vzorce V,



(V)

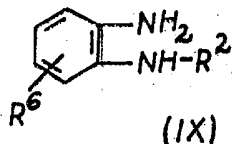
nebo anhydridů 2,2-difluoralkanové kyseliny obecného vzorce VI,



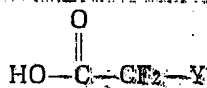
kde Y má výše uvedený význam.

Diaminové výchozí materiály, se kterými se acylační reakce provádějí, jsou různé.

Způsob přípravy sloučenin obecného vzorce III se vyznačuje tím, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce IX,

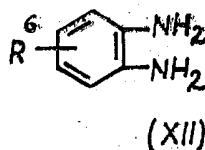


kde R² a R⁶ mají význam uvedený výše, s acylačním činidlem obecného vzorce IV,

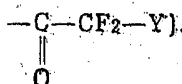


kde Y má význam uvedený výše, nebo s jeho halogenidem nebo anhydridem.

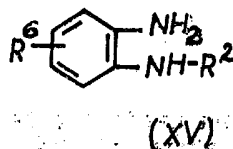
V případě sloučenin vzorců III, kde R² je skupina stejná jako R⁰, je výchozím diaminem sloučenina obecného vzorce XII,



a zavádějí se dvě identické acylskupiny (R⁰ a R² jsou



Jestliže, na druhou stranu, R² jsou stejné 2,2-difluoralkanoylskupiny reprezentované R⁰, je příslušným diaminovým výchozím materiálem sloučenina nesoucí požadovaný zbytek R² vzorce XV,

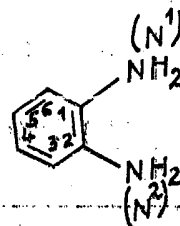


kde symboly mají význam uvedený výše, a charakteristická R⁰ skupina se obdobně zavádí acylací.

Příprava amidů acylací odpovídajících aminů různými acylačními činidly je známou syntetickou metodou. Tyto přípravy se provádějí běžně známými způsoby, používanými pro tyto účely. Tak jestliže acylačním činidlem je anhydrid, reakce se s výhodou provádí při teplotě místnosti. Jestliže se použí-

vá acylhalogenid jako acylační činidlo, provádí se reakce nutně v přítomnosti akceptoru halogenovodíku a s výhodou v přítomnosti inertního rozpouštědla a reakční směs se s výhodou chladí na teploty 0 až 10°C. V případě kteréhokoli acylačního činidla se produkt oddělí běžnými způsoby a může se popřípadě čistit známými způsoby.

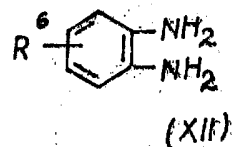
Pro jednotnost se výchozí materiály a produkty pojmenovávají, kde je to možné, jako o-fenylendiaminy. V soulase s běžnou nomenklaturní praxí je identifikace různých poloh substituentů následující:



kde buď atom dusíku obsahuje alkanoyl nebo jiný (R⁰, R²) substituent, čísla polohy v kruhu jsou identifikována jako prvočísla pro rozlišení od poloh na R⁰ nebo R² substituentech.

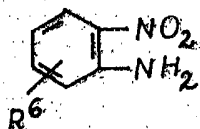
V předcházející definici sloučenin vzorce III a vůbec v popisu a definici předmětu vynálezu výraz „hal“ a „halogen“, pokud není zpřesněn, ale použit buď samostatně, nebo ve spojení jako výraz „halogenovaný alkanoyl“, označuje pouze atomy bromu, chloru, fluoru nebo jodu.

Výchozí materiály používané při postupu podle vynálezu se připravují známými postupy a některé z nich jsou obchodně dostupné. Výchozí materiály vzorce XII



se připravují vícestupňovými syntesami, které jsou nutně pro zavedení požadovaných skupin. Nejvýhodnější se jedna nebo obě NH₂ skupiny zavádějí převedením halogenskupiny. Také aminoskupina nebo aminoskupiny se mohou zavádět nitrací a následující redukcí. Různé syntetické stupně se obecně a nejvýhodněji provádějí s výchozími materiály, které již obsahují skupinu R⁶. Avšak někdy je výhodné, že se tyto substituenty, například nitroskupina nebo halogenskupina, zavádějí současně se syntetickými stupni vedoucími k zavedení aminoskupin.

Sloučeniny vzorce III, kde R² je stejný acylový zbytek jako R⁰, se obecně připravují z výchozích materiálů obsahujících již zbytek R². Výchozí materiály se připravují z odpovídajících diaminových výchozích materiálů popsaných výše reakcí s příslušným acylhalogenidem. Alternativně se však tyto materiály mohou připravit z o-nitroaminů



acylaci a následující redukcí, postupem běžně známým z literatury.

Synthesa sloučenin vzorce III je blíže objasněna v následujících příkladech.

