



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1321374** **A3**

(51)4 C 07 D 265/36, 279/16// A 01 N 25/32

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

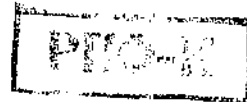
К ПАТЕНТУ

- (21) 3825504/23-04
(22) 11.12.84
(31) 560564
(32) 12.12.83
(33) US
(46) 30.06.87. Бюл. № 24
(71) Цибэ-Гейги АГ (СН)
(72) Ханс Мозер (СН)
(53) 547.867.5'869.2.07(088.8)
(56) Патент США № 4393206,
кл. 544-51, опублик. 1983.
Патент США № 3867444,
кл. 260-561, опублик. 1976.
Патент США № 3931313,
кл. 260-561, опублик. 1976.
Выложенная заявка ФРГ № 2828293,
кл. C 07 D 215/08, опублик. 1980.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 4-АЦИЛ-2,3-ДИ-
ГИДРО-1,4-БЕНЗОКСАЗИНОВ ИЛИ -БЕНЗ-
ТИАЗИНОВ

(57) Изобретение касается гете-
роциклических соединений, в частнос-
ти 4-ацил-2,3-дигидро-1,4-бензоксази-
нов (ВО) или 4-ацил-2,3-дигидробенз-
тиазинов (БТ), которые могут найти
применение в сельском хозяйстве для
защиты культурных растений от фито-
токсического воздействия гербицидов.
Цель - создание более эффективных
соединений указанного класса и назна-
чения. Синтез ВО и БТ ведут из соот-
ветствующего 2,3-дигидро-1,4-бензок-
сазина или 2,3-дигидро-1,4-бензтиа-
зина и ацилхлорида в среде, например,
бензола в присутствии основания -
карбоната натрия при комнатной тем-
пературе. Целевые продукты - кристал-
лические вещества или маслянистые
жидкости. Испытания ВО и БТ показы-
вают, что относительное защитное дей-
ствие составляет 63-88% против 13%
для известного соединения. 3 табл.

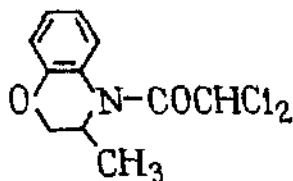
(19) **SU** (11) **1321374** **A3**



Изобретение относится к способу получения новых химических соединений, а именно 4-ацил-2,3-дигидро-1,4-бензоксазинов или -бензтиазинов, которые обладают свойствами гербицидов-5
ного ангидота и могут найти применение в сельском хозяйстве для защиты культурных растений от фитотоксического воздействия гербицидов.

Целью изобретения является повышение эффективности защиты культурных растений от вредного воздействия гербицидов.

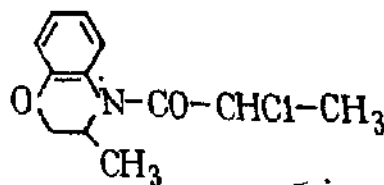
Пример 1. Получение 4-дихлорацетил-2,3-дигидро-3-метил-1,4-бензоксазина (соединение 1.1)



К суспензии 7,5 г (50 ммоль) 2,3-дигидро-3-метил-1,4-бензоксазина и 5,8 г (55 ммоль) карбоната натрия в 120 мл бензола добавляют по каплям при перемешивании при 20-25°C 5,3 мл (55 ммоль) дихлорацетилхлорида. Непосредственно после этого реакционную смесь перемешивают 30 мин при такой же температуре, затем вносят в смесь воды и этилацетата. Органическую фазу промывают насыщенным раствором хлористого натрия, высушивают над сульфатом натрия и испаряют. В

результате кристаллизации остатка из диизопропилового эфира получают 10,8 г 4-дихлорацетил-2,3-дигидро-3-метил-1,4-бензоксазина, т. пл. 105-107°C.

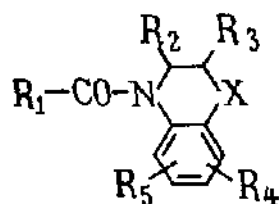
Пример 2. Получение 4-(2-хлорпропионил)-2,3-дигидро-3-метил-1,4-бензоксазина (соединение 1.2).



К суспензии 7,5 г (50 ммоль) 2,3-дигидро-3-метил-1,4-бензоксазина и 5,8 г (55 ммоль) карбоната натрия в 120 мл бензола добавляют по каплям при перемешивании при 20-25°C 5,35 мл (55 ммоль) 2-хлорпропионилхлорида. Непосредственно после этого реакционную смесь перемешивают 30 мин при такой же температуре, затем вносят в смесь воды и этилацетата. Органическую фазу промывают насыщенным раствором хлористого натрия, высушивают над сульфатом натрия и испаряют. В результате кристаллизации остатка из диизопропилового эфира получают 19,8 г 4-(2-хлорпропионил)-2,3-дигидро-3-метил-1,4-бензоксазина, т. пл. 88-90°C.

Аналогично получают соединения, приведенные в табл. 1.

Т а б л и ц а 1



Соединение	R ₁	X	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Температура плавления, °C
1	2	3	4	5	6	7	8
1.1	CHCl ₂	O	CH ₃	H	H	H	105-107
1.2	CH ₃ -CHCl	O	CH ₃	H	H	H	88-90
1.3	CH ₂ Cl	O	CH ₃	H	5-CH ₃	H	78-80

1	2	3	4	5	6	7	8
1.4	CH_2Cl	0	CH_3	H	H	H	88-90
1.5	CHCl_2	0	H	H	H	H	94-96
1.6	$\text{CH}_3\text{-CHCl}$	0	H	H	H	H	<30
1.7	$\text{Cl}_2\text{C-CCl-}$	0	H	H	H	H	<30
1.13	$\text{Cl}_2\text{C-CCl}$	0	CH_3	H	H	H	84-86
1.14	CHCl_2	0	CH_3	H	5- CH_3	H	Масло
1.15	$\text{CH}_3\text{-CHCl}$	0	CH_3	H	5- CH_3	H	Масло
1.17.	CHCl_2	0	CH_3	H	6- CH_3	H	75-77
1.18	$\text{CH}_3\text{-CHCl}$	0	CH_3	H	6- CH_3	H	49-51
1.19	$\text{Cl}_2\text{C-CCl}$	0	CH_3	H	6- CH_3	H	127-129
1.20	CH_2Cl	0	CH_3	H	6- CH_3	8- CH_3	Масло
1.21	CHCl_2	0	CH_3	H	6- CH_3	8- CH_3	101-103
1.38	$\text{ClH}_2\text{C-CCl}_2$	0	CH_3	H	H	H	117-119
1.39	$\text{CH}_2\text{Cl} -$	0	H	H	6- CH_3	8- CH_3	79-81
1.40	CHCl_2	0	H	H	6- CH_3	8- CH_3	86-88
1.41	$\text{ClH}_2\text{C-CHCl-}$	0	CH_3	H	H	H	69-71
1.42	CHClF	0	CH_3	H	H	H	97-99
1.43	CH_2Cl	S	H	H	H	H	59-61
1.44	CHCl_2	S	H	H	H	H	136-138
1.45	CH_2Cl	0	CH_3	H	6-Cl	H	129-131
1.46	CHCl_2	0	CH_3	H	6-Cl	H	123-125
1.47	CH_2Cl	0	CH_3	H	7- CH_3	H	82-84
1.48	CHCl_2	0	CH_3	H	7- CH_3	H	118-120
1.49	CH_2Cl	0	CH_3	H	6-Cl	8-Cl	112-114
1.50	CHCl_2	0	CH_3	H	6-Cl	8-Cl	205-207
1.51	CH_2Cl	0	CH_3	CH_3	H	H	Т. кип. 119- 121/0,03 мбар

1	2	3	4	5	6	7	8
1.52	CHCl_2	0	CH_3	CH_3	H	H	"- 123- 125/0,03 мбар
1.53	CHCl_2	S	CH_3	H	H	H	82-84
1.54	CHCl_2	0	H	C_2H_5	H	H	76-78

Противоядие, или антидот можно использовать в зависимости от цели применения для предварительной обработки семенного фонда культурных растений (протравливание семян или черенков) или добавлять до или после прорастания семян в землю. Можно также наносить его индивидуально или вместе с гербицидом до или после прорастания растений. Обработку растений или семян антидотом можно осуществлять независимо от времени нанесения фитотоксичных химикалиев. Обработку растений можно осуществлять также при одновременном нанесении фитотоксичных химикалиев и противоядия (смесь в резервуаре). Довскодовая обработка включает как обработку возделываемой поверхности перед высеванием, так и обработку засеянной, но еще не покрытой всходами возделанной поверхности.

Расходные количества противоядия по отношению к гербициду могут сильно различаться в зависимости от типа применения. При обработке полей, если гербицид и противоядие наносят либо одновременно (резервуарная смесь), либо раздельно, соотношение количества противоядия и гербицида составляет 1:100-5:1. При соотношении противоядия и гербицида 1:5-1:50 достигается полная защита растений. При протравливании семян и подобных защитных мерах необходимо значительно меньше противоядия, чем гербицида, которое необходимо применять позднее на гектар возделанной поверхности. При протравливании семян 0,1-5 г противоядия на 1 кг семян достигается полное защитное действие. Если противоядие должно быть нанесено незадолго перед высеванием путем смачивания семян, целесообразно применять растворы противоядия, которые содержат активное вещество с концент-

рацией 1-10000 ч./млн. Обычно при концентрации активного вещества 100-1000 ч./млн достигается полное защитное действие.

Как правило, между протравливанием семян и обработкой побегов противоядием и последующей обработкой полей агрохимическими веществами проходит значительный период времени. Предварительно обработанные семена и растения позднее можно обрабатывать на полях, в садах, лесах различными химикалиями. Изобретение касается защитного средства для культурных растений, которое в качестве активного вещества содержит смесь предлагаемого противоядия с обычными носителями. Такие средства могут содержать дополнительно такие агрохимические вещества (гербициды, преимущественно галогенацетанилиды и тиокарбаматы), от влияния которых следует защитить культурные растения, которые дают урожай в виде семян, корнеплодов, стеблей, клубней, листьев, цветов, в виде извлекаемых веществ, таких как масло, сахар, крахмал, белки и пр. Это такие растения, как пшеница, рожь, ячмень, овес, рис, культурное просо, кукуруза, хлопчатник, сахарная свекла, сахарный тростник, соя, бобовые.

Применяемое количество противоядия составляет приблизительно 0,01 - 5 вес.ч. на 1 вес.ч. гербицида. Это количество устанавливают в зависимости от применяемого типа гербицида для достижения оптимального воздействия на различные культурные растения.

Для применения предлагаемых соединений или содержащих эти соединения средств защиты культурных растений против поражающего действия агрохимических веществ предусмотрены следующие методы.

Протравливание семян.

Протравливание семян активным веществом в виде смачивающего порошка путем встряхивания в сосуде до равномерного распределения на поверхности семян (сухое протравливание). При этом применяют около 10-500 г предлагаемого активного вещества (40 - 2000 г смачивающегося порошка) на 100 кг семян.

Протравливание семян эмульсионным концентратом активного вещества (мокрое протравливание).

Протравливание путем погружения семян в бульон с 50-3200 ч./млн активного вещества в течение 1-72 ч с последующим высушиванием семян (протравливание погружением).

Протравливание семян и обработка проросших сеянцев являются предпочтительными методами обработки, так как такая обработка полностью направлена на целевую культуру. Как правило, применяют 10-500 г, предпочтительно 50-250 г активного вещества на 100 кг семян, причем в зависимости от методики, которая позволяет применять также добавление других активных веществ или микродобавки питательных веществ, концентрации могут отклоняться в ту или иную сторону (повторное протравливание).

Нанесение из резервуарной смеси.

Применяют жидкий готовый препарат - смесь противоядия и гербицида в соотношении 10:1-1:30, причем расходные количества гербицида составляют 0,1-10 кг на 1 га. Такую резервуарную смесь наносят предпочтительно перед, или непосредственно после сева, или на глубину 5-10 см в еще не засеянную землю.

Нанесение в борозду.

Противоядие наносят в виде эмульсионного концентрата, смачивающегося порошка или гранулята в открытую засеянную борозду и после боронования борозды обычным способом вносят гербицид до прорастания всходов.

Контролируемое заданное количество активного вещества.

Активное вещество в растворе наносят на минеральный гранулированный носитель или полимеризованный гранулят (мочевина, формальдегид) и оставляют до высыхания. Можно использовать также грануляты с покрытием, которое позволяет дозированно добавлять активное вещество через определенный промежуток времени.

Предлагаемое соединение самостоятельно или предпочтительно вместе с вспомогательными веществами перерабатывают, например, в эмульсионные концентраты, непосредственно разбрызгиваемые или разбавляемые растворы, разбавленные эмульсии, смачивающиеся порошки, растворимые порошки, порошки для распыления, грануляты, а также в капсулы, например, из полимерных материалов. Способы применения, такие как распыление, опыливание, внесение в почву гранул или полив, а также тип средства выбирают в зависимости от поставленных целей и указанных соотношений.

Готовые препараты, т.е. средства, содержащие активное вещество и при необходимости твердую или жидкую добавку, получают известным способом, например, путем тонкого смешивания и/или измельчения активного вещества с вспомогательными веществами, например с растворителем, твердым носителем и при необходимости с ПАВ.

Агрохимические готовые препараты содержат, как правило, 0,1-95%, предпочтительно 0,1-80% активного вещества, 1-99,9% твердых или жидких добавок и 0-25%, предпочтительно 0,1-25% ПАВ.

Готовые препараты имеют следующий состав.

Эмульгируемые концентраты, вес. %: активное вещество 1-20, предпочтительно 5-10, ПАВ 5-30, предпочтительно 10-20, жидкий носитель 50-94, предпочтительно 70-85.

Порошки, вес. %: активное вещество 0,1-10, предпочтительно 0,1-1; твердый носитель 90-99,9, предпочтительно 99-99,9.

Суспензионные концентраты, вес. %: активное вещество 5-75, предпочтительно 10-50, вода 25-94, предпочтительно 30-90, ПАВ 1-40, предпочтительно 2-30.

Смачивающийся порошок, вес. %: активное вещество 0,5-90, предпочтительно 1-80; ПАВ 0,5-20, предпочтительно 1-15; твердый носитель 5-95, предпочтительно 15-90.

Пример 3. Смачивающийся порошок, вес. %:

Активное вещество или смесь с гербицидом	20	60	0,5
На-лигнинсульфонат	5	5	5
На-лаурилсульфонат	3	-	-

На-диизобутилнафта- линсульфонат	-	6	6	
Октилфенолполи- этиленгликолевый эфир (7-8 моль AeO)	-	2	2	5
Высокодисперсная кремневая кислота	5	27	27	
Каолин	67	-	-	
Хлористый натрий	-	-	59,5	
Пример 4. Эмульсионный кон- центрат, вес. %:				10
Активное вещество или смесь с гербицидом	10	1		
Октилфенолполиэтилен- гликолевый эфир (4-5 моль AeO)	3	3		15
Са-додецилбензолсуль- фонат	3	3		
Полигликолевый эфир касторового масла (36 моль AeO)	4	4		20
Циклогексанон	30	10		
Смесь ксилолов	50	79		
Из этого концентрата разбавлением водой можно получить эмульсию любой концентрации.				25
Пример 5. Порошок для распы- ления, вес. %:				
Активное вещество или смесь с гербицидом	0,1	1		30
Тальк	99,9	-		
Каолин	-	99		
Готовый к применению порошок для распыления получают тем, что актив- ное вещество смешивают с носителем и измельчают.				35
Пример 6. Экструдерный гра- нулят, вес. %:				
Активное вещество или смесь с герби- цидом	10	1		40
На-лигнинсульфонат	2	2		
Карбоксиметилцел- люлоза	1	1		45
Каолин	87	96		
Активное вещество смешивают с добавками, измельчают и увлажняют во- дой. Смесь экструдировать и непосредст- венно после этого высушивают в токе воздуха.				50
Пример 7. Гранулят в оболоч- ке, вес. % активное вещество или смесь с гербицидом 3; полиэтиленгликоль (м.в. 200) 3, каолин 94.				55
Тонкоизмельченное активное веще- ство равномерно наносят на каолин, увлажненный полиэтиленгликолем. Та-				

ким образом получают беспылевой гра-
нулят в оболочке.

Пример 8. Суспензионный кон-
центрат, вес. %:

Активное вещество или смесь с гербицидом	40	5
Этиленгликоль	10	10
Нонилфенолполиэтилен- гликолевый эфир (15 моль AeO)	6	1
На-лигнинсульфонат	10	5
Карбоксиметилцел- люлоза	1	1
37%-ный водный раст- вор формальдегида	0,2	0,2
Силиконовое масло в виде 75%-ной водной эмульсии	0,8	0,8
Вода	32	77

Тонкоизмельченное активное веще-
ство хорошо перемешивают с добавками.
Так получают суспензионный концент-
рат, из которого в результате разбав-
ления водой можно получить суспензии
любой концентрации.

Пример 9. Раствор соли,
вес. %: активное вещество или смесь
с гербицидом 5; изопропиламин 1; ок-
тилфенолполиэтиленгликолевый эфир
(78 моль AeO) 3; вода 91.

Пример 10. Опыт с гербицидом
и противоядием на кукурузе.

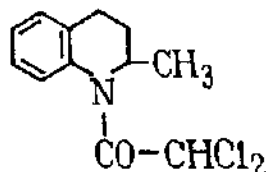
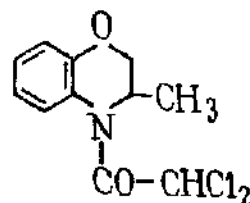
Гербицид и противоядие наносили
вместе в виде резервуарной смеси в
опыте до прорастания всходов. Пласти-
ковый контейнер (25·17·12 см) запол-
няли песчанисто-глинистой землей и
высевали семена кукурузы сорта LG5.
После прикрытия семян землей на по-
верхность земли разбрызгивали в ка-
честве противоядия испытуемое соеди-
нение вместе с гербицидом в виде раз-
бавленного раствора резервуарной
смеси. Через 21 день оценивали защит-
ное действие противоядия в процентах.
Для сравнения использовали растения,
обработанные лишь гербицидом (нет
защитного действия), а также полнос-
тью не обработанные образцы (100%-ное
защитное действие). Результаты испы-
таний защитного действия новых соеди-
нений против гербицида N-хлорацетил-
N-(2-метокси-1-метилэтил)-2,6-диме-
тиланилина представлены в табл. 2

Т а б л и ц а 2

Соединение	Количество противоядия, кг/га	Количество гербицида, кг/га	Относительное защитное действие, %
1.1	1,5	6	63
1.1	0,75	6	63
1.1	1	4	50
1.1	0,5	4	63
1.2	1,5	6	63
1.2	0,75	6	63
1.2	1	4	63
1.2	0,5	4	63

Пример 11 (сравнительный опыт).

По примеру 10 проводили сравнение защитного действия предлагаемого активного вещества (соединение 1.1)



и известного противоядия (соединение А)

В качестве гербицидов при этом использовали N-хлорацетил-N-(2-метокси-1-метилэтил)-2,6-диметиланилин (гербицид АА) и N-хлорацетил-N-(2-метокси-1-метилэтил)-2-этил-6-метиланилин (гербицид ВВ). В качестве испытываемых растений применяли кукурузу "00482-0220". До прорастания всходов в виде резервуарной жидкости наносили гербицид и противоядие. Оценку проводили, как в примере 10, через 3 нед. после нанесения и выражали защитное действие в процентах.

Результаты испытаний приведены в табл. 3.

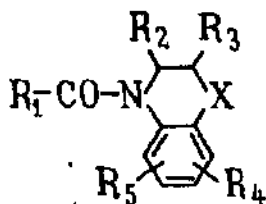
Т а б л и ц а 3

Соединение	Количество противоядия, кг/га	Количество гербицидов, кг/га	Относительное защитное действие, %, против гербицида	
			АА	ВВ
1.1	1,5	6	88	88
1.1	0,38	6	75	88
1.1	1	4	88	63
1.1	0,25	4	88	75
А	1,5	6	50	75
А	0,38	6	13	50
А	1	4	63	38
А	0,25	4	50	13

Сравнение действия противоядий соединений 1.1 и А на посеве кукурузы при обработке гербицидами АА и ВВ показывает, что активное вещество 1.1 всегда оказывает лучшее защитное действие, чем соединение А, причем повреждение культуры при применении активного вещества 1.1 всегда снижено до допустимой степени, в то время как при применении соединения А защитное действие для агрохимических целей чаще всего остается недостаточным.

Формула изобретения 15

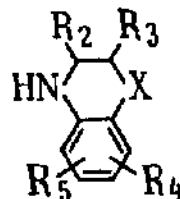
Способ получения 4-ацил-2,3-дигидро-1,4-бензоксазинов или -бензтиазин-ов формулы



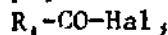
где X - кислород или сера;
R₁ - C₁-C₂-алкил, замещенный од-

ним, двумя или тремя атомами галогена, или C₂-алкил, замещенный тремя атомами галогена, независимо друг от друга - водород или метил;
R₄ и R₅ независимо друг от друга - водород, или хлор, или метил,

отличающийся тем, что соединение формулы



где X, R₂, R₃, R₄ и R₅ имеют указанные значения, подвергают взаимодействию с соединением формулы



где R₁ имеет указанные значения; Hal - атом галогена, в среде инертного органического растворителя в присутствии основания при температуре окружающей среды.

Составитель Э.Латыпова

Редактор И.Рыбинко

Техред Л.Сердюкова Корректор В.Бутяга

Заказ 2670/58

Тираж 371

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г.Ужгород, ул.Проектная, 4