



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

228914

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/40
A 01 N 37/22
C 07 D 201/00

(22) Přihlášeno 28 01 82

(21) (PV 601-82)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 01 81
(10110) Japonsko

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 08 86

(72)

Autor vynálezu

AYA MASAHIRO, KODAIRA, SAITO JUNICHI, MITAKA, YASUI KAZUOMI,
TOKIO, KAKABU SHINZO, HACHIOJI, KAMOUCHI ATSUMI, YAMAGUCHI
NAOKO, HINO (Japonsko)

(73)

Majitel patentu

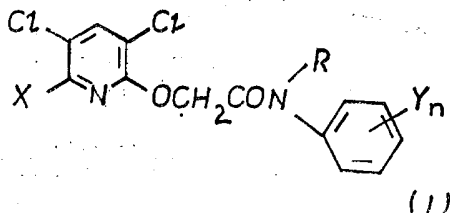
NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K. K., TOKIO (Japonsko)

(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

1

Vynález se týká derivátů 2-pyridyloxyacetanilidů, způsobu jejich výroby a herbicidních prostředků obsahujících zmíněné sloučeniny jako účinné látky.

Vynález zejména popisuje deriváty 2-pyridyloxyacetanilidů obecného vzorce I



ve kterém

X znamená atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

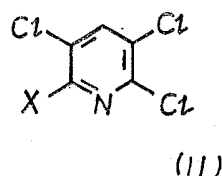
R představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

Y znamená atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu, s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

n je číslo o hodnotě 0, 1, 2 nebo 3, jakož i způsob jejich výroby a jejich použití jako herbicidů.

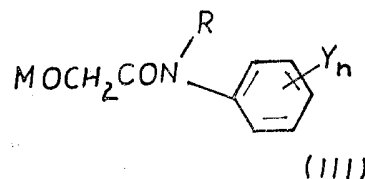
2

V souhlase s vynálezem se nové sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce I vyrábějí tak, že se chlorpyridin obecného vzorce II



ve kterém

X má shora uvedený význam, nechá reagovat s N-alkylanilidem glykolové kyseliny obecného vzorce III



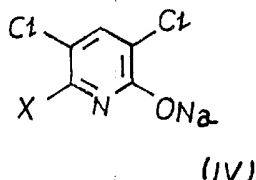
ve kterém

R, Y a n mají shora uvedený význam a M představuje atom vodíku nebo alkalického kovu,

popřípadě v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu.

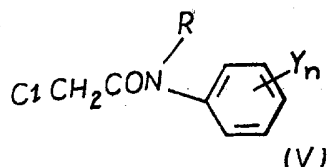
Předmětem vynálezu je herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 2-pyridyloxyacetanilid obecného vzorce I, a dále shora uvedený způsob výroby těchto účinných látek.

Účinné látky obecného vzorce I je možno alternativně připravit i tak, že se sodná sůl 2-pyridinolu obecného vzorce IV



ve kterém

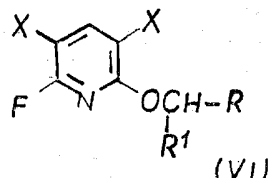
X má shora uvedený význam, nechá reagovat s N-alkylanilidem chloroctové kyseliny obecného vzorce V



ve kterém

R, Y a n mají shora uvedený význam.

V britském patentním spisu č. 1 472 485 je uvedeno, že 6-fluor-3,5-dihalogen-2-pyridyloxyamidové deriváty obecného vzorce VI



ve kterém

X znamená chlor, brom nebo jod,

R¹ představuje atom vodíku nebo methylovou skupinu a

R znamená zbytek vzorce CONR⁴R⁴, kde R⁴ představuje atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, vykazují herbicidní účinek.

Z podrobných výzkumů, jež prováděli autoři vynálezu, vyplynulo, že deriváty 2-pyridyloxyanilidů shora uvedeného obecného vzorce I, které nebyly dosud popsány v literatuře, je možno synteticky připravit, a že tyto sloučeniny, jak dokládají níže uvedené testy herbicidní účinnosti, vykazují vynikající herbicidní účinnost, kterou nebylo možno na základě znalostí o analogických sloučeninách předem očekávat.

Kromě herbicidních prostředků obsahujících jako účinné složky deriváty 2-pyridyl-

oxyacetanilidů je předmětem vynálezu rovněž způsob výroby těchto účinných látek.

Jak je z výše uvedeného obecného vzorce I zřejmé, vyznačují se sloučeniny podle vynálezu tím, že jejich skeletem je N-alkylanilid 2-pyridyloxyoctové kyseliny.

Sloučeniny podle vynálezu je možno úspěšně používat jako herbicidy k hubení plevelů, protože mají nízkou toxicitu pro teplokrevné a dobrou selektivitu pokud jde o užitkové rostliny, tzn. že při aplikaci v obvykle používaných koncentracích nejsou pro kulturní rostliny vůbec fytotoxické. Herbicidní prostředky podle vynálezu vykazují vynikající selektivní herbicidní účinnost zejména při použití k ošetření půdy před vzejitím plevelů v kulturách rýže a při aplikaci na půdu, jakož i na listy a stonky již vzešlých plevelů v kulturách rýže. Jak již bylo uvedeno výše, vynikají sloučeniny podle vynálezu svojí bezpečností, vykazují vynikající herbicidní účinnost a široké spektrum herbicidní účinnosti.