Příklad 1

Alkylsulfonyl-o-fenylendiamin s 1 až 4 atomy uhlíku v alkyly se rozpustí v rozpouštědle a triethylaminu a za míchání se přidá trifluoracetanhydrid. Vzniklá reakční směs se pak zahřívá k varu a odpařením se získá požadovaný N¹,N²-bis(trifluoracetyl)-alkylsulfonyl-o-fenylendiamin s 1 až 4 atomy uhlíku v alkyly.

Příklad 2

Sloučeniny podle vynálezu se připraví postupem podle předcházejícího příkladu za použití analogických výchozích materiálů. Tyto sloučeniny jsou následující:

N¹,N²-bis(trifluoracetyl)-5'-(methylsulfonyl)-o-fenylendiamin, b. t. 179 až 181 °C, připravený reakcí trifluoracetanhydridu s 5'-(methylsulfonyl)-o-fenylendiaminem.

N¹-trifluoracetyl-N²-acetyl-4'-(methylsulfonyl)-o-fenylendiamin, b. t. 200 až 201 °C, připravený reakcí trifluoracetanhydridu s N²-acetyl-4'-(methylsulfonyl)-o-fenylendiaminem.

N¹-trifluoracetyl-N²-furoyl-5'-(methylsulfonyl)-o-fenylendiamin b. t. 185 až 187 °C.

Veškeré sloučeniny vzorce III se mohou upravit tak, že jsou použitelné jako herbicidy. Tyto sloučeniny se mohou použít tak, že se dosáhne širokého herbicidního účinku; tudíž v nejširším slova smyslu se vynález týká způsobu aplikace, který se vyznačuje tím, že se na rostlinné části, jako je stvol, listy, květy, plody, kořeny nebo semena nebo obdobné reprodukční jednotky rostlin, aplikuje růst inhibující množství jednoho z na kruhu substituovaných N-(2,2-difluoralkanoyl)-o-fenylendiamin vzorce III. Avšak tyto sloučeniny se mohou také použít tak, že se využije selektivní herbicidní účinnosti. Jak je odborníkům známo, směs více než jedné sloučeniny se může také použít pro dosažení herbicidního účinku. Jestliže se použije směs, může se snížit množství každé individuální sloučeniny tak, že směs vykazuje požadovaný herbicidní účinek.

Pro herbicidní využitelnost sloučenin není rozhodující, zda je úplně hubena nežádoucí vegetace; je dostatečné, jestliže je nežádou-

cí vegetace pouze inhibována. Zejména co se týká selektivního účinku, inhibice nedosahující úplné zahubení, je dostatečnou, zejména jestliže se kombinuje s přírodními podmínkami, jako je omezená vlhkost, která má nepříznivější vliv na vegetaci selektivně inhibovanou než na užitkové rostliny.

Sloučeniny vzorce III jsou vhodné k různým obměnám herbicidních aplikací.

Sloučeniny vzorce III vykazují nízkou toxicitu pro savce, relativně odpovídající benzimidazolům. Kromě toho sloučeniny vzorce III mohou být dispergovány jako aerosolová směs obsahující jeden nebo více účinných látek podle vynálezu. Tato směs se připravuje podle běžných metod, kde aktivní látka se disperguje v rozpouštědle a vzniklá disperze se smísí s hnací látkou v kapalném stavu. Tyto obměny, co se týká použití určitého činidla a typu vegetace, která se má ošetřit, určující požadavky na rozpouštědlo a koncentraci účinné látky v něm. Příklady vhodných rozpouštědel jsou voda, aceton, isopropanol a 2-ethoxyethanol.

Vhodné výsledky se získají, jestliže se aktivní látky vzorce III nebo směs obsahující tyto aktivní látky smísí s jinými zemědělsky využívanými materiály, které se mají aplikovat na rostliny, rostlinné části a jejich okolí. Tyto materiály zahrnují hnojiva, fungicidy, insekticidy, jiné herbicidy a látky upravující půdu.

Různé sloučeniny vzorce III, které se mají použít jako aktivní herbicidní činidla, se vyhodnocují po aplikaci před vzejitím u různých druhů rostlin. Při tomto vyhodnocování se připraví půda obsahující jeden díl písku a jeden díl rozdrčené vrchní vrstvy půdy, dokonale se smísí v cementovém mixeru. 4,5 litru této půdy se umístí do 25 X 35 cm pozinkované plechové mísy a sklepe se pod okraj. Ve třech řadách se provedou 2,5 cm hluboké rýhy asi ve dvou pětinach mísky. Do těchto rýh se zasadí po čtyřech zrnech kukuřice, pěti semenech bavlníku a pěti semenech sóji. Ve zbývajících čtyřech rýhách se do zbylé půdy zaseje přibližný počet každého z následujících semen, každý druh do jedné řady, a to: bér 80 až 100 semen, mračka plstnatá 40 až 50 semen, merlík 150 až 250 semen a rosička krvavá 100 až 150 semen.

