



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.IX.1962 (P 99 621)

Pierwszeństwo: 08.IX.1961

dla zastrz. 1—3
Wielka
Brytania

Opublikowano: 10.V.1966

Kl. 45 I, 19/02

MKP A 01 n

9/14

UKD



Właściciel patentu: May & Baker Limited, Dagenham (Wielka Brytania)

Preparat do zwalczania chwastów

1

Przedmiotem wynalazku jest preparat do zwalczania chwastów.

Stwierdzono, że pewne estry kwasów sulfonylokarbaminowych i ich sole z metalami alkalicznymi, na przykład sól sodowa i potasowa oraz sole amoniowe i aminowe mają cenne właściwości selektywnego zwalczania chwastów.

Wynalazek dotyczy estrów kwasów sulfonylokarbaminowych o ogólnym wzorze $Y-C_6H_4-SO_2NHCOOR$, w którym Y oznacza grupę nitrową, pierwszorzędowną aminową, metyloaminową, N-metyloformyloaminową lub metoksykarbonyloaminową, znajdującą się w położeniu 4, zaś R oznacza grupę metylową lub etylową, korzystnie metylową, a także wspomnianych soli tych estrów.

Według wynalazku preparaty do zwalczania chwastów zawierają jeden lub kilka wyżej wymienionych estrów lub ich soli, w ilości 0,05 — 50% w stosunku wagowym, w połączeniu z co najmniej jednym stałym rozcieńczalnikiem, zdolnym do jednorodnego mieszania się lub z olejem zwierzęcym, roślinnym czy nieorganicznym, odpowiednim do stosowania w preparatach do zwalczania chwastów. Zamiast stałego rozcieńczalnika preparaty te mogą zawierać co najmniej jeden ciekły rozcieńczalnik, zdolny do jednorodnego mieszania się z estrem i nadający się do stosowania w preparatach do zwalczania chwastów, oraz inny niż olej zwierzęcy, roślinny czy mineralny.

Jako przykłady odpowiednich stałych rozcień-

2

czalników należy wymienić talk, magnezję paloną, ziemię krzemkową, fosforan trójwapniowy, sproszkowany korek, węgiel aktywowany, glinę taką jak kaolin lub bentonit albo zdolny do jednorodnego mieszania się stały środek zwilżający lub rozpraszający. Preparaty stałe, które mogą mieć postać pyłów, granulek lub proszków dających się zwilżać, korzystnie wytwarza się przez zmieszanie estrów sulfonylokarbaminowych o wzorze podanym wyżej z rozcieńczalnikami stałymi lub przez nasycanie stałych rozcieńczalników roztworami estrów sulfonylokarbaminowych w lotnych rozpuszczalnikach, odparowanie rozpuszczalników i jeżeli to konieczne, zmieszanie produktów do uzyskania proszku.

Preparaty granulowane można wytwarzać przez zaabsorbowanie estrów sulfonylokarbaminowych, rozpuszczonych w lotnych rozpuszczalnikach na rozcieńczalnikach stałych w postaci ziarnistej i odparowanie rozpuszczalników lub przez zgranulowanie preparatów w postaci proszków, otrzymanych w sposób podany powyżej. Środki zwilżające, rozpuszczające lub emulgujące, które korzystnie obecne są zwłaszcza w proszkach dających się zwilżać, należą do grupy jonowych lub niejonowych i są nimi, na przykład sulforcynoleiniany, czwartorzędowe pochodne amoniowe lub produkty na bazie kondensatów tlenu etylenu, takie jak produkty kondensacji tlenu etylenu z oktylofenolem, albo estry kwasu tłuszczowego i bezwodnych

sorbitów, które stają się rozpuszczalne przez eteryfikację wolnych grup wodorotlenowych.

Korzystnie jest stosować środki z grupy niejonowych, ponieważ są one niewrażliwe na działanie elektrolitów. Dające się zwilżać proszki według wynalazku można potraktować wodą tuż przed zastosowaniem, w celu otrzymania emulsji lub zawiesin gotowych do użycia.

Preparaty ciekłe według wynalazku wytwarza się przez rozpuszczenie, zdyspergowanie lub zemułgowanie związków o podanym wyżej wzorze w ośrodku ciekłym. Mają one normalnie postać roztworów, zawiesin lub emulsji estrów kwasów sulfonylokarbaminowych zmieszanych ze środkiem zwilżającym, rozpraszającym lub emulgującym. Emulsje te i roztwory tworzy się w środowiskach: wodnym, rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika organicznego np. acetofenonu, izoforonu, toluenu, ksylenu lub olejów: mineralnych, zwierzęcych i roślinnych (albo mieszaniny tych rozcieńczalników), oraz w środowisku mieszanym wodnoorganicznym z dodatkiem jonowych lub niejonowych środków zwilżających, rozpuszczających lub emulgujących, takich jak wymienione wyżej. W preparatach stałych, korzystniejsze są środki zwilżające, rozpraszające i emulgujące typu niejonowego ze względu na ich niewrażliwość na działanie obecnych w preparatach elektrolitów. Emulsje estrów kwasów sulfonylokarbaminowych można również stosować w postaci koncentratów samoczynnie emulgujących się, zawierających substancję czynną rozpuszczoną w środkach emulgujących lub w rozpuszczalnikach zawierających środki emulgujące zdolne do jednorodnego mieszania się z tymi estrami, przy czym przez dodanie wody do tych koncentratów wytwarza się preparaty gotowe do użycia.

