



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 07 25 (P. 232350)

Pierwszeństwo: 80 07 25 dla zastrz. 2—7
81 06 22 dla zastrz. 1
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 82 05 24

Opis patentowy opublikowano: 1986 05 15

Int. Cl³. A01N 43/12
A01N 43/54
A01N 43/66

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: E.I. Du Pont de Nemours and Company, Wil-
mington (Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, zawierający jako substancje czynne nowe pochodne N-(heterocyklo)aminokarbonylobenzotiofenosulfonamidu.

W holenderskim opisie patentowym nr 121 788 przedstawiono wytwarzanie związków o wzorze 4, w którym R_1 i R_2 niezależnie od siebie oznaczają grupy alkilowe o 1—4 atomach węgla, a R_3 i R_4 niezależnie od siebie oznaczają atomy wodoru lub chloru lub grupy alkilowe o 1—4 atomach węgla oraz stosowanie tych związków jako selektywnych środków chwastobójczych.

Stosowanie związków o wzorze 5, w którym R oznacza rodnik pirydylowy jako czynników przeciwcukrzycowych jest opisane w J. Drug. Res. 6, 123 (1974).

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 127 405 przedstawiono związki o wzorze 6, w którym R_1 oznacza rodnik o wzorze 7, 8, 9 lub 10, R_3 i R_6 niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, fluoru, chloru, bromu lub jodu lub grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, grupę alkoksylową o 1—4 atomach węgla, nitrową, trójfluorometylową, cyjanową, grupę $CH_3S(O)_n$ — lub grupę $CH_3CH_2S(O)_n$ —, R_4 oznacza atom wodoru, fluoru, chloru lub bromu albo grupę metylową lub metoksyłową, R_5 oznacza atom wodoru, fluoru, chloru lub bromu albo grupę metylową lub metoksyłową, R_7 oznacza atom wodoru, fluoru, chloru

2

lub bromu albo grupę alkilową o 1 lub 2 atomach węgla lub grupę alkoksylową o 1 lub 2 atomach węgla, R_8 oznacza atom wodoru, chloru lub bromu, R_9 i R_{10} niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, chloru lub bromu albo grupę metylową, a W i Q niezależnie od siebie oznaczają atom tlenu lub siarki, n oznacza liczbę 0, 1 lub 2, X oznacza atom wodoru, chloru lub bromu albo grupę metylową, etylową, alkoksylową o 1—3 atomach węgla, trójfluorometylową, grupę CH_3S — lub grupę CH_3OCH_2 — a Z oznacza grupę metylową lub metoksyłową, z tym, że (a) gdy R_5 jest różne od atomu wodoru, to co najmniej jeden z podstawników R_3 , R_4 , R_6 i R_7 jest różny od atomu wodoru, a co najmniej dwa spośród podstawników R_3 , R_4 , R_6 i R_7 muszą oznaczać atomy wodoru, (b) gdy R_5 oznacza atom wodoru, a wszystkie podstawniki R_3 , R_4 , R_6 i R_7 są różne od atomu wodoru, to wszystkie podstawniki R_3 , R_4 , R_6 i R_7 muszą oznaczać atomy chloru lub grupy metylowe oraz (c) gdy R_3 i R_7 oznaczają atomy wodoru, to co najmniej jeden z podstawników R_4 , R_5 lub R_6 musi oznaczać atomy wodoru, oraz odpowiednio dla rolnictwa sole tych związków. Opis dotyczy w szczególności związków podstawionych w położeniu orto grupą C_1 — C_4 alkilową.

W argentyńskim opisie patentowym nr 174 510 przedstawiono, między innymi, środki chwastobójcze zawierające jako substancję czynną sulfonylo-

moczniki o wzorze 11, w którym R^1 , R^2 i R^3 niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, grupę alkilową lub grupę alkenylołą, R^4 oznacza podstawiony rodnik aryłowy a Y oznacza atom chloru lub grupę CH_3 , CH_2Cl , $CHCl_2$ lub CCl_3 . W szczególności korzystne są chwastobójcze sulfonylomoczniki o wzorze 11, w którym R^4 oznacza grupę p-chloro- lub p-metylofenylołą, R^1 i R^3 oznaczają grupę C_2H_5 lub izo $-C_3H_7$, R^2 oznacza atom wodoru, a Y oznacza atom chloru lub grupę CH_3 .

Obecność niepożądanego roślności powoduje znaczne straty roślin uprawnych, zwłaszcza produktów rolniczych zaspokajających podstawowe zapotrzebowania żywnościowe człowieka, takich jak soja, kukurydza, pszenica i podobne. Obecna eksplozja demograficzna i towarzyszący jej brak żywności wymagają zwiększenia wydajności produkcji tych upraw. Zapobieganie lub ograniczanie strat części cennych upraw przez niszczenie lub hamowanie wzrostu niepożądanego roślności jest jednym ze sposobów zwiększania tej wydajności.

Dostępnych jest szereg materiałów użytecznych w niszczeniu lub hamowaniu, czyli regulacji wzrostu niepożądanego roślności, jednakże nadal istnieje zapotrzebowanie na bardziej skuteczne środki chwastobójcze, niszczące chwasty lub hamujące ich wzrost bez powodowania znaczących uszkodzeń użytecznych upraw.

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, regulujący wzrost roślin a użyteczny zarówno przed jak i po wzejściu roślin zawierający substancję czynną i stały lub ciekły, syntetyczny lub naturalny, organiczny lub nieorganiczny nośnik, korzystnie glinę mineralną albo olej węglowodorowy lub wodę i ewentualnie niejonowy lub anionowy środek powierzchniowo czynny, korzystnie środek dyspergujący lub emulgujący, przy czym całkowita ilość wymienionych składników pomocniczych środka stanowi resztę do 100%, natomiast jako substancję czynną środek według wynalazku zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, R_1 oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę CO_2CH_3 , natomiast A oznacza grupę o wzorze 2 lub o wzorze 3, w których to wzorach X oznacza grupę CH_3 lub OCH_3 , Y oznacza grupę CH_3 lub OCH_3 , Z oznacza grupę CH lub atom azotu, Q oznacza atom tlenu, a Y^1 oznacza grupę CH_3 .

Korzystnie, z powodu wyższej czynności chwastobójczej i/lub łatwiejszej syntezy są:

(1) związki o wzorze 1, w którym A oznacza grupę o wzorze 2, w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie,

(2) te spośród korzystnych związków (1), w których R^1 oznacza atom chloru lub grupę CO_2CH_3 .

Szczególnie korzystnymi substancjami czynnymi o wzorze 1 są następujące związki:

ester metylowy kwasu 3- $\{[(4,6\text{-dwumetylopirymidin-2-yl})\text{-aminokarbonylo}]\text{aminosulfonylo}\}$ benzo[b]tiefenokarboksyłowego-2, temperatura topnienia 207—208°C;

ester metylowy kwasu 3- $\{[(4,6\text{-dwumetoksypirymidin-2-yl})\text{-aminokarbonylo}]\text{aminosulfonylo}\}$ benzo[b]tiefenokarboksyłowego-2, temperatura topnienia 209—210°C;

ester metylowy kwasu 3- $\{[(4\text{-metoksy-6-metylopirymidin-2-yl})\text{-aminokarbonylo}]\text{aminosulfonylo}\}$ benzo[b]tiefenokarboksyłowego-2, temperatura topnienia 108—111°C (z rozkładem);

5 ester metylowy kwasu 3- $\{[(4,6\text{-dwumetylo-1,3,5-triazyn-2-yl})\text{-aminokarbonylo}]\text{aminosulfonylo}\}$ benzo[b]tiefenokarboksyłowego-2, temperatura topnienia 195—198°C;

10 ester metylowy kwasu 3- $\{[(4,6\text{-dwumetoksy-1,3,5-triazyn-2-yl})\text{-aminokarbonylo}]\text{aminosulfonylo}\}$ benzo[b]tiefenokarboksyłowego-2, temperatura topnienia 193—195°C;

15 ester metylowy kwasu 3- $\{[(\text{metylo-6-metoksy-1,3,5-triazyn-2-yl})\text{-aminokarbonylo}]\text{aminosulfonylo}\}$ benzo[b]tiefenokarboksyłowego-2, temperatura topnienia 185—195°C.

Związki o wzorze 1 wytwarzają się z nowych związków przejściowych o wzorze 12, w którym L oznacza atom chloru, grupę NH_2 lub grupę NCO a R_1 ma wyżej podane znaczenie.

20 Jak przedstawiono na schemacie 1, związki o wzorze 1 można otrzymać mieszając odpowiedni związek 2-aminoheterocykliczny o wzorze 14 z odpowiednio podstawionym izocyjanianem sulfonylu o wzorze 1 13. We wzorach występujących w schemacie 1 R, R_1 i A mają wyżej podane znaczenie.

25 Reakcję najkorzystniej przeprowadza się w obojętnych, bezprotonowych rozpuszczalnikach organicznych, jak chlorek metylenu, czterowodorofuran lub acetonitryl pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze pokojowej. Sposób dodawania nie jest krytyczny, jednakże często dogodnie jest dodawać izocyjanian sulfonylu do mieszanej zawiesiny aminoheterocyklu. Ponieważ izocyjaniany zwykle są cieczami, ich dodawanie można łatwo regulować.

30 Reakcja zwykle jest egzotermiczna. W pewnych przypadkach żądany produkt jest nierozpuszczalny w ciepłym środowisku reakcji i krystalizuje z niego w postaci czystej. Produkty rozpuszczalne w środowisku reakcji wyodrębnia się przez odparowanie rozpuszczalnika, roztarcie stałej pozostałości z rozpuszczalnikami, jak 1-chlorobutan, eter etylowy lub pentan i odsączenie.

45 Przejściowy izocyjanian sulfonylu o wzorze 13 można otrzymać działając na odpowiedni sulfonamid fosgenem, w obecności izocyjanianu alkilu, jak izocyjanian butylu lub cykloheksylu, we wrzelniku pod chłodnicą zwrotną w rozpuszczalniku, jak chlorobenzen, sposobem według H. Ulricha i A. A. Y. Sayigha, *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*, tom VI, strony 223—241, Academic Press, New York i London, W. Forest Ed. W przypadkach, gdy otrzymywanie izocyjanianu sulfonylu powyższym sposobem jest trudne, preferowane sulfonylomoczniki z reakcji izocyjanianu butylu z odpowiednim sulfonamidem traktuje się fosgenem, według powyższego odnośnika.

50 Alternatywnie, sposób Ulricha i Sayigha można ulepszyć dodając do mieszaniny reakcyjnej trzeciorzędowej zasady, jak przedstawiono na schemacie 2. Mieszaninę odpowiedniego benzenosulfonamidu o wzorze 14, izocyjanianu alkilu, jak izocyjanian butylu, i katalitycznej ilości 1,4-dwuazaa (2,2,2)bicyklooktanu (DABCO) w ksylene lub in-

nym obojętnym rozpuszczalniku o odpowiednio wysokiej temperaturze wrzenia (np. 135°C) podgrzewa się do temperatury około 135°C. Do mieszaniny dodaje się tiosgenu, aż do uzyskania nadmiaru wykazanego spadkiem temperatury wrzenia. Mieszaninę ogrzewa się nadal w celu odepędzenia nadmiaru tiosgenu). Po oziębieniu mieszaniny i przesączeniu jej, w celu usunięcia małej ilości nierozpuszczalnych produktów ubocznych, pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się rozpuszczalnik i izocyjaniań alkiu i otrzymuje się jako pozostałość surowy izocyjaniań sulfonylu o wzorze 13.

Wytwarzanie sulfonamidów z wodorotlenku amonu lub bezwodnego amoniaku i chlorków sulfonylu jest szeroko opisane w literaturze, np. Crossley i inni, *J. A. Chem. Soc.*, 60, 2223 (1938). Przejściowe chlorki sulfonylu stosowane do wytwarzania sulfonamidów o wzorze 14 można otrzymać jak przedstawiono na schemacie 3. Kwasy benzenotiofenosulfonowe są znane w literaturze. E. Guenther i inni, *Z. Chem.*, 81, 111 (1968) *Chem. Abs.* 68, 104665 (1968) opisują wytwarzanie chlorku 2-benzofuranosulfonylu z benzofuranu i $S_2O_5Cl_2$. Kwas 3-benzotiofenosulfonowy otrzymuje się przez sulfonowanie benzotiofenu, jak opisują M. Pailer i H. Romberger, *Monatsch*, 92 677 (1961). Jak przedstawiono na schemacie 3, podstawione grupą aminową benzotiofenu o wzorze 15 w reakcji z kwasem azotawym tworzą sole dwuazoniowe o wzorze 16, które reagują z dwutlenkiem siarki w kwasie solnym w obecności chlorku miedziowego, z wytworzeniem chlorku sulfonylu o wzorze 17. We wzorach występujących w schemacie R_1 ma wyżej podane znaczenie.

Reakcje według schematu 3 najkorzystniej przeprowadza się dodając aminy do mieszaniny kwasu octowego (Ac OH) i kwasu solnego, utrzymywanej w temperaturze od -10 do 0°C, za następnie wkraplając wodny roztwór azotynu sodu, w temperaturze 0°C. Alternatywnie, zamiast kwasu octowego można stosować kwas propionowy lub zwiększyć ilość kwasu solnego, nie dodając kwasu octowego. Po mieszanii w ciągu 1/2 do 1 godziny otrzymany roztwór dodaje się do kwasu octowego lub kwasu solnego zawierającego 2—10 równoważników molowych dwutlenku siarki i katalityczną ilość jonów miedziowych lub miedziowych, korzystnie w postaci chlorku. Otrzymaną mieszaninę miesza się w temperaturze od 0 do 25°C, w ciągu 1—24 godzin, a następnie wylewa do takiej samej objętości wody z lodem. W pewnych przypadkach chlorek sulfonylu wytrąca się w postaci stałej lub może być ekstrahowany do chlorku metylenu i wyodrębniany z rozpuszczalnika.

Przegląd syntez heterocyklicznych amin przedstawiono w „*The Chemistry of Heterocyclic Compounds*”, seria publikowana przez Interscience Publ., New York i London. 2-aminopirymidyny opisuje D. J. Brown w „*The Pyrimidines*”, tom XVI powyższej serii. Przegląd 2-amino-1,3,5-triazyn podają E. M. Smolin i L-Rapaport w „*s-Triazines and Derivatives*”, tom XIII tejże serii. Syntezę triazyn opisują również F. C. Schaefer, opis patentowy

St. Zjedn. Ameryki nr 3 154 547 i K. R. Huffman i F. C. Schaefer, *J. Org. Chem.*, 28, 1812—1821 (1963).

Wytwarzanie aminowych pochodnych pirymidyn ze skondensowanym pierścieniem jest opisane w takich publikacjach, jak Braken i inni, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 3072 (1947); Mitten i Bharghacharya, *Quart. J. Ind. Chem. Soc.*, 4, 152 (1927), Schrage i Hitchings, *J. Org. Chem.*, 16, 1153 (1951); Svab i inni, *Coll. Czech. Commun.* 32, 1582 (1967).

Pewne związki o wzorze 1 można wytwarzać również sposobem przedstawionym na schemacie 4 na rysunku. We wzorach występujących w schemacie R_1 ma wyżej podane znaczenie.

Sulfonamid o wzorze 14 kontaktuje się z heterocyklicznym izocyjaniańem o wzorze 18, otrzymując N-(chlorowcoheterocykloaminokarbonylo)aromatyczny sulfonamid o wzorze 19.

Heterocykliczne izocyjaniańy stosowane w reakcji można wytwarzać sposobami podanymi w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 732 223 i w *Angew. Chem. Int. Ed.* 10, 402 (1976).

Aromatyczny sulfonamid kontaktuje się z heterocyklicznym izocyjaniańem w obecności obojętnego rozpuszczalnika organicznego, np. acetonitrylu, czterowodorofuranu (THF), toluenu, acetonu lub butanonu. Ewentualnie do mieszaniny dodaje się katalitycznej ilości zasady, jak 1,4-dwuzabicyklo (2.2.2) oktan (DABCO), węgiel potasu, wodorek sodu lub IIIrząd.-butanolan potasu. Ilość zasady stanowiąca ilość katalityczną jest oczywista dla fachowca. Mieszaninę reakcyjną korzystnie utrzymuje się w zakresie temperatury 35—110°C, a produkt wyodrębnia się zwykle przez oziębienie i przesączenie mieszaniny reakcyjnej. Korzystnymi, z uwagi na wydajność i ekonomię, rozpuszczalnikami są acetonitryl i THF, a korzystnym zakresem temperatury 60—85°C.

W dalszym etapie reakcji jeden lub dwa atomy chlorowca w pierścieniu heterocyklicznym związku o wzorze 19 wymienia się za pomocą czynnika nukleofilowego. Zwykle dokonuje się tego kontaktując związek o wzorze 19 z metanolem lub z metanolanem $-OCH_3$.

Związek o wzorze 19 można kontaktować z co najmniej jednym równoważnikiem metanolu. Jednakże reakcja przebiega powoli, korzystnie więc jest kontaktować związek o wzorze 19 z co najmniej dwoma równoważnikami metanolanu $-OCH_3$. Metanolan można otrzymywać różnymi sposobami.

Związek o wzorze 19 można zawiesić lub rozpuścić w metanolu w obecności dwóch równoważników metanolanu $-OCH_3$. Metanolan można dodawać bezpośrednio, jako metanolan metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych lub generować przez dodawanie do rozpuszczalnika co najmniej dwóch równoważników zasady zdolnej do generowania metanolanu z rozpuszczalnika. Odpowiednimi zasadami są, między innymi, metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych, ich wodoroki i IIIrząd.-butanolany.

Związek o wzorze 19 można przykładowo zawiesić lub rozpuścić w metanolu, w obecności dwóch równoważników metanolanu sodu. Alternatywnie

tywnie, zamiast metanolu sodu można użyć dwóch równoważników wodoru sodu.

Związek o wzorze 19 można zawiesić lub rozpuścić w obojętnym rozpuszczalniku w obecności co najmniej dwóch równoważników metanolu. Odpowiednimi obojętnymi rozpuszczalnikami są między innymi, acetonitryl, THF i dwumetyloformamid. Metanolan można dodawać bezpośrednio, jako metanolan metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych lub generować z alkanolu i zasady. Przykładowo, związek o wzorze 19 można zawiesić lub rozpuścić w THF w obecności dwóch rozpuszczalników metanolanu sodu. Alternatywnie, zamiast metanolanu sodu można użyć po dwa równoważniki metanolu i wodoru sodu.

Należy zauważyć, że w etapie reakcji wzór 19 — wzór 20 wymagane są dwa równoważniki metanolanu, natomiast w tym samym procesie używany jest tylko jeden równoważnik metanolu. Różnica ta przypuszczalnie spowodowana jest reakcją zachodzącą między metanolem a sulfonylowym azotem sulfonamidu o wzorze 19. Gdy stosuje się metanolan, to pierwszy równoważnik metanolanu usuwa proton z sulfonylowego azotu, a dopiero drugi równoważnik usuwa atom chlorowca. W związku z tym potrzebne są dwa równoważniki metanolanu. Dla uzyskania związku o wzorze 20, otrzymana sól musi być zakwaszona, np. kwasem siarkowym, solnym lub octowym.

W ostatnim etapie reakcji związek o wzorze 20 podstawiony jednym atomem chloru kontaktuje się z jednym równoważnikiem metanolu lub z dwoma równoważnikami metanolanu $-OCH_3$. Gdy stosuje się metanolan, to dostarcza się go do reakcji jednym z podanych wyżej sposobów, a otrzymaną sól zakwasza się otrzymując związek o wzorze 21.

Dwa ostatnie etapy reakcji można połączyć. W takim przypadku związek o wzorze 19 kontaktuje się z co najmniej dwoma równoważnikami metanolu lub z co najmniej trzema równoważnikami metanolanu $-OCH_3$.

Pewne warunki reakcji będą sprzyjać wymianie tylko jednego atomu chloru w związku o wzorze 19. Warunkami tymi są niska temperatura i, w przypadku stosowania metanolanu, powolne dodawanie stechiometrycznej ilości metanolanu lub zasady generującej metanolanu do środowiska zawierającego związek o wzorze 19.

Gdy stosuje się metanolan, to oba końcowe etapy reakcji korzystnie przeprowadza się w zakresie temperatury od -10 do $80^\circ C$, korzystnie od około 0 do $25^\circ C$. Te etapy reakcji przebiegają wolniej, gdy zamiast metanolanu stosuje się metanol, przy czym w celu zakończenia reakcji wymagane są drastyczniejsze warunki, czyli wyższa temperatura, aż do temperatury wrzenia metanolu.

Związki o wzorze 1 można wytwarzać również sposobem przedstawionym na schemacie 5 na rysunku. Odpowiednio podstawiony benzotiofen o wzorze 22 kontaktuje się z chlorkiem aminokarbonylosulfanylu o wzorze 23, ewentualnie w obecności katalizatora reakcji Friedel-Craftsa. We wzo-

rach występujących w schemacie R i R_1 mają wyżej podane znaczenia.

Reakcję najkorzystniej przeprowadza się w obojętnym rozpuszczalniku, jak np. dwuchlorometan, nitrometan, nitropropan, czterowodorofuran lub nitroetan, w obojętnej atmosferze, w ciągu 0,5—24 godzin, w zakresie temperatury od $0^\circ C$ do temperatury wrzenia zastosowanego rozpuszczalnika. Korzystnym katalizatorem reakcji Friedel-Craftsa jest chlorek glinu, jednakże można stosować katalizatory alternatywne. Katalizatory reakcji Friedel-Craftsa są szeroko omówione w tomie I, rozdział IV monografii „Friedel-Crafts and Related Reactions”, wydawca G. A. Olah, Interscience Publ., New York, 1963.

Związki o wzorze 1 można wyodrębnić poddając mieszaninę reakcyjną rozdzielowi między rozcieńczony roztwór wodny zasady a organiczny rozpuszczalnik, jak dwuchlorometan lub chlorofuran. Produkty są rozpuszczalne w fazie wodnej i mogą być wytrącone dodaniem małego nadmiaru kwasu, jak kwas octowy lub solny. Produkty rozpuszczalne w zakwaszonym środowisku reakcji wyodrębnia się przez ekstrakcję do organicznego rozpuszczalnika, jak dwuchlorometan, nitrometan lub octan etylu i następne odparowanie rozpuszczalnika.

Prześciowe chlorki aminokarbonylosulfanylu o wzorze 23 otrzymuje się przez kontaktowanie odpowiedniego 2-aminoheterocyklu o wzorze 14 z izocyjanianem chlorosulfonylu, w obojętnym rozpuszczalniku, jak czterowodorofuran, dwuchlorometan lub nitrometan, w temperaturze od -80 do $0^\circ C$, w ciągu 0,1—1,0 godziny, w obojętnej atmosferze. Reakcja przedstawiona na schemacie 6 ilustrująca ten proces jest egzotermiczna, a najkorzystniej przeprowadza się ją dodając izocyjanian chlorosulfonylu do zawiesiny heterocyklu o wzorze 22 w rozpuszczalniku z wyboru uwzględniającego następną reakcję związku o wzorze 23 ze związkiem o wzorze 22. Związki o wzorze 23 są wysoce reaktywne, a stosuje się je w syntezie związków o wzorze 1 bez uprzedniego wyodrębniania.

Związki o wzorze 1 są silnymi czynnikami chwastobójczymi. Znajdują one zastosowanie do zwalczania szeregowego spektrum chwastów, przed i/lub po wzejściu, w obszarach, gdzie pożądane jest całkowite niszczenie roślinności, jak wokół zbiorników paliwa, składów amunicji, na powierzchni magazynów przemysłowych, przy odwiertach naftowych, w kinach na wolnym powietrzu, przy tablicach ogłoszeniowych, autostradach i torowiskach. Alternatywnie, niektóre z przedmiotowych związków są użyteczne do selektywnego zwalczania chwastów w roślinach uprawnych, przed i po wzejściu, takich jak pszenica i ryż. Przez odpowiedni dobór dawki i czasu stosowania, związki o wzorze 1 można również stosować do korzystnego modyfikowania wzrostu roślin.

Dokładna ilość związku o wzorze 1, jaka ma być stosowana w danej sytuacji, będzie zależeć od związku czynnego i oczekiwanego efektu, między innymi od tego, czy związek ma być stosowany jako herbicyd o działaniu ogólnym czy selek-

tywnym, od gatunku chwastów, ilości roślinności, gatunku rośliny uprawnej, typu gleby, sposobu formułowania i stosowania, warunków pogodowych itp. Ponieważ rolę odgrywać może tyle czynników, nie jest możliwe podanie dawki odpowiedniej w każdej sytuacji. W szerokim zakresie, związki o wzorze 1 stosuje się w dawce od około 0,02 do 10 kg/ha, przy czym zakresem korzystnym jest 0,04 do 5 kg/ha. Ogólnie, w niekorzystnych warunkach wybiera się dawki w górnej granicy zakresu. Dotyczy to również przypadków, gdy żądana jest długotrwałość utrzymywania się związku w glebie lub w przypadku nieselektywnej regulacji wzrostu chwastów.

Związki o wzorze 1 można mieszać z innymi czynnikami chwastobójczymi, a szczególnie użyteczne są one stosowane łącznie z innymi chwastobójczymi podstawionymi mocznikami, jak 3-(3,4-dwuchlorofenyl)-1, 1-dwumetylomocznik; triazinami, jak 2-chloro-4-(etyloamino)-6-(izopropylamino)-s-triazyna; uracydami, jak 5-bromo-3-IIIrzed.-butylo-6-metylouracyl; i z takimi związkami jak N-(fosfonometylo)glicyna; 3-cykloheksylo-1-metylo-6-dwumetyloamino-s-triazyno-2,4-(1H, 3H)-dion; N, N-dwumetylo-2,2-dwufenyloacetamid; kwas 1,4-dwuchlorofenyloksyoctowy (i związki ściśle zbliżone); karbaminian 4-chloro-2-butynylo-3-chlorofenylo; kwas dwuizopropylotiokarbaminowy; estry alkoholu 2,3-dwuchloroallilowego; kwas dwuizopropylotiokarbaminowy estry alkoholu S-(2,3-trójchloroallilowego) N-benzoilo-N-(3,4-dwuchlorofenyl)-2-aminopropionianu etylu; metylosiarczan 1,2-dwumetylo-3,5-dwufenylopirazaliniowy; ester metylowy kwasu 1-4-(2,4-dwuchlorofenoksy)fenoksy/etanokarbonylowego; 4-amino-6-IIIrzed.-butylo-3-(metylotio)1,2,4-triazyn-5(4H)-on; 3-(3,4-dwuchlorofenyl)-1-metoksy-1-metylomocznik; 2,2-dwutlenek 3-izopropyl-1H-2,1,3-bentotiadiazyn-(4)-3H-onu; α , α -trójfluoro-2,6-dwunitro-N,N-dwupropyl-p-toluidyna; jon 1,1'-dwumetylo-4,4'-bipirydyniowy, metanoarsonian jednosodowy; 2-chloro-2',6'-dwumetylo(metoksymetylo)acetanilid; 1,1-dwumetylo-3-(α , α -trójfluoro-m-tolilo)mocznik; 2-IIIrzed.-butylo-4-(2,4-dwuchloro-5-izopropoksyfenyl)- Δ^2 -1,3,4-oksadiazolin-5-on; S-N,N-dwuetylotiokarbaminian 4-chlorobenzylu; N-(butoksymetylo)-2-chloro-2'-6'-dwuetyloacetanilid; eter 2,4,6-trójchlorofenyl-4'-nitrofenylowy; 2-metylotio-4,6-bis(etyloamino)-s-triazynu; eter 2,4-dwuchlorofenyl-3'-metoksy-4'-nitrofenylowy oraz ester S-etylowy 1-tiokarboksy-sześciowodoru-1H-azepiny.

Użyteczne preparaty środka według wynalazku zawierające związki o wzorze 1 można sporządzać konwencjonalnymi sposobami. Takimi preparatami są proszki, granulki, pastylki, roztwory, zawiesiny, emulsje, proszki higroskopijne, emulgowalne koncentraty i podobne. Liczne spośród nich można stosować bezpośrednio. Preparaty do opryskiwania można rozcieńczać w odpowiednich czynnikach i stosować w objętości oprysku od kilku do kilkuset litrów na hektar. Preparaty o wysokim stężeniu stosuje się głównie jako przejściowe do dalszego formułowania. Preparaty te zawierają od około 0,1% do 99% składnika czynnego i co najmniej jeden spośród (a) około 0,1 do 20% środka powierz-

chniowo czynnego i (b) około 1 do 99,9% stałych lub ciekłych rozcieńczalników. W poniższej tabelicy przedstawiono przybliżony skład takich preparatów.

Tablica 1

	Składnik czynny	% wagowy*)	
		Rozcieńczalnik	Środek powierzchniowo czynny
Proszki higroskopijne	20—90	0—74	1—10
Zawiesiny olejowe, emulsje, roztwory (również emulgowalne koncentraty)	3—50	40—95	0—15
Wodne zawiesiny	10—50	40—84	1—20
Proszki	1—25	70—99	0—5
Granulki i pastylki	0,1—95	5—99,9	0—15
Kompozycje o wysokim stężeniu	90—99	0—10	0—2

*) Składnik czynny + co najmniej jeden spośród środka powierzchniowo czynnego i rozcieńczalnika stanowią 100% wagowych

Zwartość składnika czynnego może być oczywiście niższa lub wyższa, w zależności od zamierzonego stosowania i fizycznych właściwości związku. Czasami pożądanym jest wyższy stosunek środka powierzchniowo czynnego do substancji czynnej, a uzyskuje się to przez wprowadzenie tego środka do preparatu lub przez mieszanie w zbiorniku.

Typowe rozcieńczalniki stałe są opisane w Watkinsa i inni, „Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carrier”, wydanie drugie, Dorland Books, Caldwell, New Jersey, lecz stosować można również inne substancje stałe, kopalne lub wytwarzane. Rozcieńczalniki bardziej absorpcyjne są pożądane dla proszków higroskopijnych, natomiast w przypadku proszków do opylania korzystne są rozcieńczalniki o większej gęstości. Typowe rozcieńczalniki ciekłe są opisane w Aradena „Solvents Guide”, wydanie drugie, Interscience, New York, 1950. W przypadku koncentratów zawiesin pożądana jest rozpuszczalność poniżej 0,1%. Koncentraty roztworów korzystnie są odporne na rozdzielanie faz w temperaturze 0°C. W „McCUTCHEONS Detergents and Emulsifiers Annual”, MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, jak również w Sisekeya i Wooda „Encyclopedia of Surface Active Agents”, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1964 zestawiono środki powierzchniowo czynne i zalecane ich stosowanie. Wszystkie preparaty mogą zawierać w mniejszej ilości dodatki ograniczające pienienie, spiekanie, korozję, wzrost mikrobiologiczny itp.

Sposoby wytwarzania takich preparatów są dobrze znane. Roztwory sporządza się przez proste mieszanie składników. Subtelne kompozycje stałe wytwarza się przez mieszanie i zwykle mielenie, np. w młynie młotkowym lub fluidalnym. Zawie-

siny sporządza się przez mielenie na mokro (patrz np. Littler, opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 060 084). Granulki i pastylki można wytwarzać przez natryskanie materiału czynnego na preformowany, granulowany nośnik lub techniką aglomeracji. Patrz J. E. Browning, „Agglomeration”, Chemical Engineering, 4 grudnia, 1967 strony 147 i dalsze oraz „Perry's Chemical Engineer's Handbook”, wydanie piąte, McGraw-Hill, New York, 1973, strona 8—57.

Dla dalszej informacji dotyczącej formułowania patrz np.: H. M. Loux, opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 235 361 kolumna 6 wiersz 16 do kolumny 7 wiersz 19 oraz przykłady I do XLI; R. W. Luckenbaugh, opis patentowy St. Zjedn. Ameryki nr 3 309 192, kolumna 5, wiersz 43 do kolumny 7 wiersz 62 oraz przykłady VIII, XII, XV, XXXIX, XLI, LII, LIII, LVIII, CXXXII, CXXXVIII—CXLI, CLXII—CLXIV, CLXVI, CLXVII i CLXIX—CLXXXII; H. Gysin i E. Knusli, opis patentowy St. Zjedn. Ameryki nr 2 891 855, kolumna 3, wiersz 66 do kolumny 5, wiersz 17 oraz przykłady I—IV; G. C. Klingman, „Weed Control as a Science”, John Wiley i Sons, Inc., New York, 1961, strony 81—96; oraz J. D. Fryer and S. A. Evans, „Weed Control Handbook”, wydanie piąte, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968 strony 101—103.

Srodek według wynalazku jest zilustrowany poniższymi przykładami w których części wyrażono wagowo a temperaturę w °C, jeżeli nie zaznaczono inaczej.

Przykład I. Izocyjanian benzotiofeno-3-sulfonylu

Mieszaninę 10 g benzotiofeno-3-sulfonamidu, 10 ml ksyleny, 3 g izocyjanianu butylu i 0,1—0,3 g 1,4-dwuazabicyklo[2,2,2]oktanu utrzymywano w ciągu 1/2 godziny we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną, po czym w ciągu 2 godzin, w temperaturze 125°, przepuszczano przez mieszaninę fosgen. Mieszaninę reakcyjną oziębiono, przesączono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując olej (12 g). Widmo oleju w podczerwieni wykazało pasmo absorpcji izocyjanianu przy 2250 cm⁻¹.

Przykład II. Ester metylowy kwasu 3-izocyjanianosulfonylobenzotiofenokarboksylowego-2

Mieszaninę estru metylowego kwasu 3-aminosulfonylobenzotiofenokarboksylowego-2 (10 g), 75 ml ksyleny, 3,5 g izocyjanianu 3-butylu i 0,2 g 1,4-dwuazabicyklo[2,2,2]oktanu utrzymywano w ciągu 10 minut we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną chłodzoną suchym lodem. Z kolei przez układ przepuszczano gazo-wy fosgen, do spadku temperatury do 120°. Wprowadzenie fosgenu przerwano, dopuszczając do wzrostu temperatury do 130°, po czym wznowiono, dopuszczając do ponownego spadku temperatury do 120°. Cykl powtarzano tak długo, aż temperatura utrzymywała się na poziomie 120° w ciągu 1/2 godziny bez dalszego dodawania fosgenu. Mieszaninę oziębiono i przesączono, a przesącz odparowano dla odpędzenia ksyleny i odzyskania izocyjanianu butylu. Otrzymana pozostałość wykazała w widnie w podczerwieni pasma absorpcji przy 2200 i 1700 cm⁻¹, odpowiadające grupie izocyjanianowej i karboksyla-

nowej. Powyższy produkt użyto w syntezie związków chwastobójczych bez dalszego oczyszczania. Inne pochodne izocyjanianów wytwarza się z odpowiednio podstawionych sulfonamidów sposobem przedstawionym w przykładach I i II.

Przykład III. Ester metylowy kwasu 3-(chlorosulfonylo)-benzotiofenokarboksylowego-3

Do utrzymywanej w temperaturze 0±5°C mieszaniny 28,5 g estru metylowego kwasu 3-aminobenzotiofenokarboksylowego-2, 100 ml lodowatego kwasu octowego i 33 ml 12 N kwasu solnego wkroplono 11,0 g azotynu sodu w 30 ml wody. Całość mieszano w ciągu godziny w temperaturze 0°C, po czym w tej samej temperaturze dodano powyższy roztwór do mieszaniny 90 ml kwasu octowego, 40 g dwutlenku siarki, 5 g chlorku miedziowego — 90 ml eteru etylowego. Całość mieszano w ciągu nocy w temperaturze 0°C i przesączono, otrzymując 15 g produktu stałego o temperaturze topnienia 102—104°C, który w spektrografii masowej wykazał ciężar cząsteczkowy 290, odpowiadający wytworzonemu związkowi. Ekstrakcja przesączu za pomocą chlorku metylenu z następnym odparowaniem rozpuszczalnika dała olej, który zawierał dodatkową ilość produktu.

Z odpowiednio podstawionego benzotiofenu, sposobem przedstawionym w przykładzie III, otrzymuje się związek o wzorze 17, w którym R₁ oznacza grupę CO₂CH₃ o temperaturze topnienia 102—104°C.

Przykład IV. Ester metylowy kwasu 3-sulfonylobenzotiofenokarboksylowego-2

Roztwór 20,8 g estru metylowego kwasu 3-chlorosulfamylbenzotiofenokarboksylowego-2 w 500 ml dwuchlorometanu oziębiono do temperatury 0°C i zadano 5,0 ml ciekłego amoniaku. Usunięto łąźnię chłodzącą, po czym mieszano całość w ciągu godziny w temperaturze pokojowej i wylano do lodu. Mieszaninę zakwaszono, ekstrahowano dwuchlorometanem, ekstrakt przemyto wodą i solanką, wysuszono nad siarczanem magnezu, przesączono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Stałą pozostałość zawieszoną w chlorku n-butylu i przesączono, otrzymując 17,0 g sulfonamidu o temperaturze topnienia 172—175°C. Widmo w podczerwieni: 3300 i 3200 (NH₂), 1695 (CO), 1385 i 1750 (SO₂) cm⁻¹. 60 MC NHR (CDCl₃) δ 9,0—7,2 (m, protony aromatyczne), 6,0 (szeroki s, 2H, NH₂), 3,9 (s, 3H, CH₃).

Sposobem przedstawionym w przykładzie IV otrzymuje się inne estry tego typu np. związek o wzorze 14, w którym R₁ oznacza grupę CO₂CH₃ o temperaturze topnienia 172—175°C.

Przykład V N-(4-metoksy-6-metylopirymidin-2-yl)-aminokarbonylo/benzenotiofeno-3-sulfonamid

Do 25 ml bezwodnego acetonitrylu zawierającego 1,4 g 2-amino-4-metoksy-6-metylopirymidyny dodano, przy mieszaniu, 2,4 g izocyjanianu benzenotiofeno-3-sulfonylu. Mieszaninę podgrzano do wrzenia, po czym oziębiono do temperatury pokojowej i mieszano w ciągu nocy. Wytrącony osad odsączono i przemyto eterem, otrzymując 2 g produktu o temperaturze topnienia 180—181°C. Widmo NMR (60 MC) wykazuje sygnały przy

2,24 δ (grupa 6-CH₃), 3,8 δ (4-OCH₃), 6,2 δ (5H na pirymidynie), 7,8 δ (H aryłowe na benzo) i 8,3 δ (H na części tiofenowej).

Analiza:

Obliczono dla C₁₅H₁₄N₄O₄S₂: C 47,61, H 3,77, N 14,81;

Znaleziono: C 47,59, H 3,88, N 14,83.

Przykład VI. N-(4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazyn-2-ylo)-aminokarbonylo/benzotiofeno-3-sulfonamid

Do 1,4 g 2-amino-4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazyny w 25 ml acetonitrylu dodano, przy mieszanii, 2,4 g izocyjanianu benzotiofeno-3-sulfonylu. Po mieszanii w ciągu nocy w temperaturze pokojowej mieszaninę przesączono, a odsączony materiał przemyto chlorkiem butylu, otrzymując 2,8 g substancji o barwie białej i temperaturze topnienia 187—188°, wykazującej w widmie NMR (60 MC) sygnały przy 2,25 δ i 3,9 δ (grupa metylowa i metoksyłowa triazyny) oraz przy 8—7 δ (protony benzo) i 8,3 δ (protony tiofenowe), odpowiadające wytworzonemu produktowi.

Przykład VII. N-(4,6-dwumetoksy-1,3,5-triazyn-2-ylo)aminokarbonylo/benzotiofeno-3-sulfonamid

Sposobem z przykładu III, z 1,6 g 2-amino-4,6-dwumetoksy-1,3,5-triazyny i 2,4 g izocyjanianu benzotiofeno-3-sulfonylu otrzymano 3,4 g produktu o temperaturze topnienia 152°, wykazującego w widmie NMR sygnały przy 3,95 δ (CH₃O), 7—6 δ (protony benzo) i 8,3 δ (protony tiofenowe), odpowiadające wytworzonemu związkowi.

Przykład VIII. N-(4,6-dwumetylopirymidyn-2-ylo)-aminokarbonylo/benzofuranosulfonamid, mieszanina izomerów pozycyjnych 2 i 3

teriału wyjściowego, wykazanego chromatografią cienkowsarstwową. Mieszaninę oziębiono, wylano do wody, ekstrahowano chlorkiem metylenu, a ekstrakt przemyto wodą, wysuszono nad siarczanem magnezu, przesączono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem do postaci ciemnego oleju. Roztarcie z dwuchlorometanem z następnym przemyciem acetonitrylem dało produkt w postaci mieszaniny izomerów pozycyjnych 2- i 3 o temperaturze topnienia 206—218°C. Produkt wykazywał w widmie w podczerwieni pasma przy 3300 (NH), 1710 (C=O), 1340 (SI₂) i 1140 (SO₂) cm⁻¹, a w widmie NMR sygnały przy δ 2,4 (s, grupy metylowe pirymidyny) i 6,3—8,0 (m, protony aromatyczne i pirymidynowe).

Sposobami z przykładów V—VIII, z odpowiednio podstawionych benzotiofenonów i heterocyklicznych amin można otrzymać związki podane w tablicy 2 oraz związek o wzorze 25, w którym R oznacza atom wodoru, R₁ oznacza grupę CO₂CH₃, Y¹ oznacza grupę CH₃ a Q oznacza atom tlenu o temperaturze topnienia 211—213°C. Alternatywnie, do syntezy niektórych spośród powyższych związków można zastosować reakcje według schematu 4 na rysunku, co jest zrozumiałe dla fachowców.

Przykład IX. Higroskopijny proszek

Ester metylowy kwasu 3-[[4,6-dwumetylopirymidyn-2-ylo)-aminokarbonylo]aminosulfonylo]benzo[b]tiefenokarboksylowego-2

	80%
alkilonaftalenosulfonian sodu	2%
lignosulfonian sodu	2%
syntetyczna, bezpostaciowa krzemionka	3%
ksolinit	13%

Tablica 2
Wzór 24

R ₁	R	X	Y	Z	Temperatura topnienia °C
H	H	CH ₃	CH ₃	CH	187—191
H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	152
CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH	207—208
CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	CH	108—111
CO ₂ CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	209—210
H	H	CH ₃	OCH ₃	CH	180—181
H	H	CH ₃	OCH ₃	N	187—188
CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	N	195—198
CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	N	185—195
CO ₂ CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	N	193—195
CO ₂ CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	N	160—162

Zawiesinę 2,59 g 2-amino-4,6-dwumetylopirymidyny w 50 ml nitrometanu oziębiono do temperatury —10°C i zadano 2,0 ml izocyjanianu chlorosulfonylu. Całość mieszano w ciągu 0,5 godziny w temperaturze —10°C, przy czym wkroplono roztwór 2,0 ml benzofuranu w 10 ml nitrometanu i dodano 2,8 g chlorku glinu. Całość mieszano we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną, do zaniku ma-

Składniki miesza się, miele w młynie młotkowym do cząstek wielkości zasadniczo poniżej 30 mikrometrów i ponownie miesza.

Przykład X. Higroskopijny proszek

Ester metylowy kwasu 3-[[4,6-dwumetoksy-pirymidyn-2-ylo)-aminokarbonylo]aminosulfonylo]benzo[b]tiefenokarboksylowego-2

	50%
alkilonaftalenosulfonian sodu	2%

metyloceluloza o niskiej lepkości 20%
ziemia okrzemkowa 46%

Składniki miesza się, miele z grubsza w młynie młotkowym, a następnie w młynie powietrznym, do cząstek średnicy zasadniczo poniżej 10 mikrometrów. Przed pakowaniem produkt ponownie miesza się.

Przykład XI. Granulki

Higroskopijny proszek z przykładu X 50%
granulki attapulgit (0,84—0,42 mm) 95%

Zawiesinę higroskopijnego proszku o zawartości materiału stałego około 25% natryskuje się na powierzchnię granulek attapulgit, w mieszalniku dwustożkowym. Granulki suszy się i pakuje.

Przykład XII. Wytłaczane pastylki

Ester metylowy kwasu 3-((4-metoksy-6-metylopi-
rymidyn-2-ylo)aminokarbonylo)aminosulfony-
lo)benzo[b]tiofenokarboksylowego-2 25%
bezwodny siarczan sodu 10%
surowy lignosulfonian wapnia 5%
alkilonaftalenosulfonian sodu 1%
bentonit wapniowo-magnezowy 59%

Składniki miesza się, miele w młynie młotkowym i zwilża około 12% wody. Mieszaninę wytłacza się w postaci cylindrów o średnicy około 3 mm, które następnie tnie się na przykład na pastylki o długości około 3 mm. Pastylki te można stosować bezpośrednio po wysuszeniu lub wysuszone pastylki kruszyć na cząstki przechodzące przez sito o oczkach 0,84 mm. Granulki zatrzymane na sicie o oczkach 0,42 mm można pakować do użycia, a drobniejszy materiał zwrócić do ponownego prze-robu.

Przykład XIII. Zawiesina olejowa

Ester metylowy kwasu 3-((4,6-dwumetylo-1,3,5-
-triazyn-2-ylo)aminokarbonylo)aminosulfony-
lo)benzo[b]tiofenokarboksylowego-2 25%
polieksyetyleno-sześćciooleinian sorbitu 5%
wysoco alifatyczny olej węglowodorowy 70%

Składniki miele się, po zmieszaniu, w młynie do masy formierskiej do cząstek poniżej około 5 mikrometrów. Otrzymaną gęstą zawiesinę można stosować bezpośrednio lub, korzystnie, po rozcieńczeniu olejami lub zemulgowaniu w wodzie.

Przykład XIV. Higroskopijny proszek

Ester metylowy kwasu 3-((4,6-dwumetoksy-1,3,5-
-triazyn-2-ylo)aminokarbonylo)aminosulfony-
lo)benzo[b]tiofenokarboksylowego-2 20%
alkilonaftalenosulfonian sodu 4%
lignosulfonian sodu 4%
metyloceluloza o niskiej lepkości 3%
attapulgit 69%

Składniki dokładnie miesza się. Po zmieleniu w młynie młotkowym do cząstek zasadniczo poniżej 100 mikrometrów materiał ponownie miesza się i przesiewa przez sito o oczkach 0,3 mm i pakuje.

Przykład XV. Granulki o niskim stężeniu

Ester metylowy kwasu 3-((4-metoksy-6-metylo-1,
3,5-triazyn-2-ylo)aminokarbonylo)aminosulfony-
lo)benzo[b]tiofenokarboksylowego-2 1%
N,N-dwumetyloformamid 9%
granulki attapulgit (0,84—0,42 mm) 90%

Składniki czynne rozpuszcza się w rozpuszczalniku, a roztwór natryskuje się na odpylone granulki w mieszalniku dwustożkowym. Po zakończe-

niu natryskiwania roztworu mieszalnik przez krótki czas utrzymuje się w ruchu, po czym pakuje granulki.

Przykład XVI. Zawiesina wodna

5 Ester metylowy kwasu 3-((4,6-dwumetylopi-
rymidyn-2-ylo)aminokarbonylo)aminosulfonylo)ben-
zen[b]tiofenokarboksylowego-2 40%
kwas poliakrylowy — czynnik zagęszczający 0,3%
eter dodecylofenylowy glikolu polietyleno-
10 nowego 0,5%
fosforan dwusodowy 1%
fosforan jednosodowy 0,5%
alkohol poliwinylowy 1,0%
woda 56,7%

15 Składniki miesza się, a zmieszane miele się w młynie do masy formierskiej, do cząsteczek o wielkości zasadniczo 5 mikrometrów.

Przykład XVII. Roztwór

Sól sodowa estru metylowego kwasu 3-((4,6-dwu-
metoksy-pyrimidyn-2-ylo)aminokarbonylo)amino-
sulfonylo)benzo[b]tiofenokarboksylowego-2 5%
woda 95%

25 Sól dodaje się bezpośrednio do wody, przy mie-
szaniu, otrzymując roztwór, który może być pa-
kowany do użycia.

Przykład XVIII. Granulki o niskim stężeniu

Ester etylowy kwasu 3-((4,6-dwumetoksy-pyrimidyn-
-2-ylo)aminokarbonylo)aminosulfonylo)ben-
zo[b]tiofenokarboksylowego-2 0,1%

30 granulki attapulgit (0,84—0,42 mm) 99,9%

Składnik czynny rozpuszcza się w rozpuszczalniku, a roztwór natryskuje na odpylone granulki w mieszalniku dwustożkowym. Po zakończeniu natryskiwania roztworu materiał ogrzewa się, w celu odparowania rozpuszczalnika. Po oziębieniu materiału pakuje się do użycia.

Przykład XIX. Granulki

Ester metylowy kwasu 3-((4,6-dwumetylo-1,3,5-
-triazyn-2-ylo)aminokarbonylo)aminosulfonylo)-
40 benzo[b]tiofeno-2-karboksylowego 80%
czynnik zwilżający 1%
surowy lignosulfonian (zawierający 5—20%
naturalnych cukrów) 10%
glinka attapulgit 9%

45 Składniki miesza się i miele do rozmiarów czą-
stek materiału przechodzącego przez sito o oczkach
0,149 mm. Taki materiał wprowadza się do gran-
ulatora w złożu fluidalnym, nastawiając prze-
pływ powietrza tak, aby materiał łagodnie fluidy-
zował, a na fluidyzujący materiał natryskuje się
50 drobno rozpyloną wodę. Fluidyzację i natryskiwa-
nie kontynuuje się do uzyskania granulek żąda-
nej wielkości. Przerywa się natryskiwanie, lecz
kontynuuje się fluidyzację, ewentualnie przy ogrze-
waniu, w celu obniżenia zawartości wody do wy-
55 maganego poziomu, zwykle poniżej 1%. Materiał
wyładowuje się, przesiewa do wymaganego zakresu
wielkości, zwykle 1410—149 mikrometrów i paku-
je się do użycia.

60 Przykład XX. Koncentrat o wysokim stężeniu

Ester metylowy kwasu 3-((4,6-dwumetoksy-1,3,5-
-triazyn-2-ylo)aminokarbonylo)aminosulfony-
lo)benzo[b]tiofeno-2-karboksylowego 99%
65 żel krzemionkowy 0,5%

syntetyczna, bezpostaciowa krzemionka 0,5%
 Składniki miesza się i miele w młynie młotkowym do materiału przechodzącego zasadniczo w całości przez sito o rozmiarach oczek 0,3 mm. Koncentrat można formułować dalej, jeżeli to jest konieczne.

Przykład XXI. Higroskopijny proszek
 Ester metylowy kwasu 3-[[4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazyn-2-ylo]aminokarbonylo]aminosulfonylo]benzo[b]tiofeno-2-karboksylowego 90%
 sól sodowa sulfobursztynianu dwuoktylu 0,1%
 syntetyczna, subtelną krzemionka 9,9%

Składniki miesza się i miele w młynie młotkowym do wytworzenia materiału przechodzącego zasadniczo w całości przez sito o otworach 100 mikrometrów. Materiał przesiewa się przez sito o rozmiarach oczek 0,3 mm i pakuje.

Przykład XXII. Higroskopijny proszek
 Ester metylowy kwasu 3-[[4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazyn-2-ylo]aminokarbonylo]aminosulfonylo]benzo[b]tiofeno-2-karboksylowego 40%
 lignosulfonian sodu 20%
 glinika montmorillonite 40%

Składniki dokładnie miesza się, miele z grubsza w młynie młotkowym, a następnie w młynie fluidalnym, do cząstek zasadniczo poniżej 10 mikrometrów. Materiał ponownie miesza się i pakuje.

Przykład XXIII. Proszek do opylania
 Ester metylowy kwasu 3-[[4,6-dwumetoksy-piryminy-2-ylo]aminokarbonylo]aminosulfonylo]benzo[b]tiofeno-2-karboksylowego 10%
 attapulgit 10%
 pirofilit 80%

Składnik czynny miesza się z attapulgit, a następnie przepuszcza przez młyn młotkowy, otrzymując materiał o cząsteczkach zasadniczo poniżej 200 mikrometrów. Zmielony koncentrat miele się ze sproszkowanym pirofilitem do uzyskania jednorodnego materiału.

Aktywność związków o wzorze 1 oceniano w próbach prowadzonych w cieplarni. Próby i uzyskane w nich dane przedstawiono poniżej.

Procedura testowa A

- 5 Nasiona paluszniaka krwawego (*Digitaria spp.*), chwastnicy jednostronnej (*Echinochloa crusgalli*), owsa głuchego (*Avena fatua*), kasji (*cassia tora*), powoju (*Ipomoea spp.*), rzepienia (*Xanthium spp.*), sorgo, kukurydzy, soi, ryżu, pszenicy oraz bulwy cibory (*Cyperus rotundus*), wprowadzono do środowiska wzrostowego i przed wzejściem potraktowano chemikaliami rozpuszczonymi w niefitotoksycznym rozpuszczalniku. Równocześnie opryskano rośliny bawełny o pięciu liściach w tym liścieniu, fasoli krzaczastej z rozwijającym się drugim liściem trójblaszkowym, paluszniaka krwawego i chwastnicy jednostronnej z dwoma liśćmi, owsa głuchego z jednym liściem, kasji z trzema liśćmi (w tym liścieniu), powoju i rzepienia z czterema liśćmi (w tym liścieniu), sorgo i kukurydzy z trzema liśćmi, soi z dwoma liśćmi liścienio-wymi, ryżu z dwoma liśćmi, pszenicy z dwoma liśćmi i cibory z trzema do pięciu liśćmi. Potraktowane rośliny i rośliny kontrolne utrzymywano w cieplarni w ciągu 16 dni, po czym wszystkie gatunki porównano z roślinami kontrolnymi i wzrokowo oceniono reakcję na zabieg. Ocenę oparto na skali numerycznej, w której 0 = brak uszkodzeń, a 10 = całkowite zniszczenie. Towarzyszące symbole opisowe mają następujące znaczenia:
- 30 C = chloroza lub nekroza
 D = defoliacja
 E = hamowanie wzejścia
 O = opóźnienie wzrostu
 35 H = efekty formatywne
 S = albinizm
 U = niezwykła pigmentacja
 X = boczna stymulacja
 Y = opadanie pączków lub kwiatów

Tablica A

Dawka, kg/ha	Związek o wzorze 26	Związek o wzorze 27	Związek o wzorze 28	
	0,4	0,4	2,0	0,4
1	2	3	4	5
Po wzejściu				
fasola krzaczasta	9C	9C	2S, 8G, 6Y	3S, 7G, 6Y
bawełna	6C, 9G	6C, 9G	2C, 2H, 7G	3C, 4D, 5G
powój	4C, 9G	9C	5C, 9C	3C, 7G
rzepień	9C	10C	5C, 9G	9C
kasja	2G	9C	2C, 5G	4G
cibora	6C, 7G	4C, 7G	9G, 9G	2C, 8G
paluszniak krwawy	3C	3C	6G	0
chwastnica jednostronna	5C, 9H	4C, 9H	2C, 7G	1C, 5G
owies głuchy	2C, 6G	0	3G	2G
pszenica	1C, 5O	2G	2G	3G
kukurydza	5G	4C, 9G	9H	8H
soja	5C, 9G	6C, 9G	4H, 8G	5C, 9G
ryż	2C, 6G	4C, 7G	6G	5G
sorgo	2C, 9H	2C, 8G	7G	1C, 8H

c.d. tablicy A

1	2	3	4	5
Przed wzejściem				
powój	9G	9G	9E	9G
rzpień	9G	9H	9G	8G
kasja	8G	9G	9G	8G
cibora	10E	10E	10E	10E
palusznik krwawy	1C, 5G	4G	3C, 7C	3C, 5G
chwastnica jednostronna	2C, 9H	9H	2C, 9H	3D, 9G
owies głuchy	1C, 8G	5G	8G	8G
pszenica	5G	4G	9G	7G
kukurydza	1C, 7G	1C, 9H	3C, 9H	9H
soja	9H	8H	9H	8H
ryż	10E	10E	9H	9H
sorgo	2C, 9H	9H	9H	9H

c.d. tablicy A

Dawka, kg/ha	Związek o wzorze 29		Związek o wzorze 30	
	2,0	0,4	2,0	0,4
Po wzejściu				
fasola krzaczasta	3H, 8C, 6Y	4S, 7G, 6Y	2S, 8G, 6Y	2H, 8G, 6X
bawełna	3C, 3H, 6G	2C, 2H, 5G	3C, 2H, 8G	2C, 3H, 8G
powój	9C	10C	2C, 5G	2C, 6H
rzpień	9C	10C	2C, 8G	2C, 7G
kasja	8C, 5G	3C, 5G	4G	1H
cibora	5G	3C	6G	5G
palusznik krwawy	8G	2G	0	0
chwastnica jednostronna	2C, 7G	3G	1C	0
owies głuchy	0	0	0	0
pszenica	2G	0	0	0
kukurydza	9H	6H	6G	2G
soja	5C, 9G	5C, 9G	5C, 9G	5C, 9G
ryż	4C, 8G	4C, 8G	3C, 5G	5G
sorgo	9G	8G	5G	
Przed wzejściem				
powój	9G	9G	9G	9G
rzpień	9G	8G	9G	9C
kasja	9G	8G	9G	9G
cibora	8G	2C, 8G	10E	2C, 9G
palusznik krwawy	2G	8G	2C, 6G	4G
chwastnica jednostronna	3C	6S, 8G	3C, 8G	4S, 7G
owies głuchy	6G	2G	6G	0
pszenica	4G	3G	4G	0
kukurydza	9G	9G	9G	7G
soja	9H	9H	9H	8H, 8G
ryż	10E	10E	10E	9H
sorgo	9H	9G	2G, 9G	6G

c.d. tablicy A

Dawka, kg/ha	Związek o wzorze 31		Związek o wzorze 32		Związek o wzorze 35
	0,4	0,4	0,05	0,4	
1	2	3	4	5	6
Po wzejściu					
fasola krzaczasta	6C, 9G	7C, 9G	1C, 9C, 6Y	9D, 9G, 6Y	9C

1	2	3	4	5	6
bawełna	4C, 7G	3C, 5D, 7G	1C	3C, 5G	2C, 1H
powój	2C, 7G	10C	1C, 5G	9C	3C, 8G
rzepień	10C	10C	9C	10C	9C
kasja	3C	2C, 2H	1C, 5G	1C, 5G	2C, 5G
cibora	5G	3C, 9G	5G	2C, 9G	5C, 9G
palusznik krwawy	2G	1C	0	4G	2C, 5H
chwastnica jednostronna	2C, 5H	2C, 5H	0	2C, 6H	2C, 6H
owies głuchy	0	2C, 3G	0	6G	2C, 7G
pszenica	0	3G	0	2C	1C
kukurydza	2C, 6G	2C, 3G	0	2C, 5G	1C, 4G
soja	9C	9C	2C, 7H	6C, 9G	2C, 9G
ryż	2C, 6G	—	1C, 4G	3C, 8G	2C, 9G
sorgo	2C, 9H	2C, 9H	1C, 5G	2C, 8H	2C, 9H
Przed wzejściem					
powój	8G	9G	1C, 5G	9H	9H
rzepień	8H	9H	9H	9H	—
kasja	8G	9G	1C, 5G	8G	8H
cibora	10E	10E	8G	10E	10E
palusznik krwawy	1C, 3G	2G	1C	1C	5G
chwastnica jednostronna	2C, 7H	2C, 5G	0	2C	2C, 8H
owies głuchy	5G	1C, 5G	0	1C, 8G	2C, 9G
pszenica	8G	3G	0	1C, 3G	1C, 6G
kukurydza	2U, 9H	1C, 7G	1G	2C, 7G	2C, 7H
soja	9H	9H	1C	9H	9H
ryż	10E	10E	2G, 3G	10E	9H
sorgo	9C, 9H	1C, 7H	1C, 3G	2C, 7G	5C, 9H

Procedura testowa B

Poniższa tablica B jest przedstawiona w celu dalszej ilustracji biologicznej czynności związków o wzorze 1. Dane ilustrują efektywność związków w zwalczaniu chwastów w uprawach ryżu.

Przeprowadzono próby, w których rośliny ryżu przenoszono na ryżowiska zawierające glebę, kielkujące nasiona chwastnicy jednostronnej (*Echinochloa crusgalli*), kielkujące bulwy *Eleocharis* sp., nasiona *Scirpus mucronatus* i *Sagittaria latiforis*,

bulwy, w jednej z prób kielkujące. Badane związki wprowadzono bezpośrednio do wody (poziomą wodę utrzymywano kilka cm powyżej powierzchni gleby), w 3 do 4 dni po transplantacji ryżu. Wczesną ocenę (systemem opisanym w poprzednich tablicach) przeprowadzono na ryżu po upływie tygodnia od zastosowania badanych związków, następną ocenę przeprowadzono dla wszystkich gatunków, po upływie około 3 tygodni od zastosowania.

Tablica B

Związek o wzorze	Dawka kg/ha	Ryż (wczesna ocena)	Ryż (druga ocena)	Chwastnica jednostronna	Eleocharis sp.	Scirpus mucronatus	Sagittaria latiforis
36	25	0	0	0	7G	9C	—
	100	0	5G	5G	9G, 1C	9C	—
37	25	0	0	9C	10C, 2C	10C	—
	100	0	2G	7G, 2C	8G, 1C	10C	—
38	75	0	0	0	0	0	8G
	300	1C	1C	3G	2G	9C	10C

(—) oznacza, że nie przeprowadzono oceny, z powodu zmienności stanowiska rośliny w danej próbie

Procedura testowa C

Dwa plastikowe, gruszkowe pojemniki napełniono nawiezioną i wapnowaną, ilastą glebą Fallsington. W jednym z nich posiano kukurydzę, sorgo, wiechlinę i kilka gatunków chwastów trawiastych. W drugim pojemniku posiano bawełnę, soję, ciborę (*Cyperus rotundus*) i kilka gatunków chwastów szerokolistnych, mianowicie palusznik krwawy (*Digitaria sanguinalis*), chwastnicę jednostronną (*Achinochloa crusgalli*), owies głuchy (*Avena fatua*), dzikie sorgo (*Sorghum halepense*), *Paspalum dilatatum*, włośnicę (*Setaria faberii*), stokłosę żytnią (*Bromus secalinus*), gorczycę (*Brassica arvensis*), rzepień (*Xanthium pensylvanicum*), szarłat (*Amaranthus retroflexus*), powój, (*Ipomoea hederacea*), kasję (*Cassia tora*), ślaziowiec (*Sida spinosa*), zaślaz Awicenny (*Abutilon theophrasti*) i bielun dziedzierzawą (*Datura stramonium*). W jednej plastikowej donicy z przygotowaną glebą wysiano ryż i pszenicę. W drugiej donicy o takiej samej średnicy (12,5 cm) wysiano nasiona buraka cukrowego. Powyższe cztery pojemniki potraktowano przed wzejściem roślin kilkoma związkami mieszczącymi się w zakresie ogólnego wzoru 1.

W 28 dni po zabiegu rośliny oceniono wzrokowo na reakcję na zabieg chemiczny, stosując system

ocen spisany uprzednio w procedurze testowej A. Dane zsumowano w tablicy C. Wykazują one, że pewne związki z zakresu określonego wzorem 1 są użyteczne w przedwzjęściowym zwalczaniu chwastów w pszenicy.

Procedura testowa D

Plastikowe donice o średnicy 25 cm napełniono glebą ilastą Fallsington i obsiano soją, bawełną, lucerną, kukurydzą, ryżem, pszenicą, sorgo, zaślazem Awicenny (*Abutilon theophrasti*), *Sesbania exaltata*, kasją (*Cassia tora*), powojem (*Ipomoea hederacea*), bielunią dziedzierzawą (*Datura stramonium*), rzepieniem (*Xanthium pensylvanicum*), palusznikiem krwawym (*Digitaria spp.*), ciborą (*Cyperus rotundus*), chwastnicą jednostronną (*Echinochloa crusgalli*), włośnicą (*Setaria faberii*) i owsem głuchym (*Avena fatua*). Około 2,5 tygodnie po wysianiu, młode rośliny i glebę wokół nich spryskano badaniem związkiem rozpuszczonym w niefitotoksycznym rozpuszczalniku. W 14 dni po zabiegu wszystkie gatunki porównano z nietraktowanymi kontrolami i wzrokowo oceniono efekt zabiegu. Zastosowano skalę oceny jak w procedurze testowej A. Uzyskane dane przedstawiono w tablicy D. Badany związek jest użyteczny w przedwzjęściowym zwalczaniu chwastów w pszenicy.

Tablica C
Przed wzejściem, na glebie ilastej Fallsington

Dawka, kg/ha	Związek o wzorze			
	31		32	
	0,06	0,25	0,06	0,25
palusznik krwawy	0	0	0	0
chwastnica jednostronna	0	3G	0	0
sorgo	3G	5G, 3H	3G	6G, 3H
owies głuchy	0	3G	3G	6G
dzikie sorgo	0	2G	0	0
<i>Paspalum dilatatum</i>	0	0	0	0
włośnica	0	3G	0	0
wiechlina	5G	6G, 3C	0	4G
stokłosa żytnia	4G	4G	5G	5G
burak cukrowy	4G	7G, 8C	8G, 8C	10C
kukurydza	0	2G	0	0
gorczyca	5G	10C	10C	10C
rzepień	0	5G, 5H	7G, 5H	8G, 8C
szarłat	—	—	—	—
cibora	0	0	8G	5G
bawełna	0	0	0	4G
powój	0	0	6G	7G
kasja	—	0	6G	8G, 8C
ślaziowiec	3G	7G, 5C	7G, 2C	7G, 3C
zaślaz Awicenny	0	6G, 5H	5G, 3H	8G, 5H
bielun dziedzierzawa	0	4G	7G, 4C	8G, 6C
soja	0	5G, 2C	6G, 5H	7G, 5H
ryż	4G	6G, 2C	6G, 3C	8G, 8E
pszenica	0	0	0	0

Tablica D.
Opryskiwanie powierzchni gleby i roślin

Dawka, kg/ha	Związek o wzorze 32			
	0,12		0,5	
soja	10G,	7C	10G,	7C
zaślaz Awicenny	10G,	8C	10C	
Sebania exaltata	10G,	6C	10G,	7C
kasja	7G,	3C	9G,	4C
bawełna	8G,	5C	8C,	10G
powój	9G,	6C	9G,	7C
lucerna	10C		10C	
bieluń dziedzierzawa	9G,	3C	10G,	7C
rzepień	10G,	7C	10G,	9C
kukurydza	—		1G,	1C
palusznik krwawy	4G		5G	
ryż	3G		5G	
cibora	4G		10G,	4C
chwastnica jednostronna	2G		3G	
pszenica	0		0	
włośnica	0		3G	
owies głuchy	2G,	1C	4G,	1C
sorgo	7G,	1C	9G,	3C

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy zawierający substancję czynną i stały lub ciekły, syntetyczny lub naturalny, organiczny lub nieorganiczny nośnik, korzystnie glinę mineralną albo olej węglowodorowy lub wodę i ewentualnie niejonowy lub anionowy środek powierzchniowo czynny, korzystnie środek dyspergujący lub emulgujący, przy czym całkowita ilość wymienionych składników pomocniczych środka stanowi resztę do 100%, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, R₁ oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę CO₂CH₃, natomiast A oznacza grupę o wzorze 2 lub grupę o wzorze 3, w których to wzorach X oznacza grupę CH₃ lub OCH₃, Y oznacza grupę CH₃ lub OCH₃, Z oznacza grupę CH albo atom azotu, Q oznacza atom tlenu a Y¹ oznacza grupę CH₃.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera ester metylowy kwasu 3-(((4,6-dwumetylopirymidyn-2-ylo)-aminokarbonylo)aminosulfonylo)benzo[b]tiofenokarbonylowego-2.

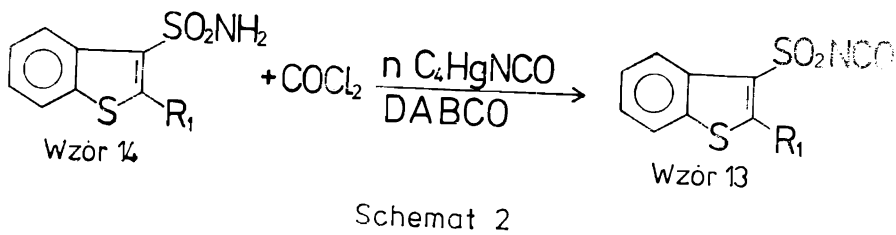
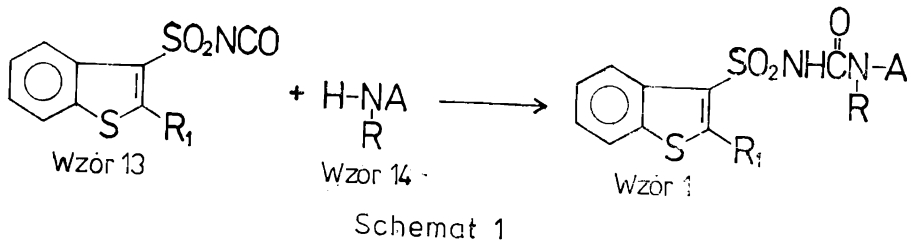
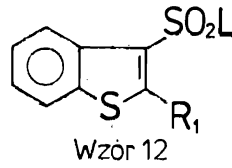
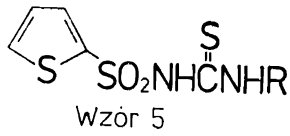
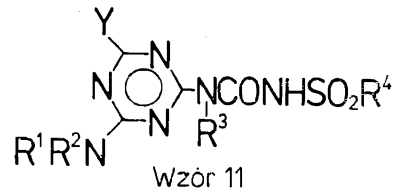
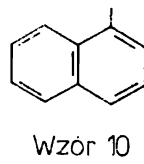
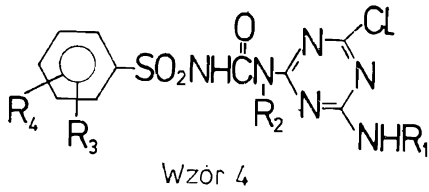
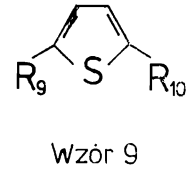
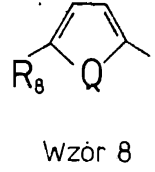
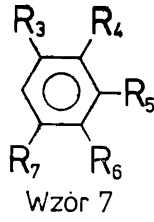
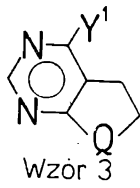
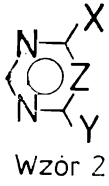
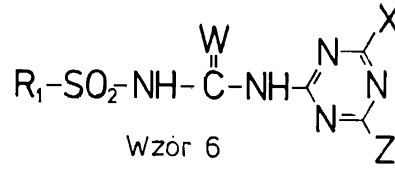
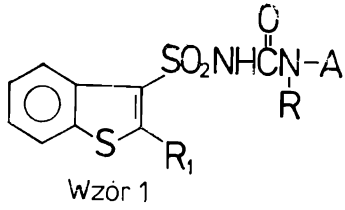
3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera ester metylowy kwasu 3-(((4,6-dwumetoksyprymidyn-2-ylo)aminokarbonylo)aminosulfonylo)benzo[b]tiofenokarbonylowego-2.

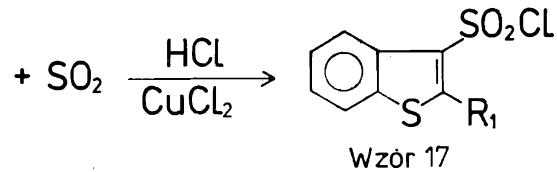
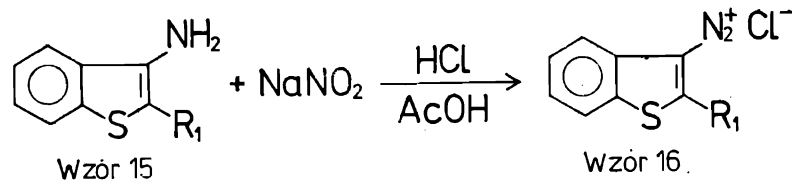
4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera ester metylowy kwasu 3-(((4-metoksy-6-metylopirymidyn-2-ylo)aminokarbonylo)aminosulfonylo)benzo[b]tiofenokarbonylowego-2.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera ester metylowy kwasu 3-(((4,6-dwumetylo-1,3,5-triazyn-2-ylo)aminokarbonylo)aminosulfonylo)benzo[b]tiofenokarbonylowego-2.

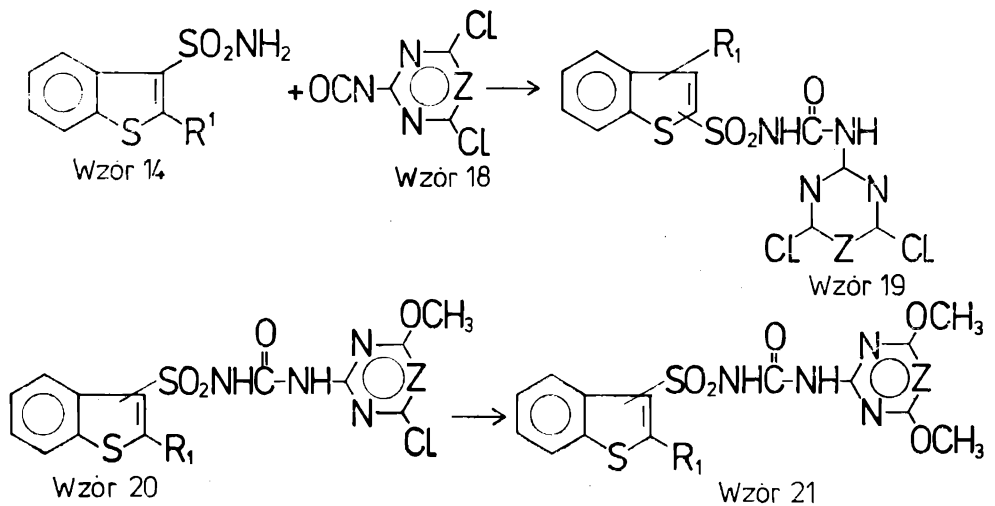
6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera ester metylowy kwasu 3-(((4,6-dwumetoksy-1,3,5-triazyn-2-ylo)aminokarbonylo)aminosulfonylo)benzo[b]tiofenokarbonylowego-2.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera ester metylowy kwasu 3-(((4-metylo-6-metoksy-1,3,5-triazyn-2-ylo)aminokarbonylo)aminosulfonylo)benzo[b]tiofenokarbonylowego-2.

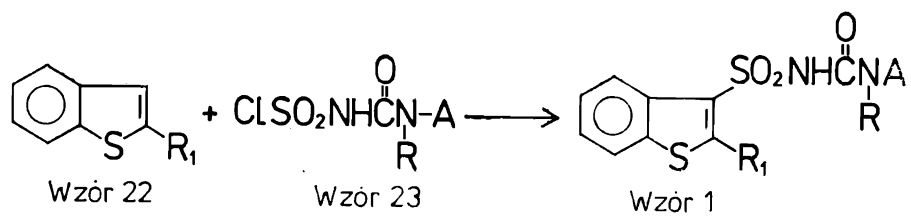




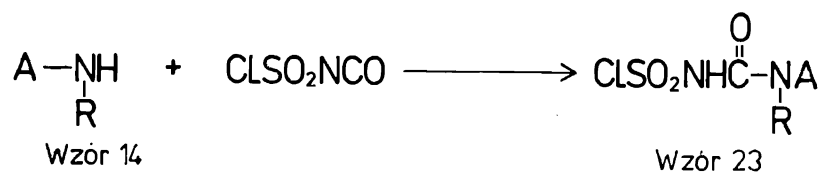
Schemat 3



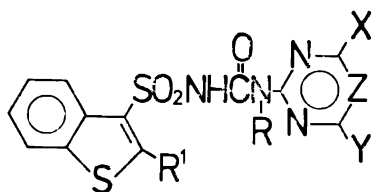
Schemat 4



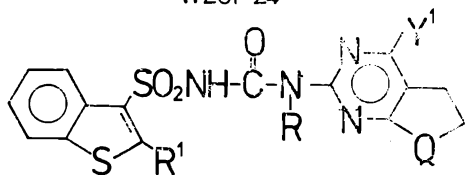
Schemat 5



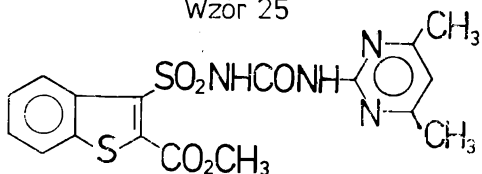
Schemat 6



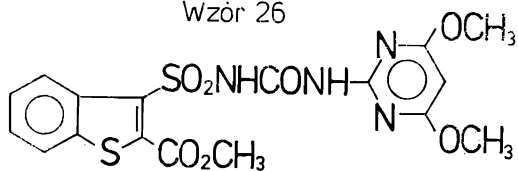
Wzór 24



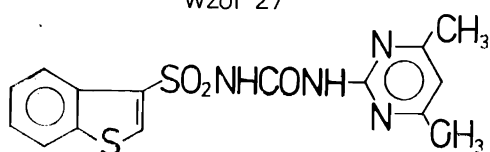
Wzór 25



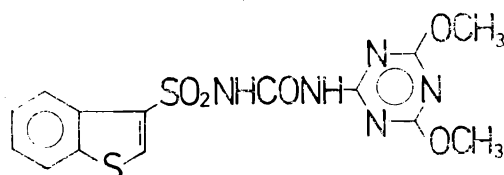
Wzór 26



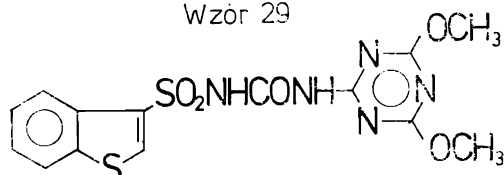
Wzór 27



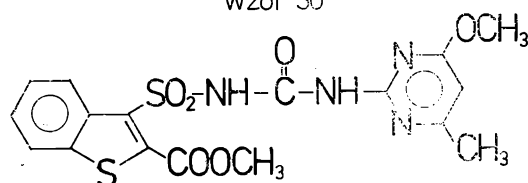
Wzór 28



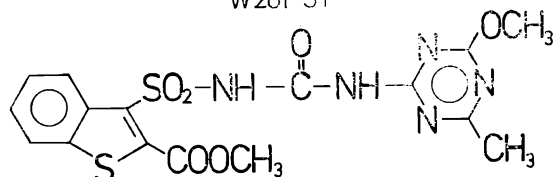
Wzór 29



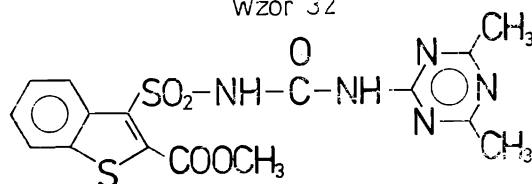
Wzór 30



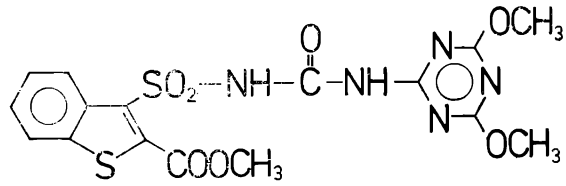
Wzór 31



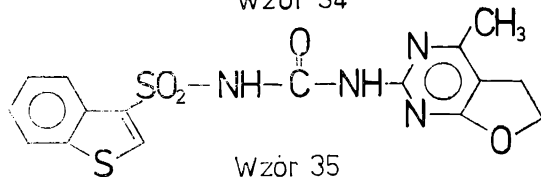
Wzór 32



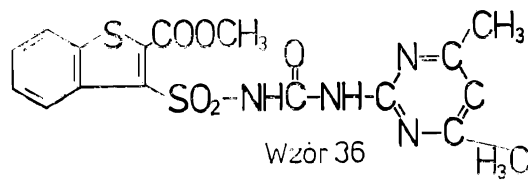
Wzór 33



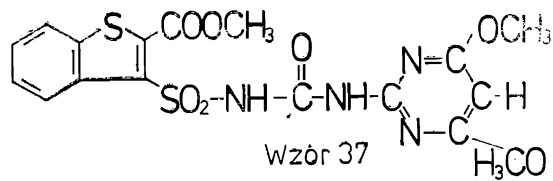
Wzór 34



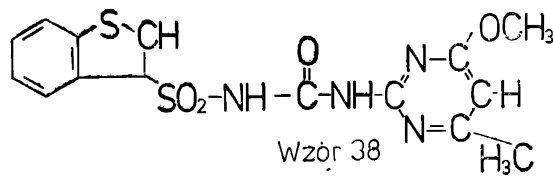
Wzór 35



Wzór 36



Wzór 37



Wzór 38