

(11) Patento numeris: **3052**

(51) Int.Cl.⁵: **C07D 401/12,**
A01N 47/36

(21) Paraiškos numeris: **IP757**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 07 02**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 04 25**

(45) Patento paskelbimo data: **1994 10 25**

(31,32,33) Prioritetas: **92810582.4, 1992 07 30, EP**

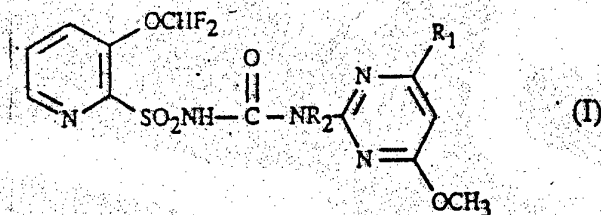
(72) Išradėjas:
Rolf Schurter, CH
Werner Foery, CH

(73) Patento savininkas:
CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, 4002 Basle, CH

(74) Patentinis patikėtinis:
Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Naujas sulfonilkarbamidas

(57) Referatas:
N-piridilsulfonil-N'-pirimidinilkarbamidai pagal I formulę,
kurioje



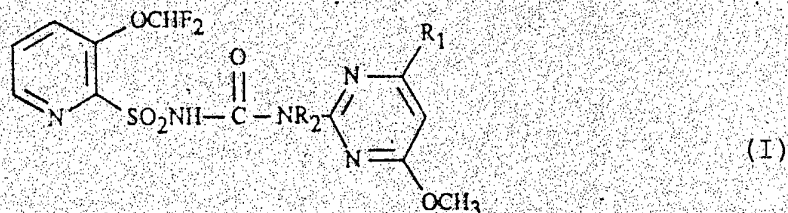
R₁ yra metilo arba metoksi grupė ir
R₂ yra vandenilis arba metilo grupė; ir šių junginių druskos su aminais, šarminių ir žemės šarminių metalų bazėmis
arba su ketvirtinėmis amonio bazėmis pasižymi geromis pre- ir postemergentiškai selektyviomis herbicidinėmis ir
augimą reguliuojančiomis savybėmis.

Šio išradimo objektas yra nauji, herbicidiškai aktyvūs N-piridilsulfonil-N'-pirimidinilkarbamidai, jų gamybos būdas, medžiagos, turinčios savo sudėtyje šiuos sulfonilkarbamidus kaip biologiškai aktyvias medžiagas, o taip pat jų panaudojimas piktžolių naikinimui, visų pirma, selektyviai naudingų augalų kultūrose, arba augalų augimo reguliavimui ir stabdymui.

Fenilsulfonilkarbamidai, pasižymintys herbicidiniu veikimu, yra žinomi iš Europos patento paraiškos Nr. 0 103 543. Tačiau ten konkrečiai nurodytos biologiškai aktyvios medžiagos ne visada patenkina reikalavimus, susijusius su poveikio stiprumu ir spektru. Tuo būdu atsiranda veiksmingesnių ir selektyvesnių biologiškai aktyvių medžiagų poreikis.

Buvo rasti nauji sulfonilkarbamidai su geresnėmis herbicidinėmis savybėmis.

Nauji sulfonilkarbamidai atitinka I formulę, kurioje



R_1 žymi metilo arba metoksi grupę ir

R_2 žymi vandenilį arba metilo grupę; o taip pat šių junginių druskos su aminais, šarminių ir žemės šarminių metalų bazėmis arba su ketvirtinėmis amonio bazėmis.

Išradimas apima taip pat druskas, kurias gali sudaryti I formulės junginiai su aminais, šarminių ir žemės šarminių metalų bazėmis arba ketvirtinėmis amonio bazėmis.

Iš šarminių ir žemės šarminių metalų hidroksidų, kaip druskas sudarančių medžiagų, reikia pažymėti ličio, natrio, kalio, magnio arba kalcio hidroksidus, tačiau visų pirma natrio ir kalio hidroksidus.

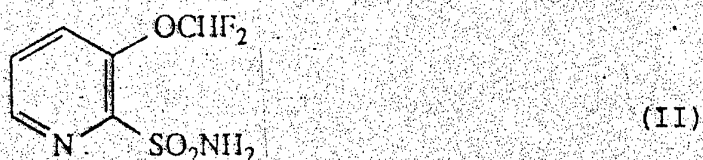
5

Amonio katijono sudarymui tinkamų aminų pavyzdžiais yra amoniakas, o taip pat pirminiai, antriniai ir tretiniai C_1 - C_{18} -alkilaminai, C_1 - C_4 -hidroksilaminai ir C_2 - C_4 -alkoksialkilaminai, pavyzdžiui metilaminas, etilaminas, 10 n-propilaminas, izopropilaminas, keturi butilamino izomerai, n-amilaminas, izoamilaminas, heptilaminas, oktilaminas, nonilaminas, decilaminas, pentadecilaminas, heksadecilaminas, heptadecilaminas, okta-
15 decilaminas, metil-etilaminas, metil-izopropilaminas, metil-heksilaminas, metil-nonilaminas, metil-pentadecilaminas, metil-oktadecilaminas, etil-butilaminas, etil-heptilaminas, etil-oktilaminas, heksil-heptilaminas, heksil-oktilaminas, dimetilaminas, dietilaminas, di-n-propilaminas, di-isopropilaminas, di-n-butilaminas, di-
20 n-amilaminas, di-isoamilaminas, diheksilaminas, diheptilaminas, dioktilaminas, etanolaminas, n-propanolaminas, izopropanolaminas, N,N-dietanolaminas, N-etilpropanolaminas, N-butiletanolaminas, alilaminas, n-butenil-2-aminas, n-pentenil-2-aminas, 2,3-dimetil-
25 butenil-2-aminas, di-butenil-2-aminas, n-heksenil-2-aminas, propilendiaminas, trimetilaminas, trietilaminas, tri-n-propilaminas, tri-izopropilaminas, tri-n-butilaminas, tri-izobutilaminas, tri-antrinis-butilaminas, tri-n-amilaminas, metoksietilaminas ir
30 etoksietilaminas; heterocikliniai aminai, kaip pvz. piridinas, chinolinas, izochinolinas, marfolinas, piperidinas, pirolidinas, indolinas, chinuklidinas ir acepinas; pirminiai arilaminai, kaip pvz. anilinas, metoksianilinas, etoksianilinas, o,m,p-toluidinas, fenilendiaminas, benzidinas, naftilaminas ir o,m,p-
35 chloranilinas; tačiau visų pirma trietilaminas, izopropilaminas ir di-izopropilaminas.

