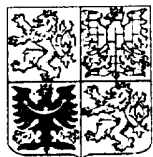


(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **205-92**

(22) Přihlášeno: **23. 01. 92**

(30) Právo přednosti:
25. 01. 91 GB 91/9101659

(40) Zveřejněno: **12. 08. 92**
(Věstník č. 8/92)

(47) Uděleno: **28. 07. 97**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17. 09. 97**
(Věstník č. 9/97)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 317/44

C 07 C 317/46

C 07 C 323/62

A 01 N 41/10

(73) Majitel patentu:

RHONE-POULENC AGRICULTURE LTD,
Ongar, GB;

(72) Původce vynálezu:

Cain Paul Alfred, Ongar, GB;
Cramp Susan Mary, Ongar, GB;

(74) Zástupce:

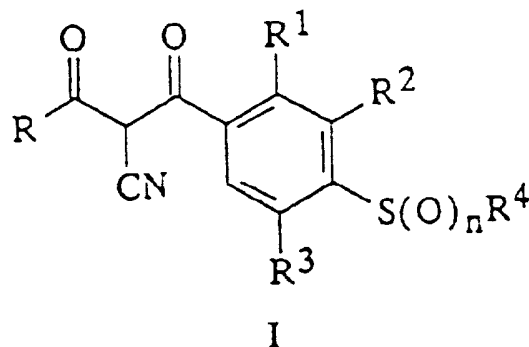
Traplová Jarmila JUDr. advokátka, U
průhonu 36, Praha 7, 17000;

(54) Název vynálezu:

**2-Kyano-1,3-dionové deriváty, způsob
jejich přípravy a herbicidní kompozice
tyto deriváty obsahující**

(57) Anotace:

Řešení se týká 2-kyano-1,3-dionových derivátů obecného vzorce I, ve kterém R znamená případně substituovanou alkylovou skupinu nebo případně substituovanou cykloalkylovou skupinu, R¹ znamená atom halogenu, -O(CH₂)_mOR⁵, kyano-skupinu, -SR⁵, R⁵, -CO₂R⁵ nebo alkylovou skupinu substituovanou skupinou OR⁵, R² a R³ znamenají atom halogenu, atom vodíku, R⁵, alkylovou skupinu substituovanou skupinou -OR⁵, nitro-skupinu, kyano-skupinu, -OR⁵, -O(CH₂)_mOR⁵ nebo -CO₂R⁵, R⁴ a R⁵ znamenají případně substituovanou alkylovou skupinu, n znamená nulu, 1 nebo 2 a m znamená celé číslo 1 až 3, a zemědělsky přijatelných solí enolických tautomerních forem těchto derivátů. Rovněž se týká způsobu přípravy těchto derivátů a herbicidních kompozic, které obsahují tyto deriváty jako herbicidně účinnou látku.



2-Kyano-1,3-dionové deriváty, způsob jejich přípravy, a herbicidní kompozice tyto deriváty obsahující

5 Oblast techniky

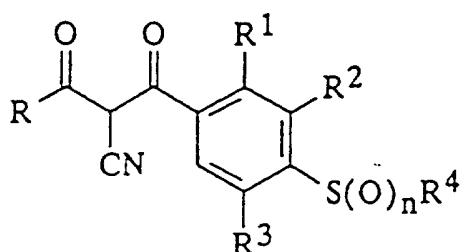
Vynález se týká nových 2-kyano-1,3-dionových derivátů, způsobu jejich přípravy a herbicidních kompozic, které tyto deriváty obsahují jako účinnou látku.

10

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu jsou 2-kyano-1,3-diony obecného vzorce I

15



20

I

25 ve kterém

R znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné, nebo cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jednou nebo více skupinami zvolenými z R⁵ a jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné,

30

R¹ znamená atom halogenu nebo přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je substituována skupinou -OR⁵, nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující R⁵, kyano-skupinu, -SR⁵, -OR⁵, -O(CH₂)ₘOR⁵ nebo -CO₂R⁵,

35

R² a R³, které mohou být totožné nebo odlišné, každý znamená atom halogenu nebo atom vodíku nebo přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je substituována skupinou -OR⁵, nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující R⁵, nitro-skupinu, kyano-skupinu, -OR⁵, -O(CH₂)ₘOR⁵ nebo -CO₂R⁵ za předpokladu, že alespoň jeden z R² a R³ znamená atom vodíku,

40

R⁴ a R⁵, které mohou být totožné nebo odlišné, každý znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné,

45

m znamená celé číslo od 1 do 3 a

n znamená nulu, 1 nebo 2,

50

a v případě, že tyto sloučeniny existují v enolických tautomerních formách, jsou předmětem vynálezu i zemědělsky přijatelné soli uvedených enolických tautomerních forem, které mají využitelné herbicidní vlastnosti.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou existovat v enolických tautomerních formách, které mohou poskytnout geometrické isomery okolo enolické dvojné vazby. Kromě toho v některých případech mohou obecné substituenty R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 a R^5 přispívat k optické isomerii a/nebo stereoisomerii. Všechny tyto formy rovněž spadají do rozsahu vynálezu.

5

Pod pojmem "zemědělsky přijatelné soli" se zde rozumí soli, jejichž kationty jsou známy a akceptované v oboru přípravy solí pro zemědělské a zahradnické použití. Výhodnými solemi jsou soli, které jsou rozpustné ve vodě.

10

Výhodně soli, vytvořené sloučeninami obecného vzorce I, které jsou kyselé, tj. v enolické tautomerní formě, s bázemi zahrnují soli alkalických kovů (například sodné nebo draselné sole), soli kovů alkalických zemin (například vápenaté nebo hořečnaté soli) a amoniové soli (například soli odvozené od dioktylmethylaminu a morfolinu).

15

Sloučeniny podle vynálezu znamenají v některých aspektech jejich herbicidní účinnosti zlepšení oproti dosud známým sloučeninám.

Obzvláště důležitou skupinou sloučenin obecného vzorce I tvoří s ohledem na jejich herbicidní vlastnosti ty sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

20

a) R znamená například ethylovou skupinu, methylovou skupinu, n-propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, cyklopropylovou skupinu nebo 1-methylcyklopropylovou skupinu a/nebo

25

b) R^1 znamená atom halogenu nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující $-OR^5$, například methoxylovou skupinu, ethoxylovou skupinu nebo trifluormethoxylovou skupinu, a R^5 , například methylovou skupinu nebo trifluormethylovou skupinu a/nebo

30

c) R^2 a R^3 , které mohou být totožné nebo odlišné, každý znamená atom halogenu, atom vodíku nebo přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je substituována skupinou $-OR^5$, například methoxymethylovou skupinu, nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující R^5 , například methylovou skupinu nebo trifluormethylovou skupinu, nebo $-OR^5$, například methoxylovou skupinu, ethoxylovou skupinu nebo isopropoxylovou skupinu, $-O(CH_2)_mOR^5$, kde m znamená 2 nebo 3, například 2-ethoxyethoxylovou skupinu nebo 2-methoxyethoxylovou skupinu, nebo $-CO_2R^5$, například karbethoxylovou skupinu, karbmethoxylovou skupinu nebo karbiso-propoxylovou skupinu, za předpokladu, že alespoň jeden z R^2 a R^3 znamená atom vodíku, a/nebo

35

40

d) R^4 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné, například methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo trifluormethylovou skupinu, a/nebo

45

e) R^5 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné, například methylovou skupinu, isopropylovou skupinu nebo trifluormethylovou skupinu, a

50

f) atom halogenu znamená atom chloru, atom bromu nebo atom fluoru.

Další výhodnou skupinu sloučenin obecného vzorce I tvoří ty sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^3 znamená atom vodíku.

Další výhodnou skupinu sloučenin obecného vzorce I tvoří ty sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

5 R^1 znamená skupinu zvolenou z množiny zahrnující R^5 , kyanoskupinu, $-SR^5$, $-O(CH_2)_mOR^5$ a $-CO_2R^5$, výhodně R^5 , a

R^5 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů.

10 Další výhodnou skupinu sloučenin obecného vzorce I tvoří ty sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

R znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu, isopropylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, cyklopropylovou skupinu nebo 1-methylcyklopropylovou skupinu,

15 R^1 znamená atom chloru, atom bromu, atom fluoru, trifluormethylovou skupinu nebo methoxylovou skupinu,

R^2 znamená atom vodíku, atom chloru nebo methoxylovou skupinu,

20 R^3 znamená atom vodíku,

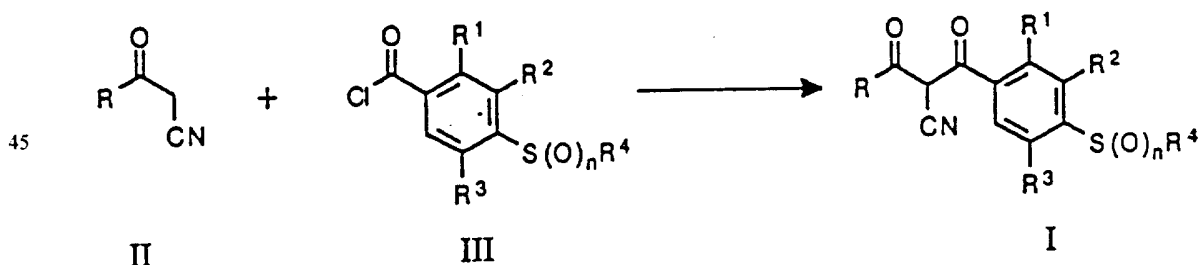
R^4 znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu a

25 n znamená 0, 1 nebo 2.

30 Sloučeniny obecného vzorce I mohou být připraveny dále popsáním způsobem. Jestliže v následující části popisu nejsou obecné substituenty, vyskytující se v uvedených vzorcích, specificky definovány, znamená to, že jejich významy jsou v souladu s první definicí každého obecného substituentu, uvedenou v popisné části.

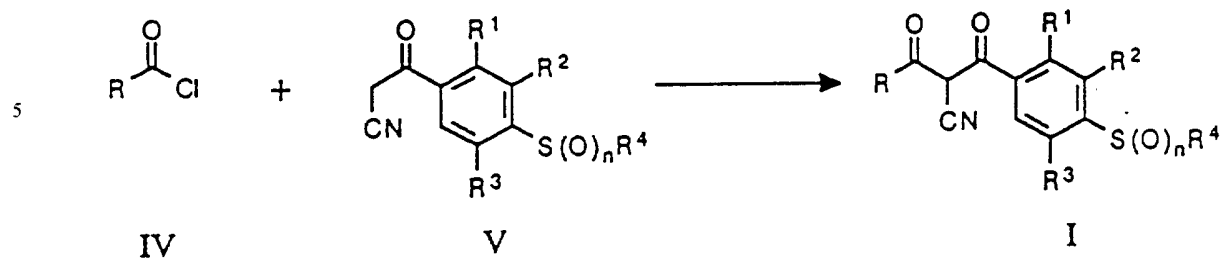
35 Je třeba uvést, že v dále popsáných způsobech přípravy sloučenin podle vynálezu mohou být sledy jednotlivých reakčních stupňů prováděny v různých pořadích, přičemž pro přípravu požadovaných sloučenin může být žádoucí použít vhodné ochranné skupiny.

40 V souladu s jedním provedením vynálezu mohou být sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém n znamená 0 nebo 2, připraveny reakcí beta-ketonitrilu obecného vzorce II s benzoylchloridem obecného vzorce III, kde n znamená 0 nebo 2, podle následujícího reakčního schématu:



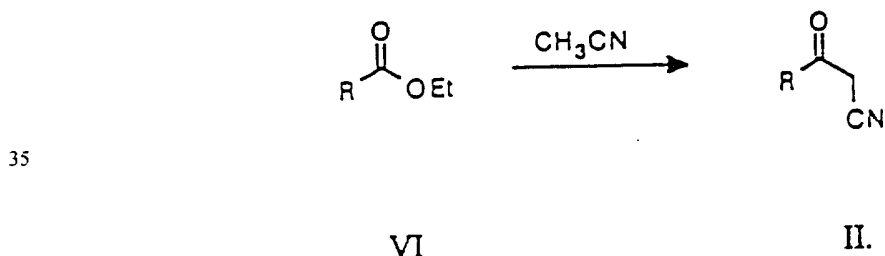
50

V souladu s dalším provedením vynálezu mohou být sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém n znamená 0 nebo 2, připraveny reakcí beta-ketonitrilu obecného vzorce V, ve kterém n znamená 0 nebo 2, s chloridem kyseliny obecného vzorce IV podle následujícího reakčního schématu:

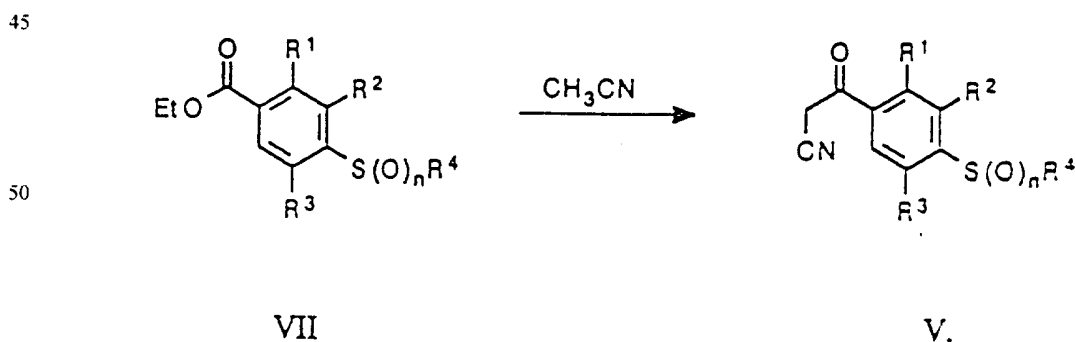


Obecně se tyto reakce s výhodou provádějí v přítomnosti báze v rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědel. Takovými vhodnými bázemi jsou hydridy, hydroxidy nebo alkokidy nebo soli kovů (například alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, výhodně alkalických kovů), jakými jsou hydrid sodný, hydrid lithný, hydroxid sodný, hydroxid draselný nebo ethoxid hořečnatý nebo methoxid hořečnatý nebo uhličitán draselný, a organické báze, jako triethylamin. Vhodnými rozpouštědly, ve kterých se provádí uvedené reakce, jsou ethery, jako tetrahydrofuran, uhlovodíky, jako toluen, halogenované uhlovodíky, jako dichlormethan. Tyto reakce mohou být prováděny při teplotě mezi 0 °C a teplotou varu použitého rozpouštědla.

Meziprodukty pro přípravu sloučenin obecného vzorce I mohou být připraveny použitím známých metod nebo modifikovaných verzí těchto metod. Tak například beta-ketonitrily obecného vzorce II mohou být připraveny z chloridů kyseliny obecného vzorce IV řadou metod, které jsou velmi dobře popsány v chemické literatuře. Z těchto metod lze například uvést metodu popsanou Krauss-em a kol. v Synthesis, 1983, 308 nebo metodu popsanou Muth-em v J. Org. Chem., 1960, 25, 736. Alternativně mohou být estery obecného vzorce VI uvedeny v reakci s acetonitrilem v souladu s metodou, popsanou Abramovitch-em a Hauser-em v J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2720, za vzniku beta-ketonitrilů obecného vzorce II:



Meziproduktové beta-ketonitrily obecného vzorce V, ve kterém n znamená 0, mohou být připraveny z benzoylchloridů obecného vzorce III, ve kterém n znamená 0, nebo z ethylbenzoátů obecného vzorce VII, ve kterém n znamená 0, postupem, který je analogický s výše uvedenou přípravou beta-ketonitrilů obecného vzorce II:



Meziproduktové chloridy kyselin obecného vzorce III nebo IV jsou obecně známými sloučeninami nebo mohou být připraveny z odpovídající karboxylových kyselin obecně přijatými metodami, například působením thionylchloridem v chloroformu za zahřívání reakční směsi na teplotu varu pod zpětným chladičem.

5

Interkonverze sloučenin obecného vzorce I nebo meziproduktů může být provedena za použití známých metod nebo modifikovaných verzí těchto známých metod. Sloučeniny, ve kterých n znamená 1 nebo 2, mohou být připraveny oxidací sloučenin, ve kterých n znamená 0, za použití například kyseliny 3-chlorperoxybenzoové v inertním rozpouštědle, jakým je dichlormetan, při teplotě z teplotního rozmezí vymezeného teplotou $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a teplotou varu použitého rozpouštědla.

10

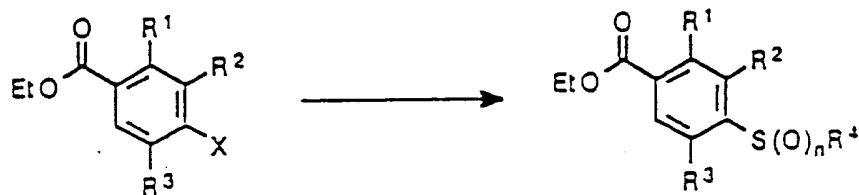
Sloučeniny, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 znamená atom halogenu, mohou být připraveny z odpovídajících sloučenin, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 je nahražen nesubstituovanou aminovou skupinou, Sandmayerovou reakcí. Tato reakce může být provedena za použití nitritu sodného v přítomnosti kyseliny, jakou je kyselina chlorovodíková nebo kyselina bromovodíková, a následného působení například chloridu mědného nebo bromidu mědného při teplotě od okolní teploty až do teploty $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Alternativně může být diazotace provedena za použití alkylnitritu, jakým je terc.butylnitrit, v přítomnosti halogenačního činidla, jakým je chlorid mědnatý nebo bromoform v inertním rozpouštědle, jakým je acetonitril.

20

Estery obecného vzorce VII, ve kterém n znamená 0, mohou být připraveny reakcí sloučenin obecného vzorce VIII, ve kterém X znamená nitro-skupinu nebo atom chloru nebo atom bromu, s alkylmerkaptanem (tj. $R^4\text{SH}$) v přítomnosti báze v inertním rozpouštědle:

25

30



VIII

VII

35

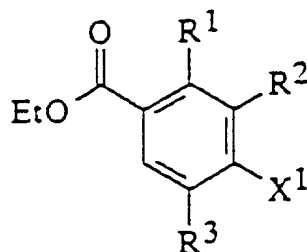
Vhodnými bázemi jsou hydroxid sodný a uhlíčan draselný, zatímco vhodnými inertními rozpouštědly jsou dimethylformamid a dimethylsulfoxid. Tato reakce může být prováděna při teplotě z teplotního rozmezí vymezeného okolní teplotou a teplotou $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

40

Estery obecného vzorce VII, ve kterém n znamená 0, mohou být rovněž připraveny ze sloučenin obecného vzorce VIIIa:

45

50



VIIIa

ve kterém X^1 znamená nesubstituovanou aminovou skupinu, působením alkylnitritu, jakým je terc.butylnitrit, a dialkylsulfidu v přítomnosti inertního rozpouštědla, například chloroformu, při teplotě z teplotního rozmezí vymezeného okolní teplotou a teplotou varu použitého rozpouštědla.