Další dostatečné množství půdy se pak přidá tak, aby se dostatečně překryla plocha.

Tak semena plevelů se překryjí vrstvou asi 6 mm a semena užitkových rostlin vrstvou asi 3 cm.

Při stanovení účinku směsi jako herbicidního prostředku po použití před vzejitím se plocha připraví výše uvedeným způsobem a v den zasetí nebo následující den se umístí v komoře opatřené točnou a odtahem vzduchu. Herbicidní směs, typu buď emulze pro postřik, nebo smáčitelného prášku se aplikuje na plochu modifikovaným De Vilbiss atomizérem, připojeným na zdroj vzduchu.

Dvanáct a půl mililitrů směsi, která se má testovat, se pak aplikuje na každou plochu buď v den zasetí, nebo v následující den. Intenzita poškození a pozorování typu poškození se provádí jedenáctý až dvanáctý den po ošetření. Poškození se hodnotí podle následující stupnice:

- 0 — žádné poškození,
- 1 — mírné poškození,
- 2 — střední poškození,
- 3 — značné poškození,
- 4 — uhynutí.

Tam, kde bylo provedeno více než jedno stanovení při uvedeném množství, byl vypočítán pro hodnocení poškození průměr. Každá hodnocená sloučenina se upravuje pro postřik jedním z následujících postupů. V jednom testu se příslušná sloučenina smo-

čí rozmícháním v třecí misce s jedním dílem monolaurátu polyoxyethylensorbitanu. Pět set dílů vody se pomalu přidá k vzniklé krémově zbarvené pastě a získá se vodná disperze se základní koncentrací 0,2 %. Disperze je vhodná pro aplikaci postřikem. V druhém postupu se sloučenina rozpustí v jednom dílu acetonu a acetonový roztok se zředí devatenácti díly vody obsahujícími 0,1 procent monolaurátu polyoxyethylensorbitanu.

V následující tabulce I jsou uvedeny výsledky hodnocení, sloupec 1 uvádí jméno testované sloučeniny, sloupec 2 množství v kilogramech na hektar, ve kterém se sloučenina aplikuje na testovanou plochu, a zbylé sloupce udávají stupeň poškození určitých semen rostlin nebo sazenic rostlin podle hodnocení uvedeného výše.

Tabulka I

Stupeň poškození při ošetření před vzejtím

sloučenina	kg/ha	kukuřice	bavlna	soja	rosička krvavá	merlík	bér	mračník
N ¹ ,N ² -bis(trifluoracetyl)-5'-(methylsulfonyl)-o-fenylendiamin	8,8	1	1	2	3	4	3	3
N ¹ -trifluoracetyl-N ² -(2-furoyl)-5'-(methylsulfonyl)-o-fenylendiamin	8,8	1	1	4	2	2	1	2

Některé sloučeniny vzorce III byly hodnoceny po aplikaci po vzejtí u rostlin zahrnující kukuřici a některé druhy plevelů. Vyhodnocování se provádí podle předcházejícího testu s tou výjimkou, že testovaný roztok se aplikuje 9 až 12 dnů po přípravě a zasetí do půdy. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce II.

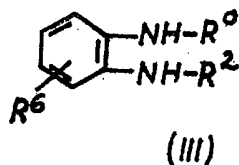
jícího testu s tou výjimkou, že testovaný roztok se aplikuje 9 až 12 dnů po přípravě a zasetí do půdy. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce II.

Tabulka II

sloučenina	Stupeň poškození při ošetření po vzejtí.					
	kg/ha	kukuřice	rosička krvavá	merlík	běr	mračňák
N ¹ ,N ² -bis(trifluoracetyl)-5'-[(methylsulfonyl)-o-fenylendiamin	8,8	2	4	4	3	4
	4,4	1	4	4	4	3
	2,2	1	4	4	4	2
N ¹ -trifluoracetyl-N ² -(2-furoyl-5'-methylsulfonyl)-o-fenylendiamin	8,8	1	2	3	3	3

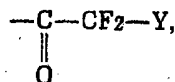
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy substituovaných N-(2,2-difluoralkanoyl)-o-fenylendiaminů obecného vzorce III,



kde

R⁰ je 2,2-difluoralkanoyl zbytek vzorce

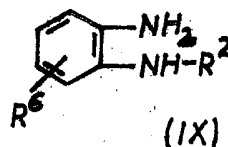


kde Y je atom fluoru,

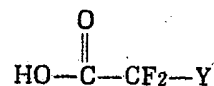
R² je R⁰, furoyl nebo acetyl,

R⁶ je alkylsulfonyl s 1 až 4 atomy uhlíku,

umístěný v poloze 4 nebo 5, vyznačený tím, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce IX,



kde R² a R⁶ mají výše uvedený význam, s acylačním činidlem obecného vzorce IV,



(IV)

kdy Y má výše uvedený význam, nebo s halogenidem nebo anhydridem sloučeniny obecného vzorce IV.