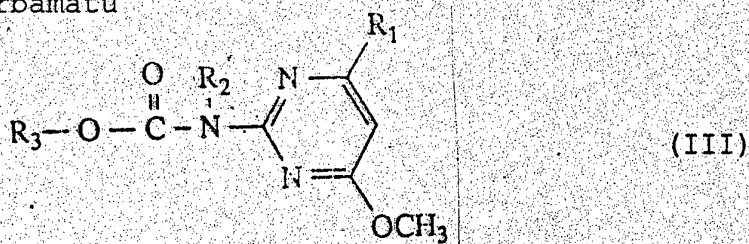
I formulės junginiuose R_2 pagrindinai žymi vandenilį. Iš I formulės atitinkančių atskirų junginių pirmenybė yra atiduodama: N-(3-difluormetoksipiridin-2-il-sulfonil)-N'-(4-metil-6-metoksipirimidin-2-il)-karbamidui.

I formulės junginiai gali būti pagaminti

4.1) II formulės piridilsulfonamidui

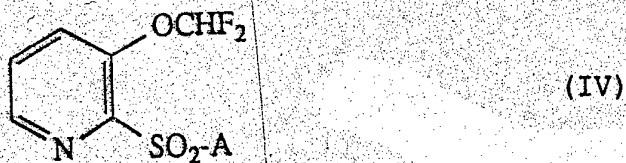


reaguojant, esant bazei, su III formulės N-pirimidinilkarbamatu



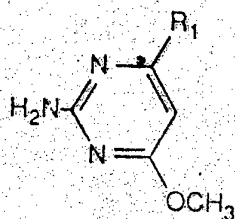
kur R_1 ir R_2 reikšmės yra tokios pačios, kaip ir I formulės atveju, ir R_3 yra fenilo arba 4-tolilio grupė, arba

4.2) IV formulės junginiui



kur A yra $R_3-O-C(=O)-N$ arba $O=C=N-$, o R_3 reikšmė yra nurodyta aukščiau reaguojant, esant bazei, su V formulės 2-aminopirimidinu

4

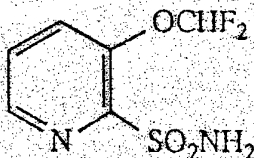


(V)

5

kur R_1 reikšmė yra tokia pati, kaip I formulės atveju, arba

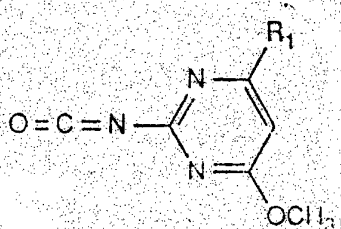
10 4.3) II formulės piridilsulfonamidui



(II)

15

reaguojant, esant bazei, su VI formulės pirimidinil-izocianatu



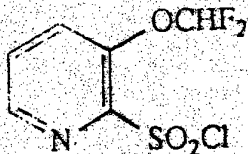
(VI)

20

kur R_1 reikšmė yra tokia pati, kaip I formulės atveju, arba

25

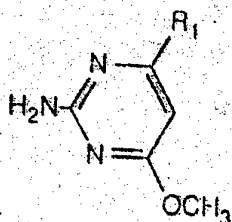
4.4) VII formulės junginiui



(VII)

30

reaguojant su V formulės junginiu



(V)

35

kur R_1 reikšmė yra tokia pati, kaip I formulės atveju, esant VIII formulės amonio, fosfonio, sulfonio arba šarminio metalo cianato druskai



- 5 kur M žymi šarminį metalą arba grupę $R_4R_5R_6R_7Q$, kur R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 , nepriklausomai vienas nuo kito, reiškia C_1-C_{18} alkilo, benzilo arba fenilo grupes, be to bendras C atomų skaičius neviršija 36; ir Q reiškia azotą, sierą arba fosforą.
- 10 Reakcijas I formulės junginių gavimui tikslingiausia vykdyti aprotoniniuose, inertiškuose organiniuose tirpikliuose. Tokie tirpikliai yra angliavandeniai, kaip benzolas, toluolas, ksilolas arba cikloheksanas,
- 15 chlorinti angliavandeniliai, kaip dichlormetanas, trichlormetanas, tetrachlormetanas arba chlorbenzolas, eteriai, kaip dietilo eteris, etilenglikolio dimetilo eteris, dietilenglikolio dimetilo eteris, tetrahidrofuranas arba dioksanas, nitrilai, kaip
- 20 acetonitrilas arba propionitrilas, amidai, kaip dimetilformamidas, dietilformamidas arba N-metilpirolidonas. Reakcijos temperatūros yra pagrįdinai tarp -20° ir $+120^\circ C$.
- 25 Bendru atveju reakcijos vyksta lengvai egzotermiškai ir gali būti realizuotos kambario temperatūroje. Norint sutrumpinti reakcijos laiką, o taip pat, kad reakcija galėtų prasidėti, reakcijos mišinys trumpam pašildomas iki virimo. Reakcijos laikai gali būti taip pat
- 30 sutrumpinti, pridant kelis lašus bazės, kaip reakcijos katalizatoriaus. Kaip bazės, visų pirma, tinka tretiniai aminai, kaip trimetilaminas, trietilaminas, chinuklidinas, 1,4-diazabicinglo-(2,2,2)-oktanas, 1,5-diazabicinglo(4,3,0)non-5-en arba 1,5-
- 35 diazabicinglo(5,4,0)undek-7-en. Tačiau kaip bazės taip pat gali būti naudojamos neorganinės bazės, kaip hidridai, pvz. natrio arba kalcio hidridai,

hidroksidai, kaip natrio ir kalio hidroksidai, karbonatai, kaip natrio arba kalio karbonatai, hidrokarbonatai, kaip kalio ir natrio hidrokarbonatai.

