



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

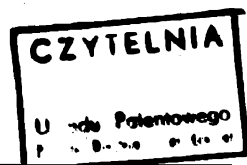
Zgłoszono: 80-08-11 (P. 226187)

Pierwszeństwo: 79-08-10 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 81-10-16

Opis patentowy opublikowano: 1985 06 25

Int. Cl.⁸ C07D 417/04
A01N 43/82



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: PPG Industries, Inc., Pittsburgh (Stany Zjednoczone Ameryki)

**Sposób wytwarzania nowych
1,3,4-tiadiazolilo(2)-4-hydroksy-1-metylo-2-imidazolidynonów
i środek chwastobójczy**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych 1,3,4-tiadiazolilo(2)-4-hydroksy-1-metylo-2-imidazolidynonów i środek chwastobójczy zawierający jako substancję czynną co najmniej jeden związek o wzorze 1 i obojętny nośnik.

Nowe związki określone są ogólnym wzorem 1, w którym X oznacza atom tlenu, R oznacza grupę o co najwyżej 4 atomach węgla i R' oznacza grupę alkilową o co najwyżej 4 atomach węgla.

Korzystne są związki, w których grupa alkilowa stanowi grupę metylową, etylową lub izopropylową. Związki o wzorze 1 są szczególnie użyteczne do zwalczania chwastów, zarówno przedwschodowo jak i powstchodowo i działają selektywnie na inne chwasty przy stosowaniu niskich dawek zarówno przedwstchodowo jak i powstchodowo. Użyteczny jest zwłaszcza związek o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu, a R i R' oznaczają grupy metylowe. I tak na przykład związek ten, tj. 3-[5-(1-metoksyetylo)-1,3,4-tiadiazolilo-2]-4-hydroksy-1-metylo-2-imidazolidynon, jest użyteczny do zwalczania szkodliwych chwastów takich jak siałozownik ciernisty, bielun dziedzierzawa, włósnica, palusznik krwawy, sorgo, konopie, zaśláz, powój, owies głuchy i chwastnica jednostronna, a stosowany w niskich dawkach jest bezpieczny dla upraw.

Sposób wytwarzania nowych 1,3,4-tiadiazolilo(2)-4-hydroksy-1-metylo-2-imidazolidynonów o ogólnym wzorze 1, w którym X, R i R' mają wyżej podane znaczenie, polega według wynalazku na tym, że

2

ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną kwaśną mieszaninę reakcyjną zawierającą związek o ogólnym wzorze 5, w którym X, R i R' mają wyżej podane znaczenie, i wydziela się z roztworu utworzony związek o wzorze 1.

Związki o wzorze 5 wytwarza się wychodząc ze związków o wzorze 6 i 7 (jak przedstawiono na schemacie). W wyniku reakcji pomiędzy tymi związkami otrzymuje się związek o wzorze 2, który poddaje się reakcji z tlenkochlorkiem fosforu i tiosemikarbazydem, otrzymując związek o wzorze 3, który następnie poddaje się reakcji z fosgenem, otrzymując związek o wzorze 4, a związek ten przeprowadza się w związek o wzorze 5.

Reakcje te oraz reakcję prowadzącą do otrzymania związków o wzorze 1 szczegółowo omówiono poniżej.

Otrzymywanie 5-podstawionego 2-amino-1,3,4-tiadiazolu.

Odpowiednią sól metalu M⁺, taką jak sól sodowa, potasowa lub litowa, odpowiedniego alkanolu o wzorze 6, w którym R' i X mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z 2-chlorowcopodstawionym kwasem alkanokarboksylowym (lub jego zsolem) o wzorze 7, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a Y oznacza atom chloru, bromu lub jodu, korzystnie bromu, w wyniku czego otrzymuje się podstawiony grupą alkoksylową w położeniu α kwas alkanokarboksylowy o wzorze 2, w którym R, R' i X mają wyżej podane znaczenie.

Do 100 ml reaktora wyposażonego w termometr, mieszkadło, o wyrównywanym ciśnieniu, wkraplacz i chłodnicę z rurką osuszającą wprowadza się zazwyczaj 0,4–0,5 mola odpowiedniego kwasu alkanokarboksylowego o wzorze 2, równomolową ilość tiOSEMIKARBAZYDU i 30 ml suchego dioksanu. Wkraplacz napełnia się z około 10% nadmiarem tlenochloru fosforu, który wkrapla się tak, aby utrzymać temperaturę reakcji 85–95°. Następnie mieszaninę tę ogrzewa się do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu około 1 godziny, po czym rozpuszczalnik usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem np. przy użyciu pompy wodnej. Następnie do pozostałości dodaje się 50 mililitrów wody, w wyniku czego otrzymuje się emulsję, którą alkalinizuje się przy użyciu 50% roztworu wodorotlenku sodowego. W tych przypadkach, gdy uzyskuje się produkt w stanie stałym, np. związek o wzorze 3, w którym X i R mają wyżej podane znaczenie, produkt wyodrębnia się przez odsączenie i w razie konieczności rekrystalizuje się go.