Preparaty do zwalczania chwastów mogą mieć również postać aerozoli.

Każdy z powyższych preparatów może zawierać dodatkowe środki klejące lub inne zwykle stosowane dodatki.

Preparaty do zwalczania chwastów mogą także zawierać, jeśli to pożądane, inne aktywne związki chwastobójcze, takie jak MCPB-[kwas γ -(4-chloro-2-metylofenoksy)-masłowy], 2,4-DB-[kwas γ -(2,4-dwuchlorofenoksy)-masłowy], MCPA-(kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy), 2,4-D-(kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy), 2,4,5-T-(kwas 2,4,5-tróchlorofenoksyoctowy), fenylokarbaminiany i moczniki, na przykład profam (izopropyl-N-fenylokarbaminian) i chloroprofamid (izopropyl-N-(3-chlorofenyl)-karbaminian] oraz sól sodową delaponu (sól sodowa α , α -dwuchloropropionianu).

Związki chwastobójcze zawierające co najmniej jeden ester sulfonylokarbaminowy powyżej określony, łącznie z jednym lub kilkoma rozcieńczalnikami, zdolnymi do jednorodnego mieszania się, mogą być również stosowane w celu regulowania wzrostu chwastów. Preparaty można stosować przed lub po wzejściu chwastów.

Preparaty według wynalazku można stosować w normalnych dawkach przed lub po wzejściu roślin, do zwalczania chwastów takich jak *Avena fatua*, *Lolium perenne*, *Echinochloa crusgalli*,

Setaria viridis, *Digitaria sanguinalis*, *Alopecurus pratensis*, *Matricaria inodora*, *Chrysanthemum segetum*, *Senecio vulgaris*, *Polygonum convolvulus*, *Polygonum persicaria*, *Agropyron repens*, *Agrostis stolonifera*, *Chenopodium album*, *Rumex* sp., *Poa annua*, *Sinapis arvensis*, *Eleusine indica*, *Sonchus* sp., *Cirsium arvensis* i *Amaranthus* sp. na uprawach roślin takich jak cebula, rzodkiew, rzepak, gorczyca, rzeżucha, buraki, lucerna, koniczyzna, bób, bób francuski, groch, soczewica, marchew, słońceznik, kartofle, pomidory, len, kapusta, soja, orzeszki ziemne i bawełna, zasadniczo bez szkody dla tych upraw. Określenie „przed wzejściem” i „po wzejściu” zastosowane w opisie odnosi się do wschodzenia roślin uprawianych. Preparaty te można także stosować do regulowania wzrostu chwastów takich jak perz (*Agropyron repens*) na odłogach lub polach nieuprawianych, na przykład na polach, na których nie hoduje się roślin uprawnych. Dawki wymagane, sposób i czas stosowania preparatów zmieniają się zależnie od natury rośliny lub roślin opanowywanych, roślin uprawnych i żądanego efektu. Ogólnie biorąc, wzięwszy pod uwagę te czynniki, dobre rezultaty dają dawki substancji czynnej wynoszące 1,1 — 11,2 kg na hektar.

Preparatami o wybitnym znaczeniu są te, które zawierają związki o wzorze $Y-C_6H_4-SO_2NHCOOR$, w których Y oznacza grupę nitrową, pierwszorzędową aminową lub metoksykarbonyloaminową, w położeniu 4, a R oznacza metyl lub etyl zwłaszcza zawierające p-aminobenzenosulfonylokarbaminian metylu, p-nitrobenzenosulfonylokarbaminian metylu i p-metoksykarbonylobenzenosulfonylokarbaminian metylu. Są one użyteczne zwłaszcza do opanowywania chwastów *Avena fatua*, *Agropyron repens*, *Setaria viridis*, *Agrostis stolonifera*, *Eleusine indica*, *Alopecurus pratensis*, *Poa annua*, *Matricaria inodora*, *Polygonum* sp., *Senecio vulgaris*, *Rumex* sp., *Sinapis arvensis*, *Sonchus* sp., *Digitaria sanguinalis* i *Chrysanthemum segetum* na polach buraków cukrowych, lnu, grochu, lucerny, bawełny, soi, kartofli, pomidorów i kapusty przy stosowaniu po wzejściu oraz przy stosowaniu przed wzejściem do zwalczania chwastów takich jak *Avena fatua*, *Alopecurus pratensis*, *Poa annua*, *Chenopodium album*, *Matricaria inodora* i *Polygonum* sp. na polach grochu, bobu, bobu francuskiego i soi. Preparaty zawierające p-nitrobenzenosulfonylokarbaminian metylu lub p-aminobenzenosulfonylokarbaminian metylu są użyteczne zwłaszcza przy opanowaniu chwastów *Avena fatua* na uprawach buraków cukrowych po ich wzejściu.

Preparaty zawierające p-nitrobenzenosulfonylokarbaminian metylu są także użyteczne zwłaszcza przy opanowaniu chwastów *Eleusine indica* i *Digitaria sanguinalis* w bawełnie i soi po ich wzejściu. Preparaty zawierające p-aminobenzenosulfonylokarbaminian metylu nadają się zwłaszcza do opanowywania chwastów *Avena fatua*, *Polygonum* sp., *Setaria viridis* i *Sinapis arvensis* w uprawach lnu po jego wzejściu, zaś preparaty zawierające p-metoksykarbonyloaminobenzenosulfonylokarbaminian metylu do opanowywania chwastu *Digitaria sanguinalis* na uprawach bawełny po jej wzejściu.

