



BREVET DE INVENȚIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **94-02045**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **11.04.94**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate: **21.04.93 CH 1207/93-0**

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. PCT/EP 94/01109 Data: 11.04.94

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr. WO 94/24128 Data: 27.10.94

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.01.96 BOPI nr. 1/96

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 91/00278; EP. A. 0195346; EP. A. 0473551

(71) Solicitant: **Ciba-Geigy AG, Basle, CH**

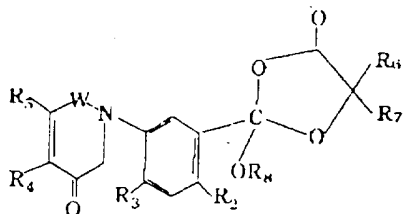
(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Jean Wenger, CH**

Mandatar: **INVENTA, București, RO**

(54) Derivați de 3-ariluracil, procedeu pentru prepararea acestora,
compoziții erbicide și metodă pentru controlul creșterii plantelor nedorite

(57) Rezumat: Invenția se referă la derivați de 3-ariluracil cu formula generală I :



(I)

în care W este o grupare



sau



R₁ este H, alchil, haloalchil, R₂ este halogen sau ciano, R₃ este H sau F, R₄ este H, halogen sau alchil, R₅ este alchil sau haloalchil inferiori, R₆ și R₇ pot fi H, alchil, alchenil, alchinil inferiori, sau heteroaril, R₈ este alchil, alchenil, alchinil, eventual substituiți, R₉ este alchil, alchenil, alchinil, inferiori, R₁₀ este H sau alchil inferior, precum și la prepararea acestor compuși, la compoziții erbicide care îi conțin și la o metodă pentru controlul creșterii plantelor.

Revendicări: 22



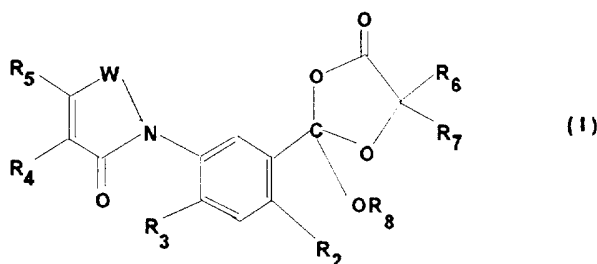
Prezenta invenție se referă la derivați de 3-ariluracil, la procedeu pentru prepararea acestora, compoziții erbicide care compun acești compuși și la o metodă pentru controlul creșterii plantelor nedorite, în special la culturile de plante utile sau la inhibarea dezvoltării plantelor.

Sunt cunoscuți compuși cu acțiune erbicidă, derivați de 3-ariluracil cu grupe funcționale carboxialcoxicarbonilice, legate de inelul benzenic și cu diferite grupe funcționale dublu esterice, cum ar

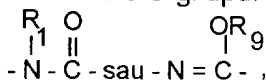
fi alcheniloxicarbonil-alcoxicarbonil și cicloalcoxicarbonil-alcoxicarbonil, legate de inelul benzenic (**WO 91/00278**).

Se cunosc, de asemenea, derivați de 3-ariluracil cu grupe funcționale esterice, legate de inelul benzenic (**EP, A, 0473551**, **EP, A, 0195346**).

Invenția largăște gama derivaților de 3-ariluracil, cu proprietăți erbicide și de inhibare a creșterii plantelor nedorite, cu noi compuși care prezintă formula generală I:



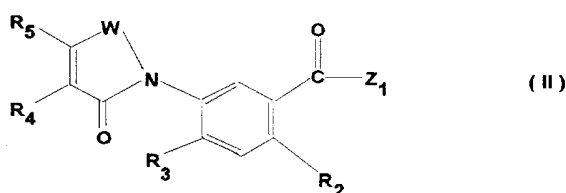
în care W este o grupare cu formula



unde legătura la atomul de azot din ciclu se face prin intermediul atomului de carbon; R₁ reprezintă hidrogen, alchil C₁-C₄, haloalchil C₁-C₄, alchenil C₃ sau C₄ sau alchinil C₃ sau C₄; R₂ reprezintă halogen sau ciano; R₃ reprezintă hidrogen sau fluor; R₄ reprezintă hidrogen, halogen sau alchil C₁-C₄; R₅ reprezintă alchil C₁-C₄ sau haloalchil C₁-C₄; R₆ și R₇ reprezintă, fiecare, independent unul față de celălalt, hidrogen, alchil C₁-C₆, alchenil C₃-C₆, alchinil C₃-C₆, cicloalchil C₃-C₆, haloalchil C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alchil C₁-C₆, alchiltio C₁-C₆-alchil C₁-C₆, aril, arilalchil C₁-C₄, heteroaril sau heteroarilalchil C₁-C₄; sau R₆ și R₇ împreună cu atomul de carbon la care sunt atașați formează un ciclu alcătuit din 3,4,5 sau 6 membri, nesubstituit sau mono- sau polisubstituit

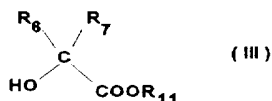
cu alchil C₁-C₄ și care poate conține -O-, -S- sau -N(R₁₀)- ca heteroatom; R₈ reprezintă alchil C₁-C₆, cianoalchil C₁-C₆, nitroalchil C₁-C₆, alchenil C₃-C₆, alchinil C₃-C₆, haloalchil C₁-C₆, haloalchenil C₃-C₆, cicloalchil C₃-C₆, cicloalchil C₃-C₆-alchil C₁-C₆, aril, arilalchil C₁-C₄, heteroaril, heteroarilalchil C₁-C₄, alchil C₁-C₆-carbonil-alchil C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-carbonil-alchil C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alchil C₁-C₆, alcheniloxi C₃-C₆-carbonil-alchil C₁-C₆, alchiltio C₁-C₆-alchil C₁-C₆, dialchilamino C₁-C₆-alchil C₂-C₆, oxetanil sau izoalchilidenaminooxi C₁-C₆-alchil C₁-C₄; R₉ reprezintă alchil C₁-C₄, alchenil C₃ sau C₄ sau alchinil C₃ sau C₄ și R₁₀ reprezintă hidrogen sau alchil C₁-C₄ și, când R₁ este hidrogen, săruri acceptabile din punct de vedere agrochimic ale compușilor cu formula I.

Invenția constă și într-un procedeu pentru prepararea compușilor cu formula generală I, în care un compus cu formula generală II:



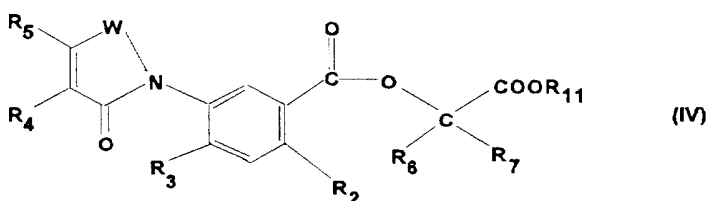
în care W și R₂...R₅ au semnificațiile definite mai sus, iar Z₁ este o grupare

deplasabilă, este supus reacției cu un compus cu formula generală III:



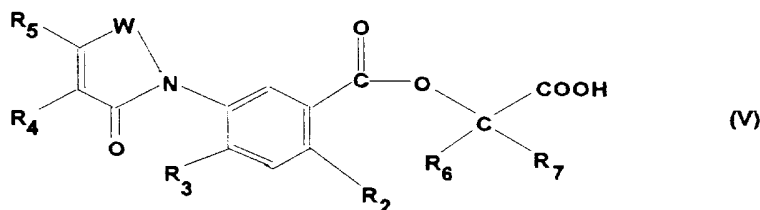
în care R₆ și R₇ au semnificațiile definite mai sus și R₁₁ este o grupare de

protecție, pentru a se forma un compus cu formula generală IV:



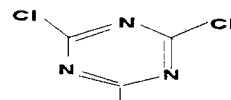
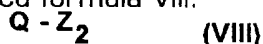
și, când R₁₁ este o grupare de protecție, aceasta este eliminată, obținându-se

astfel acidul carboxilic cu formula generală V:

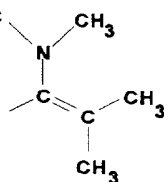


care este transformat prin reacție cu un compus cu formula VIII:

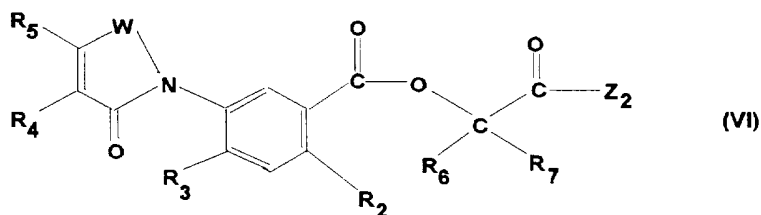
sau



în care Z₂ este o grupare deplasabilă, în special halogen, și Q este S(O)Cl-, C(O)Cl-, PCl₄, C(O)-,



într-un compus cu formula VI:



în care W, Z₂ și R₂...R₇ au semnificațiile definite mai sus, și în final acest compus

este supus reacției cu un alcool cu formula VII:

R_8 -OH (VII)

În care R_8 are semnificațiile sus-menționate, pentru a se forma un compus cu formula generală I.

Invenția constă, de asemenea, în compoziții erbicide care cuprins de la 0,1 până la 95%, în greutate, unul sau mai mulți compuși cu formula I, 1 până la 99% un adjuvant de formulare solid sau lichid și 0 până la 25% surfactant.

Invenția cuprinde și o metodă pentru controlul creșterii nedorite a plantelor, care constă în tratarea plantelor în creștere, ce trebuie protejate împotriva și/sau tratarea buruienilor cu un compus cu formula I sau cu o compoziție erbicidă care să conțină un asemenea compus, în cantitate de la 0,001 până la 2 kg per ha.

Invenția prezintă avantajul obținerii unor compuși noi, cu proprietăți erbicide superioare.

În formula generală I, a derivaților de 3-ariluracil, conform invenției, în definițiile radicalilor R_2 și R_4 halogenul este fluor, clor, brom sau iod, de preferință fluor, clor și brom.

Radicalii alchil, alchenil și alchinil R_1 și R_4 până la R_{10} pot fi cu catenă lineară sau ramificată, cum tot așa poate fi partea alchil a grupărilor de haloalchil, cicloalchilalchil, alcoxialchil, alcoxycarbonilalchil, alcheniloxicarbonilalchil, arilalchil, heteroarilalchil, alchiltioalchil, dialchilaminoalchil, nitro- și cianoalchil.

Exemple de astfel de radicali alchil sunt grupările metil, etil, *n*-propil, izopropil, *n*-butil, izobutil, *sec*-butil și *tert*-butil, de preferat grupările alchil care au 1, 2 sau 3 atomi de carbon; exemple de radicali alchenil care pot fi menționați sunt alil, 1-metilalil, metilil sau but-2-en-1-il, de preferat radicalii alchenil care au o lungime a catenei de 3 sau 4 atomi de carbon și exemple de radicali alchinil care pot fi menționați sunt propargil, but-2-in-1-il, 2-metilbutin-2-il, but-3-in-2-il și pent-4-in-1-il, de preferat radicalii alchinil care au o lungime a catenei de 3 sau 4 atomi de carbon.

Radicalul cicloalchil, care este prezentat cu un substituent în definițiile lui

R_6 , R_7 și R_8 este, de exemplu, ciclopropil, ciclobutil, ciclopentil, ciclohexil, cicloheptil sau ciclooctil.

Grupările haloalchil care sunt prezentate sunt grupări alchil mono- sau polisubstituie, în special mono- până la trisubstituie, cu halogen, identic sau diferit, semnificațiile individuale ale halogenului fiind iod și, în special, fluor, clor și brom, de exemplu, trifluormetil, 2,2,2-trifluoretil sau 2-cloro- sau 2-bromoetil.

Alcoxialchilul din semnificațiile radicalilor R_6 , R_7 și R_8 este, de exemplu, metoximetil, metoxietil, etoxietil, etoximetil, metoxipropil sau etoxipropil.

Arilul din definițiile radicalilor R_6 , R_7 și R_8 este α - sau β -naftil, în special fenil; aceste inele aromatice pot conține unul sau mai mulți substituenți, identici sau diferiți, de exemplu, halogen, în special fluor sau clor, alchil C_1 - C_3 , în special, metil, alcoxi C_1 - C_3 , în special metoxi, trifluormetil, nitro și/sau ciano.

Heteroarilul din semnificațiile radicalilor R_6 , R_7 și R_8 este, în special, un nucleu heterociclic aromatic, format din 5 sau 6 membri, de exemplu, 2-, 3- sau 4-piridil, pirimidil, pirazinil, furanil, tienil, oxazolil sau izoxazolil, de preferință 2- și 3-piridil, 2- și 3-furanil și 2-tienil.

Alchiltioalchilul din semnificațiile radicalilor R_6 , R_7 și R_8 este, de exemplu, metiltioetil, etiltioetil sau metiltiopropil.

Gruparea dialchilaminoalchil este, de exemplu, N,N-dimetil-aminoetil sau N,N-dietilaminoetil, de preferință N,N-dimetilaminoetil.

Grupările haloalchenil care sunt luate în considerație în definiția radicalului R_8 sunt grupări alchenil mono- sau polisubstituie cu un halogen, de exemplu, brom, iod și, în special fluor și clor, de exemplu, 3-fluoropropenil, 3-bromopropenil, 2, 3,3-trifluoropropenil, 2,3,3-tricloropropenil și 4,4,4-trifluorobut-2-en-1-il. Dintre radicalii alchenil C_3 - C_6 care sunt mono-, di- sau trisubstituiți cu halogen, sunt preferați acei radicali care au o lungime a catenei de 3 sau 4 atomi de carbon.

Exemple de inele heterociclice

formate din 3 până la 6 membri, care pot fi alcătuite de substituenții R_6 și R_7 împreună cu atomul de carbon la care sunt atașați, sunt pirolidina, piperidina, N-metilpiperidina, oxetan, tietan, tetrahydrofuran sau tetrahidropiran.

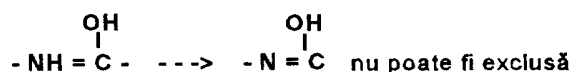
Sărurile compușilor cu formula I sunt, în special, săruri de metale alcaline, de exemplu, săruri de potasiu și de sodiu; săruri de metale alcalino-pământoase, de exemplu, de calciu și de magneziu; săruri de amoniu, adică săruri de amoniu nesubstituite și săruri de amoniu mono- sau polisubstituite și, de asemenea, cu alte baze organice, de azot. Prin urmare, agenții adecvați de formare a sărurilor sunt hidroxizii alcalini și hidroxizii alcalino-pământoși, în special, hidroxizii de litiu, sodiu, potasiu, magneziu sau calciu, cei de sodiu și de potasiu având o importanță deosebită.

Exemple de amine adecvate pentru formarea sării de amoniu includ amoniacul și alchilamine C_1-C_8 , hidroalchilamine C_1-C_4 și alcoialchilamine C_2-C_4 primare, secundare și terțiare, de exemplu, metilamina, etilamina, *n*-propilamina, izopropilamina, cei 4 izomeri ai butilaminei, *n*-amilamina, izoamilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilizopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, *di-n*-propilamina, diizopropilamina, *di-n*-butilamina, *di-n*-amilamina,

diizoamilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, etanolamina, *n*-propanolamina, izopropanolamina, N-N-dietanolamina, N-etilpropanolamina, N-butiletanolamina, alilamina, *n*-butenil-2-amina, *n*-pentenil-2-amina, 2,3-dimetilbutenil-2-amina, dibutenil-2-amina, *n*-hexenil-2-amina, propilendiamina, trimetilamina, trietilamina, *tri-n*-propilamina, triizopropilamina, *tri-n*-butilamina, triizobutilamina, *tri-sec*-butilamina, *tri-n*-amilamina, metoxietilamina și etoxietilamina; amine heterociclice, de exemplu, piridină, chinolină, izochinolină, morfolină, N-metilmorfolină, trimorfolină, piperidină, pirolidină, indolină, chinuclidină și azepină; arilaminele primare, de exemplu, anilinele, metoxianilinele, etoxianilinele, *o,m,p*-toluidinele, fenilendiaminele, benzidinele, naftilaminele și *o,m,p*-cloroanilinele, dar în special trietilamina, izopropilamina și diizopropilamina.

Prezența posibilă a cel puțin un atom de carbon asimetric în compușii cu formula I, în poziția α față de gruparea carbonil din heterociclul saturat, când R_6 este diferit de R_7 și/sau la atomul de carbon din benzil care poartă gruparea ortoestică, determină apariția compușilor sub formă de izomeri individuali optic activi sau sub formă de amestecuri racemice. Prezența invenției cuprinde compușii I ca fiind atât antipozii optici puri, cât și serii racemice sau diastereoizomeri. Când este prezentă o legătură dublă C=C alifatică, poate apărea, de asemenea, izomeria geometrică.

În plus, la acei compuși din formula I în care R_1 este hidrogen, posibilitatea de tautomerie ceto-enolică



Formula I acoperă toți izomerii posibili și amestecurile realizate cu ei.

Sunt preferați derivații de 3-ariluracil cu formula I, în care R_2 este clor, brom sau ciano.

Sunt preferați, de asemenea, derivații de 3-ariluracil cu formula I, în

care R_4 este hidrogen, fluor, clor, brom, sau metil. Dintre acești compuși, cei în care R_4 este hidrogen, fluor sau metil, sunt în special preferați.

Derivații de 3-ariluracil cu formula I, în care R_5 este metil, trifluormetil sau pentafluoroetil sunt, de asemenea,

preferați.

Sunt preferați, de asemenea, compușii cu formula I, în care R_6 și R_7 sunt, fiecare, independent unul de celălalt, alchil C_1-C_6 , alchenil C_3-C_6 , alchinil C_3-C_6 , haloalchil C_1-C_6 , fenil, furil, tienil sau piridil; sau R_6 și R_7 împreună cu atomul de carbon la care sunt legați, formează un ciclu nesubstituit cu 3, 4, 5 sau 6 membri, care poate conține -O-, -S- sau N(R_{10})- ca heteroatom.

Dintre compușii cu formula generală I se preferă, în mod special, cei în care R_6 și R_7 sunt, independent unul față de celălalt, alchil C_1-C_6 , alchenil C_3 sau C_4 , alchinil C_3 sau C_4 , haloalchil C_1-C_6 sau fenil; sau R_6 și R_7 împreună cu atomul de carbon de care sunt legați, formează un ciclu nesubstituit, format din 3,4,5 sau 6 membri, care poate conține -O- sau -S- ca heteroatom. Dintre acești compuși, se preferă în mod special, compușii în care R_6 și R_7 sunt, fiecare, independent unul față de celălalt, alchil C_1-C_6 sau haloalchil C_1-C_6 ; sau R_6 și R_7 împreună cu atomul de carbon la care sunt legați formează un ciclu nesubstituit format din 3,4,5 sau 6 membri.

Se acordă, de asemenea, importanță acelor compuși cu formula generală I, în care R_8 reprezintă alchil C_1-C_6 , alchenil C_3-C_6 , alchinil C_3-C_6 , haloalchil C_1-C_6 sau alcoxi C_1-C_6 , alchil, C_1-C_6 . Dintre acești compuși cu formula I se acordă o importanță deosebită compușilor în care R_8 este alchil C_1 sau C_2 , alchenil C_3 sau C_4 , alchinil C_3 sau C_4 , haloalchil C_1 sau C_2 sau alcoxi (C_1 sau C_2)-alchil (C_1 sau C_2).

Se acordă o importanță specială derivaților de 3-ariluracil cu formula I, în care radicalul W este definit ca mai sus, la formula I; R_2 este clor, brom sau ciano; R_3 este hidrogen sau fluor; R_4 este hidrogen, fluor, clor, brom sau metil; R_5

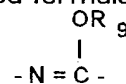
este metil, trifluormetil sau pentafluoroetil; R_6 și R_7 sunt, independent unul față de celălalt, alchil C_1-C_6 , alchenil C_3 sau C_4 , alchinil C_3 sau C_4 , haloalchil C_1-C_6 , fenil, tienil sau piridil; sau R_6 și R_7 împreună cu atomul de carbon de care sunt legați formează un ciclu nesubstituit, format din 3,4,5 sau 6 membri, care poate conține -O- sau -S- ca un alt heteroatom; și R_8 este alchil C_1-C_4 , alchenil C_3 sau C_4 , alchinil C_3 sau C_4 , haloalchil C_1-C_6 , alcoxi (C_1-C_6)-alchil C_1-C_6 , alchitio (C_1 sau C_2)-alchil C_2 , dialchilamino (C_1 sau C_2)-alchil C_2 , fenilalchil C_1-C_6 , 2- sau 3-piridilalchil C_1 sau C_2 , 2- sau 3-furilalchil C_1 sau C_2 sau 2-tienilalchil C_1 .

Sunt deosebit de adecvați derivații de 3-ariluracil cu formula I, în care W este un radical cu formula:



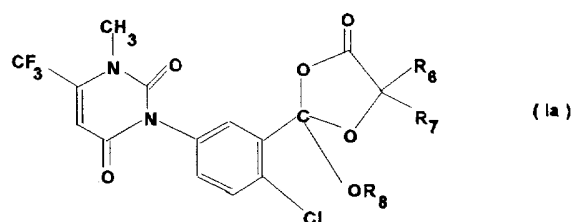
R_1 este hidrogen, alchil C_1-C_4 , haloalchil C_1-C_6 , alchenil C_3 sau C_4 , alchinil C_3 sau C_4 ; R_5 este trifluormetil; iar R_6 și R_7 sunt, independent unul față de celălalt, alchil C_1-C_6 , sau haloalchil C-C sau R și R, împreună cu atomul de carbon la care sunt legați, formează un ciclu nesubstituit cu 4,5 sau 6 membri.

Tot deosebit de adecvați sunt derivații cu formula I, în care W este un radical cu formula:



R_9 este alchil C_1-C_6 , alchenil C_3 sau C_4 sau alchinil C_3 sau C_4 ; R_6 și R_7 sunt fiecare, independent unul față de celălalt, alchil C_1-C_6 sau haloalchil C_1-C_6 ; sau R_6 și R_7 împreună cu atomul de carbon la care sunt legați formează un inel nesubstituit, format din 4,5 sau 6 membri.

Se acordă importanță specială și derivaților de 3-ariluracil cu formula I:

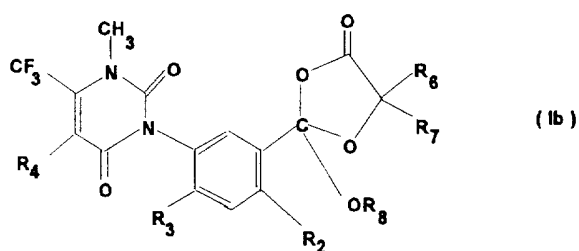


În care R_6 este metil sau etil; R_7 este alchil C_1-C_8 , alil, propargil, trifluormetil, fenil, 2-furil, 2-tienil sau 2- sau 3-piridil; sau R și R, împreună cu atomul de carbon la care sunt atașați, formează un inel aliciclic nesubstituit din 3,4,5 sau 6 membri, un inel de oxetan, tetrahidrofuran, tetrahidropiran sau tietan; iar R_8 este alchil C_1-C_4 , alchenil C_3 sau C_4 , alchil C_3 sau C_4 , alcoxi C_1 , alchil C_2 , alchil C_1 -alchil C_2 , dimetilamino-alchil C_2 , 2-bromo- sau -2-cloro-alchil C_2 , 2,2,2-

trifluoro-alchil C_2 , fenil, fenilalchil sau C_2 , 2- sau 3-piridil-alchil C_1 , 2- sau 3-furil-alchil C_1 , 2-tienil-alchil C_1 , 3-oxetanil sau gruparea $-CH_2CH_2-O-N=(CH_3)_2$.

Dintre acești compuși se preferă în mod special compușii în care R_6 și R_7 sunt fiecare, independent unul față de celălalt, metil sau etil; iar R_8 este alchil C_1-C_3 , alil, propargil sau fenil.

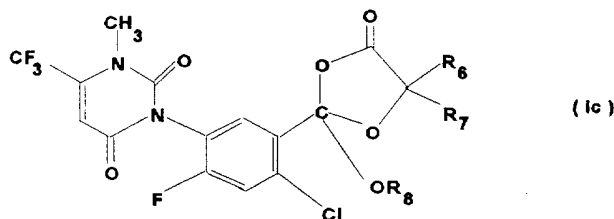
Se acordă o importanță foarte specială compușilor cu formula Ib:



În care R_2 este clor, brom sau ciano; R_3 este hidrogen sau fluor; R_4 este hidrogen, fluor, clor, brom sau metil; R_6 este metil sau etil; iar R_7 și R_8 sunt,

fiecare, independent unul față de celălalt, alchil C_1-C_3 .

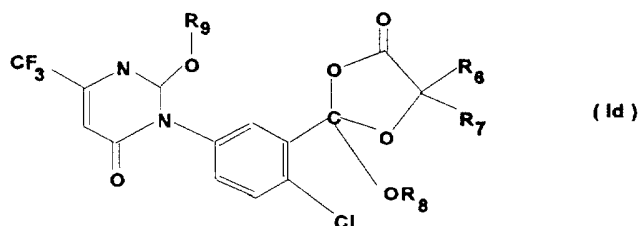
Compuși deosebit de importanți sunt compușii cu formula Ic:



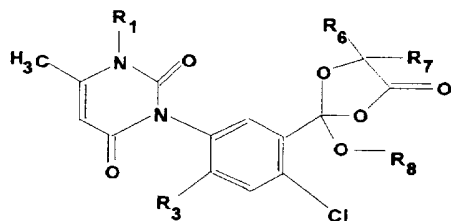
În care R_6 și R_7 sunt, fiecare, independent unul față de celălalt, metil sau etil; iar R_8 este alchil C_1-C_3 , alil sau

fenil.

Deosebit de importanți sunt, de asemenea, compușii cu formula Id:



În care R_6 este metil sau etil; iar R_7 , R_8 și R_9 sunt, fiecare, independent unul față de celălalt, alchil C_1-C_3 .



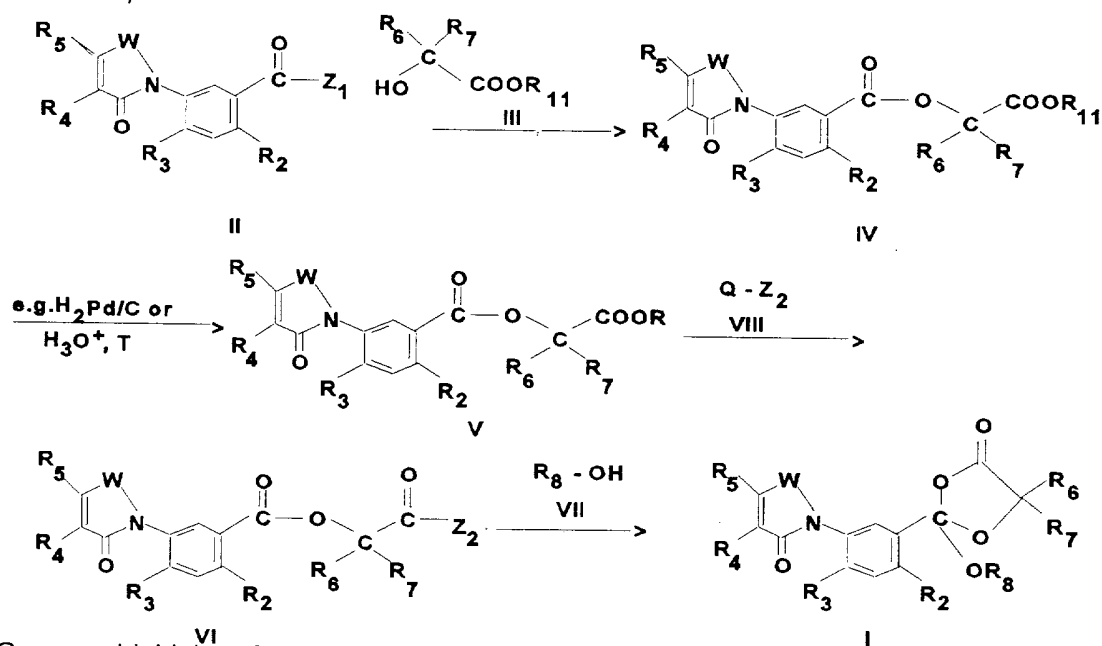
(I)

În care R_1 este metil sau difluormetil; R_3 este hidrogen sau fluor; R_6 și R_7 sunt, fiecare, independent unul față de celălalt, metil sau etil; iar R_8 este alchil C_3 .

Se acordă o importanță foarte specială compușilor cu formula Ie:

Prepararea compușilor cu formula I este în conformitate cu schema de reacție 1.

Schema de reacție 1:



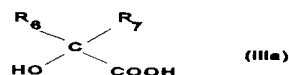
Compușul inițial cu formula II este preparat în mod analog cu procedeele cunoscute, descrise, de exemplu, în **WO91/00278**.

Esterificarea derivatului de 3-ariluracil cu formula II, în care Z_1 este definit mai sus, cu un alcool cu formula III se realizează în mod avantajos, prin metode cunoscute în domeniu [Patei, *Chimia acizilor și a esterilor carboxilici*, Interscience Publishers, London, 1969; Houben-Weyl, vol.VIII, pag. 508 ff; *Sinteza* 1981, 333; *J. Med. Chem.* 17, 337 (1974); *Synth. Commun.* 1984, 353; *Chemistry Lett.* 1985, 123].

Se poate efectua îndepărtarea

substituentului R_{11} din esterul cu formula IV, în care R_{11} este o grupare de protecție, de exemplu, prin hidrogenoliză sau cataliză cu acizi, în mod analog cu metodele cunoscute (*Grupări de protecție în sinteza organică*, Ed. T.W. Green, A.Wiley-Interscience Publications, 1991).

Acizii carboxilici cu formula V, din schema de reacție 1 pot fi obținuți și direct, prin esterificarea unui compus cu formula II cu un acid α -hidroxicarboxilic cu formula IIIa:



(IIIa)

în care R₆ și R₇ sunt cei definiți la formula I.

Prepararea derivaților acidului carboxilic, activați, cu formula VI, în care Z₂ este o grupare deplasabilă, de exemplu, halogen, de preferință, fluor sau brom, și în special clor, se desfășoară, de exemplu, în mod avantajos, prin folosirea unui agent de halogenare, de exemplu, halogenuri de tionil, de exemplu clorură sau bromură de tionil; halogenurile de fosfor sau oxihalogenurile de fosfor, de exemplu, pentaclorura de fosfor sau pentru bromura de fosfor sau bromura de fosforil; halogenurile oxalice, de exemplu, clorura de oxalil sau fosgen. Reacția se realizează, când este necesar, într-un solvent organic inert, de exemplu, n-hexan, benzen, toluen, xilen, diclorometan, cloroform, 1,2-diclorețan sau clorbenzen, la temperaturi de reacție de -20°C până la temperatura de reflux a amestecului de reacție, de preferință, de la 40 la 110°C, în prezența unei cantități catalitice de N,N-dimetilformamidă. Astfel de reacții sunt cunoscute în domeniu.

Ciclizarea unui compus cu formula VI pentru a forma produsul dorit cu formula I se poate efectua avantajos, în prezența unui alcool cu formula VII, într-un solvent inert, aprotic, organic, de exemplu, cloroform, diclorometan, 1,2-diclorețan, ciclohexan, toluen, dietileter, *tert*-butilmetileter, acetat de etil, acetonitril, N,N-dimetilformamidă sau dimetilsulfoxid (DMSO), la temperaturi de

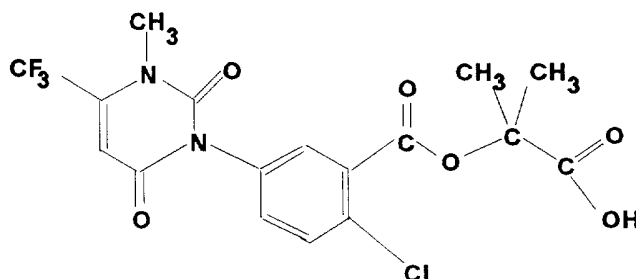
reacție de la -50°C până la temperatura de reflux a amestecului de reacție respectiv, de preferință, de la 0 la 20°C, de exemplu, așa cum se descrie în *Chem. Ber.* 108, 32243242 (1975).

Ca o alternativă la procedeele cunoscute, ciclizarea unui compus cu formula VI, pentru a forma produsul dorit cu formula I, se poate desfășura, de asemenea, în prezența unei baze, cum este carbonatul acid de sodiu, carbonatul acid de potasiu, carbonatul de sodiu, carbonatul de calciu sau carbonatul de litiu sau în prezența unui acceptor de protoni, cum ar fi un epoxi alchil, de exemplu, epoxibutan, epoxiciclohexan sau oxid de etilenă sau un silicat de aluminiu, în aceleași condiții de reacție ca cele descrise mai sus.

Prođușii finali cu formula I pot fi izolați în mod obișnuit, prin concentrarea și/sau evaporarea solventului și sunt purificați prin recristalizarea sau triturarea rezidului solid din solvenții în care ei nu sunt ușor solubili, cum ar fi esterii, alcanii, hidrocarburi aromatice sau hidrocarburi clorurate sau cu ajutorul cromatografiei de coloană sau gel de silice.

Se dau în continuare mai multe exemple de preparare a compușilor, conform invenției.

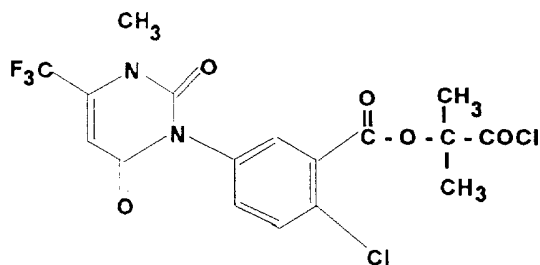
Exemplul 1. Prepararea 2-cloro-5-/3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-(2H)-pirimidinil/benzoatul de carboxi-1-metiletil.



Un amestec de 82,0 g de acid 2-cloro-5-/3,6-dioxo-3-metil-4-trifluorometil-1(2H)-pirimidinil/benzoic și 83,3-g clorură de tionil în 700 ml de toluen se încălzește la temperatura de reflux, timp

de 2 h. Amestecul este apoi concentrat prin evaporare, până la uscare, iar rezidul este dizolvat în 600 ml de 1,2-dimetoxi-etan. După adăugarea, prin picurare, a acestei soluții, la o

temperatură între 10 și 15°C, la o soluție de 28,3 g de trietilamină, 0,5 g 4-dimetilaminopiridină și 29,15 g de acid α -hidroxiizobutiric, în 200 ml de 1,2-dimetoxietan, amestecul de reacție este agitat, timp de 1 h la 55°C. Apoi, amestecul de reacție este extras cu 1000 ml apă și de trei ori cu 350 ml acetat de etil. Faza organică este spălată o dată cu 350 ml apă și se concentrează prin evaporare. Reziduul este recristalizat din acetat de etil/*n*-hexan. Produsul obținut, 2-cloro-5-/3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-1(2H)-pirimidinil/-benzoat de carboxi-1-metiletil, 15



Un amestec de 63,0 g de 2-cloro-5-/3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-1(2H)-pirimidinil/-benzoat de carboxi-1-metiletil, 43,12 g clorură de tionil și 0,5 ml N,N-dimetilformamidă în 600 ml toluen, se agită, la temperatura de reflux, timp de 4 h. Clorura de tionil în exces este, apoi, eliminată prin distilare, împreună cu aproximativ 200 ml toluen, iar reziduul este apoi răcit până la 0°C. Produsul se cristalizează și se spală apoi

are punctul de topire 202...203,5°C. ^1H RMN (D_6 -DMSO, 200 MHz : 13,1 ppm (s, 1H); 7,79 ppm (d, 1H); 7,74 ppm (d, 1H); 7,53 ppm (dxd, 1H); 6,56 ppm (s, 1H); 3,40 ppm (s, 3H); 1,60 ppm (s, 6H).

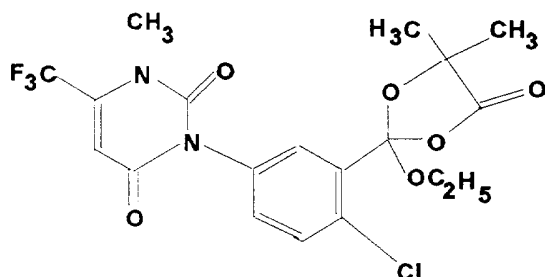
În aceleași condiții ca în exemplul 1 se obține 2-cloro-5-/3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-1(2H)-pirimidinil/-benzoat de carboxi-1-etilpropil, cu punctul de topire 162°C.

Exemplul 2. Prepararea 2-cloro-5-/3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-1(2H)-pirimidinil/-benzoatul de 1-(clorocarbonil)-1-metiletil.

de două ori cu 200 ml eter de petrol, de fiecare dată. Produsul uscat are punctul de topire la 175°C.

În aceleași condiții ca în exemplul 2 se obține și 2-cloro-5-/3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-1(2H)-pirimidinil/-benzoat de 1-(clorocarbonil)-1-etilpropil.

Exemplul 3. Prepararea compusului 1.001 cu formula:



(1.001)

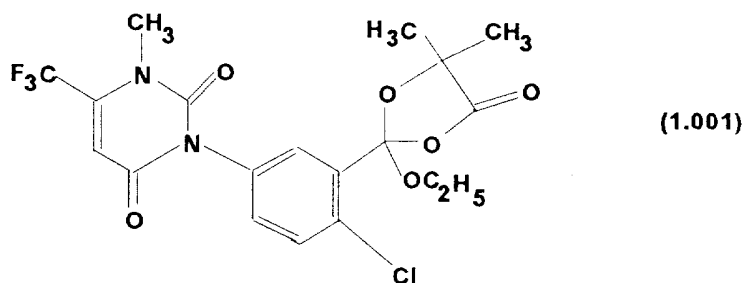
Se dizolvă 6,8 g de 2-cloro-5-/3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-1(2H)-pirimidinil/-benzoat de 1-(clorocarbonil)-1-metiletil în 20 ml cloroform și se adaugă 0,88 g etanol. La 0...5°C este trecut un flux puternic de azot prin soluția de reacție, timp de 4 h.

Soluția de reacție este apoi concentrată prin evaporare, iar reziduul este cromatografiat pe 100 g gel de silice cu toluen/acetat de etil 15:1; 20 ml eter de petrol/ toluen 5:1 se adaugă reziduului obținut după concentrarea fracțiunilor, iar produsul rezultat este apoi filtrat și

uscat.

Produsul obținut are punctul de topire
55....57°C.

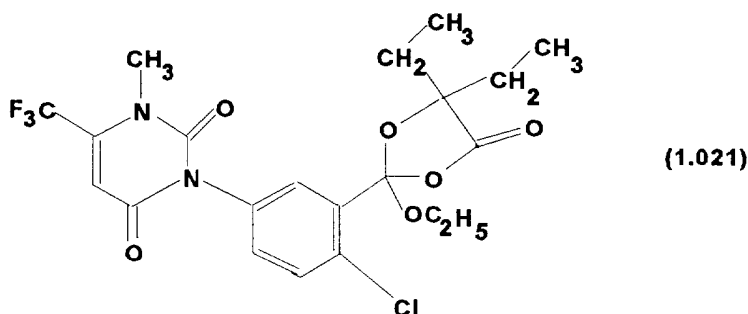
Exemplul 4. Prepararea
compusului nr. 1.001 cu formula:



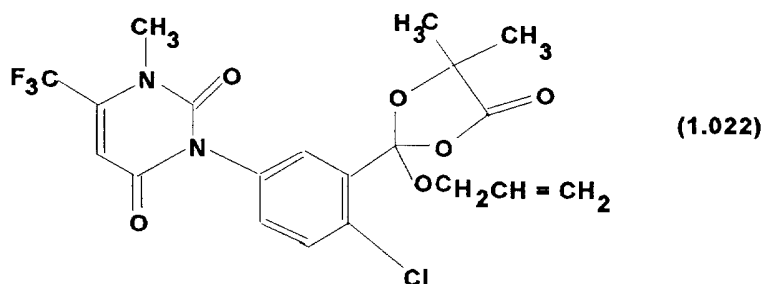
Se dizolvă 6,8 g 2-cloro-5-/3,6-
dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-
1(2H)-pirimidinil/-benzoat de 1-(cloro-
carbonil)-1-metiletil în 20 ml diclorometan
și se adaugă 0,88 g etanol și 2,5 g
carbonat acid de sodiu, la 0°C. 15
Amestecul de reacție este apoi agitat
timp de 4 h la 0°C și apoi se filtrează, iar

filtratul este concentrat prin evaporare.
Rezidul rezultat este recristalizat
dietileter/eter de petrol. Produsul obținut
are punctul de topire 55...57°C.

În aceleași condiții ca în exemplele
3 și 4 sunt obținuți:
compusul nr. 1.021:



ce are punctul de topire la 123-124°C, și compusul nr. 1.022:

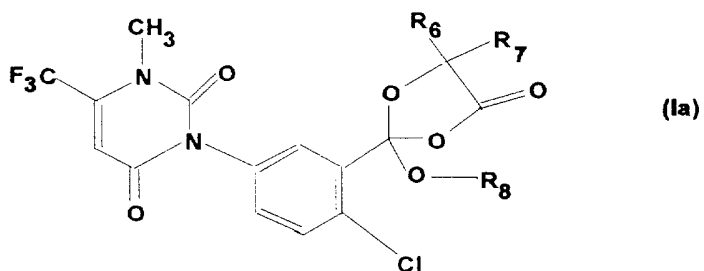


¹H RMN (300 MHz; CDCl₃) : 7,57 ppm
(d,1H); 7,56 ppm (d,1H); 7,21 ppm
(dxd,1H); 6,35 ppm (s,1H); 5,91 ppm
(m,1H); 5,32 ppm (d,1H); 5,19 ppm
(d,1H); 4,17 ppm (m,2H); 3,54 ppm

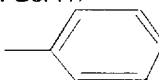
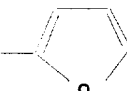
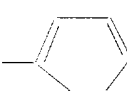
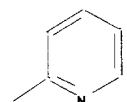
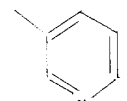
(s,3H); 1,60 ppm (s,3H); 1,40 ppm
(s,3H).

În aceleași condiții de reacție se
prepară următorii compuși, trecuți în
tabelele 1...5.

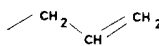
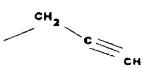
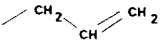
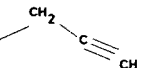
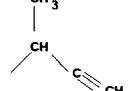
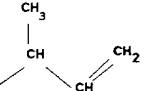
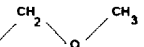
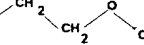
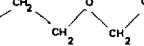
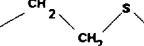
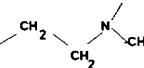
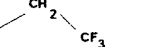
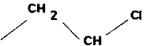
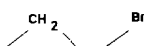
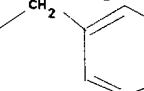
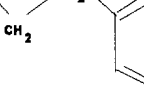
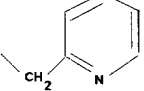
Compuși cu formula Ia:



Tabelul 1

Comp.nr.	R ₆	R ₇	R ₈	Date fizice
1.001	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	55-57°C
1.002	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	137-139°C
1.003	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	
1.004	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	
1.005	CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	
1.006	CH ₃	<i>izo</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	
1.007	CH ₃	<i>sec</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	
1.008	CH ₃	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	CH ₃	
1.009	CH ₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	CH ₃	
1.010	CH ₃	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	CH ₃	
1.011	CH ₃	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	CH ₃	
1.012	CH ₃		CH ₃	
1.013	CH ₃		CH ₃	
1.014	CH ₃		CH ₃	
1.015	CH ₃		CH ₃	
1.016	CH ₃		CH ₃	

continuare tabelul 1

Comp.nr.	R6	R7	R8	Date fizice
1.017	CH ₃		CH ₃	p.t. 148-149°C p.t. 123-124°C rășină 1H-NMR (vezi mai sus)
1.018	CH ₃		CH ₃	
1.019	CH ₃	CF ₃	CH ₃	
1.020	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	
1.021	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
1.022	CH ₃	CH ₃		
1.023	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		
1.024	CH ₃	CH ₃		
1.025	CH ₃	CH ₃		
1.026	CH ₃	CH ₃		
1.027	CH ₃	CH ₃		
1.028	CH ₃	CH ₃		
1.029	CH ₃	CH ₃		
1.030	CH ₃	CH ₃		
1.031	CH ₃	CH ₃		
1.032	CH ₃	CH ₃		
1.033	CH ₃	CH ₃		
1.034	CH ₃	CH ₃		
1.035	CH ₃	CH ₃		
1.036	CH ₃	CH ₃		

RO 110498 B1

25

26

continuare tabelul 1

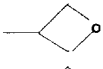
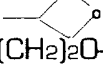
Comp.nr.	R6	R7	R8	Date fizice
1.037	CH ₃	CH ₃		
1.038	CH ₃	CH ₃		
1.039	CH ₃	CH ₃		
1.040	CH ₃	CH ₃		
1.041	CH ₃	CH ₃		
1.042		-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	
1.043		-(CH ₂) ₂ -	C ₂ H ₅	
1.044		-(CH ₂) ₃ -	CH ₃	
1.045		-(CH ₂) ₃ -	C ₂ H ₅	
1.046		-(CH ₂) ₄ -	CH ₃	
1.047		-(CH ₂) ₄ -	C ₂ H ₅	
1.048		-(CH ₂) ₅ -	CH ₃	
1.049		-(CH ₂) ₅ -	C ₂ H ₅	
1.050		-(CH ₂) ₂ -O-CH ₂	CH ₃	
1.051		-(CH ₂) ₃ -O-	CH ₃	
1.052		-(CH ₂) ₄ -O-	CH ₃	
1.053		-CH ₂ -S-CH ₂ -	CH ₃	p.t. 114-116°C
1.054	CH ₃	CH ₃		p.t. 94-97°C
1.055	CH ₃	CH ₃		p.t. 132-133°C
1.056	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		rășină
1.057	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ (<i>n</i>)	p.t. 71-72°C
1.058	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ (<i>izo</i>)	
1.059	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ (<i>n</i>)	rășină
1.060	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ (<i>izo</i>)	rășină
1.061	CH ₃	CH ₃		rășină
1.062	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
1.063	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		
1.064	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-(CH(CH ₃))CH ₂ CH ₃	
1.065		-(CH ₂) ₃ -	C ₃ H ₇ (<i>izo</i>)	
1.066		-(CH ₂) ₄ -	C ₃ H ₇ (<i>izo</i>)	
1.067		-(CH ₂) ₅ -	C ₃ H ₇ (<i>izo</i>)	
1.068		-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	C ₃ H ₇ (<i>izo</i>)	

RO 110498 B1

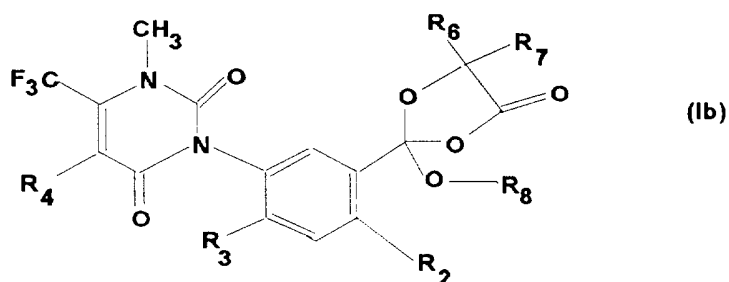
27

28

continuare tabelul 1

Comp.nr.	R ₆	R ₇	R ₈	Date fizice
1.069	CH ₃	-CH ₃		p.t. 116-118°C
1.070	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		
1.071	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-{CH ₂ } ₂ O-N=C(CH ₃) ₂	
1.072	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-CH ₂ COOCH ₃	

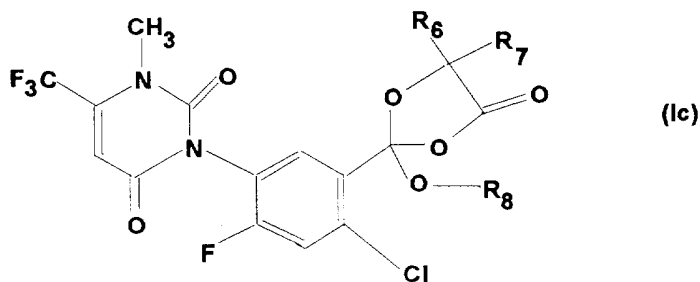
Compuși de formula Ib:



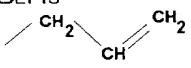
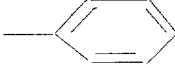
Tabelul 2

Comp.nr.	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	R ₇	R ₈	Date fizice
2.001	Br	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
2.002	CN	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
2.003	CN	F	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
2.004	Cl	F	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
2.005	Cl	F	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
2.006	Cl	F	F	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	
2.007	Br	F	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
2.008	Br	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ (izo)	
2.009	Cl	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ (izo)	
2.010	Cl	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ (izo)	

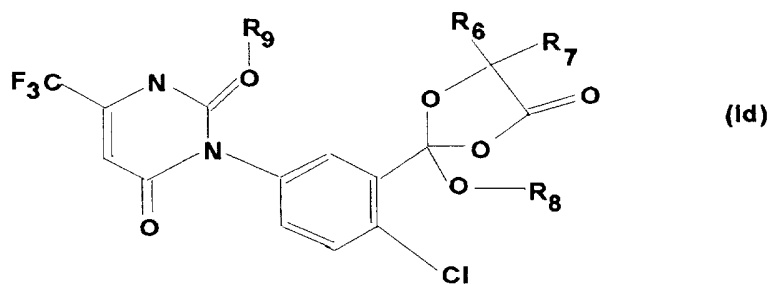
Compuși cu formula Ic:



Tabelul 3

Comp.nr.	R ₆	R ₇	R ₈	Date fizice
3.001	CH ₃	CH ₃	CH ₃	rășină
3.002	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
3.003	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
3.004	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	
3.005	CH ₃	CH ₃		
3.006	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		rășină
3.007	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ (izo)	
3.008	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ (izo)	

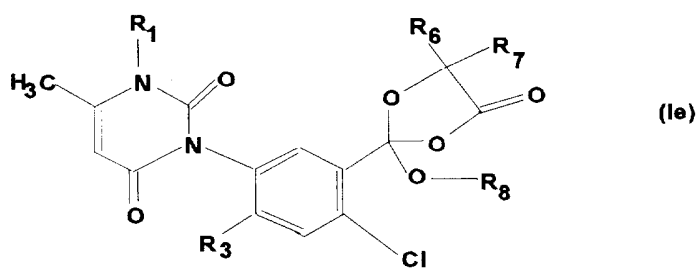
Compuși cu formula Id



Tabelul 4

Comp.nr.	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	Date fizice
4.001	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
4.002	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
4.003	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	
4.004	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	
4.005	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ (izo)	CH ₃	
4.006	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ (izo)	CH ₃	

Compuși cu formula Ie:



Tabelul 5

Comp.nr	R ₁	R ₃	R ₆	R ₇	R ₈	Date fizice
5.001	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ (izo)	
5.002	CH ₃	F	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ (izo)	
5.003	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ (izo)	
5.004	CHF ₂	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ (izo)	
5.005	CHF ₂	F	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ (izo)	

Compușii cu formula generală I sau 10
compozițiile care îi conțin, conform
invenției, se folosesc în agricultură, prin
aplicare înainte de încolțire, ulterior
încolțirii și prelucrării semințelor, prin
diverse modalități, de exemplu, eliberarea 15
controlată a ingredientului activ. În acest
scop, se aplică o soluție de ingredient
activ pe materiale de suport, granule
minerale sau granule polimerizate
(uree/formaldehidă) și se usucă. Dacă 20
este necesar, este, de asemenea, posibil
să se aplice granule impregnate, ceea ce
permite ingredientului activ să fie eliberat
în cantități dozate, într-o anumită
perioadă de timp.

Compușii cu formula I pot fi folosiți
sub formă nemodificată, adică așa cum
se pot obține prin sinteză, dar, de obicei,
se preferă a fi condiționați, în mod
obișnuit, împreună cu adjuvanții folosiți de 30
obicei în tehnologia de condiționare, de
exemplu, în concentrate emulsionabile,
care se pulverizează direct, sau soluții
diluabile, emulsii diluate, pulberi
umectabile, pulberi solubile, pulberi, 35
granule sau microcapsule. Conform
naturii compoziției, obiectivelor avute în
vedere și situațiilor predominante sunt
alese metodele de aplicare, cum ar fi
pulverizarea, atomizarea, prăfuirea, 40
umezirea, împrăștierea sau turnarea.

Preparatele, compozițiile sau
amestecurile ce conțin compusul (ingre-
dient activ) cu formula I sau cel puțin un
compus (ingredient activ) cu formula I și, 45
când este indicat, unul sau mai mulți
adjuvanți solizi sau lichizi, sunt preparate,
de exemplu, prin amestecarea omogenă
și/sau măcinarea ingredientelor activi,
împreună cu adjuvanții, de exemplu, 50

solvenți sau acceleratori solizi. Pentru
condiționare este, de asemenea, posibil
să se folosească compuși activi de
suprafață.

Solvenți adecvați sunt : hidro-
carburile aromatice, de preferință,
fracțiunile ce conțin 8 până la 12 atomi
de carbon, cum ar fi amestecurile de
alchilbenzeni, de exemplu, amestecuri de
xileni sau naftalene alchilate; hidrocarburi
alifaticе și cicloalifaticе, cum ar fi
parafinele, ciclohexanul sau tetra-
hidronaftalena; alcoolii, cum ar fi etanolul,
propanolul sau butanolul; glicolii și esterii
lor, cum ar fi eterul propilenglicolic sau
dipropilenglicol; cetone, cum ar fi
ciclohexanona, izoforona sau diaceton-
alcool; solvenții puternic polari, cum ar fi
N-metilpirolidona, dimetilsulfoxidul sau
apa; uleiuri vegetale și esterii lor, cum ar
fi uleiul de rapiță, uleiul de castor sau
uleiul de soia și, când este cazul, de
asemenea, uleiuri siliconice.

Materialele de suport solide,
folosite, de exemplu, pentru pulberi și
pulberi dispersabile, sunt, în mod normal,
substanțe de masă fundamental
minerală, naturale, de exemplu calcitul,
talcul, caolinul, montmorillonitul sau
attapulgita. Pentru îmbunătățirea pro-
prietăților fizice, este de asemenea,
posibilă adăugarea acidului salicilic,
foarte dispersat sau a polimerilor
absorbanti, puternic dispersați.
Materialele de suport, granulate,
adsorbante, adecvate, sunt de tip poros,
de exemplu piatra ponce, cărămida
spartă, sepiolitul sau bentonita, iar
materialele de suport neabsorbante,
adecvate, sunt, de exemplu, calcitul
sau nisipul. În plus, se pot folosi multe

materiale pregranulate, de natură anorganică sau organică, de exemplu, în special, dolomita sau reziduurile de plante pulverizate.

În funcție de natura compusului cu formula I, care urmează a fi formulat, compuşii activi de suprafață, adecvați, sunt agenții activi de suprafață neionici, cationici și/sau anionici, ce au proprietăți bune de emulsionare, dispersare și umezire. În termenul "agenți activi de suprafață" sunt incluse și amestecurile acestora.

Atât așa-numitele săpunuri solubile în apă, cât și compuşii sintetici, activi de suprafață, solubili în apă, constituie agenți activi de suprafață, anionici, adecvați.

Săpunuri adecvate sunt sărurile metalelor alcaline, sărurile metalelor alcalino-pământoase sau sărurile de amoniu nesubstituite sau substituite ale acizilor grași superiori (C_{10} - C_{22}), de exemplu, sărurile de sodiu și potasiu ale acidului oleic sau stearic sau ale amestecurilor de acizi grași naturali, ce pot fi obținute, de exemplu, din ulei de cocos sau seu. Se pot menționa și sărurile metiltaurine ale acizilor grași.

Totuși, mai frecvent se utilizează agenții activi de suprafață sintetici, în special sulfonații alcoolici grași, sulfatii alcoolici grași, derivații sulfonați ai benzimidazolului sau sulfonații alchilarilici.

Sulfonații sau sulfatii alcoolici grași sunt, de obicei, sub formă de săruri ale metalelor alcaline, săruri ale metalelor alcalino-pământoase sau săruri de amoniu substituite sau nesubstituite și conțin un radical alchil C_8 - C_{22} , care cuprinde și partea alchilică a radicalilor acil, de exemplu, sarea de sodiu sau calciu a acidului lignosulfonic, a dodecil-sulfatului sau a unui amestec de sulfatii alcoolici grași, obținuți din acizii grași naturali. Acești compuşii cuprind și sărurile de oxizi sulfatați sau sulfonați alcool/etilenici grași. Derivații benzimidazolici sulfonați conțin, de preferință, două grupuri de acizi sulfonici și un radical de acid gras, ce conține până la 22 atomi de carbon. Exemple de alchilarilsulfonați sunt sărurile de sodiu,

de calciu sau de trietanolamină ale acidului dodecilbensensulfonic, ale acidului dibutilnaftalinsulfonic sau ale unui condensat al acidului naftalinsulfonic cu formaldehidă.

Sunt adecvați și fosfații corespunzători, de exemplu, sărurile esterului de acid fosforic cu *p*-nonilfenol, cu 4 până la 14 moli de oxid de etilenă sau fosfolipide.

Agenții activi de suprafață, neionici, sunt, de preferință, derivații poliglicoleterului ai alcoolilor alifatici sau cicloalifatici, acizii grași saturați sau nesaturați și alchilfenolii, derivații menționați, ce conțin 3 până la 30 grupări de glicoleter și 8 până la 20 atomi de carbon în partea de hidrocarbură alifatică și până la 18 atomi de carbon în partea alchilică a alchilfenonilor.

Alți agenți activi de suprafață neionici, adecvați, sunt adaosurile solubile în apă, de oxid de polietilenă cu polipropilenglicol, etilendiaminopolipropilenglicol și alchilpolipropilenglicol, conținând 1 până la 10 atomi de carbon în catena alchilică, adaosuri care conțin 20 până la 250 grupări de etilenglicoleter și 10 până la 100 grupări de propilenglicoleter. Acești compuşii conțin de obicei 1 până la 5 unități de etilenglicol pe unitate de propilenglicol.

Exemple de agenți activi de suprafață neionici sunt nonilfenol-poliotoxietanolii, poliglicoleterii uleiului de castor, adaosurile de oxizi de polipropilen/polietilenă, tributilfenoxipoliotoxietanolul, polietilenglicolul și octilfenoxipoliotoxietanolul.

Esterii acizilor grași de polioxi-etilensorbitan, de exemplu, trioleatul de polioxi-etilensorbitan, sunt și ei agenți activi de suprafață adecvați.

Agenții activi de suprafață sunt, de preferință, sărurile de amoniu cuaternare ce conțin, drept substituent N, cel puțin un radical alchil C_8 - C_{22} și, ca alți substituenți, radicali nesubstituiți sau halogenați de alchil inferior, benzil sau hidroxialchil, inferiori. Sărurile sunt, de preferință, sub formă de halogenuri, sulfatii de metil sau sulfatii de etil, de

exemplu, clorură de stearyltrimetilamoniu sau bromură de bentil-*d*l(2-cloroetil)etilamoniu.

Agenții activi de suprafață utilizați în mod obișnuit în tehnologia de condiționare, ce pot fi utilizați și în compozițiile conform invenției sunt cunoscuți (*Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual*, Mc Publishing Corp., Glen Rock, New Jersey, 1988; M. and J. Ash, *Encyclopedia of Surfactants*, Vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81; Dr. Helmut Stache "Tensid-Taschenbuch" (Surfactant Handbook), Carl Hanser Verlag, Munich/Vienna 1981).

Compozițiile erbicide conțin, de obicei, 0,1 până la 99%, de preferință 0,1 până la 95% dintr-un compus cu

Concentrate emulsionabile

Ingredient activ:

Agent activ de suprafață:

Dizolvant:

Pulberi

Ingredient activ:

Material de suport solid:

1 până la 90%, de preferință 5-50%
5 până la 30%, de preferat 10-20%
15 până la 94%, de preferat 70-85%

0,1 până la 50%, de preferat 0,1-1%
99,9% până la 90%, de preferat 99,9-99%

Concentrate sub formă desuspensie

Ingredient activ

Apă

Agent activ de suprafață:

Pulberi umectabile

Ingredient activ:

Agent activ de suprafață:

Material de suport solid:

Granule

Ingredient activ:

Material de suport solid:

5 până la 75%, de preferat 10-50%
94 până la 24%, de preferat 88-30%
1 până la 40%, de preferat 2-30%

0,5 până la 90%, de preferat 1-80%
0,5 până la 20%, de preferat 1-15%
5 până la 95%, de preferat 15-90%

0,1 până la 30%, de preferat 0,1-15%
99,5 până la 70%, de preferat 97-85%

Compușii cu formula generală I sunt, în general, utilizați cu succes în proporții de 0,001 până la 2 kg/ha, în special între 0,005 și 1 Kg/ha. Concentrația necesară pentru a se obține efectul dorit poate fi determinată experimental. Aceasta este funcție de tipul de acțiune, de stadiul de dezvoltare a plantei cultivate și a buruienilor, cât și de aplicare (10c, moment, metodă) și, funcție de acești parametri, poate varia în limite largi.

Compușii cu formula I se disting

formula I, 1 până la 99% dintr-un adjuvant de condiționare solid sau lichid și O până la 25%, de preferință 0,1 până la 25% dintr-un agent activ de suprafață. În final, compozițiile se folosesc, în mod normal, diluate.

Compozițiile pot cuprinde și alți auxiliari, cum sunt stabilizatorii, de exemplu uleiurile vegetale (ulei de cocos epoxidat, ulei de rapiță sau ulei de soia), antispumantii, de exemplu, uleiul de silicon, conservanții, agenți de reglare a viscozității, lianții și adezivii, cât și îngrășămintele sau alți ingrediente activi, pentru obținerea de efecte speciale.

Condiționările preferate au, în special, următoarele compoziții (în care procentele se referă la greutate):

prin proprietăți de inhibare a creșterii și ca erbicide, ceea ce le fac adecvate pentru utilizarea la creșterea plantelor utile, în special la cereale, bumbac, semințe de soia, rapiță, porumb, orez și în plantații. Ei pot fi utilizați și ca agenți distructivi, de exemplu pentru cartofi sau ca agenți de desfrunzire.

Se dau în continuare exemple de condiționare pentru ingredientii activi cu formula I (procentele sunt date în greutate):

RO 110498 B1

37

A1. Concentrate emulsionabile

	a)	b)	c)	d)
Compus din tabele 1...5	5%	10%	25%	50%
Dodecilbensensulfonat de calciu	6%	8%	6%	8%
Poliglicoleter de ulei de castor {36 moli de oxid de etilenă}	4%	-	4%	4%
Poliglicoleterooctilfenol {7-8 mol oxid de etilenă}	-	4%	-	2%
Ciclohexanona	-	-	10%	20%

Amestec de hidrocarburi aromatice

C_9-C_{12}

Se pot obține emulsii de orice concentrație dorită, din asemenea

a)	b)	c)	d)
85%	78%	55%	16%

concentrate, prin diluare cu apă.

A2. Soluții

	a)	b)	c)	d)
Compus din tabelele 1..5	5%	10%	50%	90%
Eter de metilglicol dipropilenic	-	20%	20%	-
Polietilenglicol {greutate moleculară 400}	20%	10%	-	-
N-metil-2-pirolidonă	-	-	30%	10%
Amestec de hidrocarburi aromatice C_9-C_{12}	75%	60%	-	-

Soluțiile sunt adecvate pentru aplicarea sub formă de micropicături.

A3. Pulberi umectabile

	a)	b)	c)	d)
Compus din tabelele 1...5	5%	25%	50%	80%
Lignosulfonat de sodiu	4%	-	3%	-
Laurilsulfat de sodiu	2%	3%	-	4%
Sulfonat de diizobutilnaftalen de sodiu	-	6%	5%	6%
Poliglicoleter-octilfenol {7-8 moli de oxid de etilenă}	-	1%	2%	-
Acid silicic puternic dispersat	1%	3%	5%	10%
Caolin	88%	62%	35%	-

Ingredientul activ este amestecat intim cu adjuvanții, iar amestecul este măcinat complet cu o moară adecvată, obținându-se pulberi umectabile ce pot fi

diluate cu apă, pentru a da suspensii de orice concentrație dorită.

A4. Granule de impregnat

	a)	b)	c)
Compus din tabelele 1...5	0,1%	5%	15%
Acid silicic puternic dispersat	0,9%	2%	2%
Material de suport anorganic {diametru 0,1...1 mm} de exemplu $CaCO_3$ sau SiO_2	99,0%	93%	83%

Ingredientul activ se dizolvă în clorură de metilen, soluția este pulve-

rizată pe materialul de suport, iar solventul este supus apoi evaporării în vid.

RO 110498 B1

39

A5. Granule impregnate
Compus din tabelele 1...5
Polietilenglicol
(greutate moleculară 200)
Acid silicic puternic dispersat
Material de suport anorganic
(diametru 0,1-1 mm) de exemplu
CaCO₃ sau SiO₂

Ingredientul activ, fin măcinat, se aplică uniform, într-un amestecător, pe materialul de suport umectat cu

A6. Granule de impregnat

Compus din tabelele 1...5
Lignosulfonat de sodiu
Carboximetilceluloză
Caolin

Ingredientul activ este amestecat și măcinat cu adjuvanții, iar amestecul este umectat cu apă. Amestecul este

A7. Pulberi

Compus din tabelele 1...5
Talc
Caolin

Pulberile, gata de folosire, sunt obținute prin amestecarea ingredientului activ cu materiale de suport și prin

A8. Concentrate sub formă de suspensie

Compus din tabelele 1...5
Etilenglicol
Poliglicoleter-nonilfenol
(15 moli de oxid de etilenă)
Lignosulfat de sodiu
Carboximetilceluloză
Soluție apoasă 37% de formaldehidă
Emulsie de ulei de silicon
Apă

Ingredientul activ, fin măcinat, este amestecat fin cu adjuvanții, obținându-se un concentrat sub formă de suspensie, din care se pot obține, prin diluare cu apă, suspensii de orice concentrație dorită.

Exemple biologice

D1. Acțiunea erbicidelor înaintea încolțirii

40

	a)	b)	c)
Compus din tabelele 1...5	0,1%	5%	15%
Polietilenglicol	1,0%	2%	3%
Acid silicic puternic dispersat	0,9%	1%	2%
Material de suport anorganic	98,0%	92%	80%

polietilenglicol. În acest mod se obțin granulele neimpregnate.

	a)	b)	c)	d)
Compus din tabelele 1...5	0,1%	3%	5%	15%
Lignosulfonat de sodiu	1,5%	2%	3%	4%
Carboximetilceluloză	1,4%	2%	2%	2%
Caolin	97,0%	93%	90%	79%

impregnat și apoi uscat într-un flux de aer.

	a)	b)	c)
Compus din tabelele 1...5	0,1%	1%	5%
Talc	39,9%	49%	35%
Caolin	60,0%	50%	60%

măcinarea amestecului într-o moară adecvată.

	a)	b)	c)	d)
Compus din tabelele 1...5	3%	10%	25%	50%
Etilenglicol	5%	5%	5%	5%
Poliglicoleter-nonilfenol	-	1%	2%	-
Lignosulfat de sodiu	3%	3%	4%	5%
Carboximetilceluloză	1%	3%	1%	1%
Soluție apoasă 37% de formaldehidă	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
Emulsie de ulei de silicon	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
Apă	87%	79%	62%	38%

Plantele de testare, monocotiledonate și dicotiledonate, sunt semănate într-un sol standard, în ghivece de plastic. Imediat după semănare, se aplică prin pulverizare o suspensie apoasă a compușilor de testare, preparată din pudră umectabilă, condiționată 25% (exemplul A3, b) într-o proporție de

aplicare corespunzătoare la 2 Kg ingredient activ pe ha (500 l apă/ha). Plantele de testare sunt apoi cultivate într-o seră, în condiții optime. După 3 săptămâni, testul este evaluat conform

unei scale de 9 clase (1=deteriorare totală, 9=fără acțiune). Încadrarea în clasele de la 1 la 4 (în special de la 1 la 3) indică o acțiune erbicidă bună până la foarte bună.

Tabel BL: Acțiunea înainte de încolțire

Planta de testare Compusul nr.	Avena	Setaria	Sinapis	Stellaria
1.001	1	1	1	1
1.021	1	1	1	1
1.022	1	1	1	1

Aceleași rezultate se obțin dacă 15 sunt condiționați compușii cu formula I, conform exemplelor A1, A2 până la A8. B2: Acțiunea erbicidă după încolțire (erbicid de contact)

Într-o seră, se cresc plante de 20 testare monocotiledonate și dicotiledonate, în ghivece de plastic ce conțin sol standard și sunt pulverizate în stadiul de 4 până la 6 frunze cu o suspensie apoasă a compușilor de testare, cu 25 formula I, preparată din pulbere

umectabilă, condiționată la 25% (exemplul A3,b), într-o proporție de aplicare corespunzătoare la 2000 g ingredient activ/ha (500 l apă/ha). Plantele de testare se cresc apoi în seră, în condiții optime. Cam după 18 zile, testul este evaluat conform unei scale de 9 clase (1=distrugere totală, 9=fără acțiune). Încadrarea în clasele de la 1 la 4 (în special de la 1 la 3) indică o acțiune erbicidă bună până la foarte bună.

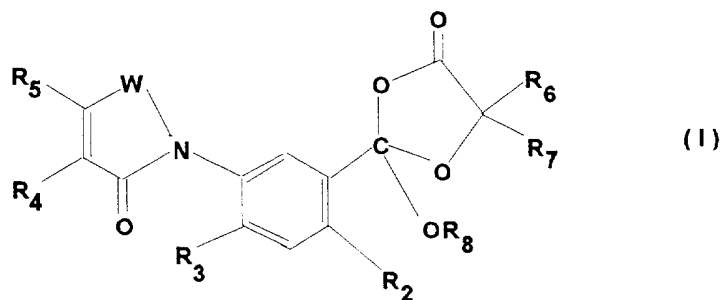
Tabel B2: Acțiunea după încolțire

Planta de testare Compusul nr.	Avena	Setaria	Sinapis	Stellaria
1.001	1	1	1	1
1.021	1	1	1	1
1.022	1	1	1	1

Se obțin aceleași rezultate cu compușii cu formula I, conform exemplelor A1, A2 și A3 până la A8.

1. Derivați de 3-ariluracil, **caracterizați prin aceea că** prezintă formula generală I:

Revendicări



în care W reprezintă o grupare de formula - N - C sau - N = C -, în care legătura cu atomul de azot al ciclului se face prin intermediul atomului de carbon; R₁ reprezintă hidrogen, alchil C₁-C₄, haloalchil C₁-C₄, alchenil C₃ sau C₄ sau alchinil C₃ sau C₄; R₂ reprezintă hidrogen sau ciano; R₃ reprezintă hidrogen sau fluor; R₄ reprezintă hidrogen, halogen sau alchil C₁-C₄; R₅ reprezintă alchil C₁-C₄ sau haloalchil C₁-C₄; R₆ și R₇ sunt, fiecare, independent unul față de celălalt, alchil C₁-C₆, alchenil C₃-C₆, alchinil C₃-C₆, cicloalchil C₃-C₆, haloalchil C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alchil C₁-C₆, alchiltio C₁-C₆-alchil C₁-C₆, aril, arilalchil C₁-C₄, heteroaril sau heteroaril-alchil C₁-C₄ sau R₆ și R₇ împreună cu atomul de carbon la care sunt legați formează un ciclu cu 3, 4, 5 sau 6 membri, care este nesubstituit sau mono- sau polisubstituit cu alchil C₁-C₄ și care poate conține -O-, -S- sau -N(R₁₀)- ca heteroatom; R₈ reprezintă alchil C₁-C₆, cianoalchil C₁-C₆, nitroalchil C₁-C₆, alchenil C₃-C₆, alchinil C₃-C₆, haloalchil C₁-C₆, haloalchenil C₃-C₆, cicloalchil C₃-C₆, cicloalchil C₁-C₆, aril, arilalchil C₁-C₄, heteroaril, heteroarilalchil C₁-C₄, alchil C₁-C₆-carbonil-alchil C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alchil C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-carbonil-alchil C₁-C₆, alcheniloxi C₃-C₆-carbonilalchil C₁-C₆, alchiltio C₁-C₆-alchil C₁-C₆, dialchilamino C₁-C₆-alchil C₁-C₆, oxetanil sau izoalchilidenaminooxi C₁-C₆-alchil C₁-C₄; R₉ reprezintă alchil C₁-C₄, alchenil C₃ sau C₄ sau alchinil C₃ sau C₄ și R₁₀ reprezintă hidrogen sau alchil C₁-C₄; sau când R₁ este hidrogen, o sare acceptabilă din punct de vedere agrochimic a unui compus cu formula I.

2. Compus, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, R₂ reprezintă clor, brom sau ciano.

3. Compus, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, R₄ reprezintă hidrogen, fluor, clor, brom sau metil.

4. Compus, conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că**, R₄ reprezintă hidrogen, fluor sau metil.

5. Compus, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, R₅ reprezintă metil, trifluorometil sau

pentafluoroetil.

6. Compus, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, R₆ și R₇ reprezintă, fiecare, independent unul față de celălalt, alchil C₁-C₆, alchenil C₃-C₆, alchinil C₃-C₆, haloalchil C₁-C₆, fenil, furil, tienil sau piridil sau R₆ și R₇ împreună cu atomul de carbon la care sunt legați, formează un ciclu nesubstituit cu 3,4,5 sau 6 membri, care poate conține -O-, -S- -N(R₁₀)-ca heteroatom.

7. Compus, conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că**, R₆ și R₇ sunt, fiecare, independent unul față de celălalt alchil C₁-C₆, alchenil C₃ sau C₄, alchil C₃ sau C₄, haloalchil C₁-C₆ sau fenil: sau R₆ și R₇ împreună cu atomul de carbon la care sunt legați, formează un ciclu nesubstituit cu 3,4,5 sau 6 membri, ce poate conține -O- sau -S- ca heteroatom.

8. Compus, conform revendicării 7, **caracterizat prin aceea că**, R₆ și R₇ sunt, fiecare, independent unul față de celălalt, alchil C₁-C₆ sau haloalchil C₁-C₆; sau R₆ și R₇ împreună cu atomul de carbon la care sunt legați formează un ciclu nesubstituit cu 3,4,5 sau 6 membri.

9. Compus, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, R₆ reprezintă alchil C₁-C₆, alchenil C₃-C₆, alchinil C₃-C₆, haloalchil C₁-C₆ sau alcoxi C₁-C₆-alchil C₁-C₆.

10. Compus, conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că**, R₆ reprezintă alchil C₁ sau C₂, alchenil C₃ sau C₄, alchinil C₃ sau C₄, haloalchil C₁ sau C₂ sau alcoxi C₁ sau C₂-alchil C₁ sau C₂.

11. Compus, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, radicalul W este definit mai sus, R₂ reprezintă clor, brom sau ciano; R₃ reprezintă hidrogen sau fluor; R₄ reprezintă hidrogen, fluor, clor, brom sau metil; R₅ reprezintă metil, trifluorometil sau pentafluoroetil; R₆ și R₇ sunt, fiecare, independent unul față de celălalt, alchil C₁-C₆, alchenil C₃ sau C₄, alchinil C₃ sau C₄, haloalchil C₁-C₆, fenil, furil, tienil sau piridil; sau R₆ și R₇ împreună cu atomul de carbon la care sunt legați, formează un ciclu nesubstituit de 3,4,5 sau 6

membri, care poate conține -O- sau -S- ca alt heteroatom; iar R₆ reprezintă alchil C₁-C₄, alchenil C₃ sau C₄, alchinil C₃ sau C₄, haloalchil C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃-alchil C₁-C₃, alchiltio C₁ sau C₂-alchil C₂, dialchilamino C₁ sau C₂-alchil C₂, fenilalchil C₁-C₃, 2- sau 3-piridilalchil C₁ sau C₂, 2- sau 3-furil-alchil C₁ sau C₂ sau 2-tienilalchil C₁.

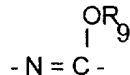
12. Compus, conform revendicării 11, **caracterizat prin aceea că**, W este un radical cu formula



R₁ reprezintă hidrogen, alchil C₁-C₄, haloalchil C₁-C₄, alchenil C₃ sau C₄; alchinil C₃ sau C₄; R₅ reprezintă trifluorometil; și R₆ și R₇ sunt, fiecare, independent unul față de celălalt, alchil

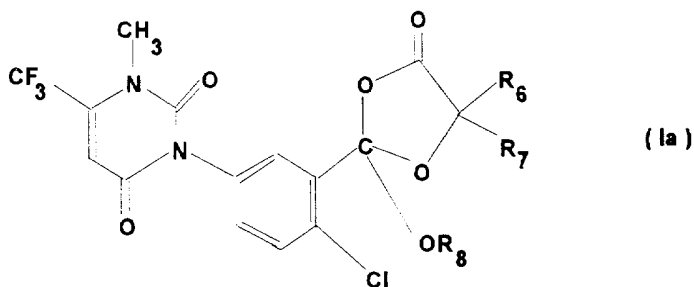
C₁-C₆ sau haloalchil C₁-C₃; sau R₆ și R₇ împreună cu atomul de carbon la care sunt legați, formează un ciclu nesubstituit, cu 4,5, sau 6 membri.

13. Compus, conform revendicării 11, **caracterizat prin aceea că**, W reprezintă un radical cu formula



R₉ reprezintă alchil C₁-C₄, alchenil C₃ sau C₄ sau alchinil C₃ sau C₄; R₆ și R₇ reprezintă, fiecare, independent unul față de celălalt, alchil C₁-C₆ sau haloalchil C₁-C₃; sau R₆ și R₇, împreună cu atomul de carbon de care sunt legați, formează un ciclu nesubstituit cu 4,5 sau 6 membri.

14. Compus, conform revendicării 11, **caracterizat prin aceea că** prezintă formula generală la:



în care R₆ reprezintă metil sau etil; R₇ reprezintă alchil C₁-C₆, alil, propargil, trifluorometil, fenil, 2-furil, 2-tienil sau 2- sau 3-piridil; sau R₆ și R₇, împreună cu atomul de carbon la care sunt legați, formează un inel aliciclic nesubstituit, cu 3,4,5 sau 6 membri, un inel de oxetan, tetrahidrofuran, tetrahidropiran sau tietan; iar R₈ reprezintă alchil C₁-C₄, alchenil C₃ sau C₄, alchinil C₃ sau C₄, alcoxi C₁-alchil C₂, alchiltio C₁-alchil C₂, dimetilamino-alchil C₂, 2-bromo- sau 2-cloro-alchil C₂, 2,2,2-trifluoro-alchil C₂,

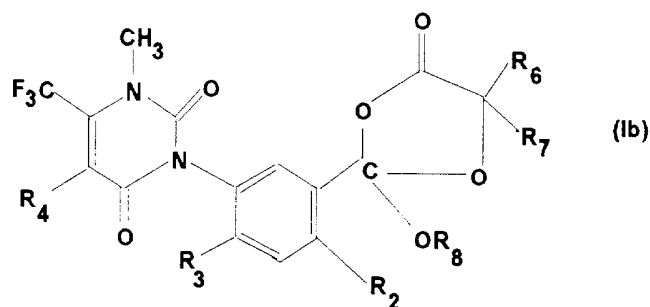
fenil, fenil-alchil C₁ sau C₂, 2- sau 3-piridilalchil C₁, 2- sau 3-furil-alchil C₁, 2-tienil-alchil C₁, 3-oxetanil sau gruparea -CH₂CH₂-O-N=(CH₃)₂.

15. Compus, conform revendicării 14, **caracterizat prin aceea că**, R₆ și R₇ sunt, fiecare, independent unul față de celălalt, metil sau etil; iar R₈ reprezintă alchil C₁-C₃, alil, propargil sau fenil.

16. Compus, conform revendicării 11, **caracterizat prin aceea că** prezintă formula generală Ib:

RO 110498 B1

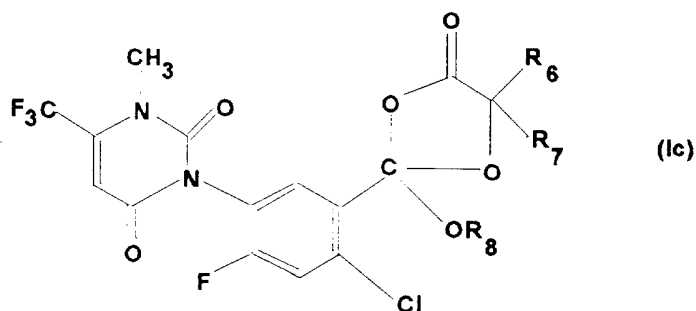
47



în care R_2 reprezintă clor, brom sau ciano; R_3 reprezintă hidrogen sau fluor; R_4 reprezintă hidrogen, fluor, clor, brom sau metil; R_6 reprezintă metil sau etil; iar R_7 și R_8 reprezintă, fiecare, independent

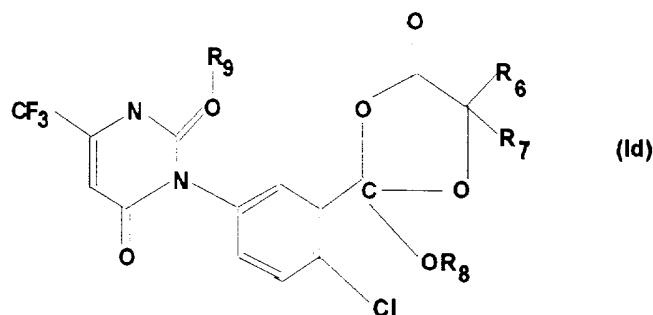
unul față de celălalt, alchil C_1-C_3 .

17. Compus, conform revendicării 11, **caracterizat prin aceea că** prezintă formula 1c:



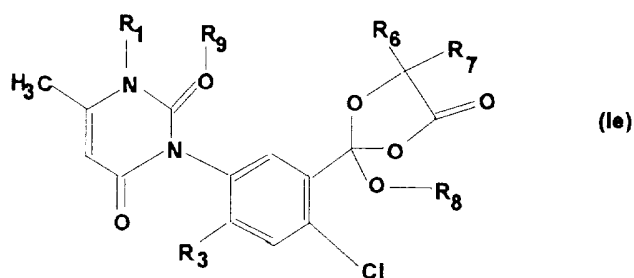
în care R_6 și R_7 reprezintă, fiecare, independent unul față de celălalt, metil sau etil; iar R_8 reprezintă alchil C_1-C_3 , alil sau fenil.

18. Compus, conform revendicării 11, **caracterizat prin aceea că** prezintă formula 1d:



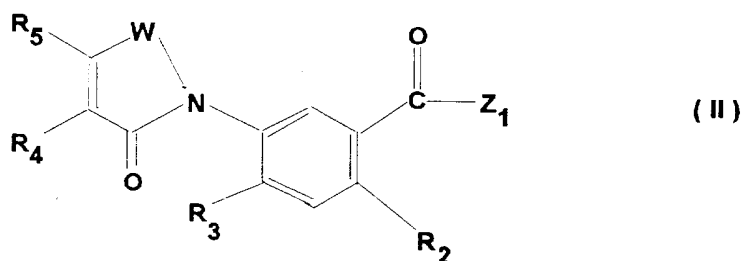
în care R_6 reprezintă metil sau etil; iar R_7 , R_8 și R_9 reprezintă fiecare, independent unul față de celălalt, alchil C_1-C_3 .

19. Compus, conform revendicării 11, **caracterizat prin aceea că** prezintă formula 1e:



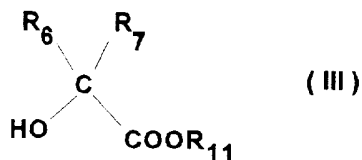
în care R_1 reprezintă metil sau difluorometil; R_3 reprezintă hidrogen sau fluor; R_6 și R_7 reprezintă, fiecare, independent unul față de celălalt, metil sau etil; iar R_8 reprezintă alchil C_3 .

20. Procedeu pentru prepararea unui derivat de 3-aryluracil cu formula generală I, **caracterizat prin aceea că**, un compus cu formula II:



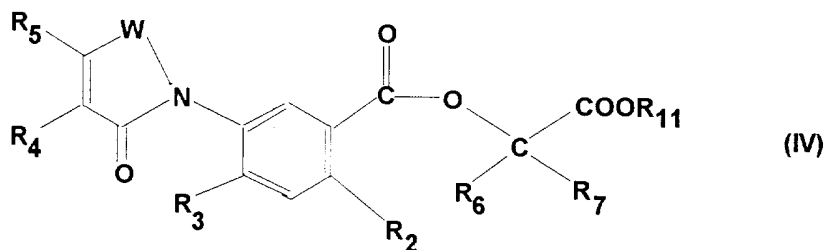
în care W și $R_2...R_5$ au semnificațiile definite mai sus, iar Z_1 este o grupare

deplasabilă, este supus reacției cu un compus cu formula III:



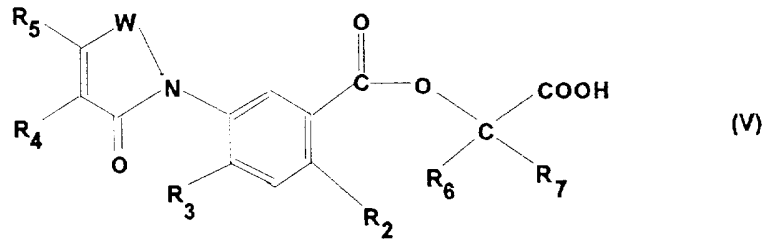
în care R_6 și R_7 au semnificațiile definite mai sus și R_{11} este hidrogen sau o

grupare de protecție, pentru a se forma un compus cu formula IV:



și când R_{11} este o grupare de protecție, substituentul R_{11} este eliminat, iar acidul

carboxilic cu formula V astfel obținut:

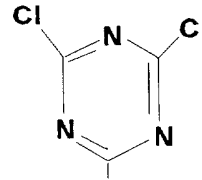
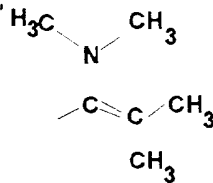


este transformat prin reacție cu un compus cu formula VIII:

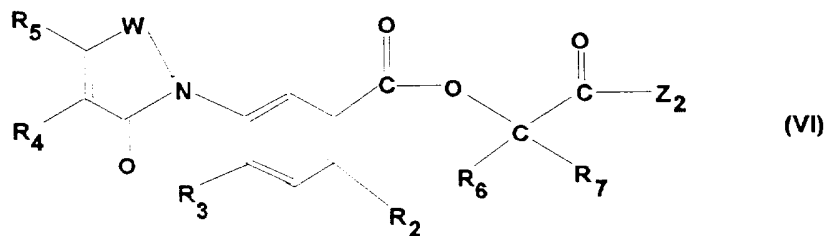


în care Z₂ este o grupare deplasabilă, în special hidrogen, iar Q reprezintă S(O)Cl-, C(O)Cl-, PCI₄ - C(O)Cl-C(O)-,

sau



într-un compus cu formula VI:



în care W, Z și R₂...R₇ au semnificațiile sus-menționate și, în final, acest compus este supus reacției cu un alcool cu formula VII:



în care R₈ are semnificațiile definite mai sus, pentru a se forma un compus cu formula I.

21. O compoziție erbicidă și care inhibă creșterea plantelor, **caracterizată prin aceea că** este constituită din 0,1 până la 95% în greutate, din unul sau

mai mulți compuși cu formula I, 1 până la 99% un adjuvant de formulare solid sau lichid și 0 până la 25% surfactant.

22. Metodă pentru controlul creșterii nedorite a plantelor, **caracterizată prin aceea că**, constă în tratarea plantelor în creștere, ce trebuie protejate împotriva buruienilor și/sau tratarea buruienilor cu un compus cu formula I sau cu o compoziție erbicidă, în cantitate de 0,001 până la 2 g per ha.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Novac Maria**

Examinator: **ing. Marin Elena**