- 5 I formulės galutiniai produktai gali būti išskirti sutirštinant ir (arba) nugarinant tirpiklį ir išvalyti perkristalinant arba ištrinant kietą liekaną tirpikliuose, kuriuose jie blogai tirpsta, kaip eteriai, aromatiniai angliavandeniliai arba chloroti angliavandeniliai.
- 10

- II, III, IV, V, VI, VII ir VIII formulių junginiai yra žinomi, arba gali būti pagaminti žinomais būdais. Gamybos būdo variantas 4.1, pavyzdžiui, yra aprašytas EP-AO 103 543, gamybos būdo variantas 4.2, pvz., yra aprašytas EP-A-O 101670. Gamybos būdo variantai 4.3 ir 4.4 yra publikuoti EP-A-O 459 949 ir, atitinkamai, Šveicarijos patente Nr. 662 348.
- 15

- 20 Išradimą atitinkančiam I formulės junginių arba juos turinčių medžiagų panaudojimui tinka įvairūs metodai ir techniniai būdai, kaip pavyzdžiui šie:

i) Sėklų beicavimas

25

- a) Sėklų beicavimas biologiškai aktyvia medžiaga, esančia išpurškiamų miltelių formoje, inde iki tolygaus jos pasidalinimo sėklų paviršiuje (sausas beicavimas). Šiuo atveju 1 kg sėklos sunaudojama iki 4 g I formulės biologiškai aktyvios medžiagos (esant 50% receptūrai: iki 8,0 g purškiamų miltelių).
- 30

- b) Sėklų beicavimas biologiškai aktyvios medžiagos emulsiniu koncentratu, arba I formulės biologiškai aktyvios medžiagos, esančios išpurškiamų miltelių formoje, vandeniniu tirpalu pagal metodą a) (šlapias beicavimas).
- 35

c) Beicavimas panardinant sėklas nuo 1 iki 72 valandų į skystį, turintį savo sudėtyje iki 1000 milijoninių dalelių I formulės biologiškai aktyvios medžiagos ir, esant būtinumui, sėklų džiovinimas (beicavimas panardinimu, Seed soaking).

Sėklų beicavimas arba sudygusių sėklinukų apdirbimas paprastai yra labiausiai naudojami metodai, kadangi apdirbimas biologiškai aktyvia medžiaga yra nukreiptas pilnai į tikslinę kultūrą. Kaip taisyklė, naudojama nuo 0,001 iki 4,0 g aktyvios medžiagos 1 kg sėklos, tačiau jei naudojama metodika, kurioje panaudojamos taip pat kitos biologiškai aktyvios medžiagos arba mikroelementai, tai pateiktos ribinės koncentracijos gali kisti ir į didesnę ir į mažesnę pusę.

ii) Kontroliuojamas biologiškai aktyvios medžiagos atidavimas į aplinką

Biologiškai aktyvi medžiaga tirpale užnešama ant mineralinio granuliato-nešėjo arba ant polimerizuoto granuliato (karbamidas/formaldehidas) ir išdžiovinama. Esant būtinumui, gali būti užnešta papildoma danga (apgaubiamieji granuliatai), kuri leidžia dozuoti, per tam tikrą laiką, atiduoti biologiškai aktyvią medžiagą į aplinką.

I formulės junginiai gali būti naudojami nepakitusioje formoje, t.y. taip, kaip jie gaunami sintezės eigoje, tačiau pagrindinai jie įprastu būdu yra perdirbami su receptūrų sudarymo technikoje įprastomis pagalbinėmis medžiagomis pvz. į tiesiogiai purškiamus arba praskiedžiamus tirpalus, praskiestas emulsijas, išpurškiamus miltelius, tirpius miltelius, apdulkinimo priemonės, granuliatų arba mikrokapsules. Panaudojimo būdai, kaip purškimas, aerosolinis purškimas, apdulkinimas, vilgymas, barstymas arba laistymas, o

taip pat medžiagos rūšis yra paširenkami priklausomai nuo užsibrėžtų tikslų ir turimų priemonių.

- Receptūros, t.y. medžiagos turinčios I formulės
- 5 biologiškai aktyvią medžiagą, arba mažiausiai vieną I formulės biologiškai aktyvią medžiagą ir, esant būtinumui, vieną ar kelias kietas arba skystas papildomas medžiagas, paruošos arba mišiniai gaminami įprastu būdu, pavyzdžiui gerai sumaišant ir/arba
- 10 sumalant biologiškai aktyvią medžiagą su papildomomis medžiagomis, kaip pvz. tirpikliais arba kietais nešėjais. Be to, gaminant receptūrą, gali būti naudojami paviršiaus aktyvūs junginiai (tenzidai).
- 15 Tirpikliais gali būti naudojami: aromatiniai angliavandeniliai, visų pirma jų frakcijos nuo C_8 iki C_{12} , kaip alkilbenzolų mišiniai, pvz. ksilolo mišiniai arba alkilinti naftalinai; alifatiniai ir cikloalifatiniai angliavandeniliai, kaip parafinai,
- 20 cikloheksanas arba tetrahidronaftalinas; alkoholiai, kaip etanolis, propanolis arba butanolis; glikoliai, o taip pat jų eteriai, kaip propilenglikolis arba dipropilenglikolio eteris, ketonai, kaip cikloheksanas, izoforonas arba diacetonalkoholis, stipriai poliariniai
- 25 tirpikliai, kaip N-metil-2-pirolidonas, dimetil-sulfoksidas arba vanduo; augaliniai aliejai, o taip pat jų esteriai, kaip rapso, ricinos, sojos aliejai, o taip pat, esant būtinumui, silikoniniai aliejai.
- 30 Kietais nešėjais, pvz. apdulkinimo priemonėms ir disperguojamiems milteliams, paprastai naudojami natūralių uolienu, kaip kalcitas, talkas, koalinas, montmorilomitas arba atapulgitas, miltai. Fizikinių savybių pagerinimui gali būti pridėta taip pat didelio
- 35 dispersiškumo silicio rūgštis, arba didelio dispersiškumo sugeriantys polimerizatai. Kaip grūdėti adsorbuojantys granuliato nešėjai gali būti naudojamos

porėtos medžiagos, kaip pvz. pemza, plytų nuolaužos, sepiolitas arba bentonitas, kaip neadsorbuojantys nešėjai - pvz. kalcitas arba smėlis. Be to gali būti naudojama daugybė sugranuliuotų neorganinės ir organinės kilmės medžiagų, kaip, visų pirma, dolomitas arba susmulkintos augalų liekanos.

Priklausomai nuo receptūroje esančios I formulės biologiškai aktyvios medžiagos rūšies, paviršiaus aktyviomis medžiagomis gali būti nejonogeniniai, katijoniškai ir/arba anijoniškai aktyvūs tenzidai su geromis emulgavimo, dispergavimo ir drėkinimo savybėmis. Terminas tenzidai suprantamas taip pat kaip ir tenzidų mišinys.

Tinkamais anijoniniais tenzidais gali būti kaip, taip vadinami, vandenyje tirpūs muilai, taip ir sintetiniai paviršiaus aktyvūs junginiai.

Muilais gali būti aukštesniųjų riebalinių rūgščių (C_{10} - C_{22}) šarminių, žemės šarminių metalų, arba, esant reikalui, amonio druskos, kaip pvz. Na arba K druskos, oleino arba stearino rūgščių, arba natūralių riebalinių rūgščių mišinių, kurie gaunami iš kokoso riešutų aliejaus arba lydytų riebalų. Be to galima paminėti riebalinių rūgščių metiltaurino druskas.

Tačiau dažniausiai yra naudojami, taip vadinami, sintetiniai tenzidai, pirmiausia riebiųjų alkoholių sulfonatai, riebiųjų alkoholių sulfatai, sulfoninti benzinidazolo dariniai, arba alkilarilsulfonatai.

Riebiųjų alkoholių sulfonatai arba sulfatai dažniausiai būna šarminių, žemės šarminių, arba, esant reikalui, amonio druskų turinčių pakaitalą, pavidale ir turi alkilo liekaną su nuo 8 iki 22 anglies atomų, be to alkilinė grupė savo sudėtyje turi acilo liekanos

alkilinę dalį, pvz. ligniusulfoninės rūgšties, sieros rūgšties dodecilo esterio arba iš natūralių riebalinių rūgščių pagaminto riebiųjų alkoholių sulfatų mišinio Na arba Ca druskos. Šiai grupei taip pat priklauso sieros rūgšties eterių druskos ir riebiųjų alkoholių-etileno oksido aduktų sulfoninės rūgštys. Sulfoninti benzimidazolo dariniai savo sudėtyje pagrindinai turi 2 sulfoninės rūgšties liekanas ir riebalinės rūgšties liekaną su 8-22 atomais. Alkilarilsulfonatai yra, pvz. dodecilbenzolsulfoninės rūgšties, dibutilnaftalinsulfoninės rūgšties, arba naftalinsulfoninės rūgšties-formaldehido kondensacijos produkto Na, Ca arba trietanolamino druskos.

Dar galima paminėti taip pat ir atitinkamus fosfatus, kaip pvz. p-nonilfend-(4-14)-etileno oksido adukto arba fosfolipidų fosforo rūgšties esterių druskos.

Tarp nejonogeninių tenzidų pirmiausia reikia paminėti alifatinių arba cikloalifatinių alkoholių, sočiųjų arba nesočiųjų riebalinių rūgščių ir alkilfenolių darinius su poliglikoliais, kurie savo sudėtyje gali turėti nuo 3 iki 30 glikolio eterio grupių ir nuo 8 iki 20 anglies atomų (alifatinėje) angliavandenilio liakanoje ir nuo 6 iki 18 anglies atomų alkilfenolio alkilinėje liekanoje.

Kiti tinkami nejonogeniniai tenzidai yra vandenyje tirpūs, turintys savo sudėtyje nuo 20 iki 250 etilenglikolio eterio grupių ir nuo 10 iki 100 propilenglikolio grupių, polipropilenglikolio, etilendiaminpropilenglikolio ir alkilpropilenglikolio, turinčio alkilinėje grandinėje nuo 1 iki 10 anglies atomų, aduktai su polietilenoksidu. Išvardintuose junginiuose, paprastai, vienam propilenglikolio vienetui tenka nuo 1 iki 5 etilenglikolio vienetų.

Nejonogeninių tenzidų pavyzdžiais gali būti nonilfenolietoksietanoliai, ricinos aliejaus - poliglikolių eteriai, polipropileno-polietileno oksido aduktai, tributilfenoksipolietoksietanolis, polietilenglikolis ir oktifenoksipolietoksietanolis.

Dar galima paminėti polioksietilensorbitano riebalinių rūgščių esterį, kaip polioksietilensorbitan-trioleatas.

Katijoninių tenzidų atveju, visų pirma omenyje turimos ketvirtinės amonio druskos, kuriose N pakaitalais yra mažiausiai viena alkilinė liekana su nuo 8 iki 22. C atomų ir kitais pakaitalais yra, esant būtinumui halogenintos, žemesniųjų alkilų, benzilų arba žemesniųjų hidroksialkilų liekanos. Druskos, pagrindiniai, būna halogenidų, metilsulfato arba etilsulfato pavidale, pvz. stearyltrimetilamonio chloridas arba benzildi-(2-chloretil)-etilamino bromidas.

Receptūros sudaryme naudojami tenzidai, kurie gali būti vartojami išradimą atitinkančiose medžiagose, yra aprašyti šiose publikacijose:

"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, 1980-1981.

Dr. Helmut Stache "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981.

Herbicidiniai ruošiniai, kaip taisyklė, savo sudėtyje turi nuo 0,1 iki 99%, visų pirma, nuo 0,1 iki 95%, I formulės biologiškai aktyvios medžiagos, nuo 1 iki 99%

kietos arba skystos papildomos medžiagos ir nuo 0 iki 25%, visų pirma, nuo 0,1 iki 25% tenzido.

5 Tuo metu, kai prekyboje vyrauja koncentruotos priemonės, galutinis vartotojas, kaip taisyklė, naudoja praskiestas priemones.

10 Medžiagų sudėtyje gali būti taip pat ir kitų priedų, kaip stabilizatoriai, pvz., esant reikalui, epoksidinti augaliniai aliejai (epoksidintas kokoso riešutų aliejus, rapso aliejus, sojos aliejus), antiputokšliai, pvz. silikoninis aliejus, konservantai, klampumo reguliatoriai, rišamosios medžiagos, medžiagos stiprinančios adheziją, taip pat trašos arba kitos
15 biologiškai aktyvios medžiagos, reikalingos specialių efektų gavimui. Pirmenybę turinčių receptūrų sudėtis yra ši:

(%=svorio procentai)

20

Dulkės

Biologiškai aktyvi medžiaga: nuo 0,1 iki 50%, pagrindinai nuo 0,1 iki 5%

Kietas nešėjas: nuo 99,9 iki 90%,
pagrindinai nuo 99,9 iki 99%

Suspensijų koncentratai

Biologiškai aktyvi medžiaga: nuo 5 iki 75%, pagrindinai nuo 10 iki 50%

Vanduo: nuo 94 iki 24%,
pagrindinai nuo 88 iki 30%

Paviršiaus aktyvi medžiaga: nuo 1 iki 40%, pagrindinai nuo 2 iki 30%

Drėkinantys milteliai

Biologiškai aktyvi medžiaga: nuo 0,5 iki 90%, pagrindinai
nuo 1 iki 80%
Paviršiaus aktyvi medžiaga: nuo 0,5 iki 20%, pagrindinai
nuo 1 iki 15%
Kietas nešėjas: nuo 5 iki 95%, pagrindinai
nuo 15 iki 90%

Granuliatai

Biologiškai aktyvi medžiaga: nuo 0,1 iki 30%, pagrindinai
nuo 0,1 iki 15%
Kietas nešėjas: nuo 99,5 iki 70%,
pagrindinai nuo 97 iki 85%

I formulės biologiškai aktyvios medžiagos, kaip
taisyklė, sėkmingai naudojamos, kai jų suvartojama nuo
0,001 iki 2 kg/ha, visų pirma, nuo 0,005 iki 1 kg/ha.

5

Dozavimą, reikalingą norimam efektui gauti, galima
nustatyti bandymų keliu. Šis dozavimas priklauso nuo
veikimo būdo, kultūrinių augalų ir piktžolių
išsivystymo stadijos, o taip pat nuo panaudojimo sąlygų
(vietos, laiko, metodo), ir sąlygojamas šių parametru,
gali varijuoti plačiose ribose.

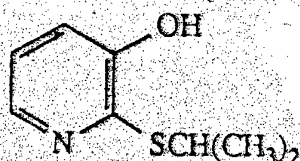
10

I formulės junginiai pasižymi augimą stabdančiomis ir
herbicidinėmis savybėmis, kurios puikiai pasireiškia
naudojant juos naudingųjų augalų kultūrose, visų pirma,
javuose, medvilnėje, sojoje, rapse, cukrašvendrėse,
plantacinėse kultūrose, kukurūzuose ir ryžiuose, be to
panaudojimas kukurūzų kultūroje turi ypatingų
privalumų.

15

20

I formulės junginių gavimas smulkiau paaiškinamas šiais
pavyzdžiais.

Pavyzdys H1: 2-izopropiltio-3-hidroksipiridino gamyba:

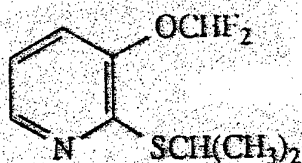
5

I 16,4 g 2-merkpto-3-hidroksipiridino (žinomas iš Tetrahedron 21, 2191 (1980)) tirpalą 155 mililitruose dimetilformamido +5°C temperatūroje porcijomis prideda 14 g tretinio kalio butilato. Po to, esant temperatūrai nuo 0 iki +2°C, per 15 minučių sulašina 12,5 ml izopropilo jodido. Po dviejų valandų maišymo kambario temperatūroje, reakcijos mišinį ekstrahuoja 400 ml ledinio vandens ir 200 ml etilacetato. 2N druskos rūgšties pagalba nustačius pH reikšmę tarp 7 ir 8, vandeninę fazę ekstrahuoja keturis kartus, kiekvieną kartą imdami po 150 ml etilacetato. Sujungtas organines fazes tris kartus praplauna, kiekvieną kartą imdami po 100 ml vandens, po to sukonzentruoja vakuume iki 100 ml ir 0°C temperatūroje ekstrahuoja keturis kartus, kiekvieną kartą imdami po 50 ml 2N vandeninio natrio hidroksido tirpalo. Su 2N druskos rūgšties pagalba vandeninės fazės pH reikšmę nustato tarp 7 ir 8 ir keturis kartus ekstrahuoja, kiekvieną kartą imdami po 50 ml etilacetato. Išdžiovinus organinę fazę, nufiltravus ją per 100 g silikagelio, keturis kartus praplovus, kiekvieną kartą imant po 50 ml etilacetato, ir nugarinus gauna kristalinę liekaną, kurią sutrina su petrolio eteriu ir po to filtruoja. Gauna 14,6 g 2-izopropiltio-3-hidroksipiridino, kurio lydymosi temperatūra yra 64°C.

30

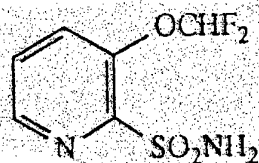
Pavyzdys H2: 2-izopropiltio-3-difluormetoksipiridino gamyba

35



I 118,4 g 2-izopropiltio-3-hidroksipiridino tirpalą 560 ml dioksano per 15 minučių sulašina 464 ml 30% vandeninio natrio hidroksido tirpalo. Po to 80°C temperatūroje per 2 valandas įleidžia 121 g freono-22 ir po to maišo dar 90 minučių. Atšaldžius reakcijos mišinį iki kambario temperatūros, ekstrahuoja mišiniu, sudarytu iš 2500 ml ledinio metileno chlorido, ir fazes plauna keturis kartus, kiekvieną kartą imdami po 50 ml metileno chlorido, ir vieną kartą, imdami 100 ml ledinio vandens. Sujungus organines fazes, jas džiovina natrio sulfatu, kur eliuentu naudojamas 1:9 etilacetato/n-heksano mišinys, gauna 105,7 g aliejaus konsistencijos 2-izopropiltio-3-difluormetoksipiridino, kurio $n_D^{21} = 1,5088$.

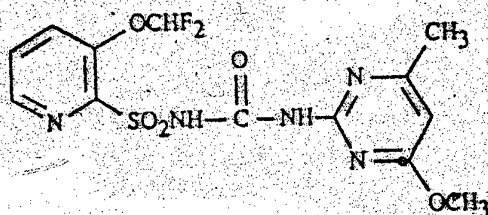
Pavyzdys H3: 3-difluormetoksipiridin-2-il-sulfonamido gamyba



I 105,7 g 2-izopropiltio-3-difluormetoksipiridino, 1000 ml dichlormetano ir 1723 ml IN druskos rūgšties mišinį, esant temperatūrai nuo -5 iki 0°C, 50 minučių leidžia dujinį chlorą. Po 20 minučių maišymo -30°C temperatūroje, 15 minučių leidžia azotą. Po to fazes plauna tris kartus, kiekvieną kartą imant po 250 ml ledinio vandens ir 250 ml dichlormetano, ir sujungtas organines fazes džiovina natrio sulfatu. Tada, šį reakcijos mišinį, esant temperatūrai nuo -50°C iki -40°C, per 40 minučių sulašina i 122,7 g amoniako mišinį 250 ml dichlormetano. Po 15 valandų maišymo ir filtravimo, reakcijos mišinį nugarina, sutrina petrolio eteryje ir gautą kristalų aglomeratą filtruoja ir džiovina. Gauna 85,9 g 3-difluormetoksipiridin-2-il-

sulfonamidą, kurio lydymosi temperatūra yra nuo 85 iki 86°C.

Pavyzdys H4: N-(3-difluormetoksipiridin-2-il-sulfonil)-
N'-(4-metil-6-metoksipiridin-2-il)-karbamidas (Junginys
 Nr. 1.03)



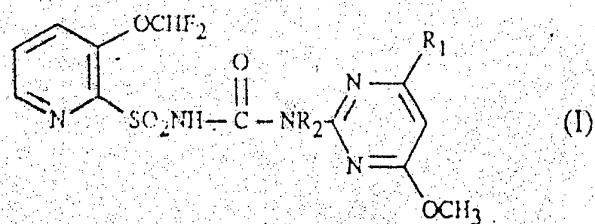
(1.03)

I 4,03 g 3-difluormetoksipiridin-2-il-sulfonamido
 tirpalą 40 ml acetonitrilo iš eilės prideda 4,97 g N-
 (4-metil-6-metoksipiridin-2-il)-fenilkarbamato ir 2,95
 ml 1,5-diazabiciklo /5.4.0./ undėk-5-en. Po 60 minučių
 maišymo reakcijos mišinį sukonzentruoja vakuume. Po to
 šiuo būdu gautą aliejaus konsistencijos liekaną sutrina
 su 12 ml 2N druskos rūgšties. Išsikristalizavusi
 produktą nufiltruoja ir po to iš eilės plauna vandeniu
 ir dietilo eteriu. Gauna N-(3-difluormetoksipiridin-2-
 il-sulfonil)-N'-(4-metil-6-metoksipiridin-2-il)-
 karbamidą (junginys 1.03), kurio lydymosi temperatūra
 yra nuo 151 iki 154°C.

Analogišku būdu gaminami žemiau esančioje lentelėje
 pateikti I formulės junginiai, o taip pat jų tarpiniai
 produktai.

I lentelė: I formulės junginiai

5



Junginys Nr.	R1	R2	Fizikinės charakteristikos
1.01	OCH ₃	H	Lydimosi temperatūra 137-139°C
1.02	OCH ₃	CH ₃	
1.03	CH ₃	H	Lydimosi temperatūra 151-154°C
1.04	CH ₃	CH ₃	

10 I formulės biologiškai aktyvios medžiagos receptūrų pavyzdžiai

(% = svorio procentai)

<u>Fl. Purškiami milteliai</u>	a)	b)	c)	d)
Biologiškai aktyvi medžiaga iš 1 lentelės	1%	5%	25%	50%
Na ligninsulfonatas	3%	4%	-	3%
Na laurilsulfatas	-	-	3%	1%
Na diizobutil-naftalin-sulfonatas	-	3%	6%	5%
Oktilfenolio-poliglikolio eteris (7-8 ml EO)	2%	1%	-	-
Didelio dispersiškumo silicio rūgštis	2%	2%	5%	5%
Kaolinas	42%	35%	61%	36%
Natrio chloridas	50%	50%	-	-

15

Biologiškai aktyvi medžiaga yra gerai sumaišoma su papildomomis medžiagomis ir gerai sumalama tinkamame malūne. Gaunami purškiami milteliai, kuriuos skiedžiant

vandeniui, galima pagaminti norimos koncentracijos suspensijas.

<u>F2. Apgaubti granuliatai</u>	a)	b)	c)
Biologiškai aktyvi medžiaga iš 1 lentelės	0,1%	5%	15%
Didelio dispersiškumo silicio rūgštis	0,9%	2%	2%
Neorganinis nešėjas (Ø, 1-1 mm)	99 %	93 %	83 %

- 5 Biologiškai aktyvi medžiaga ištirpinama metilenchloride, užpurškiama ant nešėjo, ir po to tirpiklis išgarinamas vakuume.

<u>F3. Apgaubti granuliatai</u>	a)	b)	c)
Biologiškai aktyvi medžiaga iš 1 lentelės	0,1%	5%	15%
200 molekulinės masės polietilenglikolis	1%	2%	3%
Didelio dispersiškumo silicio rūgštis	0,9%	1%	2%
Neorganinis nešėjas (Ø, 0,1-1 mm)	98%	92%	80%

- 10 kaip pvz. CaCO_3 arba SiO_2

Smulkiai sumalta biologiškai aktyvi medžiaga maišiklyje yra tolygiai užnešama ant polietilenglikoliu sudrėkinto nešėjo. Tuo būdu gaunami apgaubti granuliatai, neturintys dulkių.