- 5 Sloučeniny, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 je nahražen nesubstituovanou aminovou skupinou, mohou být připraveny redukcí sloučenin, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 znamená nitro-skupinu, například chloridem cínatým a kyselinou chlorovodíkovou.

- 10 Sloučeniny, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 znamená kyanoskupinu, mohou být připraveny ze sloučenin, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 znamená skupinu CO_2R^5 , hydrolýzou odpovídající karboxylové kyseliny, ve které R^5 je nahražen atomem vodíku, konverzí na odpovídající halogenid, například reakcí s thionylchloridem, působením amoniaku za vzniku amidu, a dehydratací, například působením oxychloridu fosforečného. Sloučeniny, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 znamená nitro-skupinu, mohou být připraveny oxidací odpovídajících sloučenin, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 je nahražen nesubstituovanou aminovou skupinou, například reakcí s kyselinou trifluorperoctovou.

- 20 V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů provedení vynálezu, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen formulací patentových nároků.

Příklady provedení vynálezu

25

Příklad 1

- Příprava 1-/2-chlor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-4,4-dimethyl-1,3-pentandion (sloučenina A)

30

- Ke směsi absolutního ethanolu (10 ml) a tetrachlormetanu (1 ml) se pod inertní atmosférou a při okolní teplotě přidají hořčkové třísky (0,2 g). Reakční směs se rozmíchá a reakce se téměř okamžitě rozběhne (lze pozorovat kypění reakční směsi). K reakční směsi se přidá 4,4-dimethyl-3-oxopentannitril (1 g) v absolutním ethanolu (4 ml) a získaná suspence se mírně zahřívá až do okamžiku, kdy již veškerý hořčík zreagoval (přibližně 30 minut). Získaný žlutý roztok se potom odpaří k suchu, načež se k odparku přidá toluen (30 ml) a rozpouštědla se odpaří. Zbylý pevný podíl se suspenduje v bezvodém toluenu (20 ml) a získaná směs se ohřeje na teplotu 50 °C. Přidá se suspence 2-chlor-4-(methylsulfonyl)benzoylchloridu v bezvodém toluenu (10 ml). Reakční směs se potom zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny, načež se ochladí na okolní teplotu a ponechá přes noc v klidu. K reakční směsi se potom přidá 6N vodný roztok kyseliny chlorovodíkové (70 ml) a obě vrstvy se intenzivně míchají až do okamžiku, kdy se pevný podíl rozpustí. Vrstvy se oddělí a vodná vrstva se extrahuje etherem (dvakrát 30 ml podíly). Organické extrakty se sloučí s organickou vrstvou a extrahují nasyceným vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného (třikrát 50 ml podíly). Bázické extrakty se okyselí na hodnotu pH 6 opatrným přidávkem koncentrované kyseliny chlorovodíkové a získaný roztok se extrahuje etherem. Etherové extrakty se sloučí, promyjí vodou a vysuší nad síranem hořečnatým. Po oddělení sušícího činidla filtrací a odpaření rozpouštědel se získá 0,85 g světlehnědého pevného produktu. Tento produkt se suspenduje ve vroucím cyklohexanu, načež se k získané suspensi přidá ethylacetát v množství postačujícím k rozpuštění pevného podílu. Po ochlazení na okolní se sraženina izoluje filtrací, načež se vysuší. Tímto způsobem se získá 1-/2-chlor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-4,4-dimethyl-1,3-pentandion (sloučenina A) ve formě světlehnědého pevného produktu.

50

Výtěžek: 0,6 gramu;
teplota tání: 144 °C.

Obdobným způsobem se získají následující sloučeniny:

5

sloučenina B:

1-/2-chlor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-propandion;

jako výchozí látky se použijí 3-cyklopropyl-3-oxopropannitril a 2-chlor-4-(methylsulfonyl)-benzoylchlorid;

10
teplota tání: 145 °C;

sloučenina C:

2-kyano-3-cyklopropyl-1-/4-(methylsulfonyl)-2-trifluormethylfenyl/-1,3-propandion;

jako výchozí látky se použijí 3-cyklopropyl-3-oxopropannitril a 4-(methylsulfonyl)-2-trifluor-methylbenzoylchlorid;

15
teplota tání: 139 °C;

sloučenina D:

1-/2-chlor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-1,3-pentandion;

20
jako výchozí látky se použijí 3-oxopentanonitril a 2-chlor-4-(methylsulfonyl)benzoylchlorid;
teplota tání: 128 °C;

sloučenina E:

1-/2-chlor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-4-methyl-1,3-hexandion;

25
jako výchozí látky se použijí 3-oxo-4-methylhexannitril a 2-chlor-4-(methylsulfonyl)benzoyl-chlorid;

teplota tání: 110 °C;

sloučenina F:

30
1-/2-chlor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-1,3-hexandion;

jako výchozí látky se použijí 3-oxohexannitril a 2-chlor-4-(methylsulfonyl)benzoylchlorid;
teplota tání: 90 °C;

sloučenina G:

35
2-kyano-4,4-dimethyl-1-/4-(methylsulfonyl)-2-trifluormethylfenyl/-1,3-pentandion;

jako výchozí látky se použijí 4,4-dimethyl-3-oxopentannitril a 4-(methylsulfonyl)-2-trifluor-methylbenzoylchlorid;

teplota tání: 123 °C;

40
sloučenina H:

2-kyano-1-/4-(methylsulfonyl)-2-trifluormethylfenyl/-3-(1-methylcyklopropyl)-1,3-propandion;

jako výchozí látky se použijí 3-(1-methylcyklopropyl)-3-oxopropannitril a 4-(methylsulfonyl)-2-trifluormethylbenzoylchlorid;

teplota tání: 131 °C;

45

sloučenina I:

2-kyano-1-/4-(methylsulfonyl)-2-trifluormethylfenyl/-1,3-butandion;

jako výchozí látky se použijí 3-oxobutanitril a 4-(methylsulfonyl)-2-trifluormethylbenzoyl-chlorid;

50
teplota tání: 150 °C;

sloučenina J:

1-/2-chlor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-propandion;

jako výchozí látky se použijí 3-cyklopropyl-3-oxopropannitril a 2-chlor-4-(methylsulfonyl)-

benzoylchlorid;
teplota tání: 90,5 °C;

sloučenina K:

- 5 2-kyano-3-cyklopropyl-1-/2-fluor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-1,3-propandiol;
jako výchozí látky se použijí 3-cyklopropyl-3-oxopropannitril a 2-fluor-4-(methylsulfonyl)-
benzoylchlorid;
teplota tání: 142 °C;

10 sloučenina L:

1-/2-chlor-4-(ethylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-propandion;
jako výchozí látky se použijí 3-cyklopropyl-3-oxopropannitril a 2-chlor-4-(ethylsulfonyl)benzo-
ylchlorid;
teplota tání: 142 °C;

15

sloučenina M:

2-kyano-3-cyklopropyl-1-/4-(methylsulfenyl)-2-trifluormethylfenyl/-1,3-propandion, mající
formu žluté gumy;

- 20 jako výchozí látky se použijí 3-cyklopropyl-3-oxopropannitril a 4-(methylsulfenyl)-2-trifluor-
methylbenzoylchlorid;

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:
(CDCl₃)

- 25 1,2(m,2H),
1,4(m,2H),
2,3(m,1H),
2,4(s,3H),
7,3-7,6(m,3H);

sloučenina N:

- 30 2-kyano-3-cyklopropyl-1-/2-methoxy-4-(methylsulfenyl)fenyl/-1,3-propandion;
jako výchozí látky se použijí 3-cyklopropyl-3-oxopropannitril a 2-methoxy-4-(methylsulfenyl)-
benzoylchlorid;
teplota tání: 108 °C;

sloučenina O:

- 35 1-/2-brom-3-methoxy-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-1,3-butandion;
jako výchozí látky se použijí 3-oxobutannitril a 2-brom-3-methoxy-4-(methylsulfonyl)benzoyl-
chlorid;
teplota tání: 111 °C;

40 sloučenina P:

1-/2,3-dichlor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-(1-methylcyklopropyl)-1,3-propandion;
jako výchozí látky se použijí 3-(1-methylcyklopropyl)-3-oxopropannitril a 2,3-dichlor-4-(methyl-
sulfonyl)benzoylchlorid;
teplota tání: 179,5 °C;

45

sloučenina Q:

1-/2-chlor-3-methoxy-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-propandion;
jako výchozí látky se použijí 3-cyklopropyl-3-oxopropannitril a 2-chlor-3-methoxy-4-(methyl-
sulfonyl)benzoylchlorid;

- 50 teplota tání: 147,5 °C;

sloučenina R:

1-/2-chlor-3-methoxy-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-1,3-butandion;
jako výchozí látky se použijí 3-oxobutannitril a 2-chlor-3-methoxy-4-(methylsulfonyl)benzoyl-

chlorid;
teplota tání: 123 °C;

sloučenina S:

- 5 1-/2-brom-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-propandion;
jako výchozí látky se použijí 3-cyklopropyl-3-oxopropannitril a 2-brom-4-(methylsulfonyl)-
benzoylchlorid;
teplota tání: 165 °C;

10 sloučenina T:

1-/2-brom-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-(1-methylcyklopropyl)-1,3-propandion;
jako výchozí látky se použijí 3-(1-methylcyklopropyl)-3-oxopropannitril a 2-brom-4-(methyl-
sulfonyl)benzoylchlorid;
teplota tání: 146 °C;

15

sloučenina U:

2-kyano-3-(1-methylcyklopropyl)-1-/4-(ethylsulfonyl)-2-trifluormethylfenyl/-1,3-propandion ve
formě sklovitého produktu;

- 20 jako výchozí látky se použijí 3-(1-methylcyklopropyl)-3-oxopropannitril a 4-(ethylsulfonyl)-2-
trifluormethylbenzoylchlorid;

¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

DMSO-d ₆)	0,5(m,2H),
	0,85(m,2H),
	1,3(t,3H),
25	1,35(s,3H),
	3,05(q,2H),
	7,1-7,7(m,3H);

sloučenina V:

- 30 1-/2-chlor-3-methoxy-4-(methylsulfonyl)-2-kyano-3-(1-methylcyklopropyl)-1,3-propandion;
jako výchozí látky se použijí 3-(1-methylcyklopropyl)-3-oxopropannitril a 2-chlor-3-methoxy-4-
(methylsulfonyl)benzoylchlorid;
teplota tání: 127 °C.

- 35 Následující příklady se týkají přípravy meziproduktů, použitelných při přípravě sloučenin podle
vynálezu.

Příklad 1 (a)

40

Příprava 4,4-dimethyl-3-oxopentannitrilu

- Kyselina kyanooctová (8,5 g) se rozpustí v tetrahydrofuranu (300 ml) uloženém pod inertní
atmosférou a získaný roztok se ochladí za použití lázně suchý led-aceton. V průběhu jedné
45 hodiny se po kapkách přidá butyllithium (80 ml 2,5M roztoku v hexanu). Během uvedeného
přídavku se interní reakční teplota udržuje pod -65 °C. Reakční směs se potom míchá na lázni
suchý led-aceton po dobu jedné hodiny, načež se lázeň odstaví a reakční směs se míchá po dobu
další hodiny, přičemž v průběhu této doby vzroste interní reakční teplota na -45 °C. Získaná
reakční směs se ochladí na teplotu -70 °C, načež se během 30 minut po kapkách přidá
50 trimethylacetylchlorid (6,0 g) v tetrahydrofuranu (50 ml), přičemž se udržuje teplota reakční
směsi na teplotě nižší než -65 °C. Reakční směs se potom míchá na lázni suchý led-aceton po
dobu jedné hodiny, načež se nechá přes noc ohřát na okolní teplotu. Získaná směs se okyslí
přidáním 2N vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové (200 ml) a zředí dichlormethanem
(500 ml). Vrstvy se oddělí a vodná vrstva se extrahuje dichlormethanem. Sloučené organické

vrstvy se vysuší nad síranem hořečnatým, sušicí činidlo se odstraní filtrací a rozpouštědla se odeženou odpařením. Zbytek po odpaření se rozpustí v etheru (200 ml) a etherický roztok se extrahuje 2N vodným roztokem hydroxidu sodného (dvakrát 50 ml podíly). Ke sloučeným vodným extraktům se přidá koncentrovaná kyselina chlorovodíková v množství nezbytném k nastavení hodnoty pH roztoku 1. Získaná směs se extrahuje etherem. Sloučené extrakty se

5 vysuší nad síranem hořečnatým, sušicí činidlo se odstraní filtrací a rozpouštědla se odeženou odpařením. Tímto způsobem se získá 4,4-dimethyl-3-oxopentannitril ve formě oranžového oleje, který pomalu tuhne.

10 Výtěžek: 5,6 g;
teplota tání: 60 °C.

Příklad 2 (a)

15 Kyselina kyanooctová (8,5 g) se rozpustí v bezvodém tetrahydrofuranu (250 ml), uloženém pod inertní atmosférou a takto získaný roztok se ochladí za použití lázně suchý led-aceton. V průběhu jedné hodiny se po kapkách přidá butyllithium (80 ml 2,5M roztoku v hexanu). V průběhu uvedeného přídatku se udržuje interní reakční teplota na teplotě nižší než -65 °C. Reakční směs

20 se potom míchá po dobu jedné hodiny na lázni suchý led-aceton, načež se chladicí lázeň odstaví a reakční směs se míchá ještě hodinu, přičemž v průběhu této doby vzroste interní teplota na 15 °C. Získaná reakční směs se ochladí na teplotu -70 °C a ke směsi se během 20 minut po kapkách přidá cyklopropankarbonylchlorid (5,2 g) v tetrahydrofuranu (50 ml), přičemž se teplota reakční směsi udržuje na teplotě nižší než -65 °C. Reakční směs se potom míchá jednu hodinu,

25 načež se nechá ohřát na okolní teplotu přes noc. Získaná směs se okyselí přidáním 2N vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové (200 ml) a zředí dichlormethanem (500 ml). Vrstvy se oddělí a vodná vrstva se extrahuje dichlormethanem. Sloučené organické vrstvy se vysuší, zfiltrují a zbaví rozpouštědla, přičemž se získá 7,5 g oranžového oleje. Tento surový produkt se chromatografuje na silikagelu, přičemž se získá 3-cyklopropyl-3-oxopropannitril ve formě

30 světleoranžového oleje.

Výtěžek: 4,0 g;
¹H-nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(CDCl₃)

35 0,9-1,3(m,4H),
1,9-2,1(m,1H),
3,66(s,2H).

Benzoylchloridy se připraví zahříváním příslušně substituovaných benzoových kyselin s thionylchloridem po dobu 3 hodin. Přebytek thionylchloridu se odežene odpařením a benzoylchloridy se použijí přímo bez dalšího čištění.

40

Příklad 3 (a)

45 K míchané suspensi surového 2-fluor-4-(methylsulfenyl)toluenu (25,37 g) ve vodě, zahřáté přibližně na teplotu 90 až 100 °C, se přidá manganistan draselný (119,2 g). Směs se pozvolna ochladí a zfiltruje. Oddělený pevný podíl se důkladně promyje horkou vodou. Filtrát se extrahuje dichlormethanem. Vodná vrstva se okyselí na hodnotu pH 1 a extrahuje ethylacetátem. Organický extrakt se vysuší nad síranem hořečnatým a takto vysušený extrakt se zfiltruje.

50 Získaný filtrát se odpaří k suchu. Tímto způsobem se získá kyselina 2-fluor-4-(methylsulfonyl)-benzoová ve formě oranžového pevného produktu.

Výtěžek: 15,9 g;
teplota tání: 188 °C.

Příklad 4 (a)

Ke směsi 3-fluor-4-methylanilinu (5 g) a dimethyldisulfidu (36 ml) v chloroformu se přidá terc.butylnitrit (4 ml). Po rozběhnutí reakce se současně přidá terc.butylnitrit (22 ml) a roztok 3-fluor-4-methylanilinu (20,0 g) v chloroformu. Takto získaná směs se potom míchá při okolní teplotě po dobu dvou hodin. Získaná směs se potom promyje vodou 2M vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové a opětovně vodou, načež se vysuší nad síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří k suchu. Tímto způsobem se získá 2-fluor-4-(methylsulfenyl)toluen ve formě červeného oleje, který se použije přímo bez dalšího čištění.

Výtěžek: 25,37 g.

Jestliže se postupuje stejným způsobem, potom se z příslušně substituované výchozí látky připraví následující sloučenina:

2-brom-5-(ethylsulfenyl)benzotrifluorid,
teplota tání: 105-112 °C (931 Pa).

Příklad 5 (a)

K míchanému a chlazenému roztoku kyseliny 4-(ethylfenyl)-2-trifluormethylbenzoové (20 g) a anhydridu kyseliny octové (10,1 ml) v kyselině octové po kapkách přidá hydrogenperoxid (30%, 62,3 ml), přičemž se udržuje teplota reakční směsi na teplotě nižší než 10 °C. Reakční směs se potom míchá při teplotě 0 °C po dobu jedné hodiny, načež se míchá při okolní teplotě po dobu dvou hodin a konečně se zahřívá na teplotu 70 °C po dobu dvou hodin. Reakční směs se ochladí a takto ochlazená reakční směs se potom nalije na led. Takto získaná směs se potom extrahuje ethylacetátem. Získaný organický extrakt se promyje vodou, posléze vodným roztokem síranu železnatého a konečně opět vodou. Promytý extrakt se potom vysuší nad síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří k suchu, přičemž se získá kyselina 4-(ethylsulfonyl)-2-trifluormethylbenzoová ve formě bělavého pevného produktu.

Výtěžek: 21,5 g;

nukleární magnetickorezonanční spektrum:
(CDCl₃)

1,25(t,3H),
3,15(q,2H),
7,8(d,1H),
8,0(d,1H),
8,1(s,1H).

