



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

195696

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 04 07 75
(21) (PV 1300-78)

(40) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 03 83

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

(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

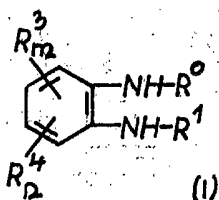
1

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

Rumanowski, US patent 3 557 211, uvádí N,N-bis(acetyl)-o-fenylendiaminy, které jsou použitelné pro kontrolu rostlin, hmyzu a plísni.

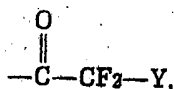
Jedním rysem vynálezu je způsob přípravy sloučenin, které jsou účinnými systemickými herbicidy.

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



kde

R⁰ je 2,2-difluoralkanoyl zbytek vzorce



2

kde Y je atom fluoru,

R¹ je atom vodíku nebo 2,4-dichlor-6-methoxybenzoyl,

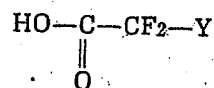
R³ je atom chloru,

R⁴ je nitroskupina,

m je 0,1 nebo 4,

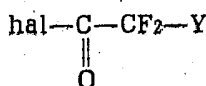
n je 0 nebo 1, přičemž jestliže R¹ je atom vodíku, ortho-poloha na kruhu vzhledem ke skupině —NH-R¹ obsahuje jeden ze zbytků uvedených pro R³ nebo R⁴.

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



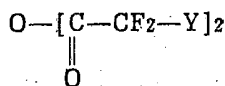
(IV)

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



(V)

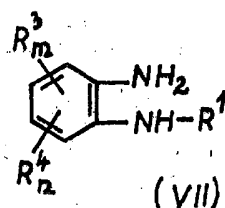
nebo anhydridů 2,2-difluoralkanové kyseliny obecného vzorce VI,



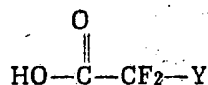
(VI)

kde Y má význam uvedený výše. Diaminové výchozí materiály se kterými probíhá acylační reakce jsou různé.

Tak postup pro přípravu sloučenin vzorce I zahrnuje acylaci sloučeniny obecného vzorce VII,



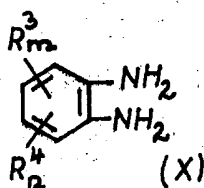
kde R¹, R³, R⁴, m a n mají význam uvedený výše, s acylačním činidlem obecného vzorce IV,



(IV)

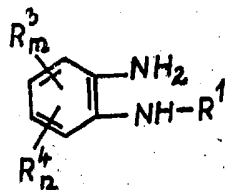
kde Y má význam uvedený výše, nebo s halogenidem nebo anhydridem sloučeniny obecného vzorce IV.

V případě sloučenin vzorce I, kde R¹ je atom vodíku, je výchozím diaminovým sloučeninám následujícího vzorce X.



a zavádí se jedna acylskupina (a zanechává se R¹ rovné atomu vodíku).

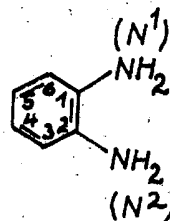
Jestliže, na druhou stranu, R¹ je jakýkoli jiný zbytek než atom vodíku, je příslušným diaminovým výchozím materiálem sloučenina nesoucí požadovaný zbytek R¹ vzorce XIII,



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

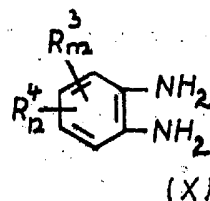
Příprava amidů acylací odpovídajících aminů, různými acylačními činidly je známá syntetická metoda. Tyto přípravy se provádějí běžně známými způsoby používanými pro tyto účely. Tak jestliže je acylačním činidlem anhydrid, reakce se s výhodou provádí při teplotě místnosti, jako rozpouštědlo se může použít přebytek anhydridu, s výjimkou případů amidů, kde R¹ je atom vodíku. Jestliže se používá acylhalogenid jako acylační činidlo, provádí se reakce nutně v přítomnosti akceptoru halogenovodíku a s výhodou v přítomnosti inertiálního 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 souhlase s běžnou nomenklaturní praxí je identifikace různých poloh substituentů následující:



kde buď atom dusíku obsahuje alkanoyl nebo jiný (R⁰, R¹) substituent, čísla polohy v kruhu jsou identifikována jako prvočíslo pro rozlišení od poloh na R⁰ nebo R¹ substituentech.

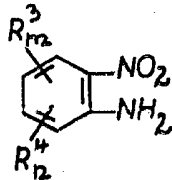
Výchozí materiály používané při postupu podle vynálezu se připravují známými postupy a některé z nich jsou obchodně dostupné. Výchozí materiály vzorce X



se připravují vícestupňovými syntesami, které jsou nutné 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 skupiny R³ a R⁴. Avšak někdy je výhodné, že se tyto substituenty, například nitroskupina nebo halogenskupina, zavádějí současně se syntetickými stupni vedoucími k zavedení aminoskupin.

Tak například, jestliže diamín je tetrasubstituovaný, nitruje se odpovídající tetrasubstituovaný benzen v obou zbývajících orthopolohách a nitroskupiny se pak redukuje.

Ty sloučeniny vzorce I, kde R^1 je substituent jiný než atom vodíku, se obecně připravují z diaminových výchozích materiálů, které již mají substituent R^1 . Tyto výchozí materiály se připravují z odpovídajících diaminových výchozích materiálů popsaných výše reakcí s příslušným acylhalogenidem. Alternativně se však tyto výchozí materiály mohou připravit z o-nitroanilinů:



acylací a následující redukcí, běžně známými způsoby.

Synthesa sloučenin vzorce I je popsána v následujících příkladech a umožňuje odborníkům provádění postupu podle vynálezu.

Příklad 1

3,4,5,6-tetrachlor-o-fenylendiamin (20 g) se rozpustí v 50 ml benzenu a 0,8 ml triethylaminu a roztok se zpracuje s trifluoracetanhydridem (1,84 g). Vzniklá reakční směs se zahřívá k varu 16 hodin, zahustí se na 20 ml a požadovaný N¹-trifluoracetyl-3',4',5',6'-tetrachlor-o-fenylendiamin se pak odfiltruje a překrystaluje z chloroformu. Produkt má b. t. 245 až 247 °C.

Příklad 2

Ostatní sloučeniny podle vynálezu se připraví postupem podle předcházejících příkladů za použití analogických výchozích materiálů. Tyto sloučeniny jsou následující:

N¹-trifluoracetyl-3'-nitro-5'-chlor-o-fenylendiamin, b. t. 184 až 186 °C, připravený reakcí trifluoracetanhydridu s 3-nitro-5-chlor-o-fenylendiaminem,

N¹-trifluoracetyl-N²-(2,4-dichlor-6-methoxybenzoyl)-6'-nitro-o-fenylendiamin, b. t. 200 až 201 °C.

Veškeré sloučeniny vzorce I 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-fenylendiaminů vzorce I. Avšak tyto sloučeniny se mohou také použít tak, že se využije selektivní herbicidní účinnost. 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 pouze požadovaný herbicidní účinek.

Pro herbicidní využitelnost sloučenin není rozhodující, zda je úplně hubena nežádoucí vegetace; je dostatečné, jestliže je nežádoucí vegetace pouze inhibována. Zejména co se týká selektivního účinku, inhibice nedosahující úplného zahubení, je dostačující, zejména jestliže se kombinuje s přírodními podmínkami, jako je omezená vlhkost, která má nejpříznivější vliv na vegetaci selektivně inhibovanou než na užitkové rostliny.

Sloučeniny vzorce I jsou vhodné k různým obměnám herbicidních aplikací.

Různé sloučeniny vzorce I, 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 mixéru. 4,5 litru této půdy se umístí do 25 × 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 baviníku 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 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 stanovování účinku směsi jako herbicidního prostředku pro použití před vzejitím se plocha připraví výše uvedeným způsobem a v den zasetí nebo v následující den se umístí v komoře opatřené točnou a odtahem vzduchu. Herbicidní směs, buď emulze pro postřik nebo smáčitelný prášek, se aplikuje na plochu modifikovaným de Vilbis atomizérem, připojeným na zdroj vzduchu. Dvanáct a půl milimetru směsi, která se má testovat, se pak aplikuje na každou plochu buď v den zasetí, nebo v následující den. Intensita 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 vypo-

čítáván pro hodnocení poškození průměr. Každá hodnocená sloučenina se upravuje pro postřik jedním z následujících postupů. V jednom testu se příslušná sloučenina smočí rozmícháním v třetí misce s jedním dílem monolaurátu polyoxyethylensorbitanu. Pět set dílů vody se pomalu přidá k vzniklé krémově zbarvené pastě a získá se vodná disperse se základní koncentrací 0,2 %. Disperse je vhodná pro aplikaci postřiku. V druhém postupu se sloučenina rozpustí v jednom dílu acetonu a acetonový roztok se

zředí devatenácti díly vody, obsahujícími 0,1 % monolaurátu polyoxyethylensorbitanu.

V následující tabulce 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	sója	rosička krvavá	merlík	bér	mračňák
N ¹ -trifluoracetyl-3',4',5',6'-tetrachlor-o-fenylendiamin	8,8	1	0	0	4	4	2	1
N ¹ -trifluoracetyl-3'-nitro-5'-chlor-o-fenylendiamin	8,8	1	0	1	4	4	2	3

Některé sloučeniny vzorce I byly hodnoceny po aplikaci po vzejtí u rostlin zahrnující kukurici a některé druhy plevelů. Vyhodnocování se provádí podle předcházejí-

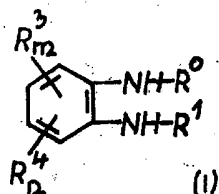
cího testu, s tou výjimkou, že testovaný roztok se aplikuje 9 až 12 dnů po přípravě a zasetí do půdy. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka II

sloučenina	Stupeň poškození při ošetření po vzejtí.					
	kg/ha	kukuřice	rosička krvavá	merlík	bér	mračňák
N ¹ -trifluoracetyl-3'-nitro- -5'-chlor-o-fenylendiamin	8,8	1	3	4	4	4
	4,4	2	4	4	4	4
	2,2	1	4	4	4	4
	1,1	1	4	4	3	4

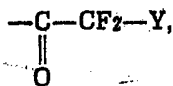
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

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



kde

R⁰ je 2,2-difluoralkanoyl zbytek vzorce



kde Y je atom fluoru,

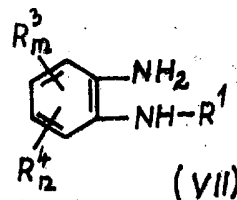
R¹ je atom vodíku nebo 2,4-dichlor-6-methoxybenzoyl,

R³ je atom chloru,

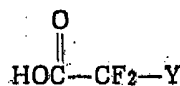
R⁴ je nitroskupina,

m je 0, 1 nebo 4,

n je 0 nebo 1, přičemž jestliže R¹ je atom vodíku, orthopoloha vůči —NH-R¹ nese jednu ze skupin označených R³ nebo R⁴, vyznačený tím, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce VII,



kde R¹, R³, R⁴, m a n mají význam uvedený výše, s acylačním činidlem obecného vzorce IV,



(IV)

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