Popisované sloučeniny se vyznačují tím, že vykazují pozoruhodný herbicidní účinek proti například následujícím plevelům vyskytujícím se v kulturách rýže, aniž by byly fytotoxické pro rostliny rýže rostoucí na zaplavených polích.

dvojděložné plevely:

Rotala indica Koehne
Lindernia procumbens Philcox
Ludwigia prostrata Roxburgh
Potamogeton distinctus A. Bennett
Elatine triandra Schkuhr

jednoděložné plevely:

Echinochloa crus-galli Beauvois var.
Monochoria vaginalis Presl.
Eleocharis acicularis L.
Eleocharis Kuroguwai Ohwi
Cyperus difformis L.
Cyperus serotinus Rottboell
Sagittaria pygmaea Miq
Alisma canaliculatum A. Br. et Bouche
Scirpus juncoides Roxburgh var.

Sloučeniny podle vynálezu se dále vyznačují tím, že vykazují herbicidní účinnost například proti níže uvedeným plevelům vyskytujícím se na polích, aniž by měly jakýkoli škodlivý účinek na dále uvedené užitkové rostliny:

dvojděložné plevely:

Polygonum sp. (rdesno)
Chenopodium album Linnaeus (merlík bílý)
Stellaria media Villars (ptačinec žabinec)
Portulaca oleracea Linnaeus (šrucha zelná)

jednoděložné plevely:

Echinochloa crus-galli Neauv. var. (ježatka kuří noha)

Digitaria adscendens Henr. (rosička)

Cyperus iria L. (šáchor)

Jako příklady polních plodin se uvádějí:

dvojděložné, jako hořčice, bavlník, mrkev, fazol, brambory, řepa a brukev zelná,

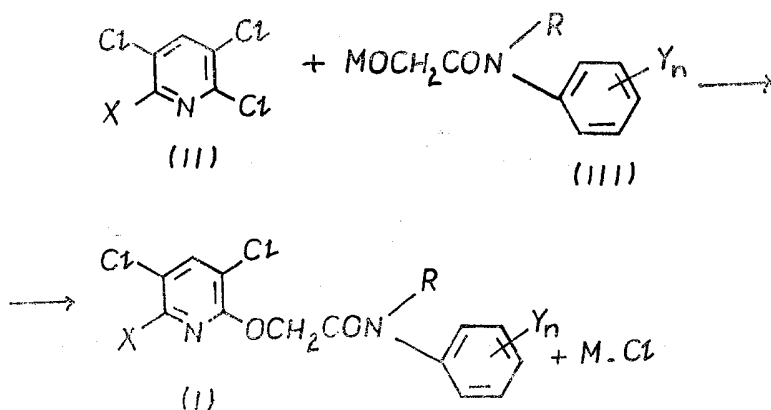
jednoděložné, jako kukuřice, rýže, žito, pšenice, ječmen, proso a cukrová třtina.

Shora uvedené druhy rostlin je ovšem třeba považovat pouze za typické příklady

botanických rodů označených latinskými názvy.

Použitelnost účinných látek podle vynálezu není nikterak omezena pouze na plevele na rýžových a obyčejných polích. Tyto sloučeniny jsou účinné i proti plevelům vyskytujícím se v sítinách, proti plevelům na úhorech apod. Používaný výraz „plevele“ zahrnuje v nejširším slova smyslu všechny rostliny rostoucí na místech, kde jsou nežádoucí.

V souladu s vynálezem se deriváty 2-pyridyloxyacetanilidů obecného vzorce I připravují postupem podle následujícího reakčního schématu:



V obecných vzorcích uvedených v tomto schématu mají symboly X, R, Y, n a M shora uvedený význam.

Ve shora uvedeném reakčním schématu, podle něhož se vyrábějí sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu, znamená symbol X konkrétně atom vodíku, atom halogenu, jako chloru, bromu, jodu a fluoru nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jako methylovou skupinu, ethylovou skupinu, n- nebo isopropylovou skupinu a n-, iso-, sek- či terc.butylovou skupinu.

Jako zbytky ve významu symbolu R je možno jmenovat tytéž nižší alkylové skupiny, jaké byly jako příklady uvedeny výše.

Symbol Y může znamenat tytéž atomy halogenů a nižší alkylové skupiny, jaké byly uvedeny výše, jakož i alkoxy skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jako methoxy skupinu, ethoxy skupinu, n- nebo isopropoxy skupinu a n-, iso-, sek. či terc.butoxy skupinu, a halogenalkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, jako skupinu chlor- dichlor- nebo trichlormethylovou a fluor-, difluor- nebo trifluormethylovou.

Jako příklady chlorpyridinů obecného vzorce II, které je možno používat jako výchozí látky, se uvádějí následující sloučeniny:

2,3,5-trichlorpyridin,
2,3,5,6-tetrachlorpyridin,
6-methyl-2,3,3-trichlorpyridin,
6-ethyl-2,3,5-trichlorpyridin,
6-n-(nebo iso-)propyl-2,3,5-trichlorpyridin,

6-n-(iso-, sek- nebo terc-)butyl-2,3,5-trichlorpyridin.

