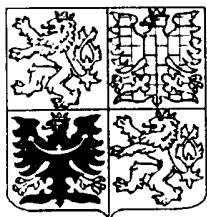


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

- (22) 28.07.93
(32) 30.07.92
(31) 92/92810582
(33) EP
(40) 16.03.94

(21) 1531-93

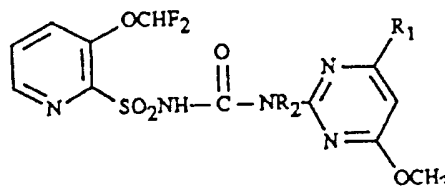
(13) A3

5(51)

C 07 D 401/12

A 01 N 47/36

- (71) CIBA-GEIGY AG, Basle, CH;
- (72) Schurter Rolf dr., Binningen, CH;
Föry Werner dr., Riehen, CH;
- (54) **N-pyridylsulfonyl-N'-pyrimidinylmočoviny, způsob jejich přípravy a herbicidní a růst rostlin inhibující kompozice tyto močoviny obsahující**
- (57) Pyridylsulfonyl-N'-pyrimidinylmočoviny obecného vzorce I, ve kterém R₁ znamená metylovou skupinu nebo methoxylovou skupinu a R₂ znamená atom vodíku nebo metylovou skupinu, a soli těchto sloučenin s aminy, bázemi alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin nebo s kvartérními amoniiovými bázemi, které mají dobré pre- a postemergentní herbicidní a růst rostlin inhibující vlastnosti.



N-Pyridylsulfonyl-N'-pyrimidinylmočoviny, způsob jejich přípravy a herbicidní a růst rostlin inhibující kompozice tyto močoviny obsahující

Oblast techniky

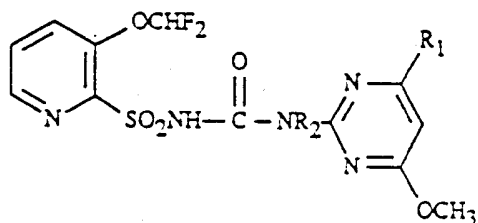
Vynález se týká nových herbicidně účinných N-pyridylsulfonyl-N'-pyrimidinylmočoviny, způsobu jejich přípravy, kompozic, které tyto močoviny obsahují jako účinnou látku, jakož i jejich použití pro hubení plevelů, především selektivně v užitkových plodinách, nebo regulaci a inhibici růstu rostlin.

Dosavadní stav techniky

Fenylsulfonylmočoviny s herbicidním účinkem jsou známy z evropské patentové přihlášky 0 103 543. Účinné látky popsané v této patentové přihlášce však vždy nesplňují požadavky týkající se míry účinku a spektra účinku. I nadále tedy trvá potřeba účinnějších a selektivnějších účinných látek. Nyní byly nalezeny nové sulfonylmočoviny mající zlepšené herbicidní vlastnosti.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu jsou nové sulfonylmočoviny obecného vzorce I



(I)

ve kterém

R₁ znamená methylovou skupinu nebo methoxylovou skupinu a
R₂ znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu,
a soli těchto sloučenin s aminy, bázemi alkalických kovů nebo
kovů alkalických zemin nebo kvarténními amoniiovými bázemi.

Vynález tudíž zahrnuje i soli, které mohou sloučeniny obecného vzorce I tvořit s aminy, bázemi alkalických kovů a kovů alkalických zemin nebo kvarténními amoniiovými bázemi.

Z hydroxidů alkalických kovů a kovů alkalických zemin ve funkci složky vytvářející sůl lze především uvést hydroxidy lithia, sodíku, draslíku, hořčíku nebo vápníku, zejména však hydroxid sodný nebo hydroxid draselný.

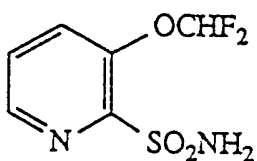
Jako příklady aminů vhodných pro vytvoření amoniiového kationtu přichází v úvahu jak amoniak, tak i primární, sekundární a terciární alkylaminy obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, hydroxyalkylaminy obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a alkoxyalkylaminy obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, například methylamin, ethylamin, n-propylamin, isopropylamin, všechny čtyři isomerní butylaminy, n-amylamin, isoamylamin, hexylamin, heptylamin, oktylamin, nonylamin, decylamin, pentadecylamin, hexadecylamin, heptadecylamin, oktadecylamin, methylethylamin, methylisopropylamin, methylhexylamin, methylnonylamin, methylpentadecylamin, methyloktadecylamin, ethylbutylamin, ethylheptylamin, ethyloktylamin, hexylheptylamin, hexyloktylamin, dimethylamin, diethylamin, di-n-propylamin, di-isopropylamin, di-n-butylamin, di-n-amylamin, diisoamylamin, dihexylamin, diheptylamin, dioktylamin, ethanolamin, n-propanolamin, isopropanolamin, N,N-diethanolamin, N-ethylpropanolamin, N-butylethanolamin, allylamin, n-butenyl-2-amin, n-pentenyl-2-amin, 2,3-dimethylbutenyl-2-amin, dibutenyl-2-amin, n-hexyl-2-amin, propylendiamin, trimethylamin, triethylamin, tri-n-propylamin, triisopropylamin, triisopropylamin, tri-n-butylamin, triisobutylamin, tri-sek.butylamin, tri-n-amylamin, methoxyethylamin a ethoxyethylamin, heterocyklické aminy, jako například pyridin, chinolin, isochinolin, morfolin, piperidin, pyrrolidin, indolin, chinuklidin

a azepin, primární arylaminy, jako například anilin, methoxyanilin, ethoxyanilin, o-, m-, p-toluidin, fenylendiamin, benzidin, naftylamin a o-, m-, p-chloranilin, zejména však triethylamin, isopropylamin a diisopropylamin.

Ve sloučeninách obecného vzorce I obecný substituent R_2 výhodně znamená atom vodíku. Jako konkrétní výhodnou sloučeninu ze sloučenin obecného vzorce I lze jmenovat N-(3-diřluormethoxy-pyridin-2-yl-sulfonyl)-N'-4-methyl-6-methoxypyrimidin-2-yl)močovinu.

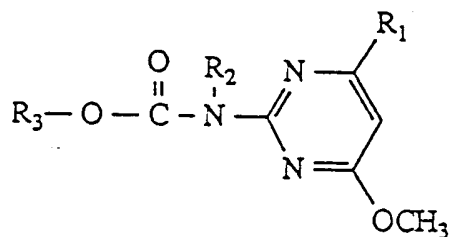
Sloučeniny obecného vzorce I mohou být připraveny tak, že

a) se pyridylsulfonamid obecného vzorce II



(II)

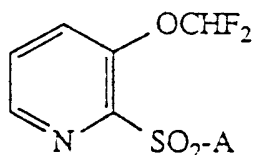
uveďe v reakci v přítomnosti báze s N-pyrimidinylkarbamátem obecného vzorce III



(III)

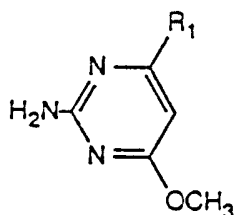
ve kterém R_1 a R_2 mají výře uvedený význam v souvislosti s obecným vzorcem I a R_3 znamená fenylovou skupinu nebo 4-tolylovou skupinu, nebo

b) se sloučenina obecného vzorce IV



(IV)

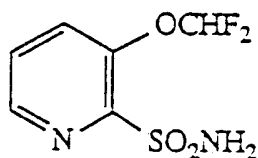
ve kterém A znamená skupinu $R_3-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\overset{\text{H}}{\text{N}}$ nebo skupinu $O=C=N$, přičemž R_3 má výše uvedený význam, uvede v reakci v přítomnosti báze s 2-aminopyrimidinem obecného vzorce V



(V)

ve kterém R_1 má výše uvedený význam v souvislosti s obecným vzorcem I, nebo

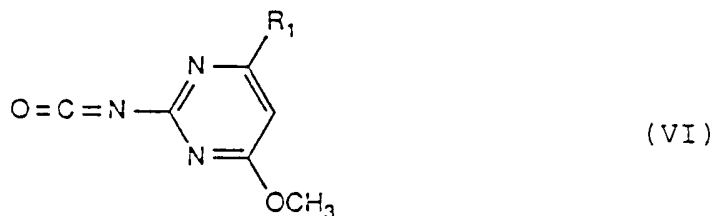
c) se pyridylsulfonamid obecného vzorce II



(II)

uvede v reakci v přítomnosti pyrimidinylisokyanátu obecného vzorce

VI



ve kterém R_1 má výše uvedený význam v souvislosti s obecným vzorcem I, nebo

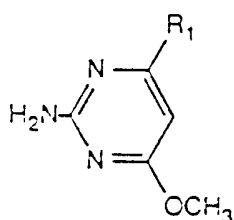
d) se sloučenina obecného vzorce VII



uvede v reakci v přítomnosti amoniové, fosfoniové nebo sulfoniové soli nebo kyanátu alkalického kovu obecného vzorce VIII



ve kterém M znamená alkalický kov nebo skupinu $R_4R_5R_6R_7Q$, kde R_4 , R_5 , R_6 a R_7 nezávisle znamenají alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, benzylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž celkový počet uhlíkových atomů není vyšší než 36, a Q znamená atom dusíku, atom síry nebo atom fosforu, se sloučeninou obecného vzorce V



(V)

ve kterém R₁ má výše uvedený význam v souvislosti s obecným vzorcem I.

Reakce vedoucí ke součeninám obecného vzorce I se výhodně provádí v aprotických, inertních organických rozpouštědlech. Takovými rozpouštědly jsou uhlovodíky, jako benzen, xylen nebo cyklohexan, chlorované uhlovodíky, jako dichlormethan, trichlormethan, tetrachlormethan nebo chlorbenzen, ethery, jako diethylether, ethylenglykoldimethylether, diethylenglykoldimethylether, tetrahydrofuran nebo dioxan, nitrily, jako acetonitril nebo propionitril, amidy, jako dimethylformamid, diethylformamid nebo N-methylpyrrolidon. Reakční teploty leží s výhodou mezi -20 a 120 °C. Tyto reakce mají obecně mírně exotermní průběh a mohou být prováděny při okolní teplotě. Za účelem zkrácení reakční doby nebo za účelem zahájení reakce se reakční směs vhodně zahřeje po krátkou dobu až na teplotu varu reakční směsi. Reakční doba může být rovněž zkrácena přidáním několika kapek reakčního katalyzátoru tvořeného bází. Jako báze jsou v tomto případě vhodné zejména terciární aminy, jako trimethylamin, triethylamin, chinuklidin, 1,4-diazabicyklo(2.2.2)oktan, 1,5-diazabicyklo(4.3.0)non-5-en nebo 1,5-diazabicyklo(5.4.0)undec-7-en. Jako báze však mohou být také použity anorganické báze, jako hydridy, například hydrid sodný nebo hydrid vápenatý, hydroxidy, například hydroxid sodný a hydroxid draselný, uhličitany, například uhličitán sodný a uhličitán draselný, nebo hydrogenuhličitany, jako hydrogenuhličitán draselný nebo hydrogenuhličitán sodný.

Finální produkty obecného vzorce I mohou být izolovány

zahuštěním a/nebo odpařením rozpouštědla a přečistěny rekrystalizací nebo rozetřením pevného zbytku v rozpouštědlech, ve kterých nejsou sloučeniny obecného vzorce I dobře rozpustné a kterými jsou například ethery, aromatické uhlovodíky nebo chlorované uhlovodíky.

Sloučeniny obecných vzorců II, III, IV, V, VI, VII a VIII jsou buď známými sloučeninami nebo mohou být připraveny postupy, které jsou analogické se známými postupy pro přípravu analogických sloučenin. Způsobová varianta a) je například popsána v EP-A0 103 543, zatímco způsobová varianta b) je například popsána v EP-A-0 101 670. Způsobové varianty c) a d) jsou popsány v EP-A-0459949, popřípadě ve švýcarském patentu 662 348.

Pro použití sloučenin obecného vzorce I nebo kompozic, které tyto sloučeniny obsahují, připadají v úvahu různé metody a techniky, jejichž příklady jsou uvedeny v následujícím textu.

1) Moření semen

a) Moření semen účinnou látkou formulovanou jako popraš protřepáváním semen s tímto poprašem až do okamžiku, kdy se dosáhne rovnoměrného rozdělení popraše na povrchu semen (suché moření). Při tomto suchém moření se používá až 4 g účinné látky obecného vzorce I (při 50% formulaci až 8,0 g popraše) na 1 kg osiva.

b) Moření semen emulzním koncentrátem účinné látky nebo vodným roztokem účinné látky obecného vzorce I formulované jako popraš metodou podle odstavce a) (mokré moření).

c) Moření namáčením osiva do lázně obsahující až 1000 ppm účinné látky obecného vzorce I po dobu 1 až 72 hodin a případným následným sušením semen (moření máčením, seed soaking).

Moření osiva nebo ošetření naklíčených semenáčků jsou přirozeně výhodnými způsoby aplikace účinné látky, poněvadž působení účinné látky je v tomto případě zcela řízeno na požadovanou kulturu. Zpravidla se použije 0,001 až 4,0 g účinné látky na 1 kg osiva, přičemž je možné se od uvedeného rozmezí odchýlit jak na-

horu, tak i dolů v případě metodiky umožňující také přidavek dalších účinných látek nebo mikroživin (opakované moření).

2) Regulované uvolňování účinné látky

Roztok účinné látky se nanese na minerální granulovaný nosič nebo na polymerní granulát (močovina/formaldehyd) a ponechá uschnout. Granulát může být potom případně dodatečně opatřen povlakem (zapouzdřený granulát), který způsobí, že se účinná látka uvolňuje v určeném časovém rozmezí.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být použity v nezměněné formě, tzn. ve formě, ve které se získají jako finální produkt jejich syntézy. Výhodně se však zpracovávají obvyklým způsobem za použití obvyklých pomocných látek, například na přímo postřikovatelné nebo zředitelné roztoky, zředěné emulze, postřikovatelné prášky, rozpustné prášky, popraše, granuláty nebo mikrokapsle. Podle požadované účelu a daných podmínek se potom volí jak způsob aplikace, jakým je například postřikování, zamlžení, poprášení, zkrápění, rozsypání nebo zalití, tak i forma aplikované kompozice.

Formulace účinné látky, tzn. prostředky, přípravky nebo kompozice obsahující účinnou látku obecného vzorce I, popřípadě alespoň jednu účinnou látku obecného vzorce I a případně jednu nebo několik pevných nebo kapalných přísad, se připraví známým způsobem, například dokonalým smíšením a/nebo semletím účinné látky s přísadami, jakými jsou například rozpouštědla nebo pevné nosiče. Při přípravě uvedených formulací mohou být dále použity povrchově aktivní látky (tensidy).

Jako rozpouštědla přichází v úvahu: aromatické uhlovodíky, zejména frakce C₈ až C₁₂, jako směsi alkylbenzenů, například xylenové směsi nebo alkylované naftaleny, alifatické a cykloalifatické uhlovodíky, jako parafíny, cyklohexan nebo tetrahydro-naftalen, alkoholy, jako ethanol, propanol nebo butanol, glykoly a jejich ethery a estery, jako propylenglykol nebo dipropylenglykolether, ketony, jako cyklohexanon, isoforon nebo diacetonalkohol, silně polární rozpouštědla, jako N-methyl-2-pyrrolidon, di-

methylsulfoxid nebo voda, rostliné oleje a jejich estery, jako řepkový olek, ricínový olej nebo sójový olej, a případně také silikonové oleje.

Jako pevné nosiče, například pro popraše a dispergovatelné prášky, se zpravidla používají kamenné moučky, jako kalcit, talek, kaolin, montmorillonit nebo attapulgit. Za účelem zlepšení fyzikálních vlastností mohou být také použity vysoce disperzní kyselina křemičitá nebo vysoce disperzní nasáklivé polymery. Jako zrněné adsorpční granulační nosiče přichází v úvahu porézní typy, jako například pemza, cihlová moučka, sepiolit nebo bentonit, zatímco jako nesorpční nosičové materiály přichází v úvahu například kalcit nebo písek. Kromě toho lze použít množinu předběžně granulovaných látek anorganického nebo organického původu, zejména dolomit nebo desintegrované zbytky rostlin.

Jako povrchově aktivní sloučeniny přichází v úvahu podle druhu účinné látky určené k formulování neionogenní, kationtové a/nebo aniontové aktivní tensidy s dobrými emulgačními, dispergačními a smáčecími vlastnostmi. Pod tensidy je třeba rozumět také směsi tensidů.

Vhodnými aniontovými tensidy mohou být jak tzv. ve vodě rozpustná mýdla, tak i ve vodě rozpustné syntetické povrchově aktivní sloučeniny.

Jakožto mýdla lze uvést soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin nebo případně substituované amoniové soli odvozené od vyšších mastných kyselin ($C_{10}-C_{22}$), jako například sodné nebo draselné soli kyseliny olejové nebo kyseliny stearové, nebo soli odvozené od přírodních směsí mastných kyselin, které mohou být například získány z kokosového nebo talového oleje. Dále je možné zmínit také methyltaurinové soli mastných kyselin.

Častěji jsou však používány tzv. syntetické tensidy, zejména sulfonáty mastných alkoholů, sulfáty mastných alkoholů, sulfonované benzimidazolové deriváty nebo alkylarylsulfonáty.

Sulfonáty nebo sulfáty mastných alkoholů jsou zpravidla k dispozici jako soli alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin nebo jako případně substituované amoniové soli a mají alkylový zbytek obsahující 8 až 22 uhlíkových atomů, přičemž alkyl také zahrnuje alkylovou část acylových zbytků, například jako sodná nebo vápenatá sůl kyseliny lignosulfonové, dodecylesteru kyseliny sírové nebo směsi sulfátů mastných alkoholů připravené z přírodních mastných kyselin. Sem patří také soli esterů kyseliny sírové a sulfonových kyselin odvozených od aduktů mastných alkoholů a ethylenoxidu. Sulfonované benzimidazolové deriváty výhodně obsahují dvě skupiny sulfonové kyseliny a jeden zbytek mastné kyseliny obsahující 8 až 22 uhlíkových atomů. Alkylarylsulfonáty jsou například sodnými, vápenatými nebo triethanolaminovými solemi kyseliny dodecylbenzensulfonové, kyseliny dibutylnaftalensulfonové nebo kondenzačního produktu kyseliny naftalensulfonové s formaldehydem.

Dále přichází v úvahu také odpovídající fosfáty, jako například soli esterů kyseliny fosforečné, aduktu p-nonylfenolu a 4-14-ethylenoxidů nebo fosfolipidů.

Jako neionogenní tensidy přichází v první řadě v úvahu polyglykoetherové deriváty alifatických nebo cykloalifatických alkoholů, nasycených nebo nenasycených mastných kyselin a alkylfenolů, které mohou obsahovat 3 až 30 glykoetherových skupin a 8 až 20 uhlíkových atomů v alifatickém uhlovodíkovém zbytku a 6 až 18 uhlíkových atomů v alkylovém zbytku alkylfenolů.

Dalšími vhodnými neionogenními tensidy jsou ve vodě rozpustné, 20 až 250 ethylenglykoetherových skupin a 10 až 100 propylenglykoetherových skupin obsahující polyethylenoxidové adukty polypropylenglykolu, ethylendiaminopolypropylenglykolu a alkylpolypropylenglykolu s 1 až 10 uhlíkovými atomy v alkylovém řetězci. Jmenované sloučeniny obvykle obsahují 1 až 5 ethylenglykolových jednotek na každou propylenglykolovou jednotku.

Jako příklady neionogenních tensidů lze zmínit nonylfenolpolyethoxyethanoly, polyglykoethery ricínového oleje, adukty polypropylenu a polyethylenoxidu, tributylfenoxypolyethoxyethanol, poly-

ethylenglykol a oktylfenoxypolyethoxyethanol.

Dále přichází v úvahu estery mastných kyselin odvozené od polyoxyethylensorbitanu, jako například polyoxyethylensorbitan-trioleát.

U kationtových tensidů se především jedná o kvartérní amoniové soli, které jako N-substituenty obsahují alespoň jeden alkylový zbytek s 8 až 22 uhlíkovými atomy, přičemž jako další substituenty obsahují nižší, případně halogenované alkylové, benzylové nebo nižší hydroxyalkylové zbytky. Tyto soli jsou k dispozici výhodně jako halogenidy, methylsulfáty nebo ethylsulfáty, jako například stearyltrimethylamoniumchlorid nebo benzyldi-(2-chlor-ethyl)ethylamoniumbromid.

Tensidy použitelné při přípravě uvedených formulací, které mohou být použity také při přípravě kompozic podle vynálezu, jsou mimo jiné popsány v následujících publikacích:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", Mc Publishing Corp., Glen Rock, New Jersey, 1988,

M. and J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", sv. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-1981,

Dr. Helmut Stache "Tensid-Taschenbuch", nakl. Carl Hanser, Mnichov/Vídeň 1981.

Herbicidní kompozice zpravidla obsahují 0,1 až 99 %, zejména 0,1 až 95 %, účinné látky obecného vzorce I, 1 až 99 % pevné nebo kapalné přísady a 0 až 25 %, zejména 0,1 až 25 %, tensidu.

Komerčně dostupná kompozice podle vynálezu má výhodně koncentrovanou formu, zatímco finální uživatel této kompozice aplikuje zpravidla zředěnou formu této kompozice.

Kompozice podle vynálezu mohou obsahovat i další přísady, jakými jsou stabilizační přísady, například případně epoxidované rostlinné oleje (epoxidovaný kokosový, řepkový nebo sójový olej), odpěňovací přísady, například silikonový olej, konzervační prostředky, regulátory viskozity, pojiva, adheziva a hnojiva, jakož

i další účinné látky pro dosažení dalších požadovaných účinků.

Výhodné kompozice mají zejména následující složení uvedené ve hmotnostních procentech.

Popraše:

účinná látka: 0,1 až 50 %, výhodně 0,1 až 5 %,
pevný nosič: 99,9 až 90 %, výhodně 99,9 až 99 %.

Suspenzní koncentráty:

účinná látka: 5 až 75 %, výhodně 10 až 50 %,
voda: 94 až 24 %, výhodně 88 až 30 %,
povrchově aktivní činidlo: 1 až 40 %, výhodně 2 až 30 %.

Smáčitelný prášek:

účinná látka: 0,5 až 90 %, výhodně 1 až 80 %,
povrchově aktivní činidlo: 0,5 až 20 %, výhodně 1 až 15 %,
pevný nosič: 5 až 95 %, výhodně 15 až 90 %.

Granuláty:

účinná látka: 0,1 až 30 %, výhodně 0,1 až 15 %,
pevný nosič: 99,5 až 70 %, výhodně 97 až 97 až 85 %.

Účinné látky obecného vzorce I se zpravidla úspěšně použijí v dávkách 0,001 až 1 kg/ha, zejména v dávkách 0,005 až 1 kg/ha. Dávky účinné látky, pomocí kterých se dosáhne požadovaného účinku, mohou být stanoveny předběžnými pokusy. Tyto dávky jsou závislé na druhu účinku, stádiu vývoje užitkové plodiny a plevelu a aplikaci (místo, doba a druh aplikace) a tyto faktory ovlivňují dávku účinné látky v rámci uvedených rozmezí.

Sloučeniny obecného vzorce I mají růst-inhibující a herbicidní vlastnosti, které tyto sloučeniny činí znamenitě způsobilými pro použití v kulturách užitkových plodin, jakými jsou zejména obilí, bavlna, sója, řepka, cukrová třtina, plantážové kultury, kukuřice a rýže, přičemž obzvláště výhodným je použití v kukuřič-

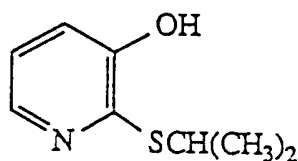
ných kulturách.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí příkladů jeho konkrétního provedení, které mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen formulací patentových nároků.

Příklady provedení vynálezu

Příklad H1

Příprava 2-isopropylthio-3-hydroxypyridinu

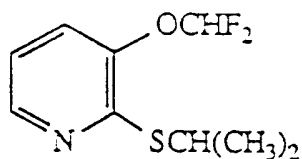


K roztoku 16,4 g 2-merkaptó-3-hydroxypyridinu (popsán v Tetrahedron 21, 2191 (1980)) ve 155 ml dimethylformamidu se při teplotě 5 °C po částech přidá 14 g terc.butoxidu draselného. Potom se při teplotě 0 až 2 °C přikape v průběhu 15 minut 12,5 ml isopropyljodidu. Po dvouhodinovém míchání při okolní teplotě se reakční směs extrahuje 400 ml ledové vody a 200 ml ethylacetátu. Po nastavení pH na hodnotu 7 až 8 2N kyselinou chlorovodíkovou se vodná fáze čtyřikrát promyje 150 ml ethylacetátu. Sloučené organické fáze se třikrát promyjí 100 ml vody, zahustí za vakua na objem 100 ml a čtyřikrát extrahují při teplotě 0 °C 50 ml 2N vodného roztoku hydroxidu sodného. Potom se pH vodné fáze nastaví 2N kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 7 až 8 a vodná fáze se čtyřikrát extrahuje 50 ml ethylacetátu. Po vysušení organické fáze, filtraci přes 100 g silikagelu, čtyřnásobným promytí 50 ml ethylacetátu a odpaření se získá krystalický zbytek, který se rozetře s petroletherem a potom odfiltruje. Získá se 14,6 g 2-iso-

propylthio-3-hydroxypyridinu, majícího teplotu tání 64 °C.

Příklad H2

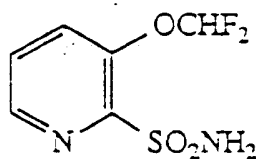
Příprava 2-isopropylthio-3-difluormethoxypyridinu



K roztoku 118,4 g 2-isopropylthio-3-hydroxypyridinu v 560 ml dioxanu se v průběhu 15 minut přidá 464 ml 30% vodného roztoku hydroxidu sodného. Potom se v průběhu dvou hodin zavede při teplotě 80 °C 121 g Freonu-22 a směs se míchá ještě po dobu 90 minut. Po ochlazení reakční směsi na okolní teplotu se reakční směs extrahuje směsí 2500 ml ledové vody a 1000 ml methylenchloridu a získané fáze se čtyřikrát promyje 50 ml methylenchloridu a jednou 100 ml ledové vody. Sloučené organické fáze se potom vysuší nad síranem sodným a zahustí za vakua. Po chromatografickém přečistění na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1:9 se získá 105,7 g 2-isopropylthio-3-difluormethoxypyridinu ve formě oleje majícího $n_D^{21} = 1,5088$.

Příklad H3

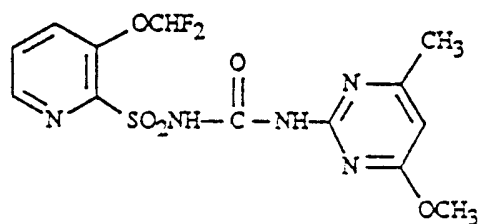
Příprava 3-difluormethoxypyridin-2-ylsulfonamidu



K roztoku 118,4 g 2-isopropylthio-3-hydroxypyridinu v 560 ml dioxanu se v průběhu 15 minut přidá 464 ml 30% vodného roztoku hydroxidu sodného, přičemž se tento přídavek děje po kapkách. Potom se zavede v průběhu dvou hodin při teplotě 80 °C 121 g Freonu-22 a směs se míchá ještě 90 minut. Po ochlazení reakční směsi na okolní teplotu se reakční směs extrahuje směsí 2500 ml ledové vody a 1000 ml methylenchloridu a získané fáze se čtyřikrát promyje 50 ml methylenchloridu a jednou 100 ml ledové vody. Sloučené organické fáze se potom vysuší nad síranem sodným a odpaří za vakua. Po chromatografickém přečistění na silikagelu za použití eluční soustavy tvořené směsí ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1:9 se získá 105,7 g 2-isopropylthio-3-difluormethoxypyridinu ve formě oleje majícího $n_D^{21} = 1,5088$.

Příklad H4

Příprava N-(3-difluormethoxypyridin-2-yl-sulfonyl)-N'-(4-methyl-6-methoxypyrimidin-2-yl)močoviny (sloučenina č. 1.03)



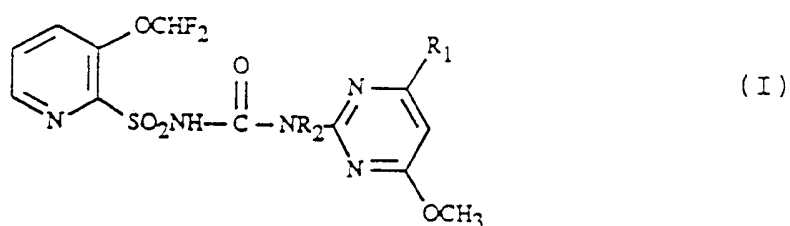
(1.03)

K roztoku 4,03 g 3-difluormethoxypyridin-2-ylsulfonamidu ve 40 ml acetonitrilu se postupně přidá 4,97 g N-(4-methyl-6-methoxypyrimidin-2-yl)fenylkarbamátu a 2,95 ml 1,5-diazabicyklo-/5.4.0/undec-5-enu. Po 60 minutovém míchání se reakční směs zahustí za vakua. Takto získaný olejový zbytek se potom rozetře s 10 ml vody. Krystalický produkt se odfiltruje a potom postupně promyje vodou a diethyletherem. Získá se N-(3-difluormethoxypyridin-2-ylsulfonyl)-N'-(4-methyl-6-methoxypyrimidin-2-yl)močovina (sloučenina 1.03) mající teplotu tání 151 až 154 °C.

Analogickým způsobem se připraví sloučeniny obecného vzorce I a jejich meziprodukty, uvedené v následující tabulce 1.

Tabulka 1

Sloučeniny obecného vzorce I:



| Sloučenina č. | R ₁ | R ₂ | Teplota tání (°C) |
|---------------|------------------|-----------------|-------------------|
| 1.01 | OCH ₃ | H | 137-139 |
| 1.02 | OCH ₃ | CH ₃ | |
| 1.03 | CH ₃ | H | 151-154 |
| 1.04 | CH ₃ | CH ₃ | |

Příklady formulací obsahujících účinnou látku obecného vzorce I
(% = procenta hmotnosti)

Příklad F1

| Postřikovatelný prášek | a) | b) | c) | d) |
|-----------------------------------------|------|------|------|------|
| účinná látka podle tabulky I | 1 % | 4 % | 25 % | 50 % |
| lignosulfonát sodný | 3 % | 4 % | - | 3 % |
| laurylsulfát sodný | - | - | 3 % | 1 % |
| diisobutylnaftalensulfonát sodný | - | 3 % | 6 % | 5 % |
| oktylfenol-polyglykoether (7-8 molů EO) | 2 % | 1 % | - | - |
| vysoce dispersní kyselina křemičitá | 2 % | 2 % | 5 % | 5 % |
| kaolin | 42 % | 35 % | 61 % | 36 % |
| chlorid sodný | 50 % | 50 % | - | - |

Účinná látka a přísady se dobře promísí a získaná směs se semele ve vhodném mlýnu. Získá se postřikovatelný prášek, který může být zředěn vodou na suspenzi požadované koncentrace.

Příklad F2

| Zapouzdřený granulát | a) | b) | c) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------|------|
| účinná látka podle tabulky 1 | 0,1 % | 5 % | 15 % |
| vysoce dispersní kyselina křemičitá | 0,9 % | 2 % | 2 % |
| anorganický nosič (průměr částic 0,1-1 mm), jako například CaCO_3 nebo SiO_2 | 99,0 % | 93 % | 83 % |

Účinná látka se rozpustí v methylenchloridu, získaný roztok se nastříká na nosič a rozpouštědlo se potom odpaří za vakua.

Příklad F3

| Zapouzdřený granulát | a) | b) | c) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|------|
| účinná látka podle tabulky I | 0,1 % | 5 % | 15 % |
| polyethylenglykol MG 200 | 1,0 % | 2 % | 3 % |
| vysoce dispersní kyselina křemičitá | 0,9 % | 1 % | 2 % |
| anorganický nosič (průměr částic 0,1-1 mm), jako například CaCO_3 nebo SiO_2 | 98 % | 92 % | 80 % |

Jemně rozemletá účinná látka se rovnoměrně nanese na nosič zvlhčený polyethylenglykolem a toto nanesení se provádí ve vhodném směšovací zařízení. Získá se neprašný zapouzdřený granulát.

Příklad F4

| Vytlačovaný granulát | a) | b) | c) | d) |
|------------------------------|--------|------|------|------|
| účinná látka podle tabulky 1 | 0,1 % | 3 % | 5 % | 15 % |
| lignosulfonát sodný | 1,5 % | 2 % | 3 % | 4 % |
| karboxymethylcelulóza | 1,4 % | 2 % | 2 % | 2 % |
| kaolin | 97,0 % | 93 % | 90 % | 79 % |

Účinná látka a přísady se promísí, rozemelou a zvlhčí vodou. Takto získaná směs se potom vytlačuje a vysuší proudem vzduchu.

Příklad F5

| Popraš | a) | b) | c) |
|------------------------------|--------|------|------|
| účinná látka podle tabulky 1 | 0,1 % | 1 % | 5 % |
| talek | 39,9 % | 49 % | 35 % |
| kaolin | 60,0 % | 50 % | 60 % |

Popraš, který je bezprostředně připraven k použití, se získá tak, že se účinná látka a nosičové látky prosíjí a získaná směs se semele na vhodném mlýnu.

Příklad F6

| Suspenní koncentrát | a) | b) | c) | d) |
|------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| účinná látka podle tabulky 1 | 3 % | 10 % | 25 % | 50 % |
| ethylenglykol | 5 % | 5 % | 5 % | 5 % |
| nonylfenol-polyglykol-ether (15 molů EO) | - | 1 % | 2 % | 1 % |
| lignosulfonát sodný | 3 % | 3 % | 4 % | 5 % |
| karboxymethylcelulóza | 1 % | 1 % | 1 % | 1 % |
| 37% vodný roztok formaldehydu | 0,2 % | 0,2 % | 0,2 % | 0,2 % |

| Suspenzní koncentrát (pokračování) | a) | b) | c) | d) |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| emulze silikonového oleje | 0,8 ‰ | 0,8 ‰ | 0,8 ‰ | 0,8 ‰ |
| voda | 87 ‰ | 79 ‰ | 62 ‰ | 37 ‰ |

Jemně rozemletá účinná látka se dokonale promísí s přísadami. Tímto způsobem se získá suspenzní koncentrát, ze kterého může být zředěním vodou připravena suspenze s libovolnou požadovanou koncentrací.

Biologické příklady

Příklad B1

Herbicidní účinek před vzejitím rostlin

Do kořenáčů z umělé hmoty se naplní expandovaný vermiculit (hustota: $0,135 \text{ g/cm}^3$, schopnost absorpce vody: $0,565 \text{ l/l}$). Po nasycení neadsorpčního vermiculitu vodnou emulzí účinné látky v deionizované vodě, která obsahuje účinnou látku v koncentraci 70 ppm se na povrch zasejí semena následujících rostlin: *Nasturtium officinalis*, *Agrostis tenuis*, *Stellaria media* a *Digitaria sanguinalis*. Kořenáče s pokusnými rostlinami se potom přechovávají v klimatizační komoře při teplotě 20°C , osvětlení asi 20 kLux a relativní vlhkosti 70 %. V průběhu klíčení se kořenáče za účelem zvýšení lokální vlhkosti překryjí po dobu 4 až 5 dnů materiálem propouštějícím světlo a zalévají deionizovanou vodou. Po 5. dnu se k zalévací vodě přidá 0,5 ‰ komerčně dostupného kapalného hnojiva. 12 dnů po vysazení rostlin se pokus vyhodnotí, přičemž se účinek na pokusné rostliny ohodnotí podle následující stupnice:

- 1 rostlina nevyklíčila nebo zcela uhynula
- 2-3 velmi silný účinek
- 4-6 střední účinek
- 7-8 slabý účinek
- 9 žádný účinek (jako neošetřené kontrolní rostliny).

Tabulka 1

Preemergentní účinek (koncentrace emulze účinné látky: 70 ppm)

Testovaná rostlina: Nasturtium Stellaria Agrostis Digitaria
Účinná látka č.

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

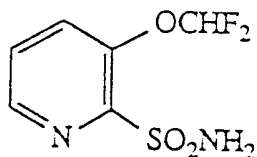
Příklad B2

Postemergentní herbicidní účinek (kontaktní herbicid)

Množina jak jednoděložných, tak i dvouděložných plevelů byla po vzejití (stádium 4 až 6 listů) podrobena postřiku vodnou disperzí účinné látky podle příkladu F6 v dávce 8 až 500 g účinné látky na hektar rostlin a tyto rostliny byly udržovány při teplotě 24 až 26 °C a relativní vlhkosti 45 až 60 %. 15 dnů po ošetření rostlin se pokus vyhodnotí. Herbicidní účinek se ve srovnání s neošetřenou kontrolní skupinou ohodnotí pomocí devítistupňové stupnice (1 = úplné poškození, 9 = žádné poškození). Znamky 1 až 4 (zejména 1 až 3) stupnice znamená dobrý až velmi dobrý herbicidní účinek. Znamky 6 až 9 (zejména 7 až 9) stupnice znamenají dobrou snášenlivost (zejména u užitkových plodin).

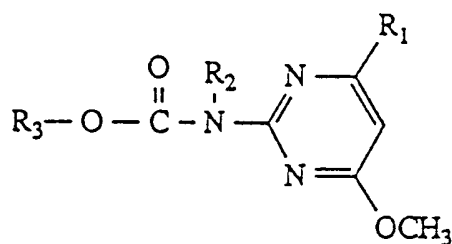
Při tomto testu byl u sloučenin obecného vzorce I prokázán silný herbicidní účinek. Stejných výsledků bylo dosaženo v případech, kdy se sloučeniny obecného vzorce I formulují jako v příkladech F1 až F5.

a) se pyridylsulfonamid vzorce II



(II)

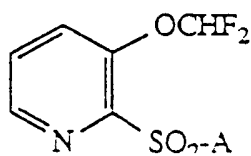
uveče v reakci v přítomnosti báze s N-pyrimidinylkarbamátem obecného vzorce III



(III)

ve kterém R_1 a R_2 mají významy uvedené pro obecný vzorec I a R_3 znamená fenylovou nebo 4-tolylovou skupinu, nebo

b) se sloučenina obecného vzorce IV



(IV)

ve kterém A znamená skupinu $R_3-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}$ nebo skupinu $\text{O}=\text{C}=\text{N}$, kde R_3

má výše uvedený význam, uvede v reakci v přítomnosti báze s 2-aminopyrimidinem obecného vzorce V

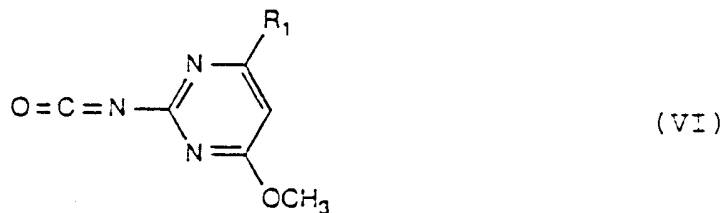


ve kterém R_1 má význam uvedený pro obecný vzorec I, nebo

c) se pyridylsulfonamid vzorce II

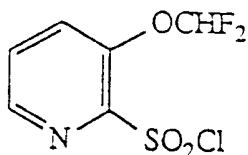


uvede v reakci v přítomnosti báze s pyrimidinylisokyanátem obecného vzorce VI



ve kterém R_1 má význam uvedený pro obecný vzorec I, nebo

d) se sloučenina vzorce VII

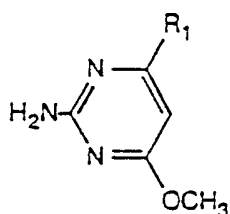


(VII)

uvede v přítomnosti amoniové, fosfoniové nebo sulfoniové soli nebo kyanátu alkalického kovu obecného vzorce VIII



ve kterém M znamená alkalický kov nebo skupinu $R_4R_5R_6R_7Q$, ve které R_4 , R_5 , R_6 a R_7 nezávisle znamenají alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, benzylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž celkový počet uhlíkových atomů není vyšší než 36, a Q znamená atom dusíku, síry nebo fosforu, v reakci se sloučeninou obecného vzorce V



(V)

ve kterém R_1 má význam uvedený pro obecný vzorec I.

5. Herbicidní a růst rostlin inhibující kompozice, v y z n a -
č e n á t í m , že obsahuje jednu nebo několik sulfonylmočovin
obecného vzorce I podle nároku 1.

6. Herbicidní a růst rostlin inhibující kompozice podle nároku

5, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje 0,1 až 95 % účinné látky obecného vzorce I podle nároku 1.

7. Způsob hubení nežádoucí vegetace, v y z n a č e n ý t í m , že se na vegetaci nebo její životní prostředí aplikuje v účinném množství účinná látka obecného vzorce I podle nároku 1 nebo kompozice tuto účinnou látku obsahující.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m , že se aplikuje 0,001 až 2 kg účinné látky na hektar.

9. Způsob inhibice růstu rostlin, v y z n a č e n ý t í m , že se na rostliny nebo jejich životní prostředí aplikuje v účinném množství účinná látka obecného vzorce I podle nároku 1 nebo kompozice tuto účinnou látku obsahující.

10. Způsob podle nároku 8, v y z n a č e n ý t í m , že se použije k pre- nebo postemergentnímu hubení plevelů v kulturách užitkových plodin.

Zastupuje:

