

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 800832 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 800832

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C125/075
A01N 47/22

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 18.03.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 18.03.1980

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.01.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

05.04.1979 DE P_2913975.1

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Schering Aktiengesellschaft, Müllerstrasse 178, 13353 Berlin, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Arndt, Friedrich, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Boroschewski, Gerhard, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-(3- metoksikarbonyyliamino- fenyyli)-esterit, menetelmä näiden yhdisteiden valmistamiseksi
sekä niitä sisältävät selektiiviset herbisidiset aineet**

**N-(2- propinyl)-karbanilsyra-(3- metoksikarbonylamino-fenyl)-estrar, förfarande för framställning av desföreningar samt dessa
innehållande selektiva herbicida ämnen.**

Schering Aktiengesellschaft; Berliini ja Bergkamen, Müllerstrasse
170-178, 1 Berliini 65, Länsi-Saksa

N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-(3-metoksikarbonyyliamino-fenyyli)-esterit, menetelmä näiden yhdisteiden valmistamiseksi sekä niitä sisältävät selektiiviset herbisidiset aineet - N-(2-propinyli)-karbanilsyra-(3-metoksikarbonylamino-fenyl)-estrar, förfarande för framställning av dessa föreningar samt dessa innehållande selektiva herbizida ämnen

Keksintö koskee uusia N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-(3-metoksikarbonyyliamino-fenyyli)-estereitä, menetelmää näiden yhdisteiden valmistamiseksi sekä niitä sisältäviä selektiivisiä herbisidisiä aineita.

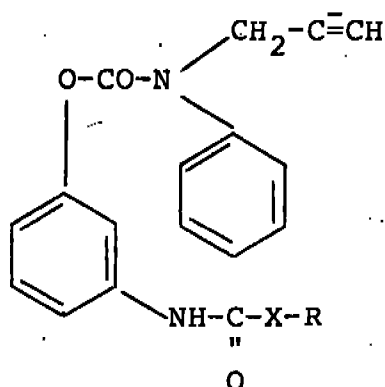
Karbaniilihappo-(3-alkoksikarbonyyli-aminofenyyli)-esterien tai diuretaanien herbisidinen vaikutus on jo tunnettu (saksalainen patenttijulkaisu 1 567 115).

Näillä yhdisteillä on kuitenkin riittävä selektiivisyys ainoastaan Beta-juurikkaita kohtaan. Tämän lisäksi on yhdisteiden vaikutuksessa havaittu suuria puutteita.

Esilläolevan keksinnön tehtävänä on kehittää rikkakasvien torjunta-aine, joka tehoaa myös vaikeasti torjuttaviin rikkakas-

veihin, erityisesti siedettävyyden tärkeitä viljelykasveja kohtaan ollessa täydellinen.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti aineella, joka on tunnettu siitä, että se sisältää yhtä tai useampaa N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-(3-metoksikarbonyyliamino-fenyyli)-esteriä, jolla on yleinen kaava:



jossa R on C_1 - C_4 -alkyyli, C_3 - C_4 -alkenyylit tai C_3 - C_4 -alkinyylit ja X on happi tai rikki.

Keksinnön mukaisilla yhdisteillä on yllättävää kyllä parempi selektiivinen herbisidinen vaikutus kuin tunnetuilla, rakenteeltaan vastaavilla, saman vaikutussuunnan omaavilla yhdisteillä.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden toinen teknisesti tärkeä etu on niiden käytännöllinen käyttö siten, että niitä voidaan käyttää uusina herbisideinä sellaisia resistenttejä rikkakasveja ja sekundäärikasvustoa vastaan, joita ei resistenssin muodostuksen johdosta voida enää torjua riittävästi käytännöstä tunnetuilla herbisideillä.

Keksinnön mukaisilla yhdisteillä on laaja lehtiin kohdistuva herbisidinen vaikutus. Niitä voidaan käyttää kaksisirkkaisen rikkakasvien torjuntaan. Yhdisteillä torjutaan käyttäen orastamisen jälkeen tapahtuvaa menetelmää peltorikkakasveja, kuten esim. seuraavia: *Stellaria media*, *Matricaria chamomilla*, *Lamium amplexicaule*, *Centaurea cyanus*, *Amarantus retroflexus*, *Solanum saccharoides*, *Eschholtzia californica*, *Ipomoea purpurea*, *Setaria italica* ja muita rikkakasveja.

Siemenrikkakasvien torjuntaan käytetään yleensä käyttö-määriä, jotka ovat 1-5 kg vaikuttavaa ainetta/ha. Tällöin osoit-tautuvat tunnetut vaikuttavat aineet yllättävän selektiivisiksi hyötykasviviljelmillä, kuten puuvilla-, peruna-, maissi-, vehnä- ja riisiviljelmillä.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää joko yksinään tai seoksena toistensa kanssa tai muiden vaikuttavien aineiden kans-sa. Mahdollisesti voidaan myös lisätä muita kasviensuojeluaineita tai tuholaistentorjunta-aineita aina halutun käyttötarkoituksen mukaan.

Mikäli on tarkoituksena laajentaa vaikutusspektriä, voidaan myös lisätä muita herbisidejä. Esimerkiksi soveltuvat herbisidi-sesti vaikuttavina sekoituspartnereina vaikuttavat aineet ryhmis-tä: triatsiinit, aminotriatsolit, anilidit, diatsiinit, urasiilit, alifaattiset karbonihapot ja aryylioksidikarbonihapot, hydratsidit, amidit, nitriilit, tällaisten karbonihappojen esterit, karbamidi-happo- ja tiokarbamidihappoesterit, virtsa-aineet, 2,3,6-trikloori-bentsyylioksi-isopropanoli ja rodaanipitoiset aineet mm. Muilla lisäaineilla tarkoitetaan esimerkiksi myös ei-kasvimyrkkyäisiä lisäaineita, - joiden käytöstä on herbisidien kohdalla tuloksena synergistisen vaikutuksen kohoaminen -, kuten kostutusaineita, emulgaattoreita, liuottimia ja öljymäisiä lisäaineita.

Tarkoituksenmukaisesti käytetään tunnettuja vaikuttavia aineita tai niiden seoksia valmisteina, kuten jauheina, sirote-aineina, granulaatteina, liuksina, emulsioina tai suspensioi-na, lisäten nestemäisiä ja/tai kiinteitä kantaja-aineita ja lai-mennusaineita ja mahdollisesti kostutus-, kiinnitys-, emulgointi- ja/tai dispergointiapuaineita.

Sopivia nestemäisiä kantaja-aineita ovat esimerkiksi vesi, alifaattiset ja aromaattiset hiilivedyt, kuten bentseeni, toluee-ni, ksyloli, sykloheksanoni, isoforoni, dimetyylisulfoksidi, di-metyyliformamidi, edelleen mineraaliöljyfraktiot.

Kiinteiksi kantaja-aineiksi soveltuvat mineraalimaat, esi-merkiksi tonsil, silikageeli, talkki, kaoliini, attaclay, kalkki-kivi, piihappo ja kasvikunnasta peräisin olevat tuotteet, kuten esim. jauhot.

Ulkopinta-aktiivisista aineista mainittakoon esimerkiksi

kalsiumligniinisulfonaatti, polyoksietyleenialkyylifenolieetteri, naftaliinisulfonihapot ja niiden suolat, fenolisulfonihapot ja niiden suolat, formaldehydikondensaattit, rasva-alkoholisulfaattit sekä substituoidut bentseenisulfonihapot ja niiden suolat.

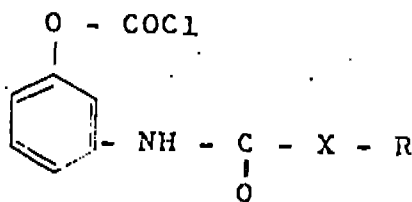
Vaikuttavan aineen tai vaikuttavien aineiden osuus eri valmisteissa voi vaihdella suuresti. Esimerkiksi sisältävät aineet noin 5-95 painoprosenttia vaikuttavia aineita, noin 95-5 painoprosenttia nestemäisiä tai kiinteitä kantaja-aineita sekä mahdollisesti aina 20 painoprosenttiin saakka ulkopinta-aktiivisia aineita.

Aineiden levittäminen voi tapahtua tavanomaisella tavalla, esimerkiksi käyttämällä vettä kantaja-aineena ruiskutusliuosmäärien ollessa noin 50-1000 litraa/ha. Aineiden käyttö niin sanotulla "Low-Volume-" ja "Ultra-Low-Volume-menetelmällä" on yhtä mahdollista kuin niiden käyttö niin sanottujen mikrogranulaattien muodossa.

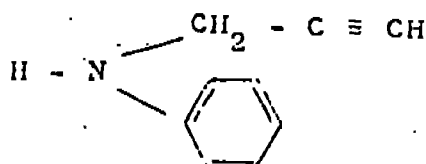
Keksinnön mukaisista yhdisteistä on erinomainen selektiivinen herbisidinen vaikutus erityyppisillä yhdisteillä, joissa edelläkuvatussa yleisessä kaavassa R on metyyli, etyyli, isopropyyli, allyyli, propinyyli, isobutyryyli, sek.-butyryyli, sek-butenyyli tai sek.-butinyyli ja X on happi tai rikki.

Uusia keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa esimerkiksi siten, että

a) annetaan yhdisteiden, joilla on yleinen kaava:

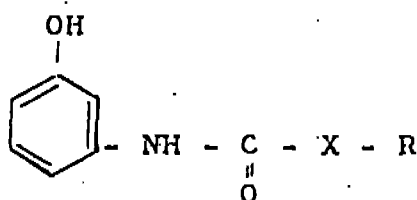


reagoida N-(2-propinyyli)-aniliinin kanssa

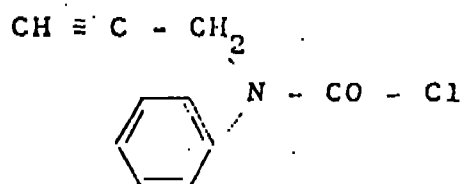


happoakseptorin läsnäollessa, esimerkiksi lisäämällä ylimäärä amiinia, tai epäorgaanista emästä, kuten esim. natronlipeätä, natriumkarbonaattia, kaliumkarbonaattia tai tertiääristä orgaanista emästä, kuten esim. trietyyliamiinia, tai

b) annetaan yhdisteiden, joilla on yleinen kaava:



reagoida tertiäärisen orgaanisen emäksen läsnäollessa, kuten esimerkiksi trietyyliamiinin tai pyridiinin läsnäollessa, tai alkali-suoloina N-fenyyli-N-(2-propinyyli)-karbamoyylikloridin kanssa, jolla on kaava:



lämpötilan ollessa 0-100° ja menetelmätuotteet eristetään tavanomaisella tavalla, jolloin R ja X merkitsevät samaa kuin edellä.

Seuraava esimerkki selventää keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistusta.

Esimerkki 1

N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-(3-metoksikarbonyyli-amino-fenyyli)-esteri

Liuokseen, jossa on 39,4 g (0,3 moolia) N-(2-propinyyli)-aniliinia 75 ml:ssa etikkahappoetyyliesteriä tiputetaan sekoittaen ja jäähdyttäen 8-12°C:seen liuos, jossa on 68,7 g (0,3 moolia) kloorimuurahaishappo-(3-metoksikarbonyyliaminofenyyli)-esteriä 150 ml:ssa etikkahappoetyyliesteriä ja samanaikaisesti liuos, jossa on 41,4 g (0,3 moolia) kaliumkarbonaattia 150 ml:ssa vettä. Sekoito-

taan edelleen 30 min. ajan 10°C:ssa, sitten erotetaan orgaaninen faasi ja lisäten jätettä pestään laimennetulla suolahapolla ja vedellä. Sen jälkeen kun on kuivattu magnesiumsulfaatilla haihdutetaan alennetussa paineessa ja lisätään 500 ml isopropyylieetteriä, minkä jälkeen reaktiotuote kiteytyy.

Saanto: 67,9 g = 69,8 % teoreettisesta määrästä.

Jp: 104°C

Vastaavalla tavalla voidaan valmistaa seuraavia keksinnön mukaisia yhdisteitä:

Yhdisteen nimi	Fysikaaliset vakiot
	Jp °C
N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo- /3-(metyylitio-karbonyyliamino)- fenyyli/-esteri	130
N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo- /3-(etyylitio-karbonyyliamino)- fenyyli/-esteri	99
N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo- /3-(2-propinyylioksikarbonyyliamino)- fenyyli/-esteri	118
N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo- /3-(2-metyylipropoksikarbonyyli- amino)-fenyyli/-esteri	108
N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo- (3-etoksikarbonyyliaminofenyyli)- esteri	101-103
N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo- /3-(1-metyylietoksikarbonyyliamino)- fenyyli/-esteri	78-79
N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo- /3-(1-metyyli-2-propenylioksi- karbonyyliamino)-fenyyli/-esteri	96-97

Keksinnön mukaiset yhdisteet liukenevat isoforoniin, sykloheksanoniin, asetoniin, tetrahydrofuraaniin, dimetyyliformamidiin, dimetyylisulfoksidiin ja muihin liuottimiin, mutta sen sijaan ne liukenevat huonosti veteen, bentseeniin, tolueneeniin mm.

Seuraavia esimerkkejä käytetään keksinnön mukaisten yhdisteiden käyttömahdollisuuksien selventämiseen, jolloin käyttö tapahtuu niiden valmistusten muodossa.

Esimerkki 2

Kasvihuoneessa ruiskutettiin taulukossa esitettyjä keksinnön mukaisia yhdisteitä vesipitoisina emulsioina tai suspensioina käyttömäärän ollessa 5 kg vaikuttavaa ainetta/ha 500 litrassa vettä/ha kasveihin käyttäen orastamisen jälkeen tapahtuvaa menetelmää.

Kolmen viikon kuluttua käsittelystä arvioitiin käsittelyn tulos, jolloin kaavion 0, 1, 2, 3, 4 mukaan

0 = ei mitään vaikutusta ja

4 = kasvien tuhoutuminen.

Tulos osoittaa, että yleensä saavutettiin kasvien tuhoutuminen.

Keksinnönmukainen yhdiste	Solanum	Brassica
N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo- /3-(metyyliitio-karbonyyliamino)- fenyyli/-esteri	4	4
N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo- /3-(etyyliitio-karbonyyliamino)- fenyyli/-esteri	4	4
N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo- /3-(2-propinyylioksikarbonyyli- amino)-fenyyli/-esteri	4	4
N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo- /3-(2-metyylipropoksikarbonyyli- amino)-fenyyli/-esteri	4	4
N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo- (3-etoksikarbonyyliaminofenyyli)- esteri	4	4
N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo- /3-(1-metyylietoksikarbonyyli- amino)-fenyyli/-esteri	4	4
N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo- /3-(1-metyyli-2-propenylioksikarbonyyli- liamino)-fenyyli/-esteri	4	4
Käsittelemätön	0	0

0 = ei mitään vaikutusta

4 = kasvien tuhoutuminen

Esimerkki 3

Kasvihuoneessa käsiteltiin taulukossa esitettyjä kasveja orastamisen jälkeen keksinnön mukaisella yhdisteellä ja tunnetulla yhdisteellä vesipitoisena emulsiona käyttömäärän ollessa 1 kg vaikuttavaa ainetta/ha siten, että valmisteet ruiskutettiin tasaisesti kasvien päälle.

Kolmen viikon kuluttua käsittelystä arvioitiin käsittelyn tulos kaavion 0-10 mukaan, jolloin

0 = täydellinen tuhoutuminen ja

10 = ei vahingoittumista.

Keksinnön mukaisella yhdisteellä oli erinomainen selektiivinen herbisidinen vaikutus, mitä tunnetulla yhdisteellä ei kuitenkaan ollut.

Puuvilla
 Maissi
 Vehnä
 Stellaria media
 Amaranthus retroflexus
 Chrysanthemum segetum
 Allium sp.
 Senecio vulgaris
 Setaria italica

Keksinnön mukainen yhdiste

N-(2-propinyyli)-karbaniili-
 happo-(3-etoksikarbonyyli-
 aminofenyyl)-esteri

Saksalaisen patenttijulkaisun
 1 567 151 mukainen vertailuaine:

3-metoksikarbonyyliamino-
 fenyyli-N-(3'-metyylifenyyli)-
 karbamaatti

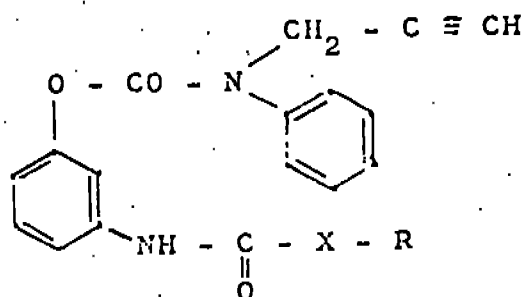
Käsittelemätön

0 = täydellinen tuhoutuminen
 10 = ei vahingoittumista

10	10	10	0	1	0	7	4
1	8	7	5	4	2	8	5
10	10	10	10	10	10	10	10

Patenttivaatimukset:

1. N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-(3-metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esterit, joilla on yleinen kaava:



jossa R on C_1 - C_4 -alkyyli, C_3 - C_4 -alkenyyli tai C_3 - C_4 -alkinyyli ja X on happi tai rikki.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset N-alkinyyli-karbaniilihappo-(3-metoksikarbonyyliamino-fenyyli)-esterit, joissa R on metyyli, etyyli, isopropyyli, allyyli, propinyyli, isobutylyli, sek.-butyyli, sek.-butenyyli tai sek.-butinyyli ja X on happi tai rikki.

3. N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-(3-metoksikarbonyyliamino)-fenyyli)-esteri.

4. N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-/3-(metyyliitio-karbonyyliamino)-fenyyli/-esteri.

5. N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-/3-(etyyliitio-karbonyyliamino)-fenyyli/-esteri.

6. N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-/3-(2-propinyylioksi-karbonyyliamino)-fenyyli/-esteri.

7. N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-/3-(2-metyylipropoksi-karbonyyliamino)-fenyyli/-esteri.

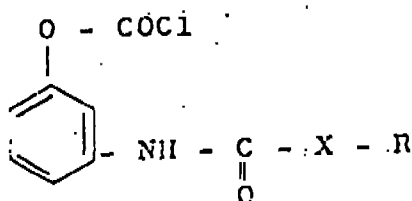
8. N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-(3-etoksikarbonyyliaminofenyyli)-esteri.

9. N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-/3-(1-metoksietoksi-karbonyyliamino)-fenyyli/-esteri.

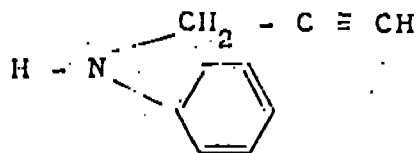
10. N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-/3-(1-metyyli-2-propenylioksikarbonyyliamino)-fenyyli/-esteri.

11. Tapa valmistaa patenttivaatimuksien 1-10 mukaisia N-(2-propinyyli)-karbaniilihappo-(3-metoksykarbonyyliaminofenyyli)-estereitä, t u n n e t t u siitä, että

a) yhdisteiden, joilla on yleinen kaava:

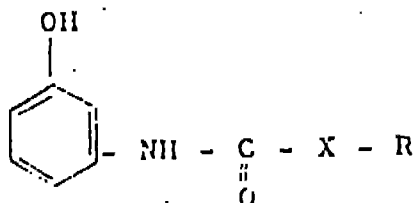


annetaan reagoida N-(2-propinyyli)-aniliinin kanssa



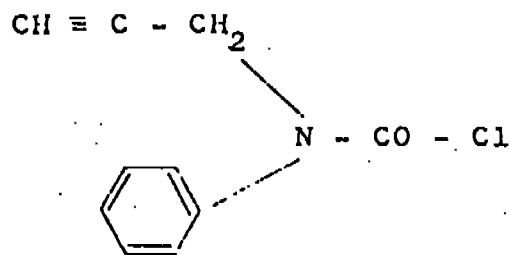
happoakseptorin läsnäollessa tai

b) yhdisteiden, joilla on yleinen kaava



annetaan reagoida tertiäärisen orgaanisen emäksen läsnäollessa

tai alkalisuoloina N-fenyyli-N-(2-propinyyli)-karbamoyylikloridin kanssa, jolla on kaava:



lämpötilan ollessa 0-100°C ja menetelmätuotteet eristetään tavanomaisella tavalla, jolloin R ja X merkitsevät samaa kuin edellä.

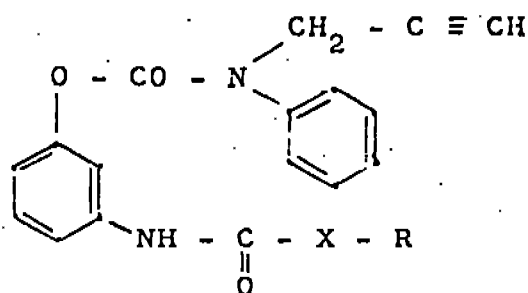
12. Selektiiviset herbisidiset aineet, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät yhtä tai useampaa patenttivaatimusten 1-10 mukaista N-(2-propinyyli)-alkinyyli-karbaniilihappo-(3-metoksikarbonyyliaminofenyyli)-esteriä.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukaiset selektiiviset herbisidiset aineet seoksena kantaja- ja/tai apuaineiden kanssa.

14. Patenttivaatimuksen 12 mukaiset selektiiviset herbisidiset aineet, jotka on valmistettu patenttivaatimuksen 11 mukaisen menetelmän mukaan.

Patentkrav:

1. N-(2-propinyl)-karbanilsyra-(3-metoxikarbonylamino)-fenyl)-ester med den allmänna formeln:



vari R är C₁-C₄-alkyl, C₃-C₄-alkenyl eller C₃-C₄-alkinyl och X är syre eller svavel.

2. N-alkinyl-karbanilsyra-(3-metoxikarbonylamino)-fenyl)-ester enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att R är metyl, etyl, isopropyl, allyl, propinyl, isobutyl, sek.-butyl, sek.-butenyl eller sek.-butinyl och X är syre eller svavel.

3. N-(2-propinyl)-karbanilsyra-(3-metoxikarbonylamino)-fenyl)-ester.

4. N-(2-propinyl)-karbanilsyra-/3-(metyltio-karbonylamino)-fenyl/-ester.

5. N-(2-propinyl)-karbanilsyra-/3-(etyltio-karbonylamino)-fenyl/-ester.

6. N-(2-propinyl)-karbanilsyra-/3-(2-propinyloxikarbonylamino)-fenyl/-ester.

7. N-(2-propinyl)-karbanilsyra-/3-(2-metylpropoxikarbonylamino)-fenyl/-ester.

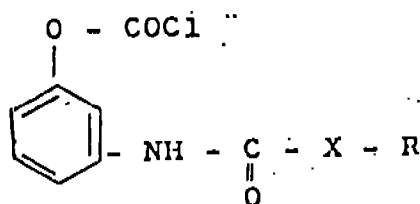
8. N-(2-propinyl)-karbanilsyra-(3-etoxikarbonylamino)-fenyl)-ester.

9. N-(2-propinyl)-karbanilsyra-/3-(1-metyletoxikarbonylamino)-fenyl/-ester.

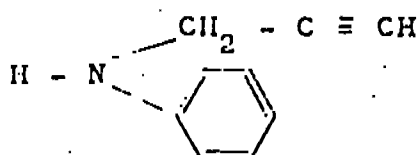
10. N-(2-propinyl)-karbanilsyra-/3-(1-metyl-2-propenyloxi-karbonylamino)-fenyl/-ester.

11. Förfarande för framställning av M-(2-propinyl)-karbanilsyra-(3-metoxikarbonylamino-fenyl)-estrar enligt patentkraven 1-10, k ä n n e t e c k n a t därav, att man

a) omsätter föreningar med den allmänna formeln:

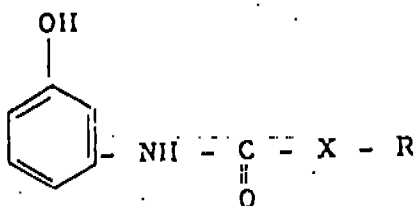


med N-(2-propinyl)-anilin



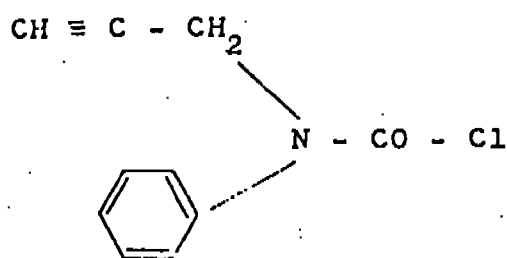
i närvaro av en syraacceptor eller

b) låter föreningar med den allmänna formeln



reagera i närvaro av en tertiär organisk bas eller som alkali-

salt med N-fenyl-N-(2-propinyl)-karbamoylchlorid med formeln:



vid temperaturer från 0° till 100°C och isolerar den erhållna produkten på sedvanligt sätt, varvid R och X har ovan angivna betydelse.

12. Selektiva herbicida medel, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller en eller flera N-(2-propinyl)-alkinyl-karbanilsyra-(3-metoxikarbonylaminofenyl)-estrar enligt patentkraven 1-10.

13. Selektiva herbicida medel enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de föreligger i blandning med bärare och/eller hjälpämnen.

14. Selektiva herbicida medel enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de framställts medelst förfarandet enligt patentkravet 11.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI 14 750699, H 773139, H 773187, C07C121/075

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saks. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

21.11.85

J. Helle

Allekirjoitus