Jako příklady N-alkylanilidů glykolové kyseliny obecného vzorce III, které představují další výchozí látky, se uvádějí následující sloučeniny:

N-methyl-[ethyl-, propyl-(nebo isopropyl) či butyl(iso-, sek- nebo terc.butyl)]anilid glykolové kyseliny,
N-methyl-2-(3- nebo 4-)chloranilid glykolové kyseliny,

N-methyl-2-(3- nebo 4-)bromanilid kyseliny glykolové,

N-methyl-2-(3- nebo 4-)fluoranilid kyseliny glykolové,

N-methyl-2-(3- nebo 4-)methylanilid kyseliny glykolové,

N-methyl-2-(3- nebo 4-)ethylanilid kyseliny glykolové,

N-methyl-2-(3- nebo 4-)propyl(nebo isopropyl)anilid kyseliny glykolové,

N-methyl-2-(3- nebo 4-)butyl(iso-, sek- nebo terc.butyl)anilid kyseliny glykolové,

N-methyl-2-(3- nebo 4-)methoxyanilid kyseliny glykolové,

N-methyl-2-(3- nebo 4-)ethoxyanilid kyseliny glykolové,

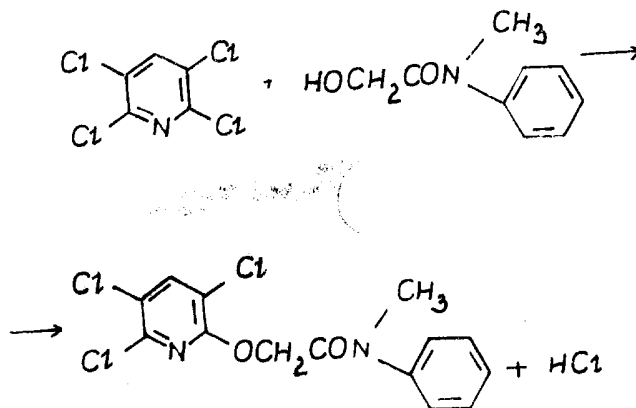
N-methyl-2-(3- nebo 4-)propoxy(nebo isopropoxy)anilid kyseliny glykolové,

N-methyl-2-(3- nebo 4-)butoxy(iso-, sek- nebo terc.butoxy)anilid kyseliny glykolové,

N-methyl-2-(3- nebo 4-)chlormethyl(di-chlormethyl- nebo trichlormethyl)anilid kyseliny glykolové,
N-methyl-2-(3- nebo 4-)fluormethyl(di-fluormethyl- nebo trifluormethyl)anilid kyseliny glykolové,
N-methyl-2,4-(2,3-, 2,6-, 3,4- nebo 3,5-)di-chloranilid kyseliny glykolové,

N-methyl-2,3-(2,4-, 3,4- nebo 3,5-)dime-thylanilid kyseliny glykolové a
N-methyl-2,4,5-(nebo 2,4,6-)trichloranilid kyseliny glykolové.

Jeden z typických příkladů provedení shora popsaného postupu ilustruje následující reakční schéma:



Způsob výroby sloučenin podle vynálezu se účelně provádí v rozpouštědle nebo ředidle. K danému účelu je možno používat všechna inertní rozpouštědla a ředidla.

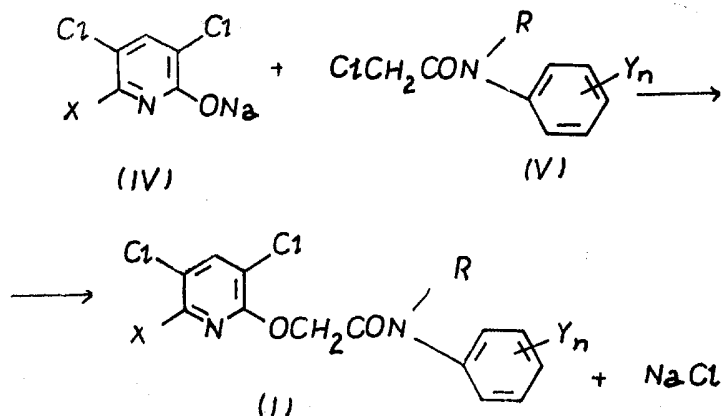
Jako příklady rozpouštědel nebo ředidel tohoto typu lze uvést vodu, alifatické, alicyklické a aromatické uhlovodíky (popřípadě chlorované), jako hexan, cyklohexan, petrolether, ligroin, benzen, toluen, xylén, methylenchlorid, chloroform, tetrachlormethan, ethylendichlorid, trichlorethylen a chlorbenzen, ethery, jako diethylether, methylethylether, diisopropylether, dibutylether, propylenoxid, dioxan a tetrahydrofuran, ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisopropylketon a methylisobutylketon, nitrily, jako acetonitril, propionitril a akrylonitril, alkoholy, jako methanol, ethanol, isopropanol, butanol a ethylenglykol, estery, jako ethylacetát a amylacetát, amidy kyselin, jako dimethylformamid a dimethylacetamid, sulfony a sulfoxidy, jako di-

methysulfoxid a sulfolan, a báze, jako pyridin.

Reakci podle vynálezu je možno provádět v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu, jako již bylo uvedeno výše. Jako příklady takovýchto činidel vázajících kyselinu se uvádějí hydroxidy, uhličitany, hydrogenuhlíčitany a alkoxidy alkalických kovů, a terciární aminy, jako triethylamin, trimethylamin a pyridin, které se obecně užívají.

Způsob podle vynálezu je možno provádět v širokém teplotním rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě mezi -20 °C a teplotou varu reakční směsi, s výhodou při teplotě mezi 0 °C a 100 °C. Reakce se účelně provádí za atmosférického tlaku, lze však pracovat i za tlaku s níženého nebo zvýšeného.

Shora zmíněný alternativní způsob výroby účinných látek obecného vzorce I je možno popsat následujícím reakčním schématem:



Ve vzorcích uvedených v tomto reakčním schématu mají symboly X, R, Y a n shora uvedený význam.

Tento alternativní postup je možno provádět za analogických teplotních a tlakových podmínek, a za použití stejných inertních rozpouštědel a ředidel jako způsob podle vynálezu.

Jako typické příklady sloučenin podle vynálezu se uvádějí:

N-methylanilid 3,5-dichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2-(3- nebo 4-)chloranilid 3,5-dichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methylanilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methylanilid 3,5-dichlor-6-methyl-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2-(3- nebo 4-)chloranilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2-(3- nebo 4-)bromanilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2-(3- nebo 4-)fluoranilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2-(3- nebo 4-)methylanilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2-(3- nebo 4-)jethylanilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2-(3- nebo 4-)propylanilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2-(3- nebo 4-)isopropylanilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2-(3- nebo 4-)methoxyanilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2-(3- nebo 4-)ethoxyanilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2-(3- nebo 4-)isopropoxyanilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2-(3- nebo 4-)trifluormethylanilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2,4-(nebo 2,6-)dichloranilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2,4,5-(nebo 2,4,6-)trichloranilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2,3-dimethylanilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-2,4-dimethylanilid 3,5,6-trichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-ethylanilid 3,5-dichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-propylanilid 3,5-dichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny,
 N-methylanilid 3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridyloxyoctové kyseliny.

Používají-li se sloučeniny podle vynálezu jako herbicidy, lze je používat buď jako takové po zředění vodou, nebo je lze za pomoci obvyklých postupů používaných k výrobě agromechikálií a za použití zemědělsky nezávadných pomocných látek převádět na různé prostředky. V praxi je možno tyto prostředky aplikovat buď jako takové, nebo po zředění vodou na žádanou koncentraci.

Zemědělsky nezávadnými látkami jsou

například ředidla (rozpouštědla, plnidla, nosiče), povrchově aktivní činidla (látky usnadňující rozpouštění, emulgátory, dispergátory, smáčedla), stabilizátory, adheziva, hnací plyny pro přípravu aerosolů, synergické přísady apod.

Jako příklady vhodných rozpouštědel lze uvést vodu, jakož i organická rozpouštědla, například uhlovodíky [jako n-hexan, petrol-ether, těžký benzin, ropné frakce (parafinový vosk, kerosen, plynový olej, střední olej, těžký olej)], benzen, toluen a xylen], halogenované uhlovodíky [jako methylenchlorid, tetrachlormethan, trichlorethylen, ethylenchlorid, ethylendibromid, chlorbenzen a chloroform], alkoholy [jako methylalkohol, ethylalkohol, propylalkohol a ethylenglykol], ethery [jako ethylether, ethylenoxid a dioxan], etheralkoholy [jako monomethylether ethylenglykolu], ketony [jako aceton a isoforon], estery [jako ethylacetát a amylacetát], amidy [jako dimethylformamid a dimethylacetamid] a sulfoxidy [jako dimethylsulfoxid].

Jako příklady plnidel nebo nosičů se uvádějí anorganické práškové pevné látky, například síra, hašené vápno, hořečnaté vápno, sádra, uhličitán vápenatý, křemelina, perlit, pemza, kalcit, diatomit, amorfní kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, zeolit, minerální hlinky (například pyroflyt, masstek, montmorillonit, heidellit, vermikulit, kaolinit a slída), rostlinné práškové pevné materiály, například obilní moučky, škrob, upravený škrob, cukr, glukosa, rozmělněné rostlinné části, práškové materiály sestávající ze syntetických pryskyřic, například z fenolové pryskyřice, močovinové pryskyřice a vinylchloridové pryskyřice.

Jako příklady povrchově aktivních činidel se uvádějí aniontová povrchově aktivní činidla, jako alkylsulfáty (například natriumlaurylsulfát), arylsulfonové kyseliny (například soli alkylarylsulfonových kyselin, natriumalkylnaftalensulfonát), soli jantarové kyseliny, soli esterů kyseliny sírové s polyethylenglykol-alkylarylethery apod., kationtová povrchově aktivní činidla, jako alkylaminy (například laurylamin, stearyltrimethylamoniumchlorid a alkyl-dimethylbenzylamoniumchlorid) a polyoxyethylenalkylaminy, neionogenní povrchově aktivní činidla, jako polyoxyethylen-glykolethery (například polyoxyethylenestery mastných kyselin) a estery polyolů (například polyoxyethylen-sorbitanmonolaurát), jakož i amfolytická povrchově aktivní činidla.

Jako příklady dalších pomocných látek se uvádějí stabilizátory, adheziva [například zemědělská mýdla, kaseinové vápno, alginát sodný, polyvinylalkohol, lepidla na bázi vinylacetátu a akrylová lepidla], činidla prodlužující účinek, stabilizátory disperzí

[například kasein, tragant, karboxymethylcelulóza a polyvinylalkohol], jakož i synergické přísady.

Sloučeniny podle vynálezu je možno zpracovávat na účinné prostředky nejrůznějšího typu způsoby běžnými pro výrobu agrochemických prostředků. Jako příklady shora zmíněných preparátů je možno uvést emulgovatelné koncentráty, oleje, smáččitel-né prášky, rozpustné prášky, suspenze, po-praše, granuláty, mikrogranuláty a kapsle.

Herbicidní prostředky podle vynálezu mo-hou obsahovat shora zmíněné účinné látky v množství zhruba od 0,01 do 100 % hmot-nostních, s výhodou od 0,05 do 95 % hmot-nostních.