W innych przypadkach, mieszaninę reakcyjną ekstrahuje się eterem, po czym warstwę eterową oddziela się od warstw cięższych, osusza siarczanem magnezowym, sączy i zateża pod zmniejszonym ciśnieniem, w wyniku czego otrzymuje się surowy produkt w postaci lepkiego oleju.

Otrzymywanie dimerów izocyjanianu. 5–10 g odpowiedniego 2-amino-1,3,4-tiadiazolu o wzorze 3, dodaje się do roztworu fosgenu w octanie etylu (lub innym odpowiednim rozpuszczalniku), wytworzonego przez wysycenie 50–100 ml rozpuszczalnika fosgenem w temperaturze pokojowej, a następnie dodanie jeszcze 50–100 ml rozpuszczalnika. Otrzymaną mieszaninę miesza się przez noc w temperaturze pokojowej, po czym przepłukuje azotem lub argonem w celu usunięcia nieprzereagowanego fosgenu. W tych przypadkach, gdy otrzymuje się produkt w stanie stałym, uzyskany dimer izocyjanianu o wzorze 4, stanowiący pochodną odpowiedniego podstawionego 1,3,4-tiadiazolu, wyodrębnia się przez odsączenie i suszy. W przypadkach, gdy nie widać produktu stałego, mieszaninę reakcyjną oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, w wyniku czego otrzymuje się produkt w postaci lepkiego oleju lub szklistej.

Otrzymywanie acetalowych pochodnych mocznika. Odpowiedni dimer izocyjanianu o wzorze 4 i równoważną ilość dwumetylowego acetalu metyloaminoacetaldehydu ogrzewa się do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5–15 minut w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, takiego jak eter, benzen lub toluen, w wyniku czego otrzymuje się związek o wzorze 5. Pewne produkty można wytworzyć w postaci kryształów bezpośrednio z roztworu, ale utworzenie innych wywołuje się dodaniem heksanu. Otrzymany związek o wzorze 5 można oczyścić przemywając eterem lub heksanem, albo rekrystalizować z mieszaniny heksanu i benzenu, eteru i benzenu lub eteru, chloroformu i benzenu. Związki o wzorze 5 otrzymane w postaci oleju nie wymagają oczyszczania.

Otrzymywanie związków o wzorze 1. Odpowiednią acetalową pochodną mocznika o wzorze 5 w ilości około 3–4 g dodaje się do 150–200 ml wody za-

wierającej 1,5–2 ml stężonego kwasu solnego. Otrzymaną mieszaninę miesza się energicznie i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną. Postęp hydrolizy, aż do samego końca, śledzi się za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (tlenek glinowy – octan etylu). Utworzony produkt, zawierający związek o wzorze 1, można w niektórych przypadkach wykrystalizować bezpośrednio z mieszaniny reakcyjnej, po oziębieniu. W innych przypadkach, związki o wzorze 1 ekstrahuje się chloroformem i wydziela przez odpędzenie rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem. Te związki, które zestalają się po zateżeniu, oczyszcza się dalej. W niektórych przypadkach, związki można stosować bezpośrednio po ich wytworzeniu. W innych, doprowadza się do krystalizacji przez zaszczenie roztworu eterowego pokrewnym związkiem i utworzone kryształy poddaje się dalszemu oczyszczaniu.

Sposób wytwarzania opisanych związków objaśniają następujące przykłady.

Przykład I. Wytwarzanie 3-[5-(1-metoksyetylo)-1,3,4-tiadiazolilo-2]-4-hydroksy-1-metylo-2-imidazolidynonu.

a) Otrzymywanie kwasu 2-metoksypropionowego.

Do 2 litrowej kolby wyposażonej w mieszkadło łopatkowe, termometr, chłodnicę i bełkotkę do wprowadzania azotu, wprowadza się 1 litr bezwodnego metanolu, po czym dodaje się powoli 23,0 g metalicznego sodu i gdy cały metal rozpuści się, roztwór oziębia się i poczynając od temperatury 8°C, wkrapla się w ciągu 55 minut 190 g (1,05 mola) 2-bromopropionianu etylu, przy czym temperatura końcowa wynosi 2°C. Otrzymany roztwór miesza się w ciągu 45 minut, oziębiając w kąpeli z lodem, po czym dodaje się 250 ml wody i 42 g wodorotlenku sodowego w pastylkach i mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze przez 75 minut. W tym czasie temperatura podnosi się do 20°C. Mieszaninę reakcyjną destyluje się w temperaturze 90°C w celu usunięcia metanolu, po czym zakwasza przy użyciu 85% kwasu fosforowego i 2 razy ekstrahuje 200 ml chloroformu. Otrzymane ekstrakty łączy się i suszy bezwodnym siarczanem magnezowym, po czym sączy, a następnie poddaje destylacji w wyparce obrotowej w temperaturze 50°C, w wyniku czego otrzymuje się 81,1 g kwasu 2-metoksypropanowego w postaci bezbarwnej cieczy.

b) Otrzymywanie 5-(1-metoksyetylo)-2-amino-1,3,4-tiadiazolu.