Preparaty zawierające estry o podanym wyżej wzorze, w którym Y oznacza grupę metyloaminową lub N-metyloformyloaminową, nadają się przy stosowaniu ich przed lub po wejściu roślin do opanowywania chwastów takich jak *Avena fatua*, *Poa annua*, *Alopecurus pratensis*, *Agropyron repens*, *Sinapis arvensis*, *Matricaria inodora* i *Polygonum* sp. na uprawach roślin takich jak groch, bób, soczewica, zasadniczo bez szkody dla tych upraw, przy zastosowaniu dawek normalnie wy-

maganych do zniszczenia chwastów. Preparaty można także stosować do zwalczania takich chwastów jak *Agropyron repens* na odłogach lub polach nieuprawianych. Wymagane dawki, sposób i czas stosowania różnią się w zależności od natury rośliny lub roślin opanowywanych, roślin uprawnych i żądanego efektu. Ogólnie biorąc, dawki substancji czynnej wynoszące 1,1 — 11,2 kg na hektar dają dobre wyniki. Preparaty zawierające p-metyloaminobenzenosulfonylokarbaminian metylu, są użyteczne zwłaszcza do opanowania chwastu *Agropyron repens* po wejściu roślin i do opanowania chwastów *Avena fatua* i *Poa annua* przy stosowaniu ich przed wejściem roślin, takich jak groch.

Estry kwasów sulfonylokarbaminowych o wzorze $Y-C_6H_4-SO_2NHCOOR$ można wytwarzać za pomocą znanych metod wytwarzania sulfonylokarbaminianów. Poniżej podano typowe sposoby wytwarzania tych estrów, przy czym w zamieszczonych tu wzorach R i Y mają znaczenia określone poprzednio, Y' oznacza grupę nitrową, niskocząsteczkową acyloaminową, niskocząsteczkową N-metyloacyloaminową lub metoksykarbonyloaminową, zaś Y'' oznacza grupę nitrową lub N-metyloformyloaminową. Gdy Y' oznacza grupę acyloaminową albo niskocząsteczkową N-metyloacyloaminową, nie będącą grupą N-metyloformyloaminową, wówczas po przeprowadzeniu żądanej reakcji grupę tę hydrolizuje się, otrzymując pierwszorzędową grupę aminową lub metyloaminową, jak to opisano niżej w rozdziale f. Metodami o których mowa są:

a) reakcje pochodnej sulfamidu o wzorze ogólnym $Y'-C_6H_4SO_2NH_2$ z pochodną chloromrówczanu o ogólnym wzorze $ROCOCl$ w wodnym lub organicznym ośrodku, w obecności alkalicznego środka kondensującego, korzystnie w temperaturze 10—20°C w środowisku wodnym a w punkcie rosy, w środowisku organicznym.

b) reakcja izocyjanianu o wzorze ogólnym $Y''-C_6H_4-SO_2NCO$ z alkoholem o wzorze ogólnym ROH , przy czym tę egzotermiczną reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturze 50 — 100°C, w rozpuszczalniku takim jak chlorowany aromatyczny węglowodór o wysokiej temperaturze wrzenia, na przykład trójchlorobenzen, w obecności małego nadmiaru alkoholu o wzorze ROH .

c) reakcja halogenku sulfonylu o wzorze ogólnym $Y'-C_6H_4SO_2Hal$, w którym Hal oznacza atom chlorowca, korzystnie atom chloru, z karbaminianem o wzorze ogólnym NH_2COOR , przy czym reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym w punkcie rosy, w obecności alkalicznego środka kondensującego, takiego jak trzeciorzędowa amina, korzystnie pirydyna lub pochodna metalu

alkalicznego, na przykład węglan potasowy albo korzystnie gdy karbaminian stanowiący produkt wyjściowy o wzorze NH_2COOR , występuje w postaci pochodnej metalu alkalicznego, zwłaszcza sodu.

d) reakcja pochodnej mocznika o wzorze ogólnym $Y-C_6H_4SO_2NHCONR_1R_2$, w którym R_1 i R_2 są takie same lub różne i oznaczają atomy wodoru lub niskocząsteczkowe grupy alkilowe, z alkoholem o wzorze ROH , w podwyższonej temperaturze, korzystnie w nadmiarze alkoholu jako rozpuszczalnika, jeżeli to pożądane pod ciśnieniem i w obecności kwasowego katalizatora, takiego jak kwas siarkowy.

e) utlenianie związku sulfenyloвого lub sulfinylowego o wzorze ogólnym $Y-C_6H_4-A-NHCOOR$, w którym A oznacza wiązanie $-S-$ lub $-SO-$ za pomocą na przykład nadtlenu wodoru w rozpuszczalniku takim jak aceton, kwas octowy lub mieszanina kwasu octowego i bezwodnika octowego, jeżeli to pożądane w podwyższonej temperaturze, na przykład około 100°C.

f) gdy Y oznacza pierwszorzędową grupę aminową lub metyloaminową, hydrolizuje się związek o wzorze ogólnym $Y'''-C_6H_4-SO_2NHCOOR$, w którym Y''' oznacza grupę acyloaminową lub niskocząsteczkową N-metyloacyloaminową, korzystnie przez traktowanie nadmiarem wodnego roztworu wodorotlenku sodowego w temperaturze pokojowej.

g) gdy Y oznacza grupę pierwszorzędową aminową, uwodornia się katalitycznie związek o wzorze ogólnym $O_2N-C_6H_4-SO_2NHCOOR$, w rozpuszczalniku takim jak absolutny alkohol etylowy, przy zastosowaniu katalizatora niklu Raney'a lub platyny Adams'a.

h) gdy Y oznacza grupę metoksykarbonyloaminową, poddaje się reakcji ester karbaminowy o wzorze ogólnym $H_2N-C_6H_4-SO_2NHCOOR$ z chloromrówczanem o wzorze ogólnym CH_3COCl w środowisku wodnym lub organicznym w obecności alkalicznego środka kondensującego, korzystnie w temperaturze 10 — 20°C w środowisku wodnym, a w punkcie rosy w środowisku organicznym.

i) gdy Y oznacza grupę N-metyloformyloaminową, formuluje się odpowiedni związek o wzorze $Y-C_6H_4-SO_2NHCOOR$, w którym Y oznacza grupę metyloaminową, korzystnie stosując kwas mrówkowy lub fluorek formylu.

Określenia „niskocząsteczkowy alkil” i „niskocząsteczkowy acyl” są w niniejszym opisie stosowane w celu oznaczenia grup o 1 — 4 atomach węgla.

j) gdy ester kwasu sulfonylokarbaminowego o wzorze $Y-C_6H_4-SO_2NHCOOR$ występuje w postaci pochodnej metalu alkalicznego, związek o tym wzorze zadaje się stechiometryczną ilością metalu alkalicznego, ewentualnie alkilotlenku albo wodorotlenku metalu alkalicznego w odpowiednim rozpuszczalniku. Korzystnie jest prowadzić reakcję przez zadanie estru metalem alkalicznym, zwłaszcza sodem, rozpuszczonym w nadmiarze niskocząsteczkowego alkoholu alifatycznego, takiego jak metanol i odparowanie do sucha.

k) gdy ester kwasu sulfonylokarbaminowego o wzorze $Y-C_6H_4-SO_2NHCOOR$ występuje w postaci soli aminowej, związek ten zadaje się stochiometryczną ilością aminy, którą może być dwueta-noloamina, trójetanolamina, oktyloamina lub morfolina.

l) gdy ester kwasu sulfonylokarbaminowego o wzorze $Y-C_6H_4-SO_2NHCOOR$ występuje w postaci soli amoniowej, roztwór związku w rozpuszczalniku takim jak metanol, zadaje się gazowym amoniakiem.

Wyjściową substancję — sulfamid o wzorze $Y'-C_6H_4-SO_2NH_2$ można wytworzyć na przykład przez zadanie amoniakiem odpowiedniego chlorku sulfonylu, który z kolei wytwarza się na przykład przez działanie na odpowiedni związek benzenowy kwasem chlorosulfonowym lub przez dwuazowanie odpowiedniej aniliny i rozkład związku dwuazoniowego chlorkiem miedziawym w obecności dwutlenku siarki. Chloromrówczany o wzorze $RO-COCl$ można wytworzyć za pomocą znanych metod, takich jak reakcja fosgeny z odpowiednim alkoholem.

Wyjściową substancję — izocyjanian o wzorze $Y''-C_6H_4-SO_2NCO$ można wytworzyć na przykład przez reakcję odpowiedniego chlorku benzenosulfonylu z cyjanianem srebra w tróchlorobenzenie w punkcie rosy rozpuszczalnika albo przez zadanie odpowiedniego benzenosulfamidu fosgenem, ogrzewając w rozpuszczalniku takim jak podstawiony węglowodór aromatyczny o wysokiej temperaturze wrzenia, na przykład nitrobenzen lub tróchlorobenzen.

Pochodne mocznika o wzorze $Y-C_6H_4-SO_2NHCONR_1R_2$ można wytworzyć na przykład przez reakcję aminy o wzorze NHR_1R_2 , w której R_1 i R_2 mają znaczenie podane poprzednio, z izocyjanianem benzenosulfonylu o wzorze $Y''-C_6H_4-SO_2NCO$ lub gdy R_1 i R_2 są atomami wodoru przez zadanie pochodnej sulfamidu o wzorze $Y'-C_6H_4-SO_2NH_2$, w którym Y' oznacza grupę Y'' o znaczeniu podanym powyżej, wodnym roztworem cyjanianu sodowego i kwasem octowym. Gdy jeden z symboli R_1 i R_2 oznacza atom wodoru, a drugi — niskocząsteczkową grupę alkilową, to pochodne mocznika o wzorze podanym wyżej wytwarza się przez podanie reakcji sulfamidu o wzorze $Y'-C_6H_4-SO_2NH_2$, w którym Y' oznacza grupę Y'' o znaczeniu podanym poprzednio, z izocyjanianem alkilu. Gdy Y' lub Y'' w związkach o tych wzorach oznaczają grupę N-metyloformyloaminową, to można o ile to pożądane, grupę tę zhydrolizować po wytworzeniu produktu przejściowego o wzorze $Y-C_6H_4-SO_2NHCONR_1R_2$ lecz przed reakcją z alkoholem o wzorze ROH .

Związki o wzorze $Y-C_6H_4-A-NHCOOR$, w którym A oznacza $-S-$ można wytworzyć przez reakcję pochodnej metalu alkalicznego, korzystnie sodowej karbaminianu o wzorze NH_2COOR z chlorkiem sulfonylu o wzorze ogólnym $Y'-C_6H_4-S-Cl$, korzystnie w eterze etylowym w punkcie rosy. Chlorek sulfonylu o tym wzorze można wytworzyć przez chlorowanie w warunkach bezwodnych dwusiarczków o wzorze ogólnym $Y'-C_6H_4-SS-C_6H_4-Y$. Związki o tym wzorze, w którym A oznacza

$-SO-$ można wytworzyć przez reakcję pochodnej metalu alkalicznego, korzystnie sodowej karbaminianu o wzorze NH_2COOR z chlorkiem sulfonylu o wzorze ogólnym $Y'-C_6H_4-SO-Cl$ w rozpuszczalniku, korzystnie w eterze etylowym w punkcie rosy. Chlorki sulfonylu o wzorze $Y'-C_6H_4-SO-Cl$ można wytworzyć przez reakcję odpowiedniej pochodnej kwasu sulfinowego z chlorkiem tionylu bez rozpuszczalnika lub w obecności rozpuszczalnika, takiego jak eter etylowy lub chloroform. Gdy Y' w związku o wzorze $Y'-C_6H_4-S-Cl$ lub $Y'-C_6H_4-SO-Cl$ oznacza niskocząsteczkową grupę jednoacyloaminową lub niskocząsteczkową N-metyloacyloaminową, to jeżeli to pożądane, można ją zhydrolizować po wytworzeniu związku o wzorze $Y-C_6H_4-A-NHCOOR$, lecz przed jego utlenieniem.

Związki o wzorze $Y-C_6H_4-SO_2NHCOOR$, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a Y oznacza grupę metyloaminową lub N-metyloformyloaminową w pozycji 4 są nowymi związkami, jak również nowym związkiem jest p-metoksykarbonyloaminosulfonylokarbaminian metylu.

Poniżej podano przykładowo sposoby otrzymywania estrów kwasów sulfonylokarbaminowych.

Przykład I. 303 g p-nitrobenzenosulfonamidu rozpuszcza się w 1,2 litra 5%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. 486 g chloromrówczanu metylu wkrapla się do roztworu, który miesza się i utrzymuje w temperaturze 15 — 20°C stosując zewnętrzne chłodzenie. Jednocześnie wkrapla się 10%-owy wodny roztwór wodorotlenku sodowego tak, aby pH mieszaniny wynosiło 10 — 11. Po zakończeniu wkrapiania mieszanie kontynuuje się jeszcze przez 15 minut. Następnie dodaje się kwasu solnego do uzyskania wartości pH mieszaniny równej 8 i odsąca się nieprzereagowany p-nitrobenzenosulfonamid. Przesąc zakwasza się silnie kwasem solnym i otrzymuje 296 g p-nitrobenzenosulfonylokarbaminianu metylu w postaci białej substancji, o temperaturze topnienia 145 — 148°C.

Przykład II. 1,14 kg chloromrówczanu metylu dodaje się powoli w czasie mieszania do mieszaniny 2,14 kg N⁴-acetosulfanilamidu, 1,75 kg bezwodnego węglanu potasowego i 16 litrów acetonu. Mieszaninę reakcyjną miesza się i utrzymuje pod chłodnicą zwrotną w ciągu 18 godzin, po czym chłodzi się ją i przesącza. Substancję stałą rozтворя się w wodzie i po zakwaszeniu roztworu kwasem solnym otrzymuje się surowy p-acetamidobenzenosulfonylokarbaminian metylu, który oczyszcza się przez rozpuszczenie w wodnym roztworze kwaśnego węglanu sodowego i następnie zakwaszenie kwasem solnym odsączonego roztworu. Czysty p-acetamidobenzenosulfonylokarbaminian metylu w ilości 1,25 kg, otrzymuje się w postaci białej substancji, o temperaturze topnienia 235 — 237°C.

572 g otrzymanego w sposób powyższy p-acetamidobenzenosulfonylokarbaminianu metylu rozpuszcza się w 2 n NaOH i po 2 dniach przebywania w temperaturze pokojowej roztwór zakwasza się stężonym kwasem solnym. Wytrącony osad odsącza się, a do przesącza dodaje ługi, otrzymane

przy ekstrakcji substancji stałej 2 n kwasem solnym. Osad rozpuszcza się częściowo i pozostaje 218 g nieprzemienionego p-acetamidobenzenosulfonylokarbaminianu. Następnie wartość pH roztworu doprowadza się do 4 przez dodanie 50%-ego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Otrzymuje się 289 g p-aminobenzenosulfonylokarbaminianu metylu w postaci białej substancji, o temperaturze topnienia 145 — 146°C.

Przykład III. 81 g N-metyloformanilidu dodaje się powoli po kropli w czasie mieszania do 600 ml kwasu chlorosulfonowego, utrzymując temperaturę —5°C za pomocą chłodzenia zewnętrznego. Po zakończeniu dodawania utrzymuje się mieszaninę w temperaturze 60°C w ciągu 2 godzin, a następnie wylewa ją na 1,2 kg tłuczonego lodu. Nierozpuszczalną substancję rozтворя się w chloroformie, a roztwór suszy nad chlorkiem wapnia. Po usunięciu rozpuszczalnika otrzymuje się 119 g chlorku p-N-metyloformyloaminobenzenosulfonylu w postaci żółtej substancji, o temperaturze topnienia 59 — 60°C. Substancję tę rozpuszcza się w 600 ml benzenu i do oziębianego lodem roztworu wprowadza się w ciągu 2 godzin gazowy amoniak. Następnie roztwór odsącza się, stały produkt rozciera z wodą w celu usunięcia chlorku amonowego i otrzymuje 98,5 g p-N-metyloformyloaminobenzenosulfonamidu o temperaturze topnienia 139 — 141°C.

23 ml chloromrówczanu metylu dodaje się powoli w czasie mieszania do mieszaniny 42,8 g p-N-metyloformyloaminobenzenosulfonamidu, 35 g bezwodnego węglanu potasowego i 350 ml acetonu. Następnie mieszaninę reagującą miesza się przez 18 godzin utrzymując pod chłodnicą zwrotną. Ochłodzoną mieszaninę przesącza się i osad roztwarza w wodzie. Przez zakwaszenie roztworu kwasem solnym otrzymuje się surowy p-N-metyloformyloaminobenzenosulfonylokarbaminian metylu, którego roztwór w wodnym roztworze kwaśnego węglanu sodowego przesącza się, a następnie zakwasza kwasem solnym w celu otrzymania czystego p-N-metyloformyloaminobenzenosulfonylokarbaminianu metylu (25,5 g) w postaci białej substancji, o temperaturze topnienia 203 — 205°C.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie III, lecz wychodzi z 53,5 g p-N-metyloformyloaminobenzenosulfonamidu, wytworzonego według przykładu III oraz dodaje 38,4 ml chloromrówczanu etylu, 43,7 g bezwodnego węglanu potasowego i 350 ml acetonu. Otrzymuje się 48 g p-N-metyloformyloaminobenzenosulfonylokarbaminianu etylu w postaci białej substancji, o temperaturze topnienia 152 — 153°C.

Przykład V. 13,4 g p-N-metyloformyloaminobenzenosulfonylokarbaminianu metylu, wytworzonego według przykładu III, rozpuszcza się w 60 ml 2 n NaOH i odstawia na okres 2 dni w temperaturze pokojowej, po czym roztwór zakwasza się stężonym kwasem solnym. Wytrącony osad odsącza się i do przesącza dodaje się żugi, otrzymane przy ekstrakcji odsączonego osadu 2 n kwasem solnym aż do ustania rozpuszczania. Produkt nierozpuszczony w kwasie solnym stanowi nieprzemieniony p-N-metyloformyloaminobenzeno-

sulfonylokarbaminian metylu. Następnie wartość pH roztworu doprowadza się do 4 przez dodanie 50%-ego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i otrzymuje 10,5 g p-metyloaminobenzenosulfonylokarbaminian metylu w postaci białej substancji, o temperaturze topnienia 132 — 134°C.

Przykład VI. Postępuje się jak w przykładzie III, lecz wychodząc z 18 g p-N-metyloacetyloaminobenzenosulfonamidu, wytworzonego według Hassan i Srivasta, Curr. Sci 14, 107, 1945, 10 ml chloromrówczanu metylu, 15 g bezwodnego węglanu potasowego i 150 ml acetonu, otrzymuje się 10 g p-N-metyloacetyloaminobenzenosulfonylokarbaminianu metylu w postaci białej substancji, o temperaturze topnienia 184 — 185°C.

0,7 g p-N-metyloacetyloaminobenzenosulfonylokarbaminianu metalu zadaje się 4 ml 2 n NaOH w sposób podany w przykładzie V i otrzymuje 0,4 g p-metyloaminobenzenosulfonylokarbaminianu metylu w postaci białej substancji o temperaturze topnienia 132 — 134°C.

Przykład VII. Przez potraktowanie 31,5 g p-N-metyloformyloaminobenzenosulfonylokarbaminianu etylu, otrzymanego według przykładu III, 160 ml 2 n wodnego roztworu wodorotlenku sodowego w sposób opisany w przykładzie V, otrzymuje się p-metyloaminobenzenosulfonylokarbaminian etylu w postaci białej substancji, o temperaturze topnienia 78 — 80°C.

Przykład VIII. Mieszaninę 48 g wermikulitu, 50 g p-aminobenzenosulfonylokarbaminianu metylu i 2 g produktu kondensacji 10 moli tlenku etylenu z 1 molem oktylofenolu rozciera się dokładnie. Otrzymany subtelny, dający się zwilżać proszek po utworzeniu z niego zawiesiny w wodzie, stosuje się w ilości 4,5 kg substancji czynnej na hektar i daje zadawalające wyniki w opanowaniu chwastów *Alopecurus pratensis* i *Avena fatua* na polach z burakami cukrowymi.

Przykład IX. 100 ml 20%-owego roztworu acetonowego p-nitrobenzenosulfonylokarbaminianu metylu wylewa się po kropli na granulki Attaclay, zastosowane w ilości 80 g, o średnicy wahającej się od 2 do 5 mm, w mieszalniku taśmowym. Roztwór dodaje się, utrzymując temperaturę mieszaniny około 30 — 40°C i przepuszczając przez wnętrze aparatu strumień powietrza dzięki czemu rozpuszczalnik zostaje natychmiast odparowany. Granulki suszy się następnie pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40 — 50°C.

Otrzymane granulki stosuje się przed wzejściem roślin w ilości 22,5 kg granulek na hektar. Dają one zadawalające wyniki w zwalczaniu chwastów *Poa annua*, *Alopecurus pratensis*, *Chenopodium album*, *Matricaria inodora* i *Avena fatua* na polach bobu. Granulki można rozsiewać po całej lub części powierzchni ziemi.

Przykład X. Dający się zwilżać proszek wytwarza się przez dokładne zmieszanie 50 g p-nitrobenzenosulfonylokarbaminianu etylu, 40 g kaolinu i 10 g Pentronu T (anionowego środka zwilżającego, typu siarczanowanego alkoholu). Proszek ten stosuje się w ilości 4,5 kg substancji czynnej na hektar, po utworzeniu z niego zawiesiny w wodzie w odpowiednim stężeniu, na przy-

kład 3,6 kg dającego się zwilżać proszku na 455 litrów wody. Zadawalające wyniki otrzymuje się w opianowaniu chwastów *Polygonum convolvulus*, *Polygonum persicaria*, *Matricaria inodora* i *Sinapis arvensis* na polach grochu.

Przykład XI. Koncentrat dający się zemulgować wytwarza się z: 20 g p-aminobenzenosulfonylokarbaminianu metylu, 10 g Tweenu 80, (polioksyetylowany monooleinian sorbitu) oraz acetofenonu w ilości potrzebnej do uzyskania 100 ml koncentratu.

Koncentrat ten stosuje się w ilości 3,4 kg substancji czynnej na hektar, po odpowiednim rozcieńczeniu wodą, na przykład 1 część koncentratu na 16 części wody. Daje on zadawalające wyniki w opianowaniu chwastów *Avena fatua*, *Matricaria inodora*, *Polygonum persicaria* i *Agropyron repens* na polach buraków cukrowych.

Przykład XII. 100 g p-aminobenzenosulfonylokarbaminianu metylu miesza się z 3 g Texoforu F X 85 (produktu kondensacji alkilofenolu z polioksyetylenem). Dodaje się wody do uzyskania 500 ml preparatu po czym całość rozciera się w młynie kulowym w ciągu 2 godzin. Otrzymaną zawiesinę rozcieńcza się ponownie wodą i po rozpyleniu w ilości 2,2 kg substancji czynnej na hektar pola bawelny opianowanego przez chwasty *Eleusine indica* i *Echinochloa crusgalli* otrzymuje się zadawalające rezultaty.

Przykład XIII. Dającą się rozpylać zawiesinę p-metoksykarbonyloaminobenzenosulfonylokarbaminianu metylu w oleju wytwarza się przez rozpuszczanie substancji aktywnej w izoformie do otrzymania 20%-ego roztworu, z którym miesza się 5%-wagowych Tweenu 80. 2 części tego koncentratu miesza się z 18 częściami oleju do ciągników do otrzymania oleistej zawiesiny, którą rozpyla się w ilości 4,5 kg substancji czynnej na hektar. Zadawalające wyniki otrzymuje się w opianowaniu traw rosnących dłużej niż 2 lata, np. takich jak *Agropyron repens* i *Agrostis stolonifera*.

Przykład XIV. Dający się emulgować koncentrat sporządza się z: 20 g p-aminobenzenosulfonylokarbaminianu metylu 8 g kwasu 2,4-dwuchlorofenoksymasłowego (estru butylowego) 10 g Tweenu 80 oraz acetofenonu w ilości potrzebnej do uzyskania 100 ml koncentratu.

Koncentrat ten stosuje się w ilości 4,75 kg substancji czynnej (1,36 kg karbaminianu, 0,54 kg estru butylowego kwasu 2,4-dwuchlorofenoksymasłowego) na hektar po odpowiednim rozcieńczeniu wodą, na przykład do uzyskania 336 litrów roztworu na hektar, aby otrzymać zadawalające wyniki w opianowaniu chwastów *Avena fatua*, *Setaria*, *Sonchus* sp., *Cirsium arvensis*, *Chenopodium album*, *Amaranthus* sp. i *Sinapis arvensis* na polach lucerny.

Przykład XV. 48 g mieszaniny wermikulitu, 50 g p-aminobenzenosulfonylokarbaminianu etylu i 2 g produktu kondensacji 10 moli tlenu etylenu z 1 molem oktylofenolu rozciera się dokładnie. Otrzymany subtelny proszek, stosuje się po utworzeniu zawiesiny w wodzie, w ilości 4,5 kg substancji czynnej na hektar otrzymując zadawalające wyniki w opianowaniu chwastu *Matricaria inodora*.

Przykład XVI. 100 g p-metyloaminobenzenosulfonylokarbaminianu metylu miesza się z 3 g Texoforu F X 85 (produktu kondensacji alkilofenolu z polioksyetylenem). Następnie dodaje się wody destylowanej do uzyskania objętości 500 ml i rozciera w młynie kulowym w ciągu 2 godzin. Otrzymaną zawiesinę rozcieńcza się wodą do uzyskania stężenia 4,5 kg substancji czynnej na hektar. Po rozpyleniu otrzymuje się zadawalające wyniki w opianowaniu chwastu *Agropyron repens*.

Przykład XVII. Dającą się rozpylać zawiesinę olejową p-metyloaminobenzenosulfonylokarbaminianu metylu wytwarza się przez rozpuszczanie substancji czynnej w izoformie do uzyskania roztworu o stężeniu 20% w stosunku wagowym. Roztwór ten miesza się z 5% w stosunku wagowym Tweenu 80 (polioksyetylowanego monooleinianu sorbitu). 2 części tego koncentratu miesza się z 18 częściami oleju do ciągników, do otrzymania oleistej zawiesiny, którą rozpyla się w ilości 4,5 kg substancji czynnej na hektar. Daje ona zadawalające wyniki w opianowaniu chwastu *Agropyron repens*.

Przykład XVIII. Koncentrat dający się zemulgować tworzy się z: 20 g p-metyloaminobenzenosulfonylokarbaminianu metylu 10 g Tweenu 80 oraz acetofenonu w ilości potrzebnej do uzyskania 100 ml koncentratu.

Koncentrat ten stosuje się w ilości 4,5 kg substancji czynnej na hektar, po odpowiednim rozcieńczeniu wodą, na przykład 1 część koncentratu na 20 części wody. Daje on zadawalające wyniki przy stosowaniu przed wzejściem roślin, w zwalczaniu chwastów *Sinapis arvensis*, *Matricaria inodora*, *Avena fatua* i *Alopecurus pratensis* na polach grochu.

Przykład XIX. Proszek dający się zwilżać wytwarza się przez dokładne zmieszanie 50 g p-N-metyloformyloaminobenzeno-sulfonylokarbaminianu, 40 g kaolinu i 10 g Pentronu T (anionowego środka zwilżającego typu siarcznanowego alkoholu). Proszek ten stosuje się w ilości 4,5 kg substancji czynnej na hektar. Po utworzeniu z niego zawiesiny wodnej o odpowiednim stężeniu, na przykład 3,6 kg dającego się zwilżać proszku na 455 litrów wody i po zastosowaniu przed wzejściem roślin, uzyskuje się zadawalające wyniki w opianowaniu chwastów *Sinapis arvensis*, *Avena fatua* i *Alopecurus pratensis* na polach grochu.

Przykład XX. 100 ml 20%-wego roztworu acetonowego p-N-metyloformyloaminobenzenosulfonylokarbaminianu etylu wlewa się po kropli na granulki Attaclay, zastosowane w ilości 80 g, średnicy wahającej się od 2 — 5 mm, w mieszalniku taśmowym. Roztwór dodaje się utrzymując mieszaninę w temperaturze około 30 — 40°C i przepuszczając przez wnętrze aparatu strumień powietrza, dzięki czemu rozpuszczalnik zostaje natychmiast odparowany. Granulki suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40 — 50°C.

Otrzymane granulki stosuje się przed wzejściem roślin, w ilości 22,5 kg granulek na hektar. Zadawalające wyniki otrzymuje się w opianowaniu

chwastów *Avena fatua*, *Alopecurus pratensis* i *Sinapis arvensis* na polach grochu.

Przykład XXI. Sól potasową p-aminobenzenosulfonylokarbaminianu metylu rozpuszcza się w wodzie i roztwór, zawierający w stosunku wagowym 0,125% kondensatu 1 mola oktylofenolu z 9 molami tlenu etylenu, stosuje się jako ciecz zraszająca w ilości 2,24 kg substancji czynnej w 33,6 litrach wody na hektar upraw lnu w celu zwalczania chwastu *Avena fatua*, przy czym osiąga się dobre wyniki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Preparat do zwalczania chwastów, zawierający co najmniej jeden aktywny środek chwastobójczy, homogenicznie zdyspergowany w jednym lub kilku rozcieńczalnikach, **znamienny tym**, że jako środek chwastobójczy zawiera ester sulfonylokarbaminowy o ogólnym wzorze $Y-C_6H_4-SO_2NHCOOR$, w którym Y oznacza grupę nitrową, pierwszorzędową aminową, metyloaminową, N-metyloformyloaminową lub me-

toksykarbonyloaminową w położeniu 4, zaś R oznacza grupę metylową lub etylową, względnie sól tego estru z metalem alkalicznym.

2. Preparat według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako ester sulfonylokarbaminowy zawiera p-nitrobenzenosulfonylokarbaminian metylu, p-aminobenzenosulfonylokarbaminian metylu, p-metyloaminobenzenosulfonylokarbaminian metylu, p-N-metyloformyloaminobenzenosulfonylokarbaminian metylu lub p-metoksykarbonyloaminobenzenosulfonylokarbaminian metylu.
3. Preparat według zastrz. 1 — 2, **znamienny tym**, że jako środek chwastobójczy zawiera sól amoniową lub aminową estru sulfonylokarbaminowego o wyżej podanym wzorze ogólnym.
4. Preparat według zastrz. 1 — 3, **znamienny tym**, że obok estru sulfonylokarbaminowego lub jego soli zawiera znany środek chwastobójczy.
5. Preparat według zastrz. 1 — 4, **znamienny tym**, że obok estru sulfonylokarbaminowego lub jego soli zawiera dodatkowo jeden lub kilka takich związków chwastobójczych, jak MCPB, 2,4-DB, MCPA, 2, 4-D, 2, 4, 5-T, profan, chloroprofan lub dalapon (sól sodowa).