Při praktickém použití se obsah účinné látky v aplikovatelných prostředcích obec-ně pohybuje v rozmezí zhruba od 0,01 do 95 % hmotnostních, s výhodou od 0,05 do 60 % hmotnostních. Obsah účinné látky v aplikovaném preparátu se může měnit v zá-vislosti na druhu preparátu, způsobu apli-kace, účelu, době a místě aplikace, stupni zamoření plevelem apod.

Je-li to zapotřebí, lze sloučeniny podle vynálezu používat v kombinaci s dalšími agrochemikáliemi, jako insekticidy, fungi-cidy, akaricidy, nematocidy, antivirovými činidly, herbicidy, regulátory růstu rostlin, jakož i látkami zlepšujícími strukturu pů-dy [například s organickými fosfáty, karba-mátovými deriváty dithio(nebo thiol)karba-mátovými deriváty, organickými chlorderi-váty, dinitroderiváty, organickými sloučeni-nami síry nebo organokovovými sloučenina-mi, antibiotiky, substituovanými difenylethe-ry, deriváty močoviny a triazinovými deri-váty močoviny a triazinovými deriváty], ne-bo/a se strojenými hnojivy.

Přidáním vhodného množství další účin-né látky ke sloučenině podle vynálezu je možno docílit rozšíření spektra herbicidní účinnosti a jistějšího účinku, přičemž je možno očekávat i synergický účinek. Jako příklady takovýchto dalších účinných látek se uvádějí:

N,N-diethylamid benzothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-sek.butyl-N-methylamid benzoxazol-2-yloxyoctová kyseliny,
N-cyklohexyl-N-methylamid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-(1-methylpropargyl)amid ben-zothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-benzyl-N-propargylamid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
2'-ethylpiperidid benzothiazol-2-yloxyocto-vé kyseliny,
2',4'-dimethylpiperidid benzothiazol-2-yloxy-octové kyseliny,
2',4',6'-trimethylpiperidid benzoxazol-2-yl-oxyoctové kyseliny,
hexamethylenimid benzoxazol-2-yloxyocto-vé kyseliny,
perhydroindolid benzothiazol-2-yloxyocto-vé kyseliny,

perhydroindolid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
1',2',3',4'-tetrahydrochinolid benzothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
2'-methyl-1',2',3',4'-tetrahydrochinolid ben-zoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methylanilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methylanilid benzothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-ethylanilid benzoxazol-2-yloxyoctové ky-seliny,
N-propylanilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-isopropylanilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-2'-methoxyanilid benzothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-2'-methoxyanilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-2'-trifluormethylanilid benzo-xazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-2'-chloranilid benzothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-2'-chloranilid benzoxazol-2-yl-oxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-2'-fluoranilid benzothiazol-2-yl-oxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-2'-fluoranilid benzoxazol-2-yl-oxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-3'-methylanilid benzothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-3'-methylanilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-3'-methoxyanilid benzothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-3'-methoxyanilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-3'-isopropoxyanilid benzothia-zol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-3'-isopropoxyanilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-3'-trifluormethylanilid benzo-thiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-3'-trifluormethylanilid benzoxa-zol-2-yl-oxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-3'-chloranilid benzothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-3'-chloranilid benzoxazol-2-yl-oxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-3'-fluoranilid benzothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-3'-fluoranilid benzoxazol-2-yl-oxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-3'-bromanilid benzothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-3'-bromanilid benzoxazol-2-yl-oxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-4'-methylanilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-4'-methoxyanilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-4'-fluoranilid benzoxazol-2-yl-oxyoctové kyseliny,
N-methyl-N-2',3'-dimethylanilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,

N-methyl-N-2',3'-dichloranilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-N-4'-chlor-2'-methylanilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-N-2',5'-dichloranilid benzothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-N-2',5'-dichloranilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-N-3',5'-dimethylanilid benzothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-N-3',5'-dimethylanilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-N-3',5'-di-trifluormethylanilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-N-5'-indanylamid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-N-3'-ethylanilid benzothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
 N-methyl-N-3'-ethylanilid benzoxazol-2-yloxyoctové kyseliny,
 N-isopropylanilid benzothiazol-2-yloxyoctové kyseliny,
 2-chlor-2',6'-diethyl-N-(butoxymethyl)acetanilid,
 2-chlor-2',6'-diethyl-N-(n-propoxyethyl)acetanilid,
 N-(O,O-dipropyl-diethylfosforylacetyl)-2-methylpiperidin,
 S-(4-chlorbenzyl)-N,N-diethylthiol-karbamát,
 S-ethyl-N,N-hexamethylthiol-karbamát,
 O-methyl-O-(2-nitro-p-tolyl)-N-isopropylfosforamid-thioát,
 O-ethyl-O-(2-nitro-5-methylfenyl)-N-sek-butylfosforamid-thioát,
 3,4-dimethyl-2,6-dinitro-N-1-ethylpropylanilid,
 α,α,α -trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidin,
 4,5-dichlor-1,3-thiazol-2-yloxyacet-N-isopropyl-N-ethoxyethoxyamid a
 5-ethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yloxyacet-1',2',3',4'-tetrahydrochinolid.

Různé prostředky a přímo aplikovatelné preparáty obsahující shora uvedené účinné látky podle vynálezu je možno aplikovat metodami obecně používanými pro aplikace agrochemikálií, například různými distribučními metodami (jako postřikem, zamlžováním, poprašováním, pohazováním granulátem, ošetřováním vodních ploch nebo zálivkou) jakož i ošetřováním půdy (například mísením s půdou nebo pohazováním). Popisované prostředky je možno aplikovat rovněž tzv. ULV-postupem (Ultra-Low-Volume), při němž může aplikovaný prostředek sestávat až ze 100% účinné látky.

