

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

204022
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 07 03 78
(21) (PV 8710-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 08 03 77
(2867/77) Švýcarsko

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 12 83

(51) Int. Cl.³
A 01 N 37/38

(72)

Autor vynálezu

ROHR OTTO dr., THERWIL (Švýcarsko),
PISSIOTAS GEORG dr., LÖRRACH (NSR),
BÖHNER BEAT dr., BINNINGEN a BURDESKA KURT dr.,
BASILEJ (Švýcarsko)

(73)

Majitel patentu

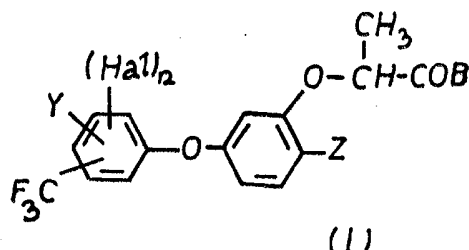
CIBA—GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby účinné látky

1

Vynález se týká herbicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku nové deriváty substituované 3-fenoxy- α -fenoxypropionové kyseliny se substituentem v α -fenoxy skupině v poloze para k 3-fenoxy skupině. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových herbicidně účinných sloučenin jakož i použití těchto účinných látek nebo prostředků, které je obsahují, k selektivnímu potírání plevelů v kulturních plodinách.

Nové účinné látky odpovídají obecnému vzorci I



v němž

B znamená acetoxim skupinu $-O-N=$
 $=C(CH_3)_2$ nebo skupinu OR, SR₁ nebo NR₂R₃,

Hal znamená atom halogenu,

n znamená číslo 0 nebo 1,

Y znamená vodík, chlor nebo kyanoskupinu,

2

Z znamená atom halogenu nebo kyanoskupinu,

R₁ znamená vodík, kationt alkalického kovu nebo kationt kovu alkalické zeminy nebo alkylamoniovou skupinu, jejíž alkylové zbytky obsahují 1 až 4 atomy uhlíku a mohou být substituovány methoxyskupinou nebo hydroxylovou skupinou,

— alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, která je nesubstituována nebo je substituována halogenem, kyanoskupinou, bis-alkylaminoskupinou, ve které alkyl obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku, cykloalkenylovou skupinou se 3 až 8 atomy uhlíku nebo morfolinoskupinou nebo je přerušena atomem kyslíku nebo atomem síry nebo karbonylovou skupinou,

— alkenylovou nebo alkylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku,

— cykloalkylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku,

— fenylovou nebo benzylovou skupinu, nesubstituovanou nebo substituovanou halogenem, nitroskupinou, kyanoskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku,

R₂ znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku; alkenylovou skupinu se 3 až 6 atomy

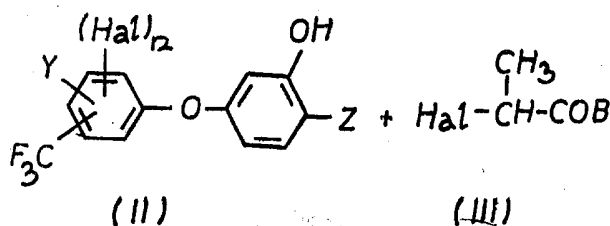
my uhlíku, alkynylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku; fenylovou skupinu nebo benzylovou skupinu, přičemž tyto skupiny jsou popřípadě substituovány halogenem, nitroskupinou, kyanoskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy-skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku;

R₃ má stejný význam jako symbol R₂ a dále znamená alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo společně s R₂ a atomem dusíku, na který je tento zbytek vázán, znamenají také pyrrolidinoskupinu, piperidinoskupinu nebo morfolinoskupinu, s tím, že ve významu symbolů B a R₁ není vodík, kationt kovu nebo alkylová skupina s 1 až 8 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, jestliže Z znamená halogen a skupina CF₃ se nachází v para-poloze a Y nebo/a (Hal)_n se jako atomy halogenu nacházejí v ortho-poloze k atomu kyslíku tvořícímu můstek mezi fenylovými kruhy.

Z DOS č. 2 136 828, 2 223 894, 2 433 067 a 2 531 643 jsou známé podobné deriváty fenoxifenoxalkankarboxylové kyseliny, které však obsahují zbytek alkankarboxylové kyseliny v para-poloze.