Do 150 ml trójszyjnej kolby wyposażonej w nasadkę Claisena, mieszkadło łopatkowe, termometr, wkraplacz i chłodnicę, wprowadza się 10,5 g (0,10 mola) kwasu 2-metoksypropionowego, otrzymanego jak wyżej opisano, 9,1 g (0,10 mola) tiOSEMIKARBAZYDU i 50 ml dioksanu. Otrzymaną papkę ogrzewa się do 90°C i do wkraplacza wprowadza się tlenochlorek fosforu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej powoli, w ciągu 23 minut, dodaje się 16,9 g (0,11 mola) tlenochloru fosforu, utrzymując w tym czasie temperaturę 85–95°C. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 60 minut, po czym destyluje przy użyciu pompy wodnej, w wyniku czego otrzymuje się lepka pozostałość, do której dodaje się 75 ml wody, następnie dodaje się 50% roztwór NaOH doprowadzając do pH 10. Tworzy się faza wodna. Mie-

manego jak wyżej opisano, 5,5 g (0,060 mola) tiosemikiarbazyny i 50 ml dioksanu. Otrzymaną papkę ogrzewa się do temperatury 95°C i do wkraplacza wprowadza się tlenochlorek fosforu. Następnie po-
woli, w ciągu 17 minut, dodaje się 10,1 g (0,066 mola) tlenochloru fosforu, utrzymując w tym czasie tem-
peraturę w zakresie 85–95°C. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą
zwrotną w ciągu 24 godzin, po czym poddaje destylacji przy użyciu pompy wodnej w celu usunięcia
substancji lotnych (HCl, POCl₃ i pewną ilość dioksanu), w wyniku czego otrzymuje się pozostałość, do
której dodaje się 50 ml wody oraz 50% roztwór Na OH, aż do uzyskania pH 10. Tworzy się układ
dwufazowy, który umieszcza się w ekstraktorze do pracy ciągłej i ekstrahuje eterem w ciągu 17 godzin.
Otrzymany ekstrakt eterowy poddaje się destylacji w wyparce obrotowej w temperaturze 70°C, w wy-
niku czego otrzymuje się 10,2 g produktu w postaci kryształków o barwie białej, które rekrystalizuje się
z możliwie najmniejszej ilości mieszaniny czterochloru węgla i etanolu, w wyniku czego otrzymuje
się płytki o barwie białej. Po odsączeniu i wysuszeniu na powietrzu otrzymuje się 8,1 g 5-[1-(1-metylo-
etoksy)etylo]-2-amino-1,3,4-tiadiazolu w postaci płytek o barwie białej, o temperaturze topnienia 120–
145°C.

e) Otrzymywanie dimeru izocyjanianu 5-[1-(1-metyloetoksy)etylo]-1,3,4-tiadiazolilu-2.

Do 200 ml trójszyjmej kolby, wyposażonej w mie-
szadło magnetyczne, termometr, chłodnicę na suchy
lód z rurką osuszającą i wlot fosgenu (ze zbiornika
fosgeny poprzez wyskalowany rotometr), wprowa-
dza się 50 ml octanu etylu, który wysycha się w tem-
peraturze 20°C fosgenem (około 0,5 mola fosgeny),
po czym dodaje się dodatkowo 100 ml octanu etylu,
a następnie dodaje się w temperaturze 0°C 8,1 g
5-[1-(1-metyloetoksy)etylo]-2-amino-1,3,4-tiadiazolu,
otrzymanego jak wyżej opisano. Otrzymany roztwór
miesza się przez noc w temperaturze pokojowej, po
czym kolbę przepłukuje się argonem aż do momentu,
kiedy nie wykrywa się już fosgeny. Otrzymany męt-
ny roztwór sączy się przez sączek bibułowy What-
man Nr 42, w wyniku czego otrzymuje się roztwór
zawierający dimer izocyjanianu 5-[1-(1-metyloeto-
ksy)etylo]-1,3,4-tiadiazolilu-2.

d) Otrzymywanie 3-{5-[1-(1-metyloetoksy)etylo]-1,3,4-tiadiazolilo-2}-1-metylo-1-metylo-1-(2,2-dwumeto-
ksyetylo)-mocznika.