Dávkování na jednotku plochy se může měnit a pohybuje se například od 0,1 do 3 kg/ha, s výhodou od 0,2 do 1 kg/ha, počítáno na čistou účinnou látku. Ve zvláštních případech je ovšem možné nebo dokonce i nutné používat dávkování, které je vyšší nebo nižší než shora uvedené rozmezí.

Předmětem vynálezu je tedy rovněž herbicidní prostředek obsahující shora uvedenou sloučeninu obecného vzorce I a ředidlo (rozpouštědlo nebo/a plnidlo nebo/a nosič) nebo/a povrchově aktivní činidlo, jakož i popřípadě například stabilizátor, adhezivum a synergist.

Vynález také popisuje způsob ničení plevelů, při němž se sloučenina obecného vzorce I buď samotná, nebo v kombinaci s ředidlem (rozpouštědlem nebo/a plnidlem nebo/a nosičem) nebo/a povrchově aktivním činidlem a popřípadě například stabilizátorem, adhezivem a synergistem aplikuje na plevely nebo na jejich životní prostředí.

Účinné prostředky podle vynálezu blíže ilustrují následující příklady, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1

Smáčitelný prášek

15 dílů sloučeniny č. 1 podle vynálezu, 80 dílů směsi práškového diatomitu a práškové hlíny (1:5), 2 díly natriumalkylbenzensulfonátu a 3 díly kondenzačního produktu natriumalkylnaftalensulfonátu a formaldehydu se rozemele a smísí za vzniku smáčitelného prášku. Tento smáčitelný prášek se zředí vodou a aplikuje se postřikem na plevely nebo/a na jejich životní prostředí.

Příklad 2

Emulgovatelný koncentrát

30 dílů sloučeniny č. 2 podle vynálezu 55 dílů xylenu, 8 dílů polyoxyethylen-alkylfenyletheru a 7 dílů kalcium-alkylbenzensulfonátu se za míchání smísí za vzniku emulze, která se zředí vodou a aplikuje se na plevely nebo/a na jejich životní prostředí.

Příklad 3

Popraš

2 díly sloučeniny č. 3 podle vynálezu se rozemelou a smísí s 98 díly práškové hlíny za vzniku práškového prostředku, který se aplikuje poprašováním na plevely nebo/a na jejich životní prostředí.

Příklad 4

Popraš

1,5 dílů sloučeniny č. 4 podle vynálezu 0,5 dílu isopropyl-hydrogenfosfátu a 98 dílů práškové hlíny se rozemele a smísí za vzniku práškového prostředku, který se aplikuje poprašováním na plevely nebo/a na jejich životní prostředí.

Příklad 5

Granulát

Smísí se 10 dílů sloučeniny č. 5 podle vynálezu, 30 dílů bentonitu (montmorillonitu), 58 dílů mastku a 2 díly digninsulfonátu, k směsi se přidá 25 dílů vody a vše se důkladně promísí. Ze vzniklé směsi se pomocí vytlačovacího granulátoru vyrobí granulace o velikosti 0,42 až 2,0 mm, které se vysuší při teplotě 40 až 50 °C. Získaný granulát se aplikuje pohazováním na plevely nebo/a na jejich životní prostředí.

Příklad 6

95 dílů částic minerální hlíny o velikosti 0,2 až 2 mm se vnese do otočné míchačky, rovnoměrně se smočí postříkáním roztokem 5 dílů sloučeniny č. 6 podle vynálezu v organickém rozpouštědle a vysuší se při teplotě 40 až 50 °C. Získaný granulát se aplikuje pohazováním na plevely nebo/a na jejich životní prostředí.

V porovnání se známými účinnými látkami s analogickou strukturou a účinností se nové sloučeniny podle vynálezu vyznačují tím, že vykazují značně lepší účinek a pouze velice nízkou toxicitu pro teplokrevné. V důsledku toho představují sloučeniny podle vynálezu velmi cenné látky.

Vynikající neočekávatelné přednosti a významnou účinnost sloučenin podle vynálezu dokládají výsledky dosažené v následujících testech, v nichž byly sloučeniny podle vynálezu nasazovány proti různým plevelům.

Test 1

Tento test popisuje ošetřování stonků a listů, jakož i půdy v závlahových podmínkách proti ve vodě rostoucím plevelům v kulturách rýže (test v miskách).

Příprava preparátu obsahujícího účinnou látku

Preparát obsahující příslušnou účinnou látku se připraví smísením účinné látky (1 díl hmotnostní), 5 hmotnostních dílů acetonu jako nosiče a 1 hmotnostního dílu benzyloxy-polyglykoletheru jako emulgátoru, za vzniku emulze. Určené množství tohoto preparátu se pak zředí vodou.