Příklad 6 (a)

K míchanému roztoku 2-brom-5-(ethylsulfenyl)benzotrifluoridu (80,0 g) v bezvodém etheru se po kapkách přidá roztok n-butyllithia v hexanu (2,5 M, 115 ml), přičemž se teplota reakční směsi udržuje na teplotě nižší než -70 °C. Reakční směs se míchá při teplotě -78 °C po dobu jedné hodiny a třiceti minut, načež se směs nalije na pelety pevného oxidu uhličitého (suchý led). Takto získaná směs se potom míchá po dobu dvaceti minut, načež se k ní přidá 2M vodný roztok kyseliny chlorovodíkové. Vrstvy se rozdělí a organická vrstva se promyje vodou, vysuší nad síranem hořečnatým a zfiltruje. Získaný filtrát se potom odpaří k suchu, zbytek se rozetře s cyklohexanem a zfiltruje. Tímto způsobem se získá kyselina 4-(ethylsulfenyl)-2-trifluormethylbenzoová ve formě bělavého produktu, tajícího při teplotě 133,5 °C.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob kontroly růstu plevelů (tj. nežádoucí vegetace) v dané lokalitě, jehož podstata spočívá v tom, že se do uvedené lokality aplikuje herbicidně účinné množství alespoň jednoho 2-kyano-1,3-dionového derivátu obecného vzorce I nebo jeho zemědělsky přijatelné soli. Pro tento účel jsou tyto 2-kyano-1,3-dionové deriváty normálně
 5 použity ve formě herbicidních kompozic (tj. v kombinaci s kompatibilními ředidly nebo nosiči a/nebo povrchově aktivními činidly vhodnými pro použití v herbicidních kompozicích).

Sloučeniny podle vynálezu obecného vzorce I vykazují herbicidní účinnost vůči dvouděložným (tj. širokolistým) a jednoděložným (tj. travinovitým) plevelům při pre- a/nebo postemergentní
 10 aplikaci.

Pod pojmem "preemergentní aplikace" se zde rozumí aplikace do půdy, ve které jsou přítomna semena nebo semenáče plevelů, před vzejitím plevelů nad úroveň půdy. Pod pojmem "postemergentní aplikace" se zde rozumí aplikace na vzdušné nebo obnažené části plevelů, které vzešly
 15 nad povrch půdy. Sloučeniny obecného vzorce I mohou být například použity pro kontrolu růstu

- širokolistých plevelů, mezi které patří například *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Bidens pilosa*, *Chenopodium album*, *Galium aparine*, *Ipomoea* spp., *Ipomoea purpurea*, *Sesbania exaltata*, *Sinapis arvensis*, *Solanum nigrum* a *Xanthium strumarium*,
 20

- travinovitých plevelů, mezi které například patří *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa crus-galli*, *Eleusine indica* a *Setaria* spp., například *Setaria faberii* nebo *Setaria viridis*, a

25 - šáchorovitých plevelů, mezi které patří například *Cyperus esculentus*.

Aplikované množství sloučenin obecného vzorce I se mění v závislosti na charakteru plevelů, jehož růst je kontrolován, na použité kompozici, na době aplikace a na klimatických a půdních podmínkách, jakož i na povaze užitkové plodiny v případě, že se kontrola růstu plevelů provádí
 30 na ploše, na které roste užitková plodina. V případě, že se herbicidně účinná látka aplikuje na pozemek, na kterém roste užitková plodina, potom by aplikační dávka měla být dostatečná k účinné kontrole plevelů, aniž by tato dávka způsobila podstatné permanentní poškození užitkové plodiny. Berou-li se v úvahu tyto okolnosti, potom obecně poskytují dobré výsledky aplikační dávky 0,01 až 5 kg účinné látky na hektar ošetřené plochy. Je však samozřejmé, že
 35 mohou být použity vyšší nebo nižší aplikační dávky, a to v závislosti na každém konkrétním řešení případu kontroly růstu rostlin.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být použity pro selektivní kontrolu růstu plevelů, například pro kontrolu růstu těch druhů plevelů, které již byly zmíněny výše, pre- nebo postemergentní
 40 aplikací směřovaným nebo nesměrovaným způsobem, například směřovaným nebo nesměrovaným postřikem, na lokalitu zamořenou plevellem, kterou je plocha, která je použita nebo má být použita pro kultivaci užitkových plodin, například obilovin, zejména pšenice, ječmene, ovsa, kukuřice a rýže, soji, polních a zakrslých fazolí, hrachu, vojtěšky, bavlny, podzemnice olejné, lnu, cibule, mrkve, zelí, olejnatého semene, řepky, slunečnice, cukrové řepy, nebo permanentní
 45 nebo setá pastvina, před nebo po zasetí užitkové plodiny nebo po vzejití užitkové plodiny. Pro selektivní kontrolu růstu plevelů v lokalitě zamořené plevellem, kterou je plocha, která je použita nebo která má být použita pro kultivaci užitkových plodin, například výše uvedených kulturních plodin, jsou obzvláště vhodné aplikační dávky 0,01 až 4,0 kg, výhodně 0,01 až 2 kg, účinné látky na hektar ošetřené plochy.

50 Sloučeniny obecného vzorce I mohou být rovněž použity pro kontrolu růstu plevelů, zejména výše uvedených plevelů, pre- nebo postemergentní aplikací ve zbudovaných sadech nebo na jiných plochách s porostem stromů, například v lesích, lesících a parcích, a na plantážích, například na plantážích cukrové třtiny, plantážích palmy olejné a na kaučukových plantážích. Pro

tento účel může být použita směrovaná nebo nesměrovaná aplikace (například směrovaný nebo nesměrovaný postřik) na plevel nebo na půdu, ve které se předpokládá růst plevelu, a to před nebo po zasazení stromů nebo rostlin v aplikačních dávkách 0,25 až 5 kg, výhodně 0,5 až 4 kg, účinné látky na hektar ošetřené plochy.

5

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být rovněž použity pro kontrolu růstu plevelů, zejména těch plevelů, které již byly uvedeny výše, v lokalitách, které nejsou plochami s růstem užitkových plodin, avšak na kterých je růst plevelů přesto nežádoucí.

10

Příklady takových lokalit, které nejsou plochami s růstem užitkových plodin, jsou letištní plochy, tovární pozemky, železniční násypy, říční břehy, závlahové nebo jiné vodní kanály, křoví, ladem ležící a nekultivovaná půda, a to zejména v případě, kdy se kontrola růstu plevelů provádí za účelem zmenšení nebezpečí vzniku a šíření požárů. V případě, že se účinné látky použijí pro tyto účely, kdy je mnohdy žádán spíše totální herbicidní účinek, potom se tyto účinné sloučeniny normálně aplikují v dávkách, které jsou vyšší než dávky, použité na plochách, na kterých rostou užitkové plodiny. Přesná aplikační dávka bude v těchto případech záviset na povaze vegetace, jejíž růst má být kontrolován a na požadovaném stupni herbicidního účinku.

15

20

Pro tyto účely je zejména vhodná pre- nebo postemergentní aplikace, výhodně preemergentní aplikace, provedená směrovaným nebo nesměrovaným způsobem (například směrovaný nebo nesměrovaný postřik) v aplikačních dávkách 1 až 20 kg, výhodně 5 až 10 kg, účinné látky na hektar ošetřené plochy.

25

V případě použití pro kontrolu růstu plevelů preemergentní aplikací, mohou být sloučeniny obecného vzorce I inkorporovány do půdy, ve které se očekává růst plevelu. Je třeba uvést, že v případě, kdy se sloučeniny obecného vzorce I použijí pro kontrolu růstu plevelu postemergentní aplikací, tj. aplikací na vzdušné nebo obnažené části vzešlého plevelu, potom sloučeniny obecného vzorce I rovněž přichází do styku s půdou a mohou takto rovněž provádět preemergentní kontrolu v půdě později klíčících plevelů.

30

V případě, že je žádoucí dlouhodobá kontrola růstu plevelu, potom může být aplikace sloučenin obecného vzorce I případně opakována.

35

Předmětem vynálezu je rovněž kompozice vhodná pro herbicidní použití, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje jeden nebo více 2-kyano-1,3-dionových derivátů obecného vzorce I nebo jeho zemědělsky přijatelnou sůl v kombinaci s jedním nebo více kompatibilními, herbicidně přijatelnými ředidly nebo nosiči a/nebo povrchově aktivními činidly, přičemž 2-kyano-1,3-dionový derivát nebo jeho sůl je výhodně v uvedených ředidlech nebo nosičích homogenně dispergován /uvedenými kompatibilními, herbicidně přijatelnými ředidly nebo nosiče jsou zde míněny ředidla a nosiče typu, který je akceptován jako vhodný pro přípravu herbicidních kompozic a který je kompatibilní se sloučeninami obecného vzorce I; to samé platí o povrchově aktivních činidlech/. Výraz "homogenně dispergován" zde zahrnuje kompozice, ve kterých jsou sloučeniny obecného vzorce I rozpuštěny v ostatních složkách. Výraz "herbicidní kompozice" je zde použit v širším smyslu a zahrnuje nejen kompozice, které jsou již připraveny k použití jako herbicidy, ale také koncentráty, které musí být před použitím zředěny. S výhodou tyto kompozice obsahují 0,05 až 90 % hmotnostních jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I.

40

45

50

Herbicidní kompozice mohou obsahovat jak ředidlo nebo nosič, tak i povrchově aktivní činidlo (například smáčecí činidlo, dispergační činidlo nebo emulgační činidlo). Povrchově aktivní činidla, která mohou být přítomna v herbicidních kompozicích podle vynálezu mohou být činidla ionogenního nebo neionogenního typu, jakými jsou například sulforicinoleáty, kvartérní amoniové deriváty, produkty na bázi kondenzátů ethylenoxidu s alkyl- a polyarylfenoly, například nonyl- nebo oktylfenoly, nebo estery karboxylových kyselin odvozené d anhydrosorbitolů, které byly učiněny rozpustnými etherifikací volných hydroxylových skupin kondenzací

s ethylenoxidem, soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin esterů kyseliny sírové a sulfonových kyselin, například dinonyl- a dioktylnatriumsulfosukcináty a soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin vysokomolekulárních derivátů sulfonových kyselin, například lignosulfonát sodný a draselný a alkylbenzensulfonát sodný a vápenatý.

5

Vhodně mohou herbicidní kompozice podle vynálezu obsahovat až 10 % hmotnostních, například 0,05 až 10 % hmotnostních, povrchově aktivního činidla, i když herbicidní kompozice podle vynálezu mohou obsahovat i vyšší množství povrchově aktivního činidla, například až 15 % hmotnostních v případě kapalných emulgovatelných suspensních koncentrátů a až 25 % hmotnostních v případě kapalných ve vodě rozpustných koncentrátů.

10

Příklady vhodných pevných ředidel nebo nosičů jsou křemičitan hlinitý, talek, kalcinovaná magnésie, křemelina, fosforečnan vápenatý, práškový korek, absorpční saze a hlínky, například kaolin nebo bentonit. Pevné kompozice (které mohou mít formu popraší, granulí nebo smáčitelných prášků) se výhodně připraví rozemletím sloučenin obecného vzorce I s pevnými ředidly nebo impregnováním pevných ředidel nebo nosičů roztoky sloučenin obecného vzorce I v těkavých rozpouštědlech, odpařením rozpouštědel a případně rozemletím produktu s cílem získání prášku. Granulované formulace mohou být připraveny absorpcí sloučenin obecného vzorce I (rozpuštěných ve vhodných rozpouštědlech, která mohou být případně těkavá) na pevná ředidla nebo nosiče v granulované formě a případně odpařením rozpouštědel, nebo granulováním kompozic v práškové formě, získané výše popsaným způsobem. Pevné herbicidní kompozice, zejména smáčitelné prášky a granulované kompozice, mohou obsahovat smáčecí nebo dispergační činidlo (například výše popsaného typu), které v případě, že je pevné, může rovněž sloužit jako ředidlo nebo nosič.

25

Kapalné kompozice podle vynálezu mohou mít formu vodných, organických nebo vodně-organických roztoků, suspensí a emulsí, které mohou obsahovat povrchově aktivní činidlo. Vhodnými kapalnými ředidly pro zabudování do uvedených kapalných kompozic jsou voda, glykoly, tetrahydrofurfurylalkohol, acetofenon, cyklohexanon, isoforon, toluen, xylen, minerální, živočišné a rostlinné oleje a lehké aromatické a naftenické frakce ropy (a směsi těchto ředidel). Povrchově aktivními činidly, které mohou být přítomné v uvedených kapalných kompozicích, mohou být iontové nebo neionogenní povrchově aktivní činidla (například výše popsaného typu), přičemž v případě, že jsou kapalná, mohou rovněž sloužit jako ředidla nebo nosiče.

30

Prášky, dispergovatelné granuláty a kapalné kompozice ve formě koncentrátů mohou být zředěny vodou nebo jinými vhodnými ředidly, například minerálními nebo rostlinnými oleji, zejména v případě kapalných koncentrátů, ve kterých je olej ředidlem nebo nosičem, přičemž se tímto zředěním získají kompozice připravené k bezprostřednímu použití.

35

Je-li to žádoucí, mohou být kapalné kompozice obsahující sloučeninu obecného vzorce I použity ve formě samoemulgujících koncentrátů obsahujících účinné látky rozpuštěné v emulgačních činidlech nebo rozpouštědlech obsahujících emulgační činidla, která jsou kompatibilní s účinnými látkami, přičemž se pouhým přidáním vody k takovým koncentrátům získají kompozice připravené k použití.

40

Kapalné koncentráty, ve kterých je ředidlem nebo nosičem olej, mohou být použity bez dalšího ředění za použití elektrostatické rozprašovací techniky.

Herbicidní kompozice podle vynálezu mohou rovněž obsahovat v případě, že je to žádoucí, konvenční přísady, jakými jsou adhesiva, ochranné koloidy, zahušťovadla, penetrační činidla, stabilizátory, sekvestrační činidla, antisedimentační činidla, kolorační činidla a inhibitory koroze. Tyto přísady mohou rovněž sloužit jako nosiče nebo ředidla.

50

Pokud není výslovně uvedeno jinak, jsou všechny procentické obsahy uvedené v následující části popisu hmotnostními procentickými obsahy.

Výhodnými herbicidními kompozicemi podle vynálezu jsou:

5

- vodné suspensní koncentráty, které obsahují 10 až 70 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 2 až 10 % povrchově aktivního činidla, 0,1 až 5 % zahušťovadla a 15 až 87,9 % vody,

10

- smáčitelné prášky, které obsahují 10 až 90 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 2 až 10 % povrchově aktivního činidla a 8 až 88 % pevného ředidla nebo nosiče,

- rozpustné prášky, které obsahují 10 až 90 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 2 až 40 % uhlíčitanu sodného a 0 až 88 % pevného ředidla,

15

- kapalné ve vodě rozpustné koncentráty, které obsahují 5 až 50 %, například 10 až 30 %, jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 5 až 25 % povrchově aktivního činidla a 25 až 90 %, například 45 až 85 %, s vodou mísitelného rozpouštědla, například dimethylformamidu, nebo směsi s vodou mísitelného rozpouštědla a vody,

20

- kapalné emulgovatelné suspensní koncentráty, které obsahují 10 až 70 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 5 až 15 % povrchově aktivního činidla, 0,1 až 5 % zahušťovadla a 10 až 84,9 % organického rozpouštědla,

25

- granulované kompozice, které obsahují 1 až 90 %, například 2 až 10 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 0,5 až 7 %, například 0,5 až 2 % povrchově aktivního činidla a 3 až 98,5 %, například 88 až 97,5 % granulovaného nosiče, a

30

- emulgovatelné koncentráty, které obsahují 0,05 až 90 %, výhodně 1 až 60 %, jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 0,01 až 10 %, výhodně 1 až 10 %, povrchově aktivního činidla a 9,99 až 99,94 %, výhodně 39 až 98,99 %, organického rozpouštědla.

35

Herbicidní kompozice podle vynálezu mohou rovněž obsahovat sloučeniny obecného vzorce I v kombinaci, výhodně v homogenně dispergované formě, s jednou nebo více pesticidně účinnými sloučeninami a případně s jedním nebo více kompatibilními pesticidně přijatelnými ředidly nebo nosiči, povrchově aktivními činidly a konvenčními přísadami, které již byly popsány výše.

Příklady dalších pesticidně účinných sloučenin, které mohou být zahrnuty (nebo použity společně) do herbicidních kompozic podle vynálezu, zahrnují herbicidy, například za účelem zvětšení spektra plevelových druhů, jejichž růst může být takto kontrolován, například:

40

alachlor, tj. 2-chlor-2,6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilid,

atrazin, tj. 2-chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin,

bromoxynil, tj. 3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitril,

chlortoluron, tj. N'-(3-chlor-4-methylfenyl)-N,N-dimethylmočovina,

45

cyanazin, tj. 2-chlor-4-(1-kyano-1-methylethylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin,

2,4-D, tj. kyselina 2,4-dichlorfenoxycetová,

dicamba, tj. kyselina 3,6-dichlor-2-methoxybenzoová,

difenzoquat, tj. 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliové soli,

flampropmethyl, tj. methyl-N-2-(N-benzoyl-3-chlor-4-fluoranilino)propionát,

50

fluometuron, tj. N'-(3-trifluormethylfenyl)-N,N-dimethylmočovina,

isoproturon, tj. N'-(4-isopropylfenyl)-N,N-dimethylmočovina,

nicosulfuron, tj. 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylkarbamoylsulfamoyl)-N,N-dimethylnikotinamid,

insekticidy, například syntetické pyrethroidy, například permethrin a cypermethrin, a

fungicidy, například karbamáty, například methyl-N-(1-butylkarbamoylbenzimidazol-2-yl)-karbamát, a triazoly, například 1-(4-chlorfenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon.

5 Pesticidně účinné sloučeniny a další biologicky účinné látky, které mohou být zahrnuty (nebo použity společně) do herbicidních kompozic podle vynálezu, jejichž příklady byly uvedeny výše a které jsou kyselinami, mohou být případně použity ve formě konvenčních derivátů, jakými jsou například soli alkalických kovů, soli odvozené od aminů a estery.

10 Předmětem vynálezu je rovněž výrobek obsahující alespoň jeden z 2-kyano-1,3-dionových derivátů obecného vzorce I nebo jeho zemědělsky přijatelnou sůl, nebo výhodně herbicidní kompozici, jak byla popsána výše, a výhodně herbicidní koncentrát, který musí být před použitím zředěn, obsahující alespoň jeden z 2-kyano-1,3-dionových derivátů obecného vzorce I v zásobníku pro výše uvedený derivát nebo deriváty obecného vzorce I nebo uvedenou herbicidní kompozici a instrukce, fyzicky spojené s výše uvedeným zásobníkem a uvádějící způsob, jakým
15 má být výše uvedený derivát nebo deriváty obecného vzorce I nebo herbicidní kompozice, obsažené v zásobníku, použity pro kontrolu růstu plevelů. Uvedený zásobník bude normálním zásobníkem, který se konvenčně používá pro skladování chemických látek, které jsou při okolní teplotě pevné, a herbicidních kompozic, zejména ve formě koncentrátů, a bude tvořen například konzervou z kovového plechu, která může být uvnitř pokryta vrstvou laku, nebo z plastických
20 hmot, nebo lahví ze skla nebo z plastických hmot, nebo v případě, kdy obsah zásobníku je v pevném stavu a je například tvořen granulovanou herbicidní kompozicí, krabicí například z lepenky, umělé hmoty nebo kovového plechu, nebo pytlkem.

25 Zásobníky budou mít dostatečný obsah k tomu, aby pojmulý množství 2-kyano-1,3-dionového derivátu nebo herbicidní kompozice postačující k ošetření alespoň asi 40 arů pozemku. provedeného za účelem kontroly růstu plevelů na tomto pozemku, přičemž obsah zásobníku nebude přesahovat velikost, která je ještě vhodná pro přijatelnou manipulaci s uvedeným zásobníkem. Uvedené instrukce budou fyzicky spojeny se zásobníkem, přičemž mohou být přímo natištěny na zásobníku nebo na etiketě anebo mohou být uvedeny na štítku, který je připevněn
30 k zásobníku. Instrukce budou podávat informace o obsahu zásobníku a o tom, že obsah zásobníku má být po případném zředění použit pro kontrolu růstu plevelů v aplikačních dávkách 0,01 až 20 kg účinné látky na hektar plochy určené k ošetření výše popsaným způsobem.

Následující příklady ilustrují herbicidní kompozice podle vynálezu.
35

Příklad C1

Smáčitelný prášek se připraví z následujících složek:

- 40
- účinná látka (sloučenina A): 50 % hmotnosti,
 - kondenzát nonylfenolu a ethylenoxidu obsahující 9 molů ethylenoxidu na mol fenolu: 5 % hmotnosti,
 - oxid křemičitý s mikro-jemnou velikostí částí: 5 % hmotnosti,
 - 45 - syntetický magnesiumpilíkatový nosič: 40 % hmotnosti,

přičemž se postupuje tak, že se kondenzát nonylfenolu a ethylenoxidu absorbuje na oxid křemičitý, načež se přimísí ostatní složky a směs se společně semele v kladivovém mlýnu za vzniku smáčitelného prášku.

50 Obdobným způsobem mohou být připraveny i další smáčitelné prášky nahrazením 2-kyano-1,3-dionu (sloučenina A) jinými sloučeninami obecného vzorce I.

Příklad C2

Vodný suspenzní koncentrát se připraví z následujících složek:

- 5 - účinná látka (sloučenina A): 50 % hmotn./obj.,
- kondenzát nonylfenolu a ethylenoxidu obsahující 9 molů ethylenoxidu na mol nonylfenolu: 1 % hmotn./obj.
- sodná sůl polykarboxylové kyseliny: 0,2 % hmotn./obj.,
- ethylenglykol: 5 % hmotn./obj.,
- 10 - polysacharidové zahušťovadlo na bázi xanthanové gumy: 0,15 % hmotn./obj.,
- voda, doplnit na objem 100 %,

přičemž se postupuje tak, že se všechny složky důkladně promísí a společně melou v kulovém mlýnu po dobu 24 hodin.

- 15 Stejným způsobem mohou být připraveny i další obdobné vodné koncentráty nahražením 2-kyano-1,3-dionu (sloučenina A) jinými sloučeninami obecného vzorce I.

- 20 Při dále uvedených herbicidních aplikacích byly použity reprezentativní sloučeniny obecného vzorce I.

Způsob použití herbicidních sloučenin:

Herbicidní účinnost

- 25 Příslušná množství sloučenin, použitých k ošetření rostlin, byla rozpuštěna v acetonu za vzniku roztoků, které jsou ekvivalentní aplikační dávce 4000 g sloučenin, použitých k ošetření rostlin, na hektar (g/ha). Tyto roztoky byly aplikovány v množství 260 litrů postřikové kapaliny na hektar.

- 30 a) Kontrola růstu plevelů preemergentní aplikací

Semena (plevelé nebo užitkové plodiny) byla zaseta do kořenáčů s hlinitopísčitou půdou a testované sloučeniny byly aplikovány na povrch půdy výše popsaným způsobem.

- 35 b) Kontrola růstu plevelů postemergentní aplikací

- 40 Plevelové druhy byly ponechány růst až do okamžiku, kdy byly schopné podrobit se postřiku roztoky sloučenin podle vynálezu. Jednotlivé druhy byly podrobeny uvedenému postřiku v následujících růstových stádiích:

- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| 1) širokolisté plevelé: | |
| Abutilon theophrasti: | stádium 1. až 2. listu |
| Amaranthus retroflexus: | stádium 1. až 2. listu |
| 45 Galium aparine: | stádium 1. až 2. přeslenu |
| Sinapis arvensis: | stádium 2. listu |
| Ipomea purpurea: | stádium 1. a 2. listu |
| Xanthium strumarium: | stádium druhého listu; |
| 2) travnaté plevelé: | |
| 50 Alopecurus myosuroides: | stádium 2. listu |
| Avena fatua: | stádium 1. až 2. listu |
| Echinochloa crus-galli: | stádium 2. až 3. listu |
| Setaria viridis: | stádium 2. až 3. listu; |

- 3) šáchorovité plevele:
Cyperus esculentus: stádium 3. listu.

c) Snášenlivost herbicidně účinných látek užitkovými plodinami

5

Sloučeniny podle vynálezu byly aplikovány preemergentně jako v odstavci a) nebo postemergentně (ve stádiu 3 listu) na následující užitkové plodiny: pšenice, kukuřice, rýže, soja a bavlna. Pro každý rostlinný druh a pro každý typ aplikace byl vyčleněn jeden kořenáč, který nebyl postřiku podroben vůbec a jeden kořenáč, který byl podroben postřiku pouze samotným acetone-
 10 m. Tyto kořenáče sloužily jako kontrolní pokusy. Po uvedené aplikaci byly kořenáče přeloženy do skleníku, ve kterém byly zavlažovány shora. 17 až 20 dnů po postřiku bylo provedeno vizuální vyhodnocení fytotoxicity. Výsledky kontroly růstu plevelů byly vyjádřeny jako procentické omezení růstu plevelů až vyhubení plevelů ve srovnání se stavem plevelů, nacházejících se v kontrolních kořenáčích. Snášenlivost účinných látek užitkovými plodinami
 15 byla vyjádřena jako procentické poškození užitkových plodin.

20

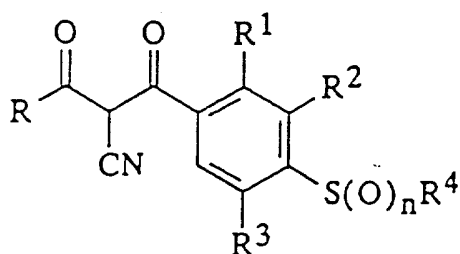
Reprezentativní sloučeniny podle vynálezu vykazují při aplikační dávce 4 kg/ha nebo nižší herbicidní účinnost vůči jednomu nebo více výše uvedených druhů plevelů; tyto sloučeniny rovněž vykazují selektivitu pro jeden nebo více výše uvedených druhů užitkových plodin.

PATENTOVÉ NÁROKY

25

1. 2-Kyano-1,3-dionové deriváty obecného vzorce I

30



35

I

40

ve kterém

45

R znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné, nebo cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jednou nebo více skupinami zvolenými z R^5 a jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné,

50

R^1 znamená atom halogenu nebo přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je substituována skupinou $-OR^5$, nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující R^5 , kyano-skupinu, $-SR^5$, $-OR^5$, $-O(CH_2)_mOR^5$ nebo $-CO_2R^5$,

R^2 a R^3 , které mohou být totožné nebo odlišné, každý znamená atom halogenu nebo atom vodíku nebo přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je substituována skupinou $-OR^5$, nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující R^5 ,

nitro-skupinu, kyano-skupinu, $-OR^5$, $-O(CH_2)_mOR^5$ nebo $-CO_2R^5$ za předpokladu, že alespoň jeden z R^2 a R^3 znamená atom vodíku,

5 R^4 a R^5 , které mohou být totožné nebo odlišné, každý znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné,

m znamená celé číslo od 1 do 3 a

10 n znamená nulu, 1 nebo 2,

jejich enolické tautomerní formy nebo zemědělsky přijatelné soli těchto enolických tautomerních forem.