Do 150 ml roztworu zawierającego 0,047 mola di-
meru izocyjanianu 5-[1-(1-metyloetoksy)etylo]-1,3,4-
tiadiazolilu-2, otrzymanego jak wyżej opisano,
w 150 ml octanu etylu wkrapla się 5,6 g (0,047 mola)
dwumetyloacetatu metyloaminoacetaldehydu i utwo-
rzony roztwór ogrzewa się do temperatury wrzenia
pod chłodnicą zwrotną, po czym oziębia i dodaje
heksan. Otrzymany roztwór umieszcza się w chłodni,
po czym poddaje destylacji w wyparce obrotowej
w temperaturze 70°C, w wyniku czego otrzymuje się
14,0 g 3-{5-[1-(1-metyloetoksy)etylo]-1,3,4-tiadiazoli-
lo-2}-1-metylo-1-(2,2-dwumetoksyetylo)mocznika, w
postaci oleju o barwie pomarańczowej.

e) Otrzymywanie 3-{5-[1-(1-metyloetoksy)etylo]-1,3,4-tiadiazolilo-2}-1-metylo-4-hydroksy-2-imidiazoli-
dynonu.

Mieszaninę zawierającą 4,2 g 3-{5-[1-(2-metylo-
etoksy)etylo]-1,3,4-tiadiazolilo-2}-1-metylo-(2,2-
-dwumetoksyetylo)mocznika, otrzymanego jak wy-
żej opisano, 150 ml wody i 1,5 ml stężonego kwasu
solnego ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod
chłodnicą zwrotną w ciągu 15 minut, po czym ozię-
bia i 2 razy ekstrahuje 50 ml chloroformu. Chloro-
formowy roztwór suszy się bezwodnym siarczanem
magnezowym, po czym sączy i poddaje destylacji
w wyparce obrotowej w temperaturze 70°C, w wy-
niku czego otrzymuje się 3,5 g oleju o barwie żółtej,
który rozpuszcza się w eterze etylowym i zaszczepia
kryształami otrzymanymi jak opisano w przy-
kładzie Ie. Następnie pozostawia się na noc w celu
krystalizacji. Utworzone kryształy wyodrębnia się
za pomocą filtra próżniowego i suszy w suszarce
próżniowej w temperaturze 80°C, w wyniku czego
otrzymuje się 1,6 g 3-{5-[1-(1-metyloetoksy)etylo]-1,3,4-tiadiazolilo-2}-1-metylo-4-hydroksy-2-imidiazoli-
dynonu. Temperatura topnienia 106–109°C.

Związki pośrednie. Chociaż inne związki opisane
w niniejszym opisie i przedstawione wzorami 3 i 4
nie wykazują aktywności chwastobójczej, a związek
o wzorze 5 wykazuje tę aktywność, tym niemniej
związki te przedstawione wzorami 3, 4 i 5 są bardzo
użyteczne, gdyż są związkami pośrednimi przy wy-
twarzaniu nowych związków o wzorze 1.

Stosowanie środków przeciw chwastom. Nowe
związki o wzorze 1 są szczególnie wartościowe przy
zwalczaniu chwastów, ponieważ są toksyczne dla
wielu gatunków i grup chwastów i względnie nie-
toksyczne dla wielu użytecznych roślin. Ścisłe okre-
ślenie wymaganej ilości jednego, lub większej ilości
związków, zależy od wielu czynników, takich jak od-
porność określonego gatunku chwastów, pogoda, typ
gleby, sposób stosowania, rodzaj użytecznych roślin
znajdujących się na tym samym polu itp. I tak,
zastosowanie tylko do 0,07 kg lub 0,14 kg związku
czynnego na hektar może być wystarczające do za-
dawalającego wytepienia przy niewielkim porażeniu
chwastami rosnącymi w niekorzystnych warunkach,
podczas gdy zastosowanie 2,24 kg lub 11,21 kg zwią-
zku czynnego o wzorze 1 na hektar może być wy-
magane do zadowalającego wytepienia przy inten-
sywnym porażeniu odpornymi wieloletnimi chwasta-
mi rosnącymi w korzystnych warunkach.

a) Przykłady chwastów, które można zwalczać za
pomocą środków według wynalazku.

Chwasty są niepożądanymi roślinami rosnącymi
tam, gdzie się ich nie oczekuje, bezwartościowymi
pod względem ekonomicznym i przeszkadzają roś-
linom uprawnym i ozdobnym, jak i hodowli inwen-
tarza. Chwasty można sklasyfikować jako szeroko-
listne lub trawiaste, która to klasyfikacja obejmuje
wiele typów znanych chwastów.