Tyto známé sloučeniny mají speciální účinek proti travám a hodí se k selektivnímu potírání travnatých plevelů v jednoděložných a dvojděložných kulturních rostlinách. Proti dvojděložným plevelům však tyto sloučeniny nejsou vůbec účinné nebo jen ve velmi vysokém aplikovaném množství.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že nové deriváty fenoxi- α -alkankarboxylové kyseliny vzorce I, které mají zbytek alkankarboxylové kyseliny v meta-poloze, se překvapujícím způsobem hodí k potírání dvojděložných plevelů v převážně jednoděložných kulturních rostlinách, jako jsou obiloviny (pšenice, ječmen, čirok), kukuřice, jakož i druhy šípatky (*Sagittaria*) a šáchoru (*Cyperus*)



Při postupu podle vynálezu se vychází z 3-hydroxydifenyletheru vzorce II, který se nechá reagovat s derivátem α -halogenpropionové kyseliny vzorce III v přítomnosti báze.

Jestliže se při tomto postupu používá jako výchozí látky vzorce III karboxylové kyseliny (B=OH), pak lze dodatečně tuto skupinu převést na jiný derivát vzorce I podle vynálezu a to buď přímo nebo přes odpovídající chlorid kyseliny.

v rýži a také k selektivnímu potírání plevelů v dvojděložných kulturách, jako je cukrová řepa, sója, bavlník.

Jako nejúčinnější se ukázaly sloučeniny vzorce I proti následujícím dvojděložným plevelům:

šípatka (*Sagittaria pygmaea*),
hořčice bílá (*Sinapis alba*),
Sida spinosa,
Sesbania exaltata,
povijnice (*Ipomoea purpurea*),
svízel přitula (*Galium aparine*),
kopretina (*Chrysanthemum leucum*),
Abutilon,
lilek (*Solanum nigrum*),
Ammania indica,
Rotala indica,
šáchor (*Cyperus difformis*),
Elatine triandra,
Lindernia procumbens atd.

Nové sloučeniny jsou sice dobře účinné také při preemergentní aplikaci, avšak postemergentní aplikace se ukázala jako zvláště účinná a účelná.

Některé z nových účinných látek se hodí také pro desikaci a defoliaci bavlníku nebo brambor, a to krátce před jejich sklizní.

Používané množství herbicidu podle vynálezu na 1 ha závisí na účinnosti použité účinné látky, na vlastnosti půdy, na klimatických podmínkách a počasí, na způsobu aplikace a době aplikace a na druhu kulturní rostliny a potíraných plevelů a pohybuje se mezi 0,1 a 10,0 kg a výhodně činí 0,5 až 4,0 kilogramy.

Výroba nových sloučenin obecného vzorce I se provádí metodami, které jsou o sobě známé pro takovéto syntézy.

Poslední stupeň syntézy spočívá vždy v následujícím reakčním stupni a představuje postup podle vynálezu:

Při použití esteru vzorce III lze tuto sloučeninu převést zmýdlením esterové skupiny na volnou karboxylovou kyselinu, její sůl a potom na amid.

Ve vzorcích látek II a III mají symboly n a B a Z významy uvedené pod vzorcem I a Hal znamená atom halogenu, jako chloru nebo bromu atd.

Uvedená reakce se může provádět v přítomnosti nebo v nepřítomnosti inertních rozpouštědel nebo ředidel, které jsou inertní

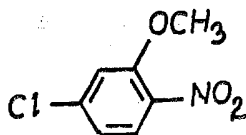
vůči reakčním složkám. Výhodnými rozpouštědly jsou polární organická rozpouštědla, jako methylethylketon, dimethylformamid, dimethylsulfoxid atd. Reakční teploty se pohybují mezi 0 a 200 °C, výhodně mezi 20 a 100 °C a reakční doba závisí vždy na použité výchozí látce, zvolené reakční teplotě a rozpouštědle a pohybuje se mezi 1 hodinou a několika dny.

Pracuje se zpravidla při atmosférickém tlaku. Jako báze (kondenzačního činidla) pro reakci přicházejí v úvahu obvyklé báze, jako například hydroxid draselný, methoxid sodný, kyselý uhličitán sodný, uhličitán draselný, terc.butoxid draselný atd., avšak také organická báze jako triethylamin atd.

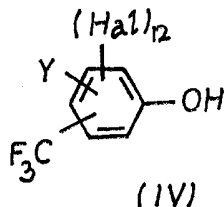
Výchozí látky vzorce III jsou známy nebo se mohou snadno vyrábět obvyklými postupy. Rovněž tak jsou již známy výchozí fenoly vzorce II.

Dosud nepopsané fenoxifenoly vzorce II se dají snadno vyrábět podle obvyklých metod, jak jsou popsány např. v DOS 2 433 066 a 2 433 067.

Tak lze nechat reagovat například 2-methoxy-4-chlornitrobenzen vzorce

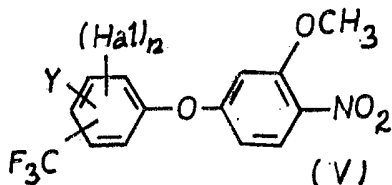


s fenolem obecného vzorce IV



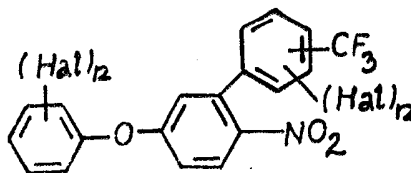
v němž

Hal, n, Y mají shora uvedené významy, v alkalickém prostředí za vzniku nitrosloučeniny obecného vzorce V



například podle údajů obsažených v DOS 2 304 006.

Táž nitrosloučenina vzorce V se získá také reakcí 2 mol fenolu IV s 2,4-dichlornitrobenzenem, přičemž se jako meziprodukt získá sloučenina vzorce



která se potom zahříváním s methanolem a hydroxidem draselným v dioxanu „reetherifikuje“ na methoxyderivát vzorce V (metoda je popsána v DOS 2 533 172).

Takto získaná nitrovaná substituovaná sloučenina vzorce V (meziprodukt) se obvyklou redukcí nitroskupiny převede na odpovídající amin, který se pak převede na diazoniovou sůl (například diazoniumchlorid). Konečně se diazосkupina diazoniové soli nahradí obvyklými metodami kyanoskupinou nebo atomem halogenu.

Redukce nitroskupiny ve sloučenině vzorce V se provádí buď vodíkem katalyticky (například Raneyovým niklem) v roztoku inertního rozpouštědla nebo pozvolným přidáváním směsi práškového železa a zředěné chlorovodíkové kyseliny ke sloučenině vzorce V při zvýšené teplotě.

Diazotace získaného aminu se provádí obvyklým způsobem v roztoku ve zředěné chlorovodíkové kyselině přikapáváním vodného roztoku dusitanu sodného při teplotě pod 5 stupni Celsia.

Výměna diazосkupiny kyanoskupinou se provádí přikapáváním diazoniové soli k vodnému roztoku $K_3[Cu(CN)_4]$ nebo přidáním práškové mědi a kyanidu měďného k roztoku diazoniové soli. Tyto reakce vedoucí k p-kyandifenyletherům, za použití substituovaných p-nitrodefenyletherů jako výchozích látek, byly již popsány v DOS 1 912 600.

Výměna diazосkupiny chlorem se provádí přidáním chloridu měďného a jemně dispergovaného měďného prášku do roztoku diazoniumchloridu.

Náhrada diazосkupiny bromem se provádí nejlépe přidáním bromidu draselného a bromidu měďného k roztoku diazoniové soli, zatímco náhrada jodem se může provádět již působením jodidu draselného na diazoniovou sůl.

Atom halogenu ve významu symbolu Z lze zavést také halogenací difenyletheru nesubstituovaného v poloze 4'.

Aby se konečně z takto vyrobených sloučenin získal odpovídající výchozí fenol vzorce II, štěpí se krycí skupina etheru v metapoloze ($-O-CH_3$), například bromovodíkem v ledové kyselině octové.

V následujících příkladech se popisuje výroba některých derivátů fenoxi- α -fenoxypropionové kyseliny vzorce I. Další účinné látky, které byly vyrobeny odpovídajícím způsobem, jsou uvedeny v následující tabulce. Teploty jsou uvedeny ve stupních Celsia.

Příklad 1

Methylester 3-(2'-kyan-4'-trifluormethylfenoxy)- α -(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny

15,9 g (0,05 mol) 3-(2'-kyan-4'-trifluormethylfenoxy)-6-chlorfenolu a 50 ml methylesteru 2-brompropionové kyseliny se míchá ve 100 ml ethylmethylketonu s 19,5 g uhlíčitanu draselného a 1 g jodidu draselného přes noc při teplotě lázně 100 °C. Po filtraci se filtrát odpaří k suchu a zbytek se destiluje ve vysokém vakuu. Teplota varu činí 189 °C/1 Pa. Výtěžek činí 15 g.

Příklad 2

3-(2'-kyan-4'-trifluormethylfenoxy)- α -(6-chlorfenoxy)propionová kyselina

60 g (0,15 mol) methylesteru získaného v příkladu 1 se rozpustí ve 400 ml methanolu a přidá se 100 ml 2 N roztoku hydroxidu sodného v methanolu. Směs se míchá 3 hodiny při teplotě místnosti, rozpouštědlo se oddestiluje a zbytek se rozpustí ve vodě. Po okyselení koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou se produkt vyloučí ve formě oleje. Extrakcí směsí ethylacetátu a toluenu (1:1) se získá 61,5 g titulní sloučeniny ve formě viskózního oleje.

Příklad 3

Allylester 3-(2'-kyan-4'-trifluormethylfenoxy)- α -(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny

55,5 g kyseliny získané v příkladu 2 se rozpustí ve 120 ml toluenu a po přidání 2 ml pyridinu o 40 ml thionylchloridu se reakční směs míchá 3 hodiny při teplotě lázně 80 °C, potom se reakční směs zahustí na rotační odparce a získaný olej (56 g) se rozpustí ve 200 ml toluenu. Po přidání 12,5 g allylalkoholu se při teplotě 5 až 15 °C přikape 28 g triethylaminu a reakční směs se míchá přes noc při teplotě místnosti. Potom se přidá 50 ml vody, organická fáze se oddělí a vysuší se síranem sodným. Po oddestilování rozpouštědla se získá 57,8 g tmavého oleje. Za účelem jeho čištění se olej rozpustí v toluenu a toluenový roztok se chromatografuje přes kolonu hydroxidu hlinitého. Získá se 31 gramů reakčního produktu ve formě viskózního oleje.

Analýza:

vypočteno:

56,42 % C, 3,55 % H, 3,29 % N.

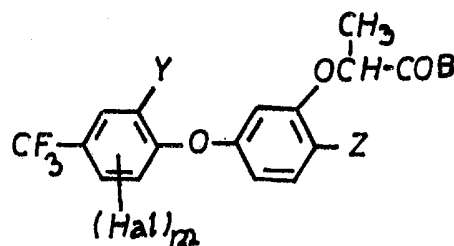
nalezeno:

56,7 % C, 3,8 % H, 3,1 % N.

Analogickým způsobem jako v těchto příkladech se vyrobí další sloučeniny:

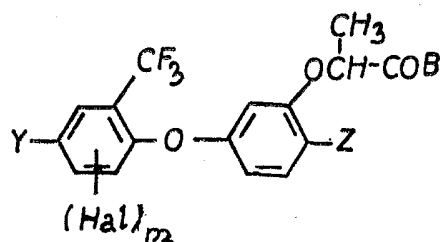
methylester 2-(3'-trifluormethylfenoxy)- α -(6-fenoxy)propionové kyseliny, teplota varu 183 °C/1 Pa, jakož i ty sloučeniny, které jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka



sloučenina č.	Y	(Hal) _m	Z	B	fyzikální konstanty
1	H	—	Cl	ÖCH ₃	t. v. 165 °C/1 Pa
2	CN	—	Cl	OCH ₃	t. t. 103 až 107 °C
3	H	—	Cl	OH	t. t. 110 až 120 °C
4	CN	6-Cl	Cl	OCH ₂ -CH=CH ₂	t. v. 165 °C/1 Pa
5	H	—	Cl	OCH ₂ - 	t. v. 193 °C/3 Pa
6	H	—	Cl	OC ₄ H ₉ sek.	t. v. 173 °C/15 Pa
7	H	5-Cl	Cl	OCH ₃	t. v. 167 °C/7 Pa
8	H	—	J	OCH ₃	t. v. 171 °C/35 Pa
9	H	—	CN	OCH ₃	t. v. 170 °C/2 Pa
10	Cl	—	CN	OCH ₃	olej
11	Cl	—	Cl	ON=C(CH ₃) ₂	n _D ²⁴ =1,5293
12	Cl	—	Cl	N(CH ₃)OCH ₃	n _D ²⁴ =1,5275

slouče- nina č.	Y	(Hal) _m	Z	B	fyzikální konstanty
13	Cl	—	Cl		t. t: 61 až 65 °C
14	Cl	—	CN	OC ₄ H ₉ n	olej
15	Cl	—	CN	OC ₄ H ₉ sek.	olej
16	Cl	—	CN		olej
17	H	—	CN	ON=C(CH ₃) ₂	olej
18	H	—	CN	N(C ₂ H ₅) ₂	olej
19	H	—	CN	OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	olej
20	Cl	—	Cl		t. v. > 200 °C/1 Pa
21	Cl	—	Cl	OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	t. t. 126 až 128 °C
22	Cl	—	Cl		olej
23	Cl	—	Cl		olej
24	Cl	—	Cl	OC ₂ H ₄ Cl	t. t. 61 až 62 °C
25	Cl	—	Cl	OCH(CH ₃)CN	n _D ²⁴ =1,5215
26	Cl	—	Cl	OCH ₂ CN	n _D ²⁴ =1,5340
27	Cl	—	Cl	OC ₂ H ₄ CN	n _D ²⁴ =1,5295
28	Cl	—	Cl	OCH ₂ COCH ₃	n _D ²⁴ =1,5260
29	Cl	—	Cl	OC ₂ H ₄ SCH ₃	n _D ²⁴ =1,5375
30	Cl	—	Cl		olej
31	Cl	—	Cl		olej
32	Cl	—	Cl	NHC ₂ H ₄ OCH ₃	n _D ²⁴ =1,5330
33	Cl	—	Cl		olej
34	Cl	—	Cl	OCH ₂ CF ₃	n _D ²⁴ =1,5015
35	H	—	Br	OCH ₃	olej
36	CN	—	J	OCH ₃	olej
37	CN	—	CN	OCH ₃	olej



slouče- nina č.	Y	(Hal) _m	Z	B	fyzikální konstanty
38	H	5-Cl	Cl	OCH ₃	t. v. 167 °C/7 Pa
39	CN	—	Cl	OCH ₃	t. v. > 200 °C/1 Pa
40	Cl	—	Cl	OCH ₃	t. v. > 200 °C/1 Pa
41	Cl	—	CN	OCH ₃	t. v. > 200 °C/1 Pa
42	H	3-Cl	Cl	OCH ₃	t. v. 174 °C/2 Pa

Nové účinné látky vzorce I jsou stálými sloučeninami, které jsou rozpustné v obvyklých organických rozpouštědlech, jako jsou alkoholy, ethery, ketony, dimethylformamid, diethylsulfoxid atd.

Prostředky podle vynálezu se připravují o sobě známým způsobem důkladným smísením a rozemletím účinných látek obecného vzorce I s vhodnými nosnými látkami a/nebo ředidly, popřípadě za přídavku prostředků proti pění, smáčedel, dispergátorů a/nebo rozpouštědel inertních vůči účinným látkám. Účinné látky se mohou vyskytovat v následujících zpracovatelských formách a ve stejných formách se mohou aplikovat:

pevné formy zpracování: popraš, posyp, granulát, obalovaný granulát, impregnovaný granulát a homogenní granulát;

ve vodě dispergovatelné koncentráty účinné látky: smáčitelný prášek, pasty, emulze, emulzní koncentráty;

kapalné formy zpracování: roztoky.

Koncentrace účinné látky v prostředcích podle vynálezu činí 1 až 80 hmotnostních % a tyto koncentrace se mohou popřípadě při aplikaci nízkých koncentrací pohybovat mezi asi 0,05 až 1 %.

K popsáním prostředkům podle vynálezu se dají přimíchávat další biocidně účinné látky nebo prostředky. Tak mohou nové prostředky kromě uvedených sloučenin obecného vzorce I obsahovat například insekticidy, fungicidy, baktericidy, fungistatika, bakteriostatika, nematocidy nebo další herbicidy za účelem rozšíření spektra účinku.

Granulát:

Pro přípravu 5% granulátu se použije následujících složek:

- 5 dílů účinné látky vzorce I,
- 0,25 dílu epichlorhydrinu,
- 0,25 dílu cetylpolglykoletheru,
- 3,50 dílu polyethylenglykolu,
- 91 dílu kaolinu (velikost částic 0,3 až 0,8 mm)

Účinná látka se smísí s epichlorhydrinem a směs se rozpustí v 6 dílech acetonu, načež se přidá polyethylenglykol a acetylpolglykolether. Takto získaný roztok se nastříká na kaolin a potom se rozpouštědlo odpaří ve vakuu.

Smáčitelný prášek:

K přípravě a) 70% a b) 10% smáčitelného prášku se použije následujících složek:

- a) 70 dílů methylesteru 3-(4'-trifluor-methyl-2'-kyanofenoxy)- α -(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny,

- 5 dílů natriumdibutylsulfonátu,
- 3 díly kondenzačního produktu naftalensulfonových kyselin, fenolsulfonových kyselin a formaldehydu (3 : 2 : 1),
- 10 dílů kaolinu,
- 12 dílů křídly (prov. Champagne);

- b) 10 dílů účinné látky,
- 3 díly směsi sodných solí nasycených sulfatovaných alkoholů,
- 5 dílů kondenzačního produktu naftalensulfonových kyselin a formaldehydu,
- 82 dílů kaolinu.

Uvedená účinná látka se aplikuje na příslušné nosné látky (kaolin a křída) a potom se přimísí ostatní složky a směs se rozemele. Získá se smáčitelný prášek o výtečné smáčitelnosti a suspendovatelnosti. Z takovýchto smáčitelných prášků se mohou ředěním vodou získat suspenze o obsahu 0,1 až 80 % účinné látky, které jsou vhodné k potírání plevelů v kulturních rostlinách.

Pasta:

Pro přípravu 45% pasty se použije následujících látek:

- 45 dílů methylesteru 3-(4'-trifluor-methyl-2'-kyanofenoxy)- α -(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny,
- 5 dílů křemičitanu sodnohlinitého,
- 14 dílů cetylglykoletheru s 8 mol ethylenoxidu,
- 1 díl oleylpolyglykoletheru s 5 mol ethylenoxidu,
- 2 díly vřetenového oleje,
- 10 dílů polyethylenglykolu,
- 23 díly vody.

Účinná látka se důkladně smísí s přísadami v zařízeních vhodných pro tento účel a směs se rozemele. Získá se pasta, která se zředěním vodou dá použít pro přípravu suspenzí požadovaných koncentrací.

Emulzní koncentrát:

Za účelem přípravy 25% emulzního koncentráту se vzájemně smísí

- 25 dílů účinné látky,
- 5 dílů směsi nonylfenolpolyoxyethylenu a vápenaté soli dodecylbenzensírové kyseliny,
- 15 dílů cyklohexanonu a
- 55 dílů xylenu.

Tento koncentrát se může ředit vodou na emulze vhodných koncentrací, například od 0,1 do 10 %. Takovéto emulze se hodí k potírání plevelů v kulturních plodinách.

Nové deriváty 3-fenoxy- α -fenoxyalkankarboxylové kyseliny vzorce I, jakož i prostředky, které je obsahují, mají výtečný herbicidní účinek proti plevelům v různých porostech kulturních rostlin, dále pak mají schopnost regulovat růst rostlin.

Zvláště výhodnou oblastí použití je selektivní potírání především dvojděložných plevelů v kulturách obilovin a navíc druhů šípky [Sagittaria] a šáchoru [Cyperus] v rýži.

I když jsou nové účinné látky vzorce I účinné při preemergentní a postemergentní aplikaci, jeví se postemergentní aplikace formou kontaktních herbicidů výhodná, i když význam má i preemergentní aplikace.

Výhodně se nové účinné látky zpracovávají například na 25% smáčitelné prášky nebo například na 25% emulzní koncentráty, které se pak ředí vodou a ve zředěném stavu se aplikují na porosty rostlin (postemergentně).

Herbicidní účinek při aplikaci účinných látek po vzejití rostlin (postemergentně)

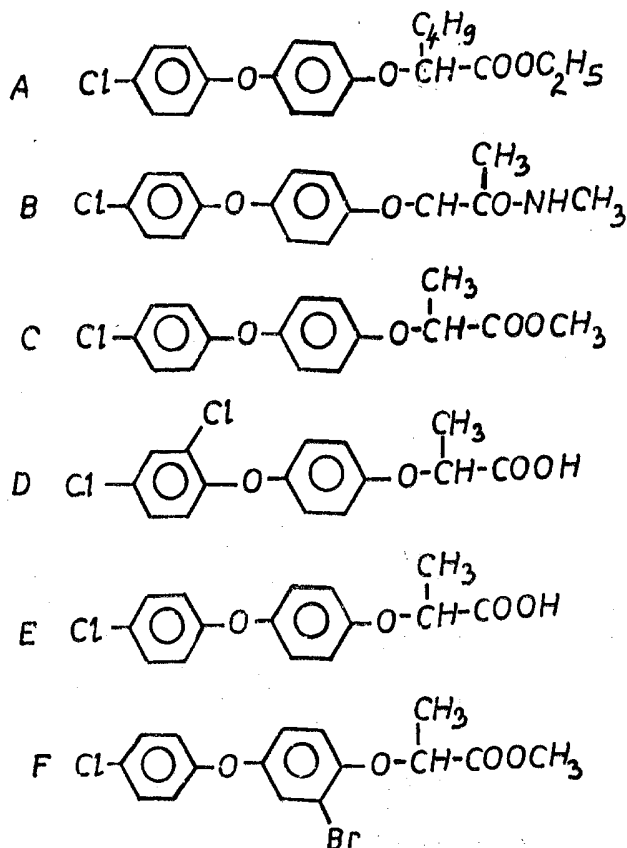
Různé kulturní rostliny a plevely se vy-

pěstují ze semen v květináčích ve skleníku až dosáhnou stadia 4 až 6 listů. Potom se rostliny postříkají vodnými emulzemi účinné látky (které byly získány z 20% emulgova-telného koncentrátu) a to v různých dávkách. Ošetřené rostliny se potom udržují za optimálních podmínek světla, zavlažování, teplo (22 až 25 °C) a vlhkosti vzduchu (50 až 70% relativní vlhkosti vzduchu). 15 dnů po ošetření se provede vyhodnocení pokusu.

Stav rostlin se posoudí a vyjádří se pomocí následující stupnice:

- 9 = normální stav
1 = odumřelé rostliny
8 až 2 = mezistupně

Herbicidní účinnost řady účinných látek podle vynálezu byla srovnávána s již známými účinnými látkami popsanými v britském patentní spisu č. 1 423 006. Aplikované množství účinné látky činilo vždy 4 kg na 1 ha. Číslování účinných látek podle vynálezu odpovídá číslování uvedenému v tabulkách. Jako srovnávací látky sloužilo následujících 6 účinných látek:



Výsledky:

sloučenina č.	hodnocení účinku pro			
	rajská jablčka	hořčice	ptačinec žabinec	bob
sloučeniny známé z britského patent. spisu 1 423 006:				
A	7	8	9	9
B	8	8	8	9
C	7	6	7	9
D	5	3	8	8
E	7	7	8	9
F	8	9	9	9
sloučeniny podle vynálezu:				
1	1	1	1	1
2	1	1	2	1
3	1	1	2	1
8	1	2	3	2
9	1	1	2	1
11	1	1	1	1
12	1	1	1	1
13	1	1	1	1
20	1	1	2	1
23	1	1	2	1
24	1	1	1	1
25	1	1	1	1
26	1	1	1	1
27	1	1	2	1
28	1	1	1	1
29	1	1	1	1
32	1	1	1	1
34	1	1	1	1
42	1	6	3	6

Každá z testovaných účinných látek podle vynálezu má alespoň pro jednu rostlinu velmi dobré hodnocení 1.

Selektivní herbicidní účinek vůči sčje a bavlníku při preemergentní aplikaci

Ve skleníku se do květináčů naplněných sterilizovanou zahradnickou půdou zasejí semena testovaných rostlin. Účinná látka se zpracuje na 25% emulzní koncentrát a formou vodné disperze se přímo po zasetí aplikuje na povrch půdy květináčů. Květináče se postříkají 100 ml postřikové suspenze na 1 m² a potom se umístí do klimatizované části skleníku při teplotě 22 až 25 °C a při 60 až 70% relativní vlhkosti vzduch a každý den se zalévají. Kontrola a posouzení růstu se provádí po 3 týdnech a hodnotí se stav rostlin podle shora uvedené stupnice.

Testované sloučeniny podle vynálezu vy-

kazují při tomto testu dobrý herbicidní účinek, který je vysloveně selektivní (hodnocení 7, 8 nebo 9) vůči bavlníku a sóji.

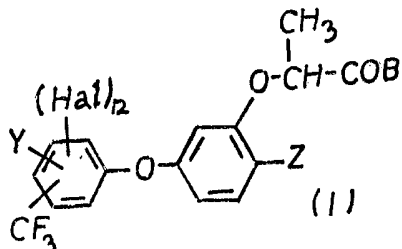
Desikační a defoliační účinek

Ve skleníku se v květináčích pěstují rostliny bavlníku druhu „Deltapine“. Ve stadiu, kdy bylo ukončeno vytvoření tobolek, se provede postřik vodnými přípravky účinných látek, přičemž aplikované množství účinných látek odpovídalo 1,2, 0,6 a 0,3 kg/ha. Neošetřené rostliny byly ponechány jako kontrola. Vyhodnocení pokusu bylo provedeno 3, 7 a 14 dnů po aplikaci testované látky stanovením stupně defoliace (% opadáních listů) a stupně desikace (% vysušených listů zbylých na rostlině).

Testované účinné látky podle vynálezu způsobily, že po 14 dnech zůstalo na rostlině pouze již několik vysušených listů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden derivát 3-fenoxy- α -fenoxypropionové kyseliny obecného vzorce I



v němž

B znamená acetoxim skupinu $-O-N=$
 $=C(CH_3)_2$ nebo skupinu OR, SR₁ nebo NR₂R₃,

Hal znamená atom halogenu,

n znamená číslo 0 nebo 1,

Y znamená vodík, chlor nebo kyanoskupinu,

Z znamená atom halogenu nebo kyanoskupinu,

R₁ znamená vodík, kationt alkalického kovu nebo kationt kovu alkalické zeminy nebo alkylamoniovou skupinu, jejíž alkylové zbytky obsahují 1 až 4 atomy uhlíku a mohou být substituovány methoxyskupinou nebo hydroxylovou skupinou.

— alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, která je nesubstituována nebo je substituována halogenem, kyanoskupinou, bis-alkylaminoskupinou, ve které alkyl obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku, cykloalkenylovou skupinou se 3 až 8 atomy uhlíku nebo morfolinoskupinou nebo je přerušena atomem kyslíku nebo atomem síry nebo karbonylovou skupinou,

— alkenylovou nebo alkynylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku,

— cykloalkylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku,

— fenylovou nebo benzylovou skupinu, nesubstituovanou nebo substituovanou halogenem, nitroskupinou, kyanoskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku,

R₂ znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, alkynylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo benzylovou skupinu, přičemž tyto skupiny jsou popřípadě substituovány halogenem, nitroskupinou, kyanoskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku,

R₃ má stejný význam jako symbol R₂ a dále znamená alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo společně s R₂ a atomem dusíku, na který je tento zbytek vázán, znamenají také

pyrrolidinoskupinu, piperidinoskupinu nebo morfolinoskupinu, s tím, že ve významu symbolů B a R₁ není vodík, kationt kovu nebo alkylová skupina s 1 až 8 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, jestliže Z znamená halogen a skupina CF₃ se nachází v para-poloze a Y nebo/a (Hal)_n se jako atomy halogenu nacházejí v ortho-poloze k atomu kyslíku tvořícímu můstek mezi fenylovými kruhy.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje methylester 3-(2'-kyan-4'-trifluormethylfenoxy)- α -(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje acetoximester 3-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)- α -(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny.

4. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje methoxymethylamid 3-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)- α -(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny.

5. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje benzylester 3-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)- α -(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny.

6. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje benzylthioester 3-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)- α -(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny.

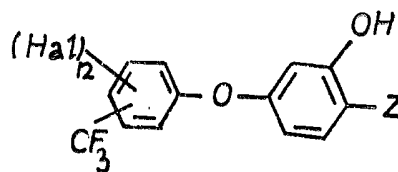
7. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje (2'-chloroethyl)ester 3-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)- α -(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny.

8. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje (2'-kyanethyl)ester 3-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)- α -(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny.

9. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje cyklohexylester 3-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)- α -(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny.

10. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje allylester 3-(2'-kyan-4'-trifluormethylfenoxy)- α -(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny.

11. Způsob výroby účinné látky podle bodu 1, obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se na 3-hydroxydifenylether obecného vzorce II



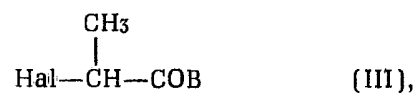
(II)

17

v němž

Hal, n a Z mají význam uvedený pod vzorcem I v bodě 1, působí v přítomnosti báze derivátem α -halogenpropionové kyseliny obecného vzorce III

18



v němž

B a Hal mají význam uvedený pod vzorcem I v bodě 1.