15 **2.** Sloučenina podle nároku 1 obecného vzorce I, ve kterém

a) R znamená ethylovou skupinu, methylovou skupinu, n-propylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, cyklopropylovou skupinu nebo 1-methylcyklopropylovou skupinu a/nebo

20 b) R^1 znamená atom halogenu nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující skupinu $-OR^5$ a skupinu R^5 , a/nebo

c) R^2 a R^3 , které mohou být totožné nebo odlišné, každý znamená atom halogenu nebo atom
25 vodíku nebo přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je substituována skupinou $-OR^5$ nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující skupinu R^5 , $-OR^5$, $-O(CH_2)_mOR^5$, kde m znamená 2 nebo 3, a skupinu $-CO_2R^5$, za předpokladu, že alespoň jeden z R^2 a R^3 znamená atom vodíku, a/nebo

30 d) R^4 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné, a/nebo

35 e) R^5 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenu, které mohou být totožné nebo odlišné, a

f) atom halogenu znamená atom chloru, atom bromu nebo atom fluoru.

40 **3.** Sloučenina podle nároku 1 obecného vzorce I, ve kterém R^3 znamená atom vodíku.

4. Sloučenina podle nároku 1 obecného vzorce I, ve kterém R^1 znamená skupinu zvolenou z množiny zahrnující R^5 , kyanoskupinu, $-SR^5$, $-O(CH_2)_mOR^5$ a $-CO_2R^5$ a R^5 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů.

45 **5.** Sloučenina podle nároku 1 obecného vzorce I, ve kterém R znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu, isopropylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, cyklopropylovou skupinu nebo 1-methylcyklopropylovou skupinu, R^1 znamená atom chloru, atom bromu, atom fluoru, trifluormethylovou skupinu nebo methoxylovou skupinu, R^2 znamená atom vodíku, atom chloru
50 nebo methoxylovou skupinu, R^3 znamená atom vodíku, R^4 znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu a n znamená 0, 1 nebo 2.

6. Sloučenina podle nároku 1, kterou je

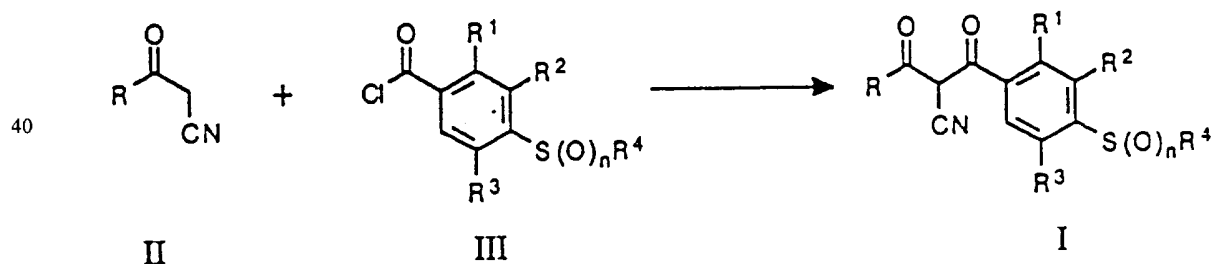
- 1-/2-chlor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-4,4-dimethyl-1,3-pentandion,
 1-/2-chlor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-propandion,
 5 2-kyano-3-cyklopropyl-1-/4-(methylsulfonyl)-2-trifluormethylfenyl/-1,3-propandion,
 1-/2-chlor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-1,3-pentandion,
 1-/2-chlor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-4-methylhexan-1,3-dion,
 1-/2-chlor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-1,3-hexandion,
 2-kyano-4,4-dimethyl-1-/4-(methylsulfonyl)-2-trifluormethylfenyl/-1,3-pentandion,
 10 2-kyano-1-/4-(methylsulfonyl)-2-trifluormethylfenyl/-3-/1-methylcyklopropyl/-1,3-propandion,
 2-kyano-1-/4-(methylsulfonyl)-2-trifluormethylfenyl/-1,3-butandion,
 1-(2-chlor-4-(methylsulfonyl)fenyl)-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-propandion,
 2-kyano-3-cyklopropyl-1-(2-fluor-4-(methylsulfonyl)fenyl)-1,3-propandion,
 1-/2-chlor-4-(ethylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-propandion,
 15 2-kyano-3-cyklopropyl-1-/4-(methylsulfonyl)-2-trifluormethylfenyl/-1,3-propandion,
 2-kyano-3-cyklopropyl-1-/2-(methoxy-4-(methylsulfonyl)fenyl)-1,3-propandion,
 1-/2-brom-3-methoxy-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-1,3-butandion,
 1-/2,3-dichlor-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-(1-methylcyklopropyl)-1,3-propandion,
 1-/2-chlor-3-methoxy-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-propandion,
 20 1-/2-chlor-3-methoxy-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-1,3-butandion,
 1-/2-brom-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-propandion,
 1-/2-brom-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-(1-methylcyklopropyl)-1,3-propandion,
 2-kyano-3-(1-methylcyklopropyl)-1-/4-(ethylsulfonyl)-2-trifluormethylfenyl/-1,3-propandion
 nebo
 25 1-/2-chlor-3-methoxy-4-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-(1-methylcyklopropyl)-1,3-propan-
 dion,

nebo její zemědělsky přijatelná sůl její enolické tautomerní formy.

- 30 7. Způsob přípravy sloučenin podle nároku 1 obecného vzorce I, **v y z n a ě n ý t í m**, že zahrnuje

a) reakci beta-ketonitrilu obecného vzorce II s benzoylchloridem obecného vzorce III, ve kterých R, R¹, R², R³ a R⁴ mají význam uvedený v nároku 1 a n znamená 0 nebo 2

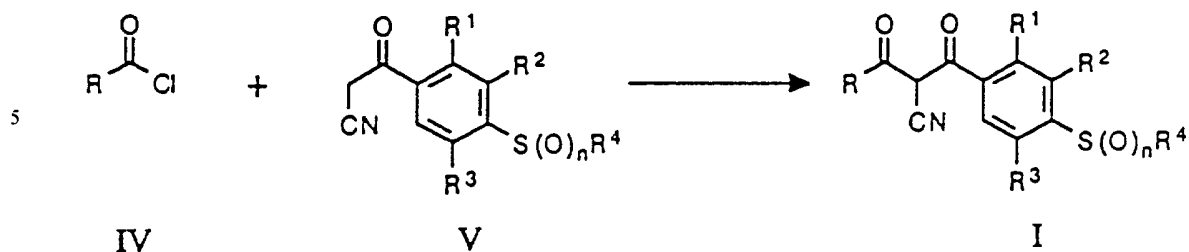
35



45

nebo

- 50 b) reakci chloridu kyseliny obecného vzorce IV s beta-ketonitrilem obecného vzorce V, ve kterých R, R¹, R², R³ a R⁴ mají význam uvedený v nároku 1 a n znamená 0 nebo 2



a/nebo

15 c) případnou oxidaci sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém n znamená 0, na sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém n znamená 1 nebo 2, a případné převedení takto získaného 2-kyano-1,3-dionu obecného vzorce I na jeho zemědělsky přijatelnou sůl.

20 8. Způsob podle nároku 7, **vyznačený tím**, že se reakce provádí v přítomnosti báze v rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědel při teplotě od 0 °C do teploty varu rozpouštědla.

25 9. Herbicidní kompozice, **vyznačená tím**, že obsahuje jako účinnou látku herbicidně účinné množství 2-kyano-1,3-dionového derivátu obecného vzorce I podle některého z nároků 1 až 6 nebo jeho zemědělsky přijatelné soli a herbicidně přijatelné ředidlo nebo nosič a případně jedno nebo více povrchově aktivních činidel.

30 10. Herbicidní kompozice podle nároku 9, **vyznačená tím**, že obsahuje 0,05 až 90 % hmotnostních účinné látky.

35 11. Herbicidní kompozice podle nároků 9 nebo 10, **vyznačená tím**, že obsahuje 0,05 až 25 % hmotnostních povrchově aktivního činidla a případně adhesivní přísadu, ochranný koloid, zahušťovadlo, penetrační činidlo, stabilisátor, sekvestrační činidlo, antisedimentační činidlo, kolorační činidlo a/nebo inhibitor koroze.

40 12. Herbicidní kompozice podle nároků 9, 10 nebo 11, **vyznačená tím**, že je ve formě vodného suspensního koncentrátu, smáčitelného prášku, rozpustného prášku, kapalného ve vodě rozpustného koncentrátu, kapalného emulgovatelného koncentrátu, granulátu nebo emulgovatelného koncentrátu.

45 13. Způsob kontroly růstu plevelů v dané lokalitě, **vyznačený tím**, že se na uvedenou lokalitu aplikuje 2-kyano-1,3-dionový derivát obecného vzorce I podle některého z nároků 1 až 6 nebo jeho zemědělsky přijatelná sůl.

50 14. Způsob podle nároku 13, **vyznačený tím**, že danou lokalitou je plocha, která se používá nebo bude používána pro pěstování kulturních plodin, přičemž se použije aplikační dávka 0,01 až 4,0 kg účinné látky na hektar ošetřené plochy.

15. Způsob podle nároku 13, **vyznačený tím**, že danou lokalitou je plocha, na které nerostou užitkové plodiny, přičemž se použije aplikační dávka 1,0 až 20,0 kg účinné látky na hektar ošetřené plochy.

Konec dokumentu