Uważa się, że za pomocą środków według wynalazku,
zastosowanych w chwastobójczo skutecznej
ilości, można zwalczać rośliny, takie jak tobołki pol-
ne, rajgras, przytulica czepna, piaskowiec, portulaka
pospolita, rdest ostrogorzki, rdest ptasi, rdest powo-
jowy, rośliny z rodzaju Kochia, lucerna, kłkol pol-
ny, bożybył, mlecz, rośliny z gatunku kroczeń, rośliny
z gatunku Cuphea, kaniańka, dymnica, starzec,
poziwchnik, czerwiec, wilczomlecz, sporek, Echino-
chloa colona, rdestnica, rumian psi, Mollugo verticil-

lata, przytulia, tatarzka, rośliny z gatunku *Naias*, trawa kasztanowa, proso włoskowate, perz właściwy, *Panicum virgatum*, rośliny wodne, ślazonnik ciernisty, dzika kapusta polna i rośliny z gatunku *Scolochloa festucacea*, rośliny dwuletnie, takie jak marchew zwyczajna, rumianek, *Hordeum jubatum*, firletka, rumianek pospolity, łopian większy, dziewanna, ślaz drobnokwiatowy, ostrożeń, ostrzeń pospolity, *Verbascum blattaria* i chaber wełnisty, rośliny wieloletnie, takie jak *Lychnis alba*, rajgras angielski, perz właściwy, ostrożeń polny, powój polny, psi żąb właściwy, szczaw polny, szczaw kędzierzawy, cibora (*Cyperus rotundus*), *Cerastium arvense*, mniszek, dzwonek, powój polny, *Centaurea picris*, rośliny z gatunków jądroszyn, *Linaria vulgaris*, krwawnik, aster, *Lithospermum officinale*, skrzyp, chaber czarny, sebania bulrush, pałka szerokolistna, gorycznik pospolity, *Solanum carolinense*, cibora purpurowa, trojeść i *Arabis canadensis*.

Tym niemniej, związki o wzorze 1, a w szczególności korzystne związki, są najbardziej skuteczne przedwzrostowo i/lub powzrostowo, w dawce 11,21 kg na hektar, wobec ważnych chwastów z rodzaju: *Sida*, *Datura*, *Brassica*, *Sorghum*, *Sesbania*, *Ipomoea*, *Avena* i *Echinochloa*. Gatunkami chwastów, wobec których związki o wzorze 1 są najbardziej powzrostowo skuteczne, są: *Sida spinosa* (L), *Datura stramonium* (bieluń dziedzierzawa), *Brassica kaber* (gorczyca), *Sorghum halepense* (sorgo allepskie), *Sesbania* spp. (konopie), *Ipomoea purpurea* (L) Roth (powój wysoki), *Avena fatua* (owies głuchy) i *Echinochloa crusgalli* (chwasznica jednostronna).

Najkorzystniejszy związek, w którym R i R' oznaczają grupy metylowe, a X oznacza tlen, jest bardzo skuteczny wobec wyżej wymienionych rodzajów i gatunków chwastów. Jego użycie jest również bezpieczne dla zbiorów, powzrostowo lub przedwzrostowo, w dawkach do 2,24 lub 3,36 kg na hektar.

b) Opis metod zwalczania chwastów.

Sposób zwalczania chwastów polega na kontaktowaniu chwastów ze związkiem o wzorze 1, użytym w ilości skutecznej chwastobójczo. Termin „zwalczanie chwastów” odnosi się do jakiegokolwiek metody kontaktowania chwastów z jednym lub kilkoma związkami o wzorze 1 i to tak przedwzrostowo (przed pojawieniem się chwastów) jak i/lub powzrostowo (po pojawieniu się chwastów), takiej jak wprowadzanie granulek zawierających związek do gleby przed wejściem, lub opryskiwanie roztworem związku lub związków opisanych wzorem ogólnym 1, lub jakakolwiek znana metoda, w wyniku której chwasty kontaktują się albo przed, albo po wejściu albo zarówno przed i po ich wejściu, z jednym lub kilkoma związkami o wzorze 1. Termin „ilość skuteczna chwastobójczo” odnosi się do ilości wymaganej w danych warunkach otoczenia do skutecznego zwalczania, tak, aby chwasty zostały uszkodzone do tego stopnia, żeby po zastosowaniu związku nie były zdolne powrócić do stanu prawidłowego, lub też zostały zabite przez związek.

c) Ogólne zasady stosowania związków.

W celu praktycznego użycia związków wytworzonych sposobem według wynalazku włącza się je w skład środków chwastobójczych, zawierających obojętny nośnik i wymieniony związek w ilości tok-

sycznej pod względem chwastobójczym. Te środki chwastobójcze umożliwiają dogodne stosowanie związku czynnego w każdej żądanej ilości w miejscu porażenia chwastami. Środki te mogą być w stanie stałym jako proszki do opylania, granulki lub zwilżalne proszki, albo w stanie płynnym jako roztwory, aerozole lub roztwory do emulgowania.

Dla przykładu, proszki do opylania można przygotowywać przez mielenie i zmieszanie związku czynnego ze stałym obojętnym nośnikiem, takim jak talk, glinki, krzemionka, pirofilit itp. Środki w postaci granulek można przygotowywać przez impregowanie związkiem, zazwyczaj rozpuszczonym w odpowiednim rozpuszczalniku, wprowadzonym na, lub do zgranulowanych nośników, takie jak attapulgit lub wermikulity, zazwyczaj o wielkości cząstek w zakresie od 0,3 do 1,5 milimetra. Zwilżalne proszki, które można rozproszyć w wodzie lub oleju do jakiegokolwiek żadanego stężenia związku czynnego, można przygotowywać przez włączanie środka zwilżającego do skoncentrowanego środka pylistego.

W niektórych przypadkach związki czynne są w wystarczającym stopniu rozpuszczalne w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak nafta lub ksylen, tak, że mogą być one użyte bezpośrednio jako roztwory w tych rozpuszczalnikach. Często roztwory środków chwastobójczych mogą być rozpraszane pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego jako aerozole. Korzystnymi płynnymi środkami chwastobójczymi są roztwory do emulgowania, które zawierają związek czynny o wzorze 1 i obojętny nośnik, rozpuszczalnik i emulgator. Takie roztwory do emulgowania mogą być dopełnione wodą i/lub olejem do każdego żadanego stężenia związku czynnego w celu zastosowania do oprysku miejsca porażenia chwastami. Emulgatorami najczęściej używanymi w tych roztworach do emulgowania są substancje powierzchniowo czynne niejonowe lub mieszaniny niejonowych z anionowymi. Przy użyciu niektórych układów emulgujących można przygotowywać odwróconą emulsję (woda w oleju) do bezpośredniego użycia przy porażeniu chwastami.

Następujący przykład objaśnia typowe środki chwastobójcze według wynalazku. W przykładzie tym udział są częściami wagowymi.

Przykład III. Przygotowanie proszku do opylania:

Produkt z przykładu I	10
Sproszkowany talk	90

Powyższe składniki miesza się w mechanicznym młynie-blenderze aż do otrzymania homogennego swobodnie płynącego proszku do opylania o pożądanej wielkości cząstek. Nadaje się on do bezpośredniego zastosowania w miejscu porażenia chwastami.

d) Mieszaniny zawierające pojedynczy związek lub mieszaninę związków.

Chociaż wszystkie związki wytwarzane sposobem według wynalazku są użyteczne jako środki chwastobójcze, niektóre z nich są korzystniejsze w zastosowaniu przeciw chwastom. Ogólnie, wszystkie te związki mogą być użyte zarówno pojedynczo, lub w mieszaninach. W tym drugim przypadku stosunek jednego związku do drugiego może się zmieniać od 0,01 do 100.

e) Sposób stosowania związków wytworzonych sposobem według wynalazku.

Związki wytworzone sposobem według wynalazku mogą być stosowane w jakimkolwiek znany sposób. Jeden ze sposobów zwalczania chwastów polega na kontaktowaniu tych chwastów w miejscu ich występowania ze środkiem chwastobójczym zawierającym obojętny nośnik i jeden ze związków o wzorze 1 jako składnikiem czynnym, w ilości, która jest toksyczna pod względem chwastobójczym dla danych chwastów. Zawartość nowych związków różni się znacznie w zależności od typu środka i wynosi od około 0,05 do około 95% wagowych związków o wzorze 1 jako składnika czynnego. W korzystnym wariantcie realizacji wynalazku, środki chwastobójcze mogą zawierać również inne środki szkodnikobójcze, takie jak owadobójcze, nicieniobójcze, grzybobójcze itp., stabilizatory, środki rozpraszające, dezaktywatory, środki wiążące, środki zwiększające przylepność do podłoża, nawozy sztuczne, aktywatory, środki działające synergistycznie itp.

Związki o wzorze 1 są również użyteczne w środkach chwastobójczych w połączeniu z innymi środkami chwastobójczymi i/lub defoliantami, desykantami, inhibitorami wzrostu itp. Te inne substancje mogą stanowić od około 5% do około 95% składników czynnych w środkach chwastobójczych. Takie kombinowane środki chwastobójcze według wynalazku są skuteczniejsze w zwalczaniu chwastów i często zapewniają wynik niemożliwy do otrzymania przy użyciu oddzielnego środka pojedynczego herbicydu.

f) Przykłady innych środków szkodnikobójczych i chwastobójczych do kombinacji.

Do innych herbicydów, defoliantów, desykantów i inhibitorów wzrostu, z którymi związki o wzorze 1 mogą być, ogólnie, użyte w środkach chwastobójczych do zwalczania chwastów, mogą należeć: herbicydy chlorofenoksylowe, takie jak 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA, MCPB, 4-(2,4-DB), 2,4-DEB, 4-CPB, 4-CPA, 5-CPP, 2,4,5-TES, 3,4-DA, fenoprop itp.; herbicydy karbaminianowe takie jak IPC, CIPC, swep, barban, BCPC, CEPC, CPPC itp.; herbicydy tiokarbaminianowe i dwutiokarbaminianowe, takie jak CDEC, metatam sodium, EPTC, dialat, PBC, perbulat, vernolat itp.; herbicydy stanowiące pochodne mocznika, takie jak norea, siduron, dichloral urea, chloroxuron, cykluron, fenuron, monuron, monuron TCA, diuron, linuron, monolinuron, neburon, buturon, trimeturon itp.; herbicydy stanowiące pochodne symetrycznej triazyny, takie jak symazyna, chlorazyna, desmetryna, norazyna, ipazyna, prometryna, atrazyna, trietazyna, simeton, prometon, propazyna, ametryna itp.; herbicydy chloroacetamidowe, takie jak α -chloro-N, N-dwumetyloacetamid, CDEA, CDAA, α -chloro-N-izopropiuloacetamid, 2-chloro-N-izopropiuloacetanilid, 4-(chloroacetylo)morfolina, 1-(chloroacetylo)piperidyna itp.; herbicydy stanowiące chlorowcowane kwasy alifatyczne, takie jak TCA, dalapon, kwas 2,3-dwuchloropropionowy, 2,2,3-TPA itp.; herbicydy stanowiące chlorowane kwasy benzoowe i feniloctowe, takie jak 2,3,6-TBA, 2,3,5,6-TBA, dicamba, tricamba, amiben, fenac, PBA, kwas 2-metoksy-3,6-dwuchlorofeniloctowy, kwas 3-metoksy-2,6-dwuchlorofeniloctowy, kwas 2-metoksy-3,5,6-trójklo-

rofeniloctowy, kwas 2,5-dwuchloro-3-nitrobenzoowy, dual, metribuzin itp., oraz takie związki jak aminotriazol, hydrazyd kwasu maleinowego, octan fenylortęciowy, endotal, biuret, chlordan techniczny, 2,3,5,6-czterochlorotereftalan dwumetylowy, dikwat, erbon, DNC, DNBP, dichlobenil, DPA, diphenamid, dipropalin, trifluralin, solan, dicryl, merphos, DMPA, DSMA, MSMA, azydek potasowy, akroleina, benefin, bensufide, AMS, bromacil, 2-(3,4-dwuchlorofenilo)-4-metylo-1,2,4-oksadiazolidyno-3,5-dion, bromoxynil, kwas kakodylowy, CMA, CPMF, cypromid, DCB, DCJA, dichlon, diphenatril, DT, DNAP, EXD, ioxynil, isocil, cyjanian potasowy, MAA, MAMA, MCPES, MCPP, MH, molinate, NPA, parakwat, PCP, picloram, DPA, PCA, phrchlor, sesone, terbacil, terbulon, TCBA, LASSO, planavin, czteroboran sodowy, cyjanamid wapniowy, DEF, ethyl xanthogen disulfide, sindone, sindone B, propanu itp. Wymienione herbicydy można także użyć ze środkami według wynalazku w postaci ich soli, estrów, amidów i innych pochodnych, które mogą być stosowane w przypadku określonego związku macierzystego.

g) Przykłady zwalczania chwastów.

Następujące przykłady objaśniają użyteczność środków według wynalazku w zwalczaniu chwastów.

Badania prowadzone w laboratorium, w warunkach laboratoryjnych i za pomocą zwykłych laboratoryjnych metod.

Przykład IV. Związek wytworzony jak opisano w przykładzie I, 3-[5-(1-metoksyetylo)-1,3,4-tiadiazolilo-2]-4-hydroksy-1-metylo-2-imidazolidynon stosuje się powszechnie w dawce 2,24 kg na hektar (0,224 g/m²) wobec następujących gatunków chwastów: *Sida spinosa* (ślazownik ciernisty), *Sesbania* spp. (konopie), *Echinochloa crusgalli* (L) (chwastnica jednostronna), *Gossypium hirsutum* (L) (bawełna zwyczajna), *Avena fatua* (L) (owies głuchy), *Datura stramonium* (L) (bieluń dziedzierzawa), *Sorghum halepense* (L) (sorgo allepskie), *Setaria glauca* (L) (włośnica) i *Brassica kaber* (L) (gorczyca). Po zakończeniu 21-dniowego okresu, liczne chwasty zostały tak ciężko uszkodzone, że nie mogą powrócić do stanu prawidłowego, a inne chwasty zostały zniszczone.

Przykład V. Związek wytworzony podobnie jak opisano w przykładzie I, 3-[5-[2-(1-metoksymetylo)etylo]-1,3,4-tiadiazolilo-2]-4-hydroksy-1-metylo-2-imidazolidynon stosuje się wobec tych samych gatunków chwastów i w tych samych warunkach, co w przykładzie IV. Wszystkie gatunki chwastów rozwijają się.

Chociaż wynalazek zilustrowano szczególnymi przykładami, to nie jest on ograniczony tylko do tych szczegółów, które zostały opisane.

Zastrzeżenia patentowe

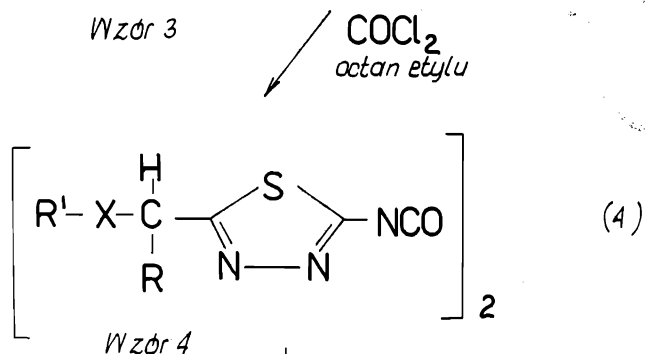
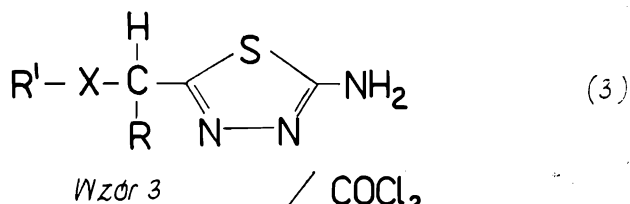
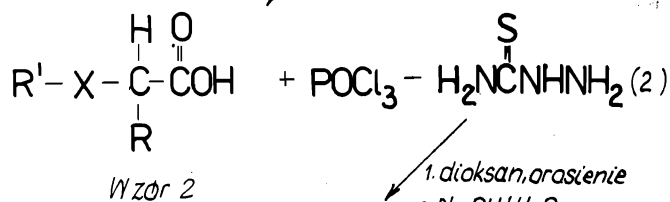
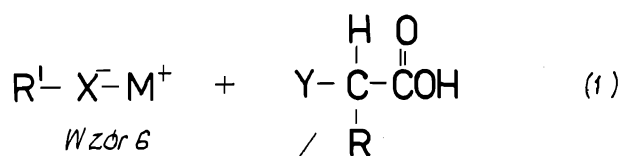
1. Sposób wytwarzania nowych 1,3,4-tiadiazolilo(2)-4-hydroksy-1-metylo-2-imidazolidynonów o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu, R oznacza grupę alkilową o co najwyżej 4 atomach węgla i R' oznacza grupę alkilową o co najwyżej 4 atomach węgla, **znamienny tym, że ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną kwaśną mieszaninę reakcyjną zawierającą związek o ogólnym wzorze 1**.

nym wzorze 5, w którym X, R i R' mają wyżej podane znaczenie, i wydziela się z roztworu utworzony związek o wzorze 1.

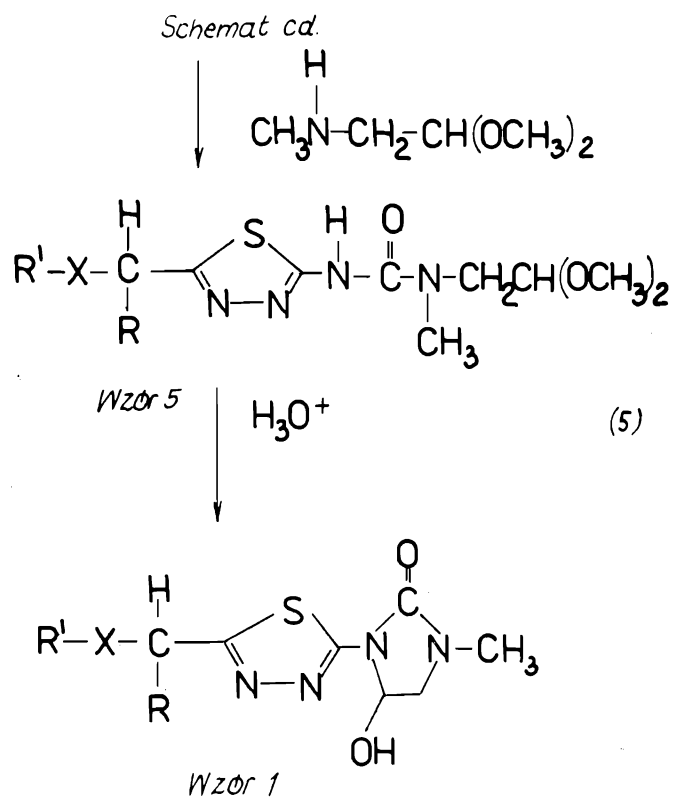
2. Środek chwastobójczy zawierający substancję czynną i obojętny nośnik, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden związek o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom

tlenu, R oznacza grupę alkilową o co najwyżej 4 atomach węgla i R' oznacza grupę alkilową o co najwyżej 4 atomach węgla.

3. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera 3-[5-(1-metoksyetylo)-1,3,4-tiadiazolilo-2]-4-hydroksy-1-metylo-2-imidazolidynon.



Schemat cd. ↓



Schemat