Provedení testu

Wagnerovy misky o ploše 2 dm² se naplní

půdou pro pěstování rýže a přesázejí se do nich vždy dvě sazenice rýže (odrůda Kin-nampu). Misky se pak inokulují semeny ježatky kuří nohy (*Echinochloa crus-galli*), *Cyperus iria* L., *Monochoria vaginalis* Presl., *Scirpus juncoides* Roxburgh var., jakož i širokolistých plevelů, odřezky *Eleocharis acicularis* L. a hlízy *Cyperus serotinus* Rotboell a *Sagittaria pygmaea* Miq., a misky se udržují ve vlhku. Poté, kdy rostliny ježatky kuří nohy (*Echinochloa crus-galli*) dorostou zhruba do stadia 2 listů (7 až 9 dnů po inokulaci), zaplaví se misky vodou (výška vodního sloupce cca 6 cm) a do této vody se odpipetuje předem určené množství každé z testovaných sloučenin podle vynálezu ve formě emulze. V průběhu 2 dnů po ošetření se voda opět stahuje rychlostí 2 až 3 cm výšky vodního sloupce denně, načež se nadále udržuje v miskách výška vodního sloupce zhruba 3 cm. Za 4 týdny po chemickém ošetření se za pomoci dále uvedených stupnic 0 až 5 vyhodnotí herbicidní účinek a stupeň fytotoxicity.

Vyhodnocení účinku se provádí na základě stupně zničení plevelů v porovnání se stavem na neošetřené ploše, a to za pomoci následující stupnice:

stupeň	rozsah zničení plevelů v porovnání se stavem na neošetřené ploše
5	nejméně 95 %
4	nejméně 80 %, ale méně než 95 %
3	nejméně 50 %, ale méně než 80 %
2	nejméně 30 %, ale méně než 50 %
1	nejméně 10 %, ale méně než 30 %
0	méně než 10 % (bez účinku)

Fytotoxicita pro rostliny rýže se vyhodnocuje s přihlédnutím ke stavu rostlin na neošetřené ploše, a to za pomoci následující stupnice:

stupeň	rozsah fytotoxicity v porovnání se stavem na neošetřené ploše
5	nejméně 90 % (vyhubení)
4	nejméně 50 %, ale méně než 90 %
3	nejméně 30 %, ale méně než 50 %
2	nejméně 10 %, ale méně než 30 %
1	více než 0 %, ale méně než 10 %
0	0 % (žádná fytotoxicita)

Výsledky dosažené při shora popsaném testu jsou uvedeny v následující tabulce I:

Tabulka I

slouče- nina číslo	spotřeba účinné látky (kg/ha)	A	B	herbicidní účinek na plevely						H	fytotoxi- cita pro rýži
				C	D	E	F	G			
1	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
2	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
3	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
4	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
5	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
6	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
7	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
8	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
9	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
10	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
11	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
12	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
13	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
14	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
15	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
16	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
17	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
18	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
19	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
srovnáva- cí látky:											
VI—1	0,5	2	4	4	2	3	4	2	3	3	0
VI—2	0,5	1	1	4	1	1	3	1	1	1	0

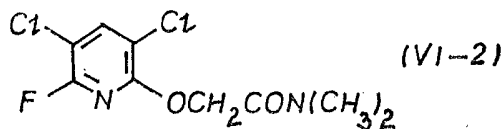
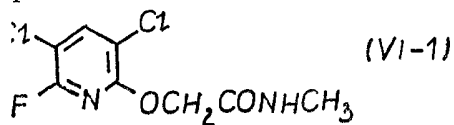
Poznámky:

1. Čísla sloučenin odpovídající číslům uvedeným v následujících příkladech provedení a tabulce 2.

2. Symboly A, B, C, D, E, F, G a H označují následující plevely:

- A Echinochloa crus-galli Beauv. var.
 B Eleocharis acicularis L.
 C Cyperus iria L.
 D Scirpus juncoides Roxburgh var.
 E Monochoria vaginalis Presl.
 F širokolisté plevely (jako Lindernia procumbens Philcox, Rotala indica Koehne, Elatine triandra Schk. apod.)
 G Cyperus serotinus Rottboell
 H Sagittaria pygmaea Miq.

3. Srovnávacími látkami jsou následující sloučeniny popsány v britském patentním spisu č. 1 472 485:



Test 2

Zbrzdění růstu u ječmene

rozpouštědlo:

30 hmotnostních dílů dimethylformamidu

emulgátor:

1 hmotnostní díl polyoxyethylensorbitan-monolaurátu

K přípravě vhodného účinného prostředku se smísí 1 hmotnostní díl účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla a emulgátoru, a směs se zředí vodou na žádanou koncentraci.

Rostliny ječmene se ve skleníku vypěstují do stadia 2 listů a v tomto stadiu se až do orosení postříkají účinným prostředkem. Po 3 týdnech se u všech rostlin změří přírůstek a vypočte se zbrzdění růstu v procentech přírůstku u kontrolních rostlin.

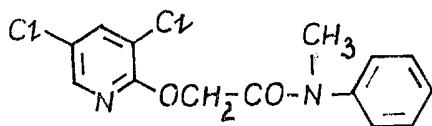
100 % zbrzdění růstu znamená úplné potlačení růstu, 0 % pak představuje stejný růst jako u kontrolních rostlin.

Dosažené výsledky jsou shrnuty do následujícího přehledu:

účinná látka číslo	koncentrace v %	zbrzdění růstu v %
1	0,05	40
kontrola	—	0

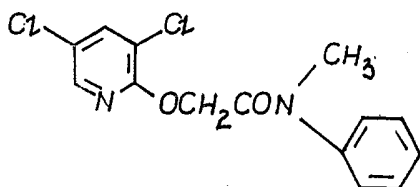
Legenda:

účinná látka č. 1 =



Způsob výroby účinných látek podle vynálezu ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

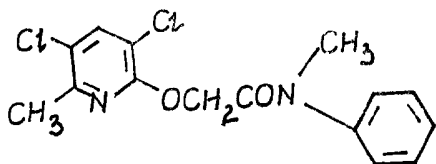
Příklad 1



[sloučenina č. 1]

1,82 g 2,3,5-trichlorpyridinu a 1,65 g N-methylanilidu kyseliny glykolové se rozpustí ve 30 ml toluenu a k roztoku se přidá 3,0 g hydroxidu draselného a na špičku špachtle triethylbenzylamoniumchloridu. Směs se 5 hodin míchá při teplotě místnosti, pak se vylije do 50 ml vody, toluenová vrstva se oddělí a alkalická vrstva se promyje dvakrát vždy 20 ml toluenu. Toluénové fáze se spojí, promyjí se 20 ml vody, vysuší se bezvodým síranem sodným, sušicí činidlo se odfiltruje a toluen se oddestiluje. Získá se 2,13 g (výtěžek 68,5 %) žádaného N-methylanilidu 3,5-dichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny o teplotě tání 146,5 až 148 °C.

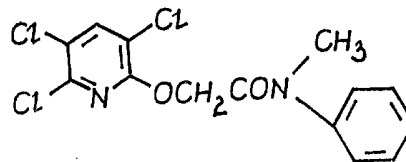
Příklad 2



[sloučenina č. 2]

1,52 g N-methylanilidu kyseliny glykolové se přidá k suspenzi 1,02 g terc. butoxidu draselného ve 20 ml terc. butanolu, pak se přidá 1,67 g 6-methyl-2,3,5-trichlorpyridinu, reakční směs se 12 hodin míchá při teplotě 60 °C, načež se vylije do 70 ml vody, přičemž se vysráží žádaný N-methylanilid 3,5-dichlor-6-methyl-2-pyridyloxyoctové kyseliny. Krystalický produkt se odfiltruje a promyje se 5 ml studeného ethanolu. Získá se 2,50 g (výtěžek 87,9 %) žádané sloučeniny o teplotě tání 136 až 138 °C.

Příklad 3

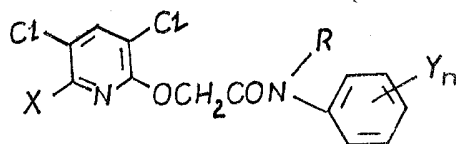


[sloučenina č. 3]

2 g sodné soli 3,5,6-trichlor-2-pyridinolu a 0,035 g bezvodého uhličitanu sodného se rozpustí ve 25 ml dimethylsulfoxidu, roztok se ohřeje na 80 °C, v jediné dávce se k němu přidá 1,54 g N-methylanilidu chloroctové kyseliny, směs se 3 hodiny míchá při teplotě 80 °C, načež se vylije do vody s ledem. Vyloučené krystaly se odfiltrují, promyjí se malým množstvím studeného etheru a malým množstvím studeného hexanu, a vysuší se. Získá se 2,1 g N-methylanilidu 3,5-dichlor-2-pyridyloxyoctové kyseliny o teplotě tání 140 až 142 °C. Výtěžek činí 75 %.

V podstatě stejným způsobem jako je popsáno výše se získají sloučeniny uvedené v následující tabulce 2:

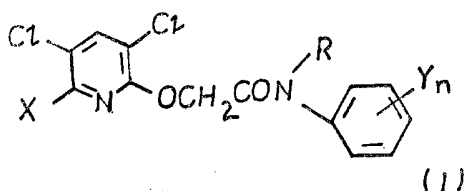
Tabulka 2



sloučenina číslo	X	R	Y _n	teplota tání
4	H	C ₂ H ₅	—	137—139 °C
5	H	C ₃ H ₇	—	78— 79 °C
6	H	CH ₃	2-Cl	121—122 °C
7	Cl	CH ₃	3-F	109—112 °C
8	Cl	CH ₃	4-F	125—128 °C
9	Cl	CH ₃	3-Cl	131—132 °C
10	Cl	CH ₃	3-Br	128—131 °C
11	Cl	CH ₃	2-CH ₃	155—157 °C
12	Cl	CH ₃	3-CH ₃	143—144 °C
13	Cl	CH ₃	4-CH ₃	135—138 °C
14	Cl	CH ₃	3-C ₂ H ₅	116—117 °C
15	Cl	CH ₃	3-CF ₃	93— 94 °C
16	Cl	CH ₃	3-CH ₃ O—	141—142 °C
17	Cl	CH ₃	4-CH ₃ O—	127—128 °C
18	Cl	CH ₃	3-iso-C ₃ H ₇ O—	103—105 °C
19	Cl	CH ₃	2,3-(CH ₃) ₂	191—193 °C

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jeden 2-pyridyloxyacetanilid obecného vzorce I



ve kterém

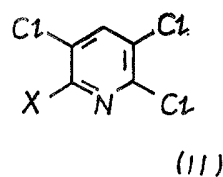
X znamená atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

Y znamená atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu, s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogen-alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

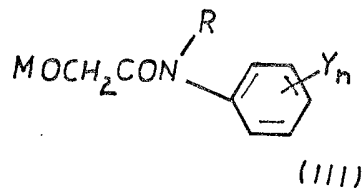
n je číslo o hodnotě 0, 1, 2 nebo 3,

2. Způsob výroby účinných látek obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačující se tím, že se chlorpyridin obecného vzorce II



ve kterém

X má shora uvedený význam, nechá reagovat s N-alkylanilidem glykolyvé kyseliny obecného vzorce III



ve kterém

R, Y a n mají shora uvedený význam a M představuje atom vodíku nebo alkalického kovu, popřípadě v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu.