



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

226018

(11) (B2)

- (22) Přihlášeno 11 08 80
(21) (PV 5529-80)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 10 08 79
(65694) Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 15 02 86

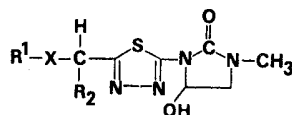
(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/82

- (72) Autor vynálezu LAVANISH JEROME MICHAEL, AKRON, OHIO (Sp. st. a.)
(73) Majitel patentu PPG INDUSTRIES, INC., PITTSBURGH (Sp. st. a.)

(54) Herbicidní prostředek a způsob přípravy účinné látky

Vynález se týká herbicidního prostředku na bázi substituovaných imidazolidinonů a způsobu přípravy tohoto herbicidního prostředku.

Vynález je obecně zaměřen na herbicidní směs na bázi substituovaných 1,3,4-thiadiazol-2-yl-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinonů a na způsob přípravy těchto látek, přičemž v obecném provedení je možno tyto látky charakterizovat obecným vzorcem III



(III)

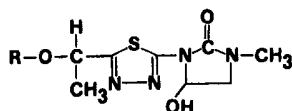
ve kterém znamená

X atomykyslíku nebo síry,

R₂ je alkylová skupina obsahující až čtyři atomy uhlíku, alkenylová skupina obsahující až tři atomy uhlíku, alkinylová skupina obsahující až tři atomy uhlíku nebo halogenalkylová skupina vybraná ze skupiny zahrnující chlormethylovou skupinu, brommethylovou skupinu, 2-chlor-ethylovou skupinu a 2-bromethylovou skupinu, a

R¹ je alkylová skupina obsahující až čtyři atomy uhlíku.

Podstata herbicidního prostředku obsahující inertní nosičovou látku spočívá podle uvedeného vynálezu v tom, že jako činnou látku obsahuje herbicidně účinné množství sloučeniny obecného vzorce I

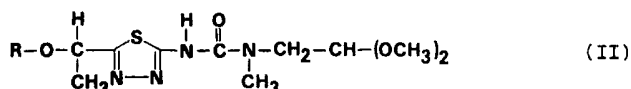


ve kterém znamená

R methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo isopropyllovou skupinu.

Ve výhodném provedení herbicidního prostředku podle uvedeného vynálezu je touto účinnou látkou obecného vzorce I 3-[5-(1-methoxyethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon.

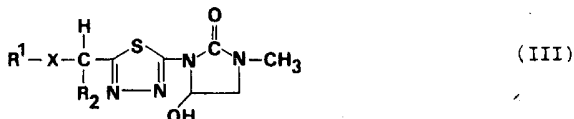
Podstata způsobu přípravy účinné látky obecného vzorce I podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že se zahřívá pod zpětným chladičem ve vodném kyselém prostředí sloučeniny obecného vzorce II



ve kterém má substituent R již shora uvedený význam, přičemž potom následuje oddělení sloučeniny obecného vzorce I, která vznikla v uvedeném roztoku.

Výhoda uvedeného vynálezu spočívá v tom, že sloučeniny obecného vzorce I jsou zvláště vhodné ke kontrolování růstu plevelů, jak postemergentním způsobem tak i preemergentním způsobem, přičemž jsou selektivní k některým druhům plevelů jak při postemergentní aplikaci nebo i při preemergentní aplikaci při nízkých aplikovaných množstvích, a zvláště je možno v tomto směru poukázat na sloučeninu podle uvedeného vynálezu, ve které je substituentem R methylová skupina. Například je možno uvést, že sloučenina podle uvedeného vynálezu 3-[5-(1-methoxyethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon, ve které je substituentem R methylová skupina, je použitelná ke kontrole růstu škodlivých druhů plevelů, jako jsou Sida spinosa, durman obecný, bér zelený, rosička krvavá, čirák halepský, čekanka, abutilon, povíjnice roční, oves hluchý a ježatka kuří noha, přičemž je tato sloučenina bezpečná ve svých účincích vůči kulturním plodinám při nízkých aplikovaných množstvích.

V obecném provedení jsou pro herbicidní směsi agronomicky vhodné i další sloučeniny, které je možno znázornit následujícím obecným vzorcem III



ve kterém znamená

X atom kyslíku nebo síry,

R₂ je alkylová skupina obsahující až čtyři atomy uhlíku, alkenylová skupina obsahující až tři atomy uhlíku, alkinylová skupina obsahující až tři atomy uhlíku, nebo halogenalkylová skupina zvolená ze skupiny zahrnující chlormethylovou skupinu, brommethylovou skupinu, 2-chlorethylovou skupinu a 3-bromethylovou skupinu, a

R¹ je alkylová skupina obsahující až čtyři atomy uhlíku.

Jako příklad výše uvedených sloučenin obecného vzorce III je možno uvést

3-[5-(1-methylthioethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,

3-[5-(1-butylthio-2-bromethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,

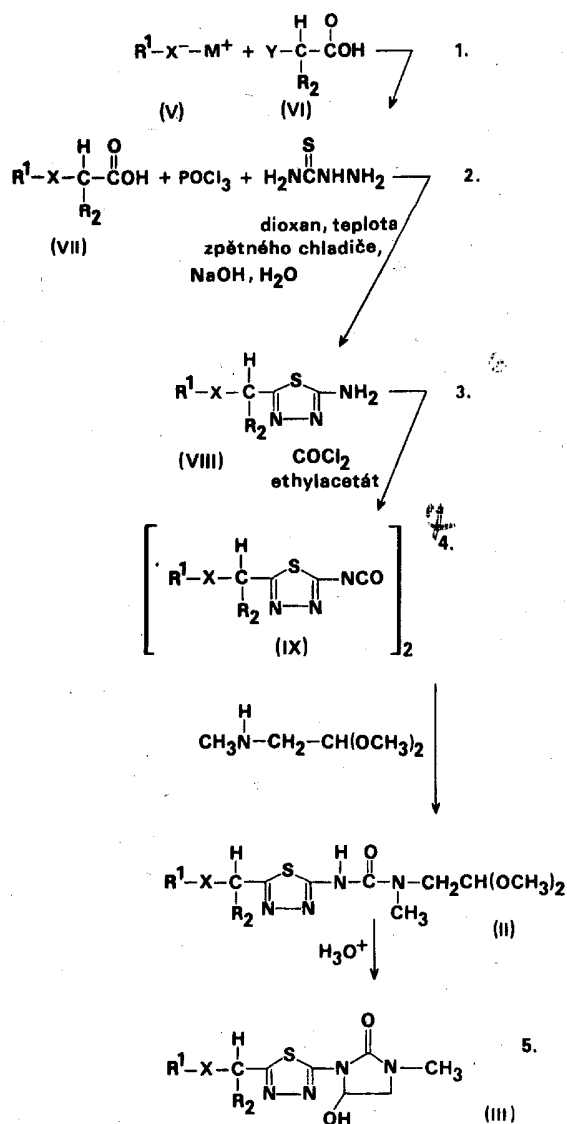
3-[5-(1-t-butoxy-2-bromethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,

3-[5-/1-methoxy-3-chlorpropyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-/1-ethylthio-3-brompropyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-/1-ethoxy-2-propinyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-/1-isopropylthio-2-butenyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-/1-isopropoxy-3-butenyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-/1-methoxy-2-propenyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-/1-methylthio-2-butenyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-/1-ethoxy-2-chlorethyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-/1-ethylthio-2-bromethyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-/1-propoxy-3-chlorpropyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-/1-propylthio-3-brompropyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-/1-isopropoxy-3-butenyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-/1-isopropylthio-1-pentenyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-(1-butoxy-1-/3-methylbutyl)-/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-(1-butylthio-2-/2-methylbutyl)-/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-(1-sek.-butoxy-1-/2,2-dimethylpropyl)-/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-/1-sek. butylthio-1-butyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
 3-[5-(1-t-butoxy-/2-methylpropyl)-/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon, a
 3-[5-/1-t-butylthiopropyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon.

Přestože všechny výše uvedené sloučeniny je možno použít k účelům uvedeného vynálezu, je samozřejmé, že některé sloučeniny jsou ve srovnání s jinými výhodnějšími. Sloučeniny, ve kterých je substituentem R_2 alkylová skupina je možno použít všeobecně, přičemž sloučeniny, ve kterých je alkenylová skupina jako substituent R_2 jsou výhodnější. Sloučeniny, ve kterých je substituentem R_2 halogenalkylová skupina jsou velmi vhodné a sloučeniny, ve kterých je substituentem R_2 chlormethylová skupina nebo brommethylová skupina jsou výhodné.

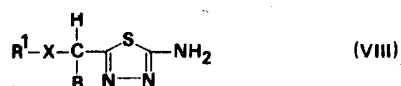
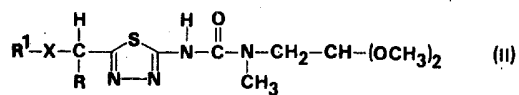
Sloučeniny, ve kterých je substituentem R_2 alkylová skupina, jak bylo uvedeno, jsou výsoce výhodné a zvláště výhodné jsou sloučeniny, ve kterých je uvedenou alkylovou skupinou methylová skupina, ethylová skupina nebo isopropylová skupina. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu je substituentem R_1 methylová skupina, přičemž substituentem X je atom kyslíku. Následující sloučenina je zvláště výhodná, jak již bylo uvedeno, a sice 3-[5-/1-methylthioethyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon, a rovněž tak 3-[5-/1-methoxyethyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon.

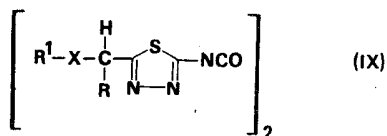
Příprava sloučenin pro herbicidní prostředky podle uvedeného vynálezu a dalších vhodných sloučenin, uvedených výše, probíhá podle následujících obecných reakcí 1, 2, 3, 4 a 5:



V uvedených sloučeninách mají X, R¹ a R² již shora uvedený význam.

Ve výše uvedeném reakčním schématu jsou dále významné meziproducty obecných vzorců II





Při přípravě 5-substituovaných 2-amino-1,3,5-thiadiazolových sloučenin reaguje vhodná kovová sůl M^+ , jako je například sodná sůl, draselná sůl nebo lithná sůl, vhodného alkyl-alkoholu nebo alkylthiolu, která je reprezentována výše uvedeným obecným vzorcem V, ve kterém mají substituenty R^1 a X již shora uvedený význam, s 2-halogensubstituovanou alkanovou kyselinou (nebo esterem této sloučeniny), která je reprezentována obecným vzorcem VI, ve kterém je substituentem R_2 stejný substituent jako bylo uvedeno shora a substituentem Y je chlor, brom nebo jod, přičemž ve výhodném provedení je tímto substituentem brom, přičemž tato reakce je znázorněna ve výše uvedeném jako reakce 1., za vzniku alfa-substituované alkoxy nebo alkylthiokarboxylové kyseliny, která je znázorněna obecným vzorcem VII, ve kterém mají substituenty R_2 , R^1 a X již shora uvedený význam.

V dalším postupu se vhodná alfa-substituovaná alkoxy- nebo alkylthiokarboxylová kyselina obecného vzorce VII, obvykle v množství 0,4 až 0,5 molů, dále ekvimolární množství thiosemikarbazidu, a 30 mililitrů bezvodého dioxanu, vsadí do 100 mililitrového reaktoru, který je vybaven míchadlem účinného typu, teploměrem, vyrovnávacím zařízením tlaku, přídavnou nálevkou a sušicím kondenzátorem trubicového typu. Do přídavné nálevky se vloží přibližně 10% přebytek oxichloridu fosforečného, přičemž tato látka se přidává po kapkách, aby bylo možno udržovat reakční teplotu v rozmezí od 85 do 95 °C, přičemž nastane reakce, která je znázorněna výše uvedenou reakční rovnicí 1. Tato výše uvedená směs se potom zahřeje na teplotu zpětného chladiče a při této teplotě se udržuje po dobu 1 hodiny, po které se rozpouštědlo rychle odpaří, přičemž se použije vakua, například pomocí vodní vývěvy.

K takto získanému zbytku se přidá voda v množství 50 mililitrů, čímž se získá emulze, která se potom zalkalizuje přidávkou 50% hydroxidu sodného ve formě vodného roztoku. V těch případech, kdy se získá pevný produkt (který je možno znázornit obecným vzorcem VIII, ve kterém mají substituenty X a R_2 a R^1 již shora uvedený význam) se produkt izoluje filtrací a rekrystalizací, v případě, kdy je to nutné. V ostatních případech se reakční směs extrahuje etherem, etherová vrstva se oddělí od těžších vrstev, produkt se usuší síranem hořečnatým za vzniku surového produktu, který se získá ve formě viskózního oleje.

Při přípravě isokyanátových dimerů se 5 až 10 gramů vhodného 2-amino-1,3,4-thiadiazolu (který je znázorněn ve shora uvedeném textu obecným vzorcem VIII), přidá k roztoku fosgenu v ethylacetátu (nebo v jiném vhodném rozpouštědle), který se připraví nasycením 50 až 100 mililitrů rozpouštědla fosgenem při teplotě okolí, přičemž potom se přidá další podíl rozpouštědla v množství v rozmezí od 50 do 100 mililitrů.

Takto připravená směs se potom ponechá míchat přes noc při teplotě okolí, přičemž proběhne reakce, jak je uvedeno shora v uvedeném reakčním schématu, viz rovnice 2., a potom se provede vyčištění dusíkem nebo argonem k odstranění nezreagovaného fosgenu. V těch případech, kdy se získá pevný produkt (který je možno znázornit obecným vzorcem IX, jak je uvedeno ve shora uvedeném reakčním schématu, což je isokyanátový dimer vhodného substituovaného 1,3-4-thiadiazolu), se tento produkt izoluje filtrací a usuší. V případě, že se evidentně nezíská pevný produkt, se reakční směs udržuje za vakua, přičemž vznikne produkt, který má viskózní nebo sklovitou formu.

Při přípravě acetalmočovin se vhodný isokyanátový dimer obecného vzorce IX a ekvivalentní množství methylaminoacetaldehyddimethylacetalu zahřívá pod zpětným chladičem po dobu v rozmezí od 5 do 15 minut v inertním rozpouštědle, jako je například ether, benzen nebo toluen, přičemž reakce probíhá podle shora uvedeného reakčního schématu, viz reakce 3., a podle této reakce vzniká jako reakční produkt sloučenina znázorněná obecným vzorcem II. Některé produkty je možno získat ve formě krystalů přímo z roztoku, ale některé je nutno

vyvolat přidavkem hexanu. Produkt, který je možno znázornit obecným vzorcem II, může být vyčištěn například promýváním etherem nebo hexanem nebo je možno jej znovu překrystalovat ze směsi hexanu a benzenu nebo ze směsi etheru a benzenu nebo ze směsi etheru, chloroformu a benzenu. Ty produkty nebo sloučeniny, které jsou znázorněny obecným vzorcem II a které se získají ve formě oleje, není nutno čistit.

V závěrečné fázi přípravy sloučenin obecného vzorce III se přidá vhodná acetalmočovina obecného vzorce II (v množství přibližně tři až čtyři gramy) ke 150 až 200 mililitrům vody, která obsahuje kyselinu chlorovodíkovou v množství v rozmezí od 1,5 do 2 mililitrů. Tato směs se potom míchá velmi intenzivním způsobem a poté se zahřeje na teplotu zpětného chladiče, přičemž proběhne reakce podle shora uvedeného reakčního schématu, viz reakce 4.

Probíhající hydrolyza je monitorována metodou chromatografie v tenké vrstvě (aluminá-ethylacetát) dokud neproběhne tato reakce úplně a dokud se nevytvoří produkt obsahující sloučeninu obecného vzorce III. Takto získaný produkt je možno v některých případech krystalovat přímo z reakční směsi po ochlazení. V jiných případech se sloučenina obecného vzorce III extrahuje chloroformem a izoluje se stripováním rozpouštědla za použití vakua. Ty sloučeniny, které se oddělí zkoncentrováním roztoku, se dále čistí. V některých případech je možno získané sloučeniny přímo použít ve stavu, v jakém byly získány. V jiných případech je krystalizace naočkována etherovým roztokem obsahujícím příbuznou sloučeninu, přičemž vzniklé krystaly je možné dále čistit.

Sloučeniny podle vynálezu obecného vzorce I se připraví stejným způsobem jako v uvedeném obecném reakčním schématu, který je uveden výše, přičemž se vychází z odpovídajících sloučenin, ve kterých je substituentem X kyslík, substituentem R_2 methylová skupina a substituentem R^1 je výše uvedený a specifikovaný substituent R.

V následujícím příkladech provedení je ilustrována detailněji příprava sloučenin podle uvedeného vynálezu, které tvoří aktivní složku v herbicidních směsích podle vynálezu, přičemž nijak neomezují rozsah uvedeného vynálezu. Dále jsou zde uvedeny testy herbicidní účinnosti a srovnání se standardem.

P ř í k l a d 1

3-[5-/1-methoxyethyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon

a) Příprava 2-methoxypropanové kyseliny

Podle tohoto provedení se do dvoulitrové nádoby opatřené lopatkovým míchadlem, teploměrem, kondenzátorem a zařízením na probublávání dusíkem, vsadí jeden litr absolutního methanolu. Potom se pomalu přidává kovový sodík v množství 23,0 gramů, dokud se všechn sodík nerozpustí, přičemž roztok se ochladí na teplotu 8 °C, a v další fázi se přidává 190 gramů (což odpovídá 1,05 molům) 2-brompropionátu ethylnatého během 55minutového intervalu, přičemž toto přidávání se uskutečňuje po kapkách, a konečná teplota je 2 °C. Takto získaný roztok se míchá po dobu 45 minut na ledové lázni za chlazení, potom se přidá 250 mililitrů vody a 42 gramů hydroxidu sodného ve formě pelet a takto připravená reakční směs se míchá po dobu dalších 75 minut, přičemž teplota vzrostla na 20 °C. Potom se získaná reakční směs podrobí destilování prováděnému při teplotě 90 °C za účelem odstranění methanolu, v další fázi se provede okyselení roztoku pomocí 85% kyseliny fosforečné a nakonec se roztok extrahuje dvakrát za pomoci 200 mililitrů chloroformu ($CHCl_3$). Získané extrakty se spojí a usuší se pomocí bezvodého síranu hořečnatého ($MgSO_4$), potom se zfiltruje a nakonec se zpracuje za vakua na rotačním vakuovém zařízení při teplotě 50 °C. Výtěžkem tohoto postupu je 81,1 gramů bezbarvé kapaliny, kterou je 2-methoxypropanová kyselina.

b) Příprava 5-/1-methoxyethyl/-2-amino-1,3,4-thiadiazolu

Podle tohoto provedení se do 150 mililitrové nádoby, opatřené třemi hrdly s Claisenovým adaptorem, lopatkovým míchadlem, teploměrem, přídavnou nálevkou a kondenzátorem, vsadí 10,5 gramu (což odpovídá 0,10 molu) 2-methoxypropanové kyseliny, která byla připravena shora uvedeným postupem, v množství 9,1 gramu což odpovídá 0,10 molům se přidá dále thiosemikarbazid a dále se přidá 50 mililitrů dioxanu. Získaná kašovitá směs se potom zahřeje na teplotu 90 °C a přídavná nádobka se naplní oxychloridem fosforitým POCl_3 . Tento oxychlorid fosforitý v množství 16,9 gramů, což odpovídá 0,11 molům, se přidává pomalu v časovém intervalu 23 minut, přičemž se směs udržuje při teplotě v rozmezí od 85 do 95 °C. Takto získaná směs se potom zahřívá pod zpětným chladičem po dobu 60 minut a v další fázi se zpracovává pod vakuem, přičemž se použije vodní vývěhy, za vzniku zbytku. K tomuto zbytku se potom přidá 75 mililitrů vody a 50% roztok hydroxidu sodného v množství dostačujícím k úpravě hodnoty pH roztoku na 10. Tímto způsobem se získá vodná fáze. Směs se potom umístí do kontinuálního diethyletherového extraktoru a extrakce probíhá po dobu 150 minut.

Tento diethyletherový extrakt se usuší za pomoci bezvodého síranu hořečnatého MgSO_4 , zfiltruje se za vzniku bílých krystalků. Získaný extrakt se podrobí zpracování za vakua na rotačním odpařováku při teplotě 70 °C, přičemž se získá 7,0 gramů bílé pevné hmoty. Extraktor se znovu naplní diethyletherem a po 16 hodinách extrakce se diethyletherový roztok zpracuje za vakua na rotačním odpařováku, přičemž se získá dalších 6,3 gramů bílé hmoty. Takto získaná bílá hmota se spojí a podrobí se rekrystalizaci ze směsi ethanolu a chloroformu, přičemž se získá 8,6 gramů světle žlutých krystalků 5-/1-methoxyethyl/-2-amino-1,3,4-thiadiazolu. Teplota tání tohoto produktu se pohybuje v rozmezí od 155 do 159 °C.

c) Příprava 5-[1-methoxyethyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl-izokyanátového dimeru.

Podle tohoto provedení se do 500 mililitrové nádoby, která má tři hrdla, a je vybavena magnetickým míchadlem, teploměrem, kombinací kondenzátoru a sušící trubice se suchým ledem, a přívodem fosgenu COCl_2 ze