<u>F4. Ekstruderiniai granuliatai</u>	a)	b)	c)	d)
Biologiškai aktyvi medžiaga				
iš 1 lentelės	0,1%	3%	5%	15%
Na ligninsulfonatas	1,5%	2%	3%	4%
Karboksimetilceliuliozė	1,4%	2%	2%	2%
Kaolinas	97%	93%	90%	79%

Biologiškai aktyvi medžiaga sumaišoma su papildomomis medžiagomis, sumalama ir sudrėkinama vandeniu. Šis mišinys apdorojamas ekstruderyje ir išdžiovinamas oro srovėje.

5

<u>F5. Apdulkinimo priemonės</u>	a)	b)	c)
Biologiškai aktyvi medžiaga			
iš 1 lentelės	0,1%	1%	5%
Talkas	39,9%	49%	35%
Kaolinas	60%	50%	60%

Sumaišius biologiškai aktyvią medžiagą su nešėjais ir sumalus tinkamame malūne, gaunama paruošta vartojimui apdulkinimo priemonė.

10

<u>F6. Suspensiniai koncentratai</u>	a)	b)	c)	d)
Biologiškai aktyvi medžiaga				
iš 1 lentelės	3%	10%	25%	50%
Etilenglikolis	5%	5%	5%	5%
Nonilfenolio-poliglikolio eteris (15 mol EO)	-	1%	2%	1%
Na ligninsulfonatas	3%	3%	4%	5%
Karboksimetilceliuliozė	1%	1%	1%	1%
37% vandeninis formaldehido tirpalas	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
Silikoninio aliejaus emulsija	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
Vanduo	87%	79%	62%	38%

Smulkiai sumalta biologiškai aktyvi medžiaga gerai sumaišoma su papildomomis medžiagomis. Tuo būdu gaunami suspensiniai koncentratai, kuriuos skiedžiant vandeniu galima pasidaryti norimos koncentracijos suspensijas.

5

Biologiniai pavyzdžiai

B1 pavyzdys: herbicidinis poveikis prieš sudygstant augalams

10

Puodai iš polimerinės medžiagos yra užpildomi išplėstu vermikulitu (tankis $0,135 \text{ g/cm}^3$, vandens adsorbavimo galia 565 g/l). Prisotinus neadsorbuojanti vermikulitą vandenine biologiškai aktyvios medžiagos emulsija dejonizuotame vandenyje, kurioje biologiškai aktyvios medžiagos koncentracija yra 70 milijoninių dalių, paviršiuje yra pasėjamos šių augalų sėklos: *Nasturtium officinalis*, *Agrostis tenius*, *Stellaria media* ir *Digitaria sanguinalis*. Po to bandymų indai laikomi klimatinėje kameroje, kurioje palaikoma 20°C temperatūra, apie 20 kLux apšvietimas ir 70% santykinė oro drėgmė. $4-5$ dienų dygimo fazės laikotarpiu, siekiant pakelti vietinį oro drėgnumą, puodai yra uždengiami šviesai laidžia medžiaga ir laistomi dejonizuotu vandeniu. Po 5 -os dienos į laistymui skirtą vandenį pridedama $0,5\%$ prekyboje esančių skystų trąšų. 12 dienų po pasėjimo yra nustatomi bandymo rezultatai ir poveikis bandyminiams augalams yra įvertinamas sekančiais kriterijais:

30

1: augalas nesudygo arba atmire

2-3: labai stiprus poveikis

4-6: vidutinis poveikis

7-8: silpnas poveikis

35

9: jokio poveikio (kaip ir neapdorotas kontrolinis augalas)

B1 lentelė: preemergentinis poveikis

Biologiškai aktyvios medžiagos emulsijos koncentracija:
70 milijoninių dalių

5

Bandyminis Nasturtium Stellaria Agrostis Digitaria
augalas

Biologiškai akty-
vi medžiaga Nr.

1.03	4	3	2	2
------	---	---	---	---

B2 pavyzdys: post-emergetinis herbicidinis poveikis
(kontaktinis herbicidas)

- 10 Tam tikras skaičius piktžolių, kaip vienskilčių, taip ir dviskilčių, po sudygimo (nuo 4 iki 6 lapo stadijos) buvo apipurkštas vandenine biologiškai aktyvios medžiagos dispersija pagal F6 pavyzdį, skaičiuojant dozę 8-500 g aktyvios medžiagos vienam hektarui. Po to
- 15 bandyminiai augalai buvo laikomi 24-26°C temperatūroje, esant santykiniam oro drėgnumui 45-60%. Praėjus 15 dienų po apdorojimo, bandymo rezultatai įvertinami.

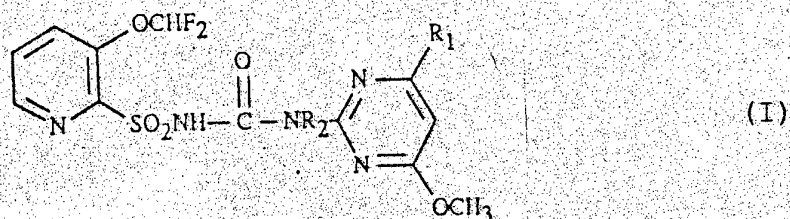
- Po 3 savaičių herbicidinis poveikis įvertinamas devynių
- 20 balų įvertinimų skalėje (1 = visiškas pakenkimas, 9 = jokio poveikio), lyginant su neapdorota kontrolinių augalų grupe. Įvertinimai nuo 1 iki 4 (visų pirma nuo 1 iki 3) reiškia gerą-labai gerą herbicidinį poveikį. Įvertinimai nuo 6 iki 9 (visų pirma nuo 7 iki 9) rodo,
- 25 kad herbicidai augalams (visų pirma kultūrinams augalams) nekenkia.

- Šiame bandyme I formulės junginiai turėjo stiprų herbicidinį poveikį. Tokie patys rezultatai buvo gauti,
- 30 kai I formulės junginiai buvo naudojami receptūrų, nurodytų F1-F5 pavyzdžiuose, formoje.

IŠRADIMO APIBREŽTIS

1. I formulės N-piridilsulfonil-N'-pirimidinilkarbamidai

5



10

kurioje

R_1 yra metilo arba metoksi grupė ir

R_2 yra vandenilis arba metilo grupė ir taip pat šių
15 junginių druskos su aminais, šarminių ir žemės šarminių
metalu bazėmis arba su ketvirtinėmis amonio bazėmis.

2. Junginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad R_2 yra vandenilis.

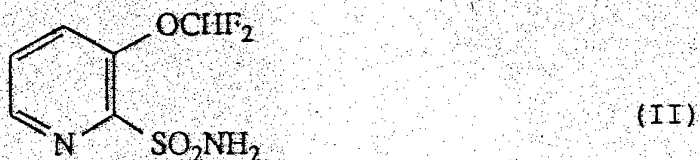
20

3. N-(3-difluormetoksipiridin-2-il-sulfonil)-N'-(4-
metil-6-metoksipirimidinil)-2-il) karbamidas.

4. I formulės junginių pagal 1 punktą gavimo būdas,
25 b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad

a) II formulės piridilsulfonamidas

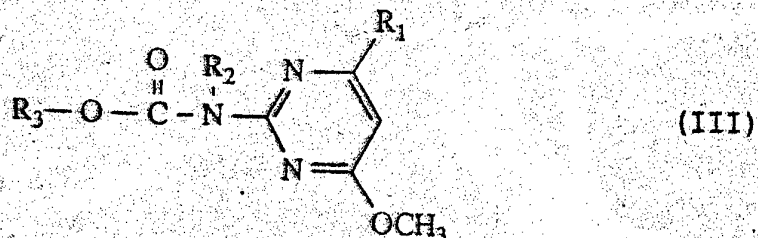
30



35

esant bazei, reaguoja su III formulės N-pirimidinilkarbamatu

5



10

kurioje R_1 ir R_2 reikšmės yra tokios pačios, kaip ir I formulės atveju, ir R_3 yra fenilo arba 4-tolilo grupė, arba

15

b) IV formulės junginys

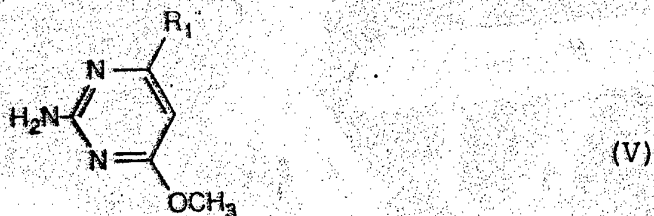
20



25

kurioje A yra $R_3-O-C(=O)-N-$ arba $O=C=N-$, o R_3 reikšmė nurodyta aukščiau, esant bazei, reaguoja su V formulės 2-aminopirimidinu

30

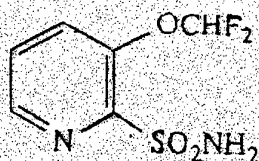


35

kurioje R_1 reikšmė yra tokia pati, kaip I formulės atveju, arba

c) II formulės piridilsulfonamidas

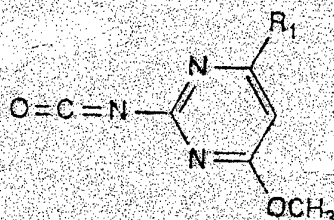
5



(II)

10 reaguoja, esant bazei, su VI formulės
pirimidinilizocianatu

15

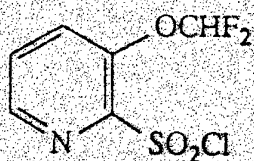


(VI)

20 kurioje R_1 reikšmė yra tokia pati, kaip I formulės
atveju, arba

d) VII formulės junginys

25



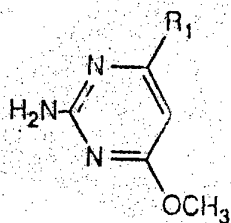
(VII)

30

35

reaguoja su V formulės junginiu

5



(V)

10 kurioje R_1 reikšmė yra tokia pati, kaip I formulės atveju, esant VIII formulės amonio, fosfonio, sulfonio arba šarminio metalo cianato druskai,



(VIII)

15 kurioje M reiškia šarminį metalą arba grupę $R_4R_5R_6R_7Q$, kur R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 , nepriklausomai vienas nuo kito, yra C_1-C_{18} alkilo, benzilo arba fenilo grupės, be to bendras C atomų skaičius neviršija 36; ir Q yra azotas, siera arba fosforas.

20 5. Herbicidinė ir augalų augimą stabdanti medžiaga, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad jos sudėtyje yra vienas ar daugiau I formulės sulfonilkarbamidų, nurodytų 1 punkte.

25 6. Medžiaga pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad joje yra nuo 0,1 % iki 95 % I formulės biologiškai aktyvios medžiagos, nurodytos 1 punkte.

30 7. Būdas kovai su nepageidaujamų augalų augimu, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad I formulės biologiškai aktyvų junginį, nurodytą 1 punkte, arba medžiagą, turinčią savo sudėtyje šį biologiškai aktyvų junginį, veiksmingu kiekiu užneša ant augalų arba į jų gyvybinę erdvę.

35

8. Būdas pagal 7 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad biologiškai aktyvią medžiagą užneša kiekiais nuo 0,001 iki 2 kg vienam hektarui.

5 9. Būdas augalų augimo stabdymui, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad I formulės biologiškai aktyvų junginį, nurodytą 1 punkte, arba medžiagą, turinčią savo sudėtyje šį biologiškai aktyvų junginį, veiksmingu kiekiu užneša ant augalų arba į jų gyvybinę erdvę.

10

10. Būdo pagal 8 punktą panaudojimas selektyviniam preemergentiniam arba postemergentiniam piktžolių naikinimui naudingų augalų kultūrose.