

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁGORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

B

(11) 191 857

A bejelentés napja: (22) 83. 06. 23.

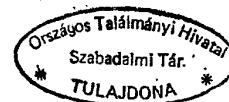
(21) 2230/83

A bejelentés elsőbbsége:

(33)
GB(32)
82. 06. 25.
82. 07. 12.(31)
/8218455/
/8220141/

A közzététel napja: (41) (42) 84. 06. 28.

Megjelent: (45) 88. 05. 30.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₄A 01 N 47/28
C 07 C 127/17
C 07 C 127/15

Feltaláló(k): (72)

VAN HELDEN Robert vegyész, SYRIE Johannes Leopold Marie
", BAARDMAN Frank vegyész, Amsterdam, NL

Szabadalmaz: (73)

Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Hága, NL

(54)

HATÓANYAGKÉNT KARBAMIDSZÁRMAZÉKOT TARTALMAZÓ HERBICID
KÉSZÍTMÉNYEK ÉS ELJÁRÁS A KARBAMIDSZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

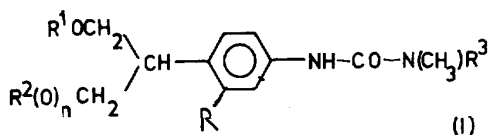
(57) KIVONAT

A készítmény hatóanyagként (I) általános képletű karbamidszármazékokat tartalmaz a — képletben

R jelentése halogénatom vagy 1—4 szénatomos alkilcsoport,
R³ jelentése metilcsoport,
n értéke 0 vagy 1 és ha n értéke 0,
akkor R² hidrogénatomot jelent és
R¹ jelentése 1—4 szénatomos alkilcsoport, és ha n értéke 1
R¹ és R² együtt 4—6 szénatomos (ciklo) alkilidén-, szulfinil-csoportot vagy

R⁴ —C—R⁵ általános képletű csoportot képeznek, — a képletben R⁴ jelentése hidrogénatom, 1—4 szénatomos alkil- vagy fenilcsoport, R⁵ jelentése hidrogénatom vagy 1—4 szénatomos alkilcsoport.

A találmány kiterjed az (I) általános képletű új vegyületek ismert módon történő előállítására is.



A találmány tárgya karbamid-származékot tartalmazó herbicid-készítmények és eljárás a karbamid-származékok előállítására.

Ismeretes, hogy bizonyos szubsztituált fenil-karbamid-vegyületek vagy származékaik hatásos herbicidek, lásd. 2.655.444–2.655.447 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokat. Azt találtuk, hogy bizonyos új szubsztituált fenil-karbamid-származékok is herbicid tulajdonságokat mutatnak.

A találmány szerinti új, (I) általános képletű karbamid-származékokat állítottunk elő – a képletben

R jelentése, halogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport;

R³ jelentése metilcsoport;

n értéke 0 vagy 1;

és ha n értéke 0, akkor R² hidrogénatomot jelent és

R¹ jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, és ha n értéke 1, akkor R¹ és R² együtt 4–6 szénatomos (ciklo)alkilidén-csoportot vagy szulfinilcsoportot vagy

R⁴–C–R⁵ általános képletű csoportot képez, a képletben R⁴ halogénatom, 1–4 szénatomos alkil- vagy fenilcsoport, R⁵ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport.

A találmány szerint előállított új vegyületeket tekinthetjük 2-/4-/3-metil-ureido-/fenil-/1-/3-propán(di)ol-származékainak, azaz olyan (I) általános képletű vegyület származékainak, ahol R=R¹=R²=R³=H. Azt találtuk, hogy az új vegyületek jó herbicid hatással rendelkeznek, különösen hogyha a szubsztituens csoportok nem túl nagyok. Előnyös, hogyha az egyes csoportok nem tartalmazzak 13-nál több szénatomot.

Az R¹ és R² helyén alkilidén-csoportot tartalmazó vegyületek fungicid hatásúak is lehetnek.

Az R szubsztituens lehet halogénatom, előnyösen fluor-, klór- vagy brómatom. R előnyösen klóratomot jelent. R másik előnyös jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, pl. metil-, etil-, propil-, izopropil-, butilcsoport, stb. Előnyösek a legfeljebb 4 szénatomos alkilcsoportok, különösen a metilcsoport.

Viszont, ha n értéke 1, akkor R¹ és R² együtt kétértékű csoportot képviselnek és így egy (Ia) általános képletű ciklus étert vagy észtert képeznek.

A kétértékű csoport a két oxigénatomot köti össze és így legalább 6-tagú gyűrűt képez. Előnyös a 6-tagú gyűrű, azaz előnyösen 1,3-dioxán-csoport vagy annak származéka vagy analógja van jelen az (Ia) általános képletű vegyületben. R¹ és R² együtt (ciklo)alkilidén-csoport, szulfinil vagy R⁴–C–R⁵ általános képletű csoportot jelent – ahol R⁴ és R⁵ jelentése a fenti.

Ha R¹ és R² együtt (ciklo)alkilidén-csoportot képvisel, akkor a kapott (Ia) általános képletű vegyület tartalmaz egy ciklusos (di)étert, amelyet közelebbről ciklusos formálnak, acetálnak vagy ketálnak nevezhetünk attól függően, hogy a két oxigénatomot összekötő szénatomhoz hány hidrogénatom kapcsolódik. A definí-

ció szerint a gyűrű 6-tagú, ha R¹ és R² együtt (ciklo)alkilidén-csoportot jelent.

Előnyösen R¹ és R² együtt metilén-csoportot jelent és így egy ciklusos formált és (más szempontból nézve a vegyületet) egy 1,3-dioxán-gyűrűt képez, lásd (1) általános képletű vegyület. Különösen előnyös, ha R¹ és R² együtt 2-butilidén- vagy 3-pentilidén-csoportot képez.

Egy másik változat szerint R¹ és R² előnyösen ciklopentilidén-csoportot is jelenthet és így egy ciklusos ketált képeznek. A kapott 1,3-dioxán-csoport egy spiro-szénatomon keresztül kapcsolódik a ciklopentán-gyűrűhöz, lásd (2) általános képletű vegyület.

Jó eredményeket kapunk, ha R¹ és R² együtt szulfinil-, azaz SO-csoportot jelentenek és így egy (3) általános képletű ciklusos észtert (szulfitot) képeznek.

Ahogy már említettük, R ezekben a képletekben előnyösen metilcsoportot vagy klóratomot jelent az ureidocsoporthoz viszonyított meta-helyzetben. A legjobb herbicid hatást azok a vegyületek mutatják, ahol R³ metilcsoportot jelent.

A találmány szerint az (I) illetve (Ia) általános képletű vegyületeket az analóg vegyületeknél önmagában ismert módszerrel állíthatjuk elő, különösen úgy, hogy egy (II) vagy (IIa) általános képletű anilint karbonil-halogeniddel (HalCON (CH₃)R³) pl. dimetil-karbamoil-halogeniddal, előnyösen kloriddal vagy foszfogénnel reagáltatunk és így egy (III) vagy (IIIa) általános képletű izocianátot kapunk, melyet dimetil-aminnaal reagáltatunk. A fenti képletekben R, R¹ és R² jelentése az (I) általános képletnél megadott.

Az eljárást előnyösen oldószer jelenlétében, pl. szénhidrogén, pl. toluol jelenlétében végezzük, 80–120 °C közötti hőmérsékleten. A reakciót előnyösen a használt oldószer reflux hőmérsékletén végezzük. Kívánt esetben a kapott (III) általános képletű izocianátot a reakcióelegyből izolálhatjuk, de előnyösen in situ reagáltatjuk dimetil-aminnaal. Ezt a reakciót 0–30 °C közötti hőmérsékleten, előnyösen szobahőmérsékleten végezzük. A kívánt terméket bármilyen módon izolálhatjuk.

A (II) általános képletű kiindulási anyagot előnyösen egy (IV) általános képletű vegyületből képezzük, ha n értéke 0, a nitrocsoporthoz és kettős kötés hidrogénezésével és ha szükséges előzőleg vagy utólag R szubsztituenssel szubsztituáljuk.

A (IIa) általános képletű kiindulási anyagot előnyösen (V) általános képletű vegyületből állítjuk elő, ha n=1, a nitrocsoporthoz hidrogénezésével és ha szükséges, akkor előzőleg vagy a reakció után a (IIa) általános képletű vegyületet R, R¹ és R² szubsztituenssel szubsztituáljuk.

A hidrogénezést katalitikus hidrogénezéssel, molekuláris hidrogénnel vagy más módon, pl. fémmel és savval végezhetjük. Előnyös, hogyha a nitrovegyület alkoholos oldatát finom eloszlású nikkellel vagy platínával keverjük hidrogéngáz alatt, 0–80 °C-on, pl. szobahőmérsékleten. Egy másik módszer szerint a nitrovegyület és fém, pl.

ón-granulátum elegyéhez sósavat adagolhatunk 50–100 °C-on vagy ammónium-bisulfidot adagolunk a nitrovegyület vizes-alkoholos oldatához. Az R^1 és R^2 csoporttal, illetve halogén-atommal történő szubsztituálást szintén ismert módon hajthatjuk végre, pl. észtereket savval vagy savanhidriddel vagy kloriddal történő reagáltatással állíthatunk elő és az alkoxidokat pedig nátriummal vagy káliummal történő reagáltatással kapjuk. Az (V) általános képletű vegyületet könnyen előállíthatjuk a megfelelő (4) általános képletű szubsztituált p-nitro-toluolból formaldehiddel történő reagáltatással bázis, pl. kálium-alkoxid jelenlétében 20–100 °C-on, oldószerben, pl. dimetil-formamidban és így az (V) általános képletű 1,3-propán-diolt kapjuk. A vegyületet 1,3-diklór-propán-származékká alakíthatjuk, melyet bázis hatására klór-propilén-vegyületté dehidro-halogénezhetjük, melyet megfelelő szerrel, pl. $NaOR^1$ általános képletű vegyülettel – R jelentése a fenti – a kívánt (IV) általános képletű vegyületté alakíthatunk.

Az (I) általános képletű vegyületekből herbicid készítményeket állíthatunk elő megfelelő hordozó segítségével. A találmány szerint előállított vegyületekkel a nemkívánt növényi növekedést gátolhatjuk meg oly módon, hogy a készítményt a helyszínen alkalmazzuk. Az alkalmazás pre- vagy poszt-emergens módon történhet. A hatóanyag dózisa 0,05–5 kg/ha között változhat.

Hordozóként bármilyen anyagot használhatunk, amely megkönnyíti az alkalmazást, pl. növényen, magon vagy talajban, vagy megkönnyíti a tárolást, a szállítást vagy a kezelést. A hordozó lehet szilárd vagy folyékony vagy a normál nyomáson gázhalmazállapotú anyagok is idetartoznak, melyeket cseppfolyósítottak vagy bármilyen rendszeresen használt formálási hordozóanyag használható. Előnyös, hogyha a készítmények 0,5–95 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak.

Szilárd hordozóként megemlíthetjük a természetes és szintetikus agyagokat, szilikátokat, pl. természetes szilícium-dioxidok, pl. diatomaföldek; magnézium-szilikátok, pl. talkumok; magnézium-alumínium-szilikátok, pl. attapulgitok és vermikulitok; alumínium-szilikátok, pl. kaolinit, montmorillonitok és csillámok; kalcium-karbonát; kalcium-szulfát; szintetikus hidratált szilikon-oxidok és szintetikus kalcium- vagy alumínium-szilikátok; elemek, pl. szén és kén; természetes és szintetikus agyagok, pl. kumargyanták, poli(vinil-klorid) és sztirolpolimerek és kopolimerek; szilárd poli(klór-fenolok); bitumen; viaszok, pl. méhviasz, paraffinviasz és klórozott ásványi viaszok; és szilárd trágyák, pl. szuperfoszfátok alkalmazhatók.

Folyékony hordozóként használhatók pl. a víz; alkoholok, pl. izopropanol és glikolok; ketonok, pl. acetone, metil-etil-keton, metil-izobutil-keton és ciklohexanon; éterek; aromás vagy aralifás szénhidrogének, pl. benzol, toluol és xilol; petróleum-frakciók, pl. kerozin és könnyű ásványi olajok; klórozott szénhidrogének,

pl. szén-tetraklorid, perklór-etilén és triklór-etán. Gyakran a különböző folyadékok elegye is előnyös.

A mezőgazdasági készítményeket gyakran koncentrált formákban formálják és szállítják, melyet közvetlenül alkalmazás előtt hígít a felhasználó. Kis mennyiségű hordozó, amely felületaktív szerként szolgál, megkönnyíti ezt a hígítási folyamatot. Így legalább egy hordozó a készítményben felületaktív anyag A készítmény legalább két segédanyagot tartalmaz, melyek közül legalább az egyik felületaktív.

Felületaktív szerként alkalmazhatunk emulgeáló szert, diszpergáló szert vagy nedvesítő szert és az lehet nemionos vagy ionos. Felületaktív szerként megemlíthetők a poliakrilsavak nátrium vagy kalcium-sói és lignin-szulfonsavak; a molekulában legalább 12 szénatomot tartalmazó zsírsavak, alifás aminok vagy amidok, etilén-oxidál és/vagy propilén-oxiddal képezett kondenzációs termékei; glicerín, szorbitán, szacharóz vagy pentaeritritol zsírsav-észterei, ezeknek etilén-oxiddal és/vagy propilén-oxiddal képezett konkenzátumai; zsíralkohol vagy alkil-fenolok, pl. p-oktil-fenol vagy p-oktil-krezol etilén-oxiddal és/vagy propilén-oxiddal képezett kondenzációs termékei, ezeknek a kondenzációs termékeknek a szulfátjai vagy szulfonátjai; kénsav vagy a molekulában legalább 10 szénatomot tartalmazó szulfonsav-észterek alkáli- vagy alkáliföld-fém-sói, előnyösen nátrium-sói, pl. nátrium-lauril-szulfát, nátrium-szekunder-alkil-szulfátok, szulfonált ricinusolaj nátrium-sói és nátrium-alkil-aril-szulfonátok, pl. nátrium-dodecil-benzol-szulfonát; etilén-oxid polimerjei és etilén-oxid és propilén-oxid kopolimerjei.

A találmány szerinti készítményeket formálhatjuk pl. nedvesíthető poroként, poroként, granulátumként, oldatként, emulgeálható koncentrátumként, emulzióként, szuszpenzió koncentrátumként és aeroszolként. A nedvesíthető porok rendszerint 25, 50 vagy 75 tömeg% hatóanyagot és ezenkívül szilárd inert hordozót, 3–10 tömeg% diszpergáló szert és szükség esetén 0–10 tömeg% stabilizáló szert és/vagy más adalékot, pl. tapadást elősegítő vagy penetráló szert tartalmazhatnak. A porokat rendszerint porkoncentrátum formájában formáljuk, melyeknek összetétele hasonló a nedvesíthető poréhoz diszpergáló szer nélkül és a szabadföldön hígítjuk ezeket a készítményeket további szilárd hordozóval és így 0,5–10 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak rendszerint. A granulátumokat úgy készítjük, hogy 1,676–0,152 mm részecskenagyságúak legyenek és agglomerációs vagy impregnálási technikával állíthatók elő. Általában a granulátumok 0,5–25 tömeg% hatóanyagot és 0–10 tömeg% adalékot, előnyösen stabilizáló szert és lassú lebomlást elősegítő, módosító anyagot és kötőanyagot tartalmaznak. Az ún. szárazon gördülékeny porok viszonylag kis granulátumokból állnak, melyek viszonylag nagy koncentrációban tartalmazzák a hatóanyagot. Az emulgeálható koncentrátumok rendszerint az oldószeren és szükség esetén egy segédoldósze-

ren kívül 10–50 tömeg/térfogat% hatóanyagot, 2–20 tömeg/térfogat% emulgeáló szert és 0,20 tömeg/térfogat% más adalékot, pl. stabilizáló szert, penetráló szert és korróziógátlót tartalmaznak. A szuszpenzió koncentrációját rendszert úgy sűrítjük, hogy tartalmazzanak egy stabil, nem-üledő gördülékeny terméket és rendszerint 10–70 tömeg% hatóanyagot, 0,5–15 tömeg% diszpergáló szert, 0,1–10 tömeg% szuszpendáló szert, pl. védő kolloidokat és tixotropszereket, 0–10 tömeg% más adalékot, pl. habzásgátlót, korróziógátlót, stabilizálót, penetrálószer és tapadást elősegítő szert, vizet és olyan szerves oldószert, amelyben a hatóanyag oldható, bizonyos szerves szilárd anyagokat vagy szervesen sókat oldott állapotban azért, hogy üledést meggátoljunk vagy vízhez fagyásgátlószert adjunk.

A vizes diszperziók és emulziók például olyan készítmények, amelyeket a nedvesíthető por vagy koncentrátum vizes hígításával állítunk elő, szintén a találmány körébe tartoznak. Az emulziók lehetnek víz az olajban vagy olaj a vízben típusúak és sűrű majonézszerű konzisztenciájuk lehet.

A készítmények más peszticid hatóanyagokkal is összekeverhetők, pl. inszekticid, herbicid vagy fungicid tulajdonságú hatóanyagokkal.

Az alábbi példák a találmány további részleteit szemléltetik. Az NMR-értékek kémiai eltolódások ppm-ben megadva, tetrametil-szilánhoz viszonyítva, CDCl_3 -ban.

1. példa

3-(4-) 3,5-dioxaciklohexil (3-metil-fenil)-1,1-dimetil-karbamid [(Ia) általános képlet, ahol $\text{R}=\text{R}^3=\text{CH}_3$, $\text{R}^1+\text{R}^2=\text{CH}_2$] a (52,5g (0,35 mól) 4-nitro-o-xilol, 28,7g (0,96 mól) para-formaldehid és 175 ml dimetil-formamid elegyét 25 °C-on keverjük olajfürdőben. 12,6 g (0,11 mól) káliumterc-butoxid 40 ml terc. butanolal készített szuszpenzióját adjuk hozzá 5 perc alatt. 15 perc múlva a hőmérsékletet lassan 50–60 °C-ra emeljük. 4 óra múlva 50–60 °C-on az elegyet hagyjuk szobahőmérsékletre lehűlni, 10 ml konc. sósavval megsavanyítjuk, majd 1,2 liter víz és 200 ml etil-acetát elegyébe öntjük.

Az első szilárd terméket szűréssel elkülönítjük, először vízzel, majd etil-acetáttal és pentánal mossuk és vákuumban 50 °C-on szárítjuk.

A szűrletek egyesített szerves rétegeit vizes nátrium-kloriddal mossuk, majd magnézium-szulfát felett szárítjuk és csökkentett nyomáson bepároljuk. A maradékot kloroformban felveszszük, a szilárd anyagokat leszűrjük és pentánnal keverve eltávolítjuk az át nem alakult kiindulási anyagot. Szűrés után a második termék-adagot vákuumban szárítjuk 50 °C-on. Mindkét termék 2-(2-metil-4-nitro-fenil)-1,3-propándiol tartalmazott sárga por formájában, az első termelése 29,3g (tisztaság: 98,7%), a második termék 12,4 g-ból állt (tisztaság: 94,7%). Az össz moláris termelés 55%.

4

b) 2,6 g (12,3 mmól) a) pont szerinti vegyület és 0,6 g (20 mmól) para-formaldehidet feloldunk 30 ml toluolban és hozzáadjuk katalitikus mennyiségű para-toluol-szulfonsavat. Az oldatot olajfürdőben keverjük 110 °C-on. Félóra múlva az egész kiindulási anyagot átalakítjuk. Az oldatot visszafolyató hűtő alatt melegítjük keverés közben további félóra hosszat és így eltávolítjuk a vizet egy Dean-Stark-féle vízelválasztó segítségével. A para-formaldehid feleslegét egyidejűleg távolítjuk el a reakcióedény falai felé és a hűtő felé szublimálással. Az oldószert lepároljuk és a 2,6 g visszamaradó szilárd anyag több mint 99%-os tisztaságú 4-(3,5-dioxaciklohexil)-3-metilnitrobenzolból áll. Termelés: 95%.

c) 2,6 g (11,7 mmól) 4-(3,5-dioxaciklohexil)-3-metil-nitrobenzolt, melyet a b) pont szerint állítottunk elő, feloldunk 50 ml metanolban és hozzáadjuk katalitikus mennyiségű 10 tömeg%-os platina csontszén katalizátort. A redukciót szobahőmérsékleten végezzük és atmoszféranyomáson dolgozó hidrogénező készüléket használunk. Kb. 750 ml (kb. 30mmól) hidrogénfogyasztás következett be 2 óra alatt. A katalizátort szűréssel eltávolítjuk, majd a reakcióelegyet szárazra pároljuk. Kvantitatív termeléssel 4-(3,5-dioxaciklohexil)-3-metil-anilint izolálunk.

d) 2,5 g (13,0 mmól) (c) pont szerint előállított vegyületet 15 ml etil-acetátban oldunk és hozzáadjuk 35 ml foszgén toluolos telített oldatához, keverés közben szobahőmérsékleten. A reakcióelegyet lassan visszafolyatási hőmérsékletig melegítjük és az oldaton egy intenzív száraz nitrogénáramot engedünk keresztül, hogy így a keletkező sósavat és a foszgén-felesleget eltávolítsuk. Egy óra múlva a reakcióelegyet hagyjuk lehűlni szobahőmérsékletre és hozzáadjuk dimetilamin telített toluolos oldatát 20 ml térfogatban. 1 óra múlva csapadék válik ki. A fehér csapadékot leszűrjük és toluol-ciklohexán és etil-acetát elegyből átkristályosítjuk. A kívánt karbamidszármazékot több mint 95%-os tisztaságban, 1,2 g mennyiségben kapjuk (6,44 mmól = 50%-os nem optimalizált termelés). A vegyület NMR-spektruma a következő: δ 2,35 (3H,s), 3,0 (6H,s), 3,4 (1H,m), 3,65–4,25 (4H,m), 4,73 (1H,d), 5,1 (1H,d), 6,35 (1H,s), 6,93–7,35 (3H, komplex).

50

2. példa

3-(4-) 1,5 dioxaspiro [5,5] undec-3-il-metil-fenil-1,1-dimetil-karbamid [(Ia) általános képlet, ahol $\text{R}=\text{R}^3=\text{CH}_3$, $\text{R}^1+\text{R}^2=\text{ciklohexilidén}$]

a) A 2-(2-metil-4-nitro-fenil)-1,3-propándiolat az 1a) példa szerint állítjuk elő.

b) 2,1 g (10 mmól) fenti vegyületet és 1,1 g (11 mmól) ciklohexanont 30 ml toluolban oldunk és hozzáadjuk katalitikus mennyiségű para-toluol-szulfonsavat. Az oldatot keverés közben visszafolyató hűtő alatt melegítjük és ezalatt a vizet Dean-Stark-féle vízelválasztó segítségével folyamatosan eltávolítjuk. Amikor a víz elválasztása megszűnik, kb. 1 óra múlva, az

65

oldószeret lepároljuk. A visszamaradó 2,8 g termék 90%-os tisztaságú 4-(1,5-dioxaspiro[5,5] undec-3-il)-3-metil-nitrobenzolból áll. Termelés: 96%.

c) és d) Az így kapott vegyületet az 1c) és d) példában leírt módon a karbamid származékává alakítjuk. A termék 2,3 g cím szerinti vegyületből áll, tisztaság több mint 90%, termelés 73 mól%. Az NMR-spektrum a következő: δ 1,2-2,1 (1OH, komplex), 2,35 (3H,s), 3,0 (6H,s), 3,3 (1H,m), 3,65-4,2 (4H,m), 6,3 (1H,s), 7,1-7,3 (3H, komplex).

Egy másik eljárásváltozat szerint a hidrogénezés és a ciklohexilidén-csoport bevezetésének sorrendjét megcseréltük:

b') 5,0 g (23,7 mmól) 2-(2-metil-4-nitro-fenil)-1,3-propándiol 50 ml metanolban oldunk és katalitikus mennyiségű 10 tömeg%-os platina-csontszén katalizátort adunk hozzá. A redukciót szobahőmérsékleten végezzük, atmoszféra nyomáson működő hidrogénező készülékben. Kb. 2 liter, azaz 80 mmól hidrogént fogyasztott el az elegy. A katalizátort szűrővel eltávolítjuk és a reakcióelegyet szárazra pároljuk. A 2-(4-amino-2-metil-fenil)-1,3-propándiol kvantitatív termékkel izoláljuk.

c') 100 mg (0,55 mmól) 2-(4-amino-2-metil-fenil)-1,3-propándiol és 150 mg ciklohexanont 5 ml toluolban feloldunk és katalitikus mennyiségű p-toluol-szulfonsavat adunk hozzá. Az oldatot visszafolyató hűtő alatt melegítjük keverés közben. Amikor a víz kondenzálása a falra és a hűtőre megszűnik, kb. másfél óra múlva, az oldószeret lepároljuk. A visszamaradó 0,21 g olaj ciklohexanonból és 4-(1,5-dioxaspiro[5,5] undec-3-il)-3-metil-anilinből származó imint tartalmaz. Az imint dietil-éterben felvesszük és a szerves oldatot 5 ml 5 mól%-os vizes nátrium-hidrogén-karbonáttal mossuk. A szerves fázist magnézium-szulfát felett szárítjuk és csökkentett nyomáson bepároljuk. A visszamaradó 70 mg olaj 4-(1,5-dioxaspiro[5,5] undec-3-il)-3-metil-anilinből áll, melyet az 1d) példában leírt módon karbamiddá alakítunk.

3. példa

2-(4-) 3,3-dimetil-ureido (-2-metil-fenil)-1,3-propándiol-szulfít
[(1a) általános képlet, ahol $R=R^3$ = metilcsoport, $R^1 + R^2 = SO$]

a), b') Az 1a) példa szerint előállított 2-(2-metil-4-nitro-fenil)-1,3-propándiol a 2b') példában leírt módon a megfelelő aminovegyületté hidrogénezünk.

c') 0,8 g (4,4 mmól) (2-4-amino-2-metil-fenil)-1,3-propándiol diklór-metán és dioxán 20 ml 1:1 térfogat arányú elegyében feloldjuk és 30 perc alatt 1,6 g (13,2 mmól) tionil-kloridot adunk hozzá szobahőmérsékleten. Az oldatot visszafolyató hűtő alatt keverés közben további 1 óra hosszat melegítjük. Az oldószeret bepároljuk, a maradékot nátrium-hidrogén-karbonát vizes oldatával semlegesítjük és a vizes oldatot diklór-

metánnal alaposan extraháljuk. A szerves réteget magnézium-szulfát felett szárítjuk és szárazra pároljuk. 0,9 g visszamaradó olaj, több mint 90% tisztaságú 2-(4-amino-2-metil-fenil)-1,3-propándiol-szulfítból áll. Termelés: 90%.

d) A c') példában előállított 0,9 g aminovegyületet az 1d) példában leírt módon karbamid származékává alakítjuk. A végtermék 0,65 g cím szerinti vegyületből áll, tisztaság több mint 90%, termelés 61 mól%. Az NMR-spektrum a következő: δ 2,35 (3H,s), 3,0 (6H,s), 3,8 (2H,m), 4,15 (1H,m), 4,9 (2H,m), 6,4 (1H,s), 7,0-7,35 (3H, komplex).

Egy másik változat szerint a hidrogénezést és a szulfínilcsoport bevezetését sorrendben felcseréltük:

a) A 2-(2-metil-4-nitro-fenil)-1,3-propándiol az 1a) példában leírt módon állítottuk elő.

b) 1,5 ml (0,021 mól) tionil-kloridot hozzácszepegtetünk 1,5 g (0,0071 mól) 2-(2-metil-4-nitro-fenil)-1,3-propándiol 10 ml toluollal és 1,5 ml dietil-éterrel készített szuszpenzióhoz, melyet szobahőmérsékleten tartunk vízfürdő segítségével. Az elegyet 1,5 óra hosszat keverjük, majd óvatosan vizet adunk hozzá. A friss víz hozzáadása az elkülönített szerves fázishoz, kristályos anyag keletkezését váltotta ki. A kristályokat leszűrjük, vákuumban szárítjuk. Ily módon közel színtelen anyagot kapunk 0,7 g mennyiségben, 95%-os tiszta szulfít keletkezik, 40%-os termékkel. Az összeöntött szerves szűrleteket vízzel mossuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk és csökkentett nyomáson bepároljuk. 0,7 g maradékot kapunk, amely gázfolyadékkromatográfián kimutatva 63% 2-(2-metil-4-nitro-fenil)-1,3-propándiol-szulfítot tartalmaz.

c) 0,45 g (1,75 mmól) b) lépés szerint előállított vegyületet feloldunk 50 ml metanolban és hozzáadunk katalitikus mennyiségben 10%-os platina/csontszén katalizátort. A redukciót szobahőmérsékleten végezzük atmoszféra nyomáson működő hidrogénező készülékben és 150 ml, azaz kb. 6 mmól hidrogén fogyott. A reakcióedény kinyitása után merkaptánszerű szagot lehet érezni. A katalizátort szűrővel eltávolítjuk és a reakcióelegyet szárazra pároljuk. A 2-(4-amino-2-metil-fenil)-1,3-propándiol-szulfít 90% terméket tartalmaz (vékonyréteggromatográfiás terület%). Ezt ennek a példának a d) pontjában leírt módon karbamid-származékká alakítjuk.

4. példa

3-(3-klór-4-(1,5-dioxaspiro [5,5] undec-3-fenil)-1,1-dimetil-karbamid

[(1a) általános képlet, ahol $R=Cl$, $R^1 + R^2$ = ciklohexilidén, $R^3 = CH_3$].

Ezt a vegyületet teljesen a 2. példa analógiájára állítottuk elő, ahol a vegyületben klór helyett CH_3 csoport van.

Az NMR-spektrum a következő: δ 1,2-2,1 (1OH, komplex), 3,0 (6H,s), 3,35 (1H,m), 4,0 (4H,d), 6,35 (1H,s), 7,1-7,5 (3H, komplex).

5. példa

3-(4-) 1-metoxi-2-propil)-3-metil-fenil-1,1-dimetil-karbamid

[(I) általános képlet, ahol $R=R^1=R^3=CH_3$, $R^2=H$, $n=0$]

a) A 2-(2-metil-4-nitro-fenil)-1,3-propándiolat az Ia) példában leírt módon állítottuk elő.

b) 13,5 g (0,064 mól) a) pont szerint előállított vegyület 3,6 ml (0,046 mól) piridinnel és 90 ml toluollal készített szuszpenzióját 70–80 °C-on olajfürdőn keverjük. 10 perc leforgása alatt 14 ml (0,20 mól) tionil-kloridot adunk hozzá. Az adagolás után 1 órával az elegyet szobahőmérsékletre hűtjük és lassan hozzáadunk 50 ml vizet.

A toluolos réteget vízzel mossuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk és csökkentett nyomáson bepároljuk. A 15,8 g maradék 91% tisztaságú 1,3-diklór-2-(2-metil-4-nitro-fenil)-propánt tartalmaz; termelés: közel kvantitatív. A termék állás hatására kristályosodik.

c) 0,6 g kálium-tere-butoxidot adunk 1,2 g (5 mmól) b) példa szerint előállított vegyület 10 ml terc-butanollal készített szuszpenziójához szobahőmérsékleten. Fehér kálium-klorid válik ki. 1 óra alatt a reakció befejeződik és 3-klór-2-(2-metil-4-nitro-fenil)-propén keletkezik kvantitatív termeléssel.

Ehhez az elegyhez 2,5 ml 30 mól%-os nátrium-metilát 14 mmól metanollal készített elegyét adjuk szobahőmérsékleten keverés közben. A reakció 4 óra alatt befejeződik. A szilárd anyagot szűrővel eltávolítjuk és az oldószert lepároljuk. A terméket kloroformban felvesszük, vízzel mossuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk és a kloroformot lepároljuk. 0,95 g 3-metoxi-2-(2-metil-4-nitro-fenil)-propánt izolálunk 85%-os tisztaságban, 92%-os termeléssel.

d) A c) pont szerint előállított terméket feloldjuk 30 ml metanolban és hozzáadunk katalitikus mennyiségű 10 tömeg%-os platina/csontszén katalizátort. A hidrogénezést szobahőmérsékleten, atmoszféra nyomáson, hidrogénző készülékben végezzük. 435 ml hidrogén (17,4 mmól) fogyott. A katalizátort leszűrjük és a reakcióelegyet szárazra pároljuk. 0,8 g 1-metoxi-2-(4-amino-2-metil-fenil)-propánt izolálunk 97%-os termeléssel, 75%-os tisztaságban.

e) 1,0 g (5,6 mmól) d) pont szerinti előállított vegyületet 10 ml etil-acetátban feloldunk és hozzáadjuk 35 ml foszgén toluolos telített oldatához keverés közben, szobahőmérsékleten. A reakcióelegyet lassan visszafolyatási hőmérsékletig melegítjük és az oldaton intenzíven száraz nitrogénáramot engedünk keresztül, hogy a keletkező sósavat és a foszgén-felesleget eltávolítsuk. 1 óra múlva a reakcióelegyet szobahőmérsékletre lehűtjük és hozzáadjuk dimetil-amin toluollal készített, telített 15 ml-es oldatát. 30 percig keverjük, majd az oldószert lepároljuk. 0,4 g 3-(4-metoxi-propilén-3-metil-fenil)-1,1-dimetil-karbamidot izolálunk 30%-os termeléssel, több mint 90%-os tisztaságban. Az NMR-spektrum a következő:

δ 1,2 (3H, 2 dublett), 2,25 (3H,s), 3,0 (6H,s), 3,0–3,5 (3H, komplex), 3,35 (3H,s), 6,35 (1H,s), 6,95–7,35 (3H, komplex).

6–16. példa

Az előző példák analógiájára további vegyületeket állítottunk elő, melyeknek részleteit az I. táblázat tartalmazza. Valamennyi vegyületet (Ia) általános képletű, ahol $R^3=CH_3$ és $R=CH_3$ helyzetben az ureidocsoporthoz képest.

I. táblázat

Példa	R^1+R^2	Op. (°C)
20 6.	3-pentilidén	132-133
7.	ciklopentilidén	149-151
8.	2-butilidén (A*)	126-128
9.	2-butilidén (B*)	128-130
10.	2-butilidén (8. és 9. elegye)	—
25 11.	3-metil-2-butilidén (A*)	129-130
12.	3-metil-2-butilidén (B*)	—
13.	2-pentilidén	101-103
14.	4-heptilidén	131-133
15.	1-fenil-etilidén	116-118
30 16.	izopropilidén	164-166

*Az (V) képletű nitrovegyület elegynek megfelelő oszlopkromatográfiásan elkülönített izomer. Az A-val jelölt izomerek gyorsabban futnak, mint a B-vel jelöltek.

17. példa

40 Herbicid aktivitás

A herbicid hatás kiértékelésére az alábbi növényeken próbáltuk ki a találmány szerint előállított vegyületeket: kukorica, Zea mays (Mz); rizs, Oryza sativa (R); közönséges kakaslábfiú, Echinochloa crusgalli (BG); zab, Avena sativa (O); lenmag, Linum usitatissimum (L); mustár, Sinapis alba (M); cukorrépa, Beta vulgaris (SB) és szójabab, Glycine max (S).

50 A teszteket két kategóriában végeztük pre-emergens és poszt-emergens alkalmazási módon. A pre-emergens tesztek során a talajba permeteztük a találmány szerint előállított vegyületből készített folyadékkészítményt, amely talajba 55 előzőleg bevetettük a fent említett növényfajták magvait. A poszt-emergens teszt során két típusú tesztet végeztünk, a talajáztatás és lombpermetezés tesztet. A talajáztatási tesztben a talajt, amelyben a palánták nőnek, a találmány szerinti 60 vegyületet tartalmazó folyadékkészítménnyel áztattuk és a lomb-spray tesztben pedig a palántákat permeteztük be ezzel a készítménnyel. A teszt során használt talaj mezőgazdasági agyagtalaj volt.

65

A teszt során használt készítményeket úgy állítottuk elő, hogy vízzel hígítottuk a teszt-vegyületek 0,4 tömeg% alkil-fenol és etilén-oxid kondenzátumot, felületaktív anyagot tartalmazó acetonos oldatát. A felületaktív anyag TRITON X-155 márkanéven hozzáférhető. Az acetonos oldatokat vízzel hígítottuk és a kapott készítményeket 5 kg és/vagy 1 kg hatóanyag/ha dózis mennyiségben alkalmaztuk, hektáronként 600 liter térfogatnak megfelelően a talaj- és a lombpermetezési tesztekben és 10 kg hatóanyag/ha dózis-szintet alkalmaztunk 3000 liter/ ha térfogatnak megfelelően a talajáztatási tesztben.

A pre-emergens teszt során kontrollként a

kezeletlen bevetett talajt és a poszt-emergens teszt során a palántákat tartalmazó kezeletlen talajt alkalmaztuk.

5 A teszt-vegyületek herbicid hatását vizuálisan értékeltük ki a lombozat és a talaj bepermetezése után 12 nappal és a talajáztatás után 13 nappal és egy 0-tól 9-ig terjedő skálán értékeltük ki.

10 A 0 jelzi a kezeletlen kontroll növekedését és a 9 jelzi a pusztulást. A lineáris skálán egy egységyi növekedés 10%-os hatásnövekedést jelent. A kötőjel azt mutatja, hogy nem történt tesztelés vagy más okból nincs eredmény.

15 A teszt-eredményeket a II. táblázat tartalmazza.

II. táblázat

A vegyület példa száma	Talajáztatás 10 kg/ha								Dózis kg/ha	Lombpermetezés								Pre-emergens									
	Mz	R	B	G	O	L	M	SB		S	Mz	R	B	G	O	L	M	SB	S	Mz	R	B	G	O	L	M	SB
1.	7	9	8	9	9	9	9	9	5 1	6	6	7	7	8	9	9	9	4	0	9	6	6	8	9	9	4	0
2.	6	8	9	1	9	9	9	9	5 1	0	2	9	2	9	9	9	8	2	2	9	0	5	9	9	9	0	0
3.	7	9	9	9	9	9	9	9	5 1	1	5	9	8	9	9	9	9	2	2	8	7	6	9	9	9	4	0
4.	2	3	4	1	7	9	9	4	5 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3
5.	6	8	9	9	9	9	9	9	5 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4
6.	4	6	8	7	8	9	9	8	5 1	4	4	9	6	8	9	9	8	0	0	0	0	4	7	7	0	0	0
7.	3	7	8	7	9	9	9	8	5 1	3	5	9	6	9	9	9	7	0	0	3	4	2	8	8	4	0	0
8.	3	6	9	6	8	9	9	8	5 1	4	3	8	6	8	9	9	8	0	0	4	0	5	7	8	0	0	0
9	2	7	8	7	9	9	9	6	5 1	6	5	9	7	9	9	9	7	0	0	5	2	2	7	7	0	0	0
11.	4	6	8	6	8	9	9	8	5 1	4	5	9	6	8	9	9	8	0	0	0	0	2	6	7	0	0	0
12.	3	6	8	6	8	9	9	8	5 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0
13.	—	—	—	—	—	—	—	—	5 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0
14.	2	3	7	8	9	8	9	4	5 1	3	5	9	7	9	9	9	8	0	3	4	0	0	7	9	0	0	0
15.	1	2	2	4	8	9	9	6	5 1	4	3	9	4	8	9	9	6	0	0	0	0	0	8	9	0	0	0
16.	6	9	9	8	9	9	9	9	5 1	7	9	9	7	9	9	9	9	5	3	9	7	9	9	9	6	3	3

Összehasonlító teszt-eredmények
A 17. példában leírt módszerekhez hasonló
tesztet hajtottunk végre a kereskedelmi forga-

lomban lévő herbicid hatású SUFFIX (2-N-ben-
zoil-3,4-diklór-anilin-etil-propionát). Az eredmé-
nyeket az alábbi táblázat foglalja össze.

III. táblázat

Talajáztatás 10 kg/ha										Dózis kg/ha	Lombpermetezés										Pre-emergens									
Mz	R	BG	O	L	M	SB	S			5	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S			Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		
0	3	0	8	0	0	0	0			1	0	0	0	7	7	4	2	8			2	6	2	7	5	2	2	0		
											0	0	0	7	7	3	0	7			0	4	0	4	2	1	0	0		

Látható, hogy az ismert készítmény sok faj
ellen nem bizonyult hatásosnak, míg az új készít-
mények hatásspektruma igen széles.

Formálási példák

1. Az alábbi összetételű nedvesíthető port állít-
juk elő:

95 g pl. 9. példa szerinti hatóanyagot összeke-
verünk 3 g nátrium-polimetakriláttal mint disz-
pergáló szerrel és 2 g nátrium-dioktil-szulfo-szuk-
cináttal mint nedvesítőszerszel.

A 95 tömeg%-os készítményt hígíthatjuk tisz-
ta száraz agyaggal és akkor hígabb készítménye-
ket kapunk.

2. Az alábbi 2 tömeg%-os porkészítményt
állítjuk elő.

2 g pl. 6. példa szerinti hatóanyagot 40 g tisz-
ta száraz agyaggal összekeverünk kalapácsos ma-
lomban. A terméket még hígítjuk agyaggal és
100 g formált készítményt kapunk.

Szabadalmi igénypontok

1. Herbicid-készítmény, *azzal jellemezve*, hogy
hatóanyagként 0,1–95 tömeg% (Ia) általános
képletű karbamid-származékot – a képletben.

R jelentése halogénatom vagy 1-4 szén-
atomos alkilcsoport,

R³ jelentése metilcsoport és

R¹+R² együtt 4-6 szénatomos (ciklo)-alkili-
dén-, szulfinil-csoportot vagy

R⁴-C-R⁵ általános képletű csopor-
tot képeznek – a képletben R⁴ jelen-
tése hidrogénatom, 1-4 szénatomos alk-
il- vagy fenilcsoport, R⁵ jelentése
hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos
alkilcsoport tartalmaz, szilárd hordo-
zókkal, előnyösen agyagokkal, vagy folyékony
hordozókkal, előnyösen ketonokkal és adott
esetben felületaktív anyagokkal, előnyösen ani-
onos vagy nemionos felületaktív anyagokkal
együtt.

Elsőbbsége: 1982. 06. 25.

2. Herbicid-készítmény, *azzal jellemezve*, hogy
hatóanyagként 0,1-95 tömeg% (I) általános
képletű karbamid-származékot – a képletben.
n értéke 0

R jelentése halogénatom vagy 1-4 szén-
atomos alkilcsoport,

R¹ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport,

R² jelentése hidrogénatom,

R³ jelentése metilcsoport tartalmaz szil-
árd hordozókkal, előnyösen agyagokkal, vagy
folyékony hordozókkal, előnyösen ketonokkal
és adott esetben felületaktív anyagokkal, elő-
nyösen anionos vagy nemionos felületaktív
anyagokkal együtt.

25 Elsőbbsége: 1982. 07. 12.

3. Az 1. igénypont szerinti készítmény *azzal
jellemezve*, hogy olyan (Ia) általános képletű ha-
tóanyagot tartalmaz, ahol a képletben R jelenté-
se klóratom vagy metilcsoport.

Elsőbbsége: 1982. 06. 25.

4. Az 1. igénypont szerinti készítmény *azzal
jellemezve*, hogy az (Ia) általános képletben R¹
és R² együtt 2-butilidén- vagy 3-pentilidén-cso-
portot jelent.

Elsőbbsége: 1982. 06. 25.

5. Az 1. igénypont szerinti készítmény *azzal
jellemezve*, hogy R¹ és R² együtt ciklopentili-
dén-csoportot képez.

Elsőbbsége: 1982. 06. 25.

6. Az 1. igénypont szerinti készítmény *azzal
jellemezve*, hogy az (Ia) általános képletben
R¹+R² CH₃-C-C₂H₅ csoportot képez.

Elsőbbsége: 1982. 06. 25.

7. Az 1. igénypont szerinti készítmény *azzal
jellemezve*, hogy olyan (I) általános képletű ha-
tóanyagot tartalmaz, ahol a képletben R jelenté-
se klóratom vagy metilcsoport.

Elsőbbsége: 1982. 07. 12.

8. Eljárás (Ia) általános képletű karbamid-
származékok, a képletben

R jelentése halogénatom vagy 1-4 szén-
atomos alkilcsoport,

R³ jelentése metilcsoport,

R¹+R² együtt: 4-6 szénatomos (ciklo) alkili-
dén-, szulfinil-csoportot vagy

R⁴-C-R⁵ általános képletű csopor-
tot képeznek – a képletben R⁴ jelen-
tése hidrogénatom, 1-4 szénatomos
alkil- vagy fenilcsoport, R⁵ jelenté-
se hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos
alkilcsoport előállítására *azzal jelle-*

60 *mezve*, hogy (IIa) általános képletű anilin-szár-
65

mazékot a képletben R^1 , R^2 , R jelentése a fenti-foszgénnel reagáltatunk és a kapott (IIIa) általános képletű izocianátot dimetil-aminnal reagáltatjuk.

Elsőbbsége: 1982. 06. 25.

9. Eljárás az (I) általános képletű karbamid-származékok – a képletben

n értéke 0,

R jelentése halogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport,

5

10

R^1 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport,

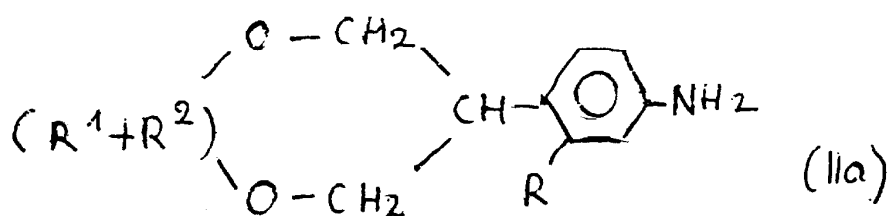
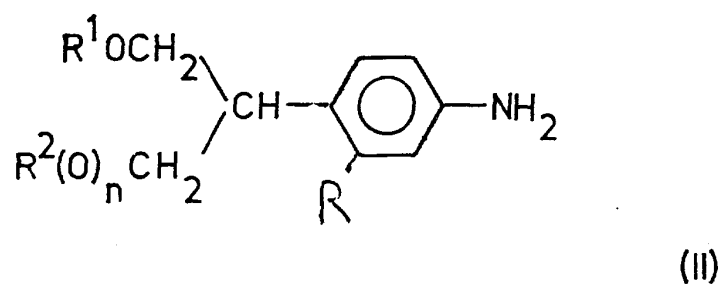
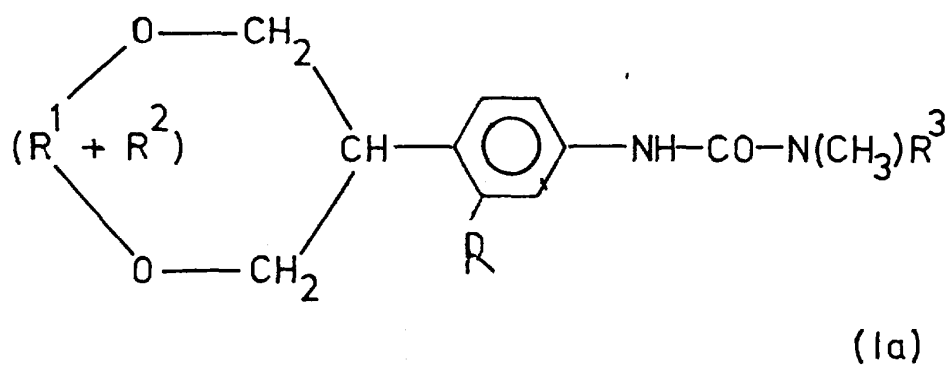
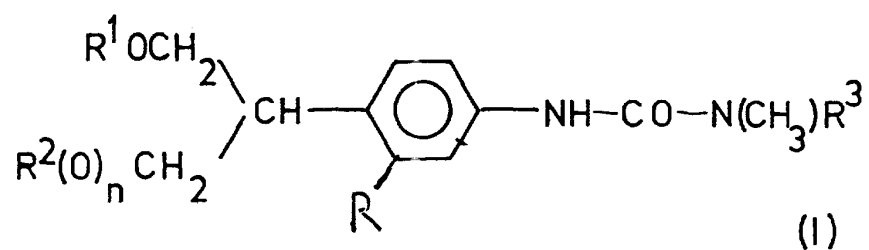
R^2 jelentése hidrogénatom,

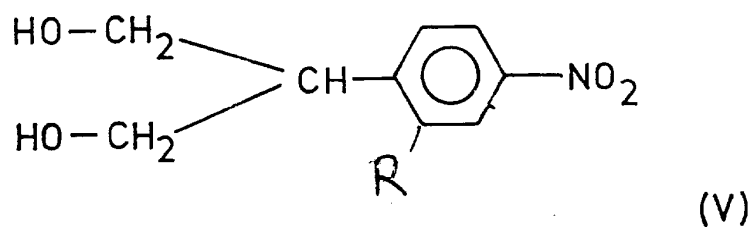
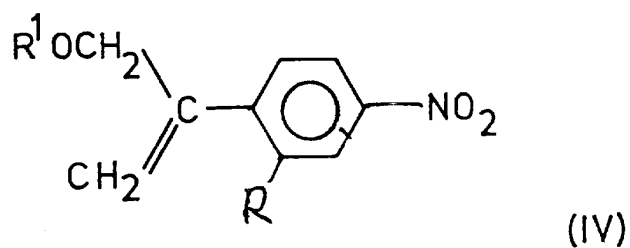
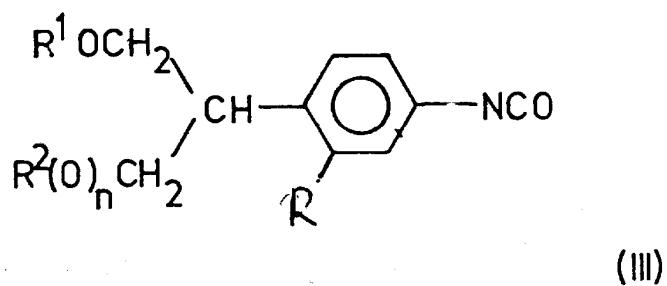
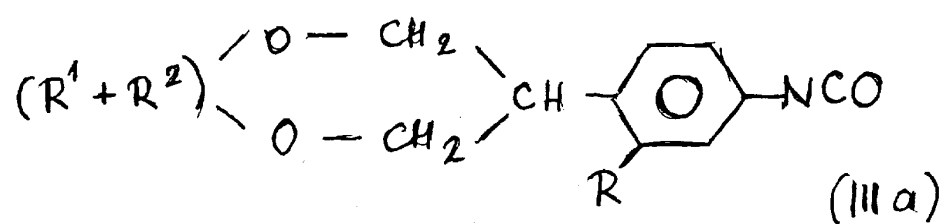
R^3 jelentése metilcsoport előállítására,

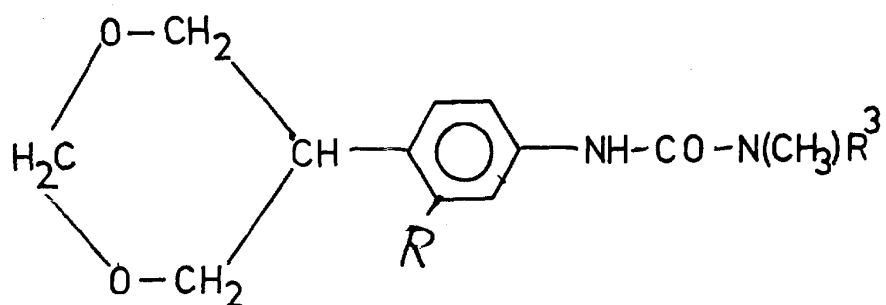
azzal jellemezve, hogy (II) általános képletű anilin-származékot – R^1 , R^2 és R jelentése és n értéke a tárgyi kör szerinti – foszgénnel reagáltatunk és a kapott (III) általános képletű izocianátot dimetil-aminnal reagáltatjuk.

Elsőbbsége: 1982. 07. 12.

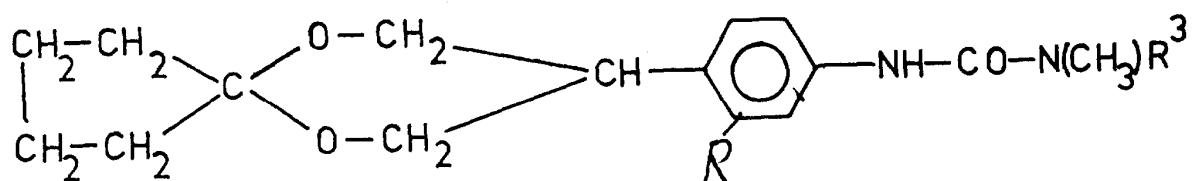
3 ábra



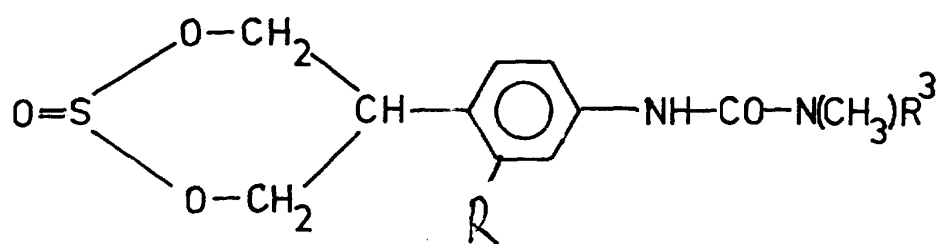




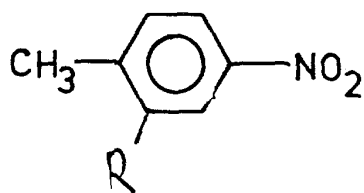
(1)



(2)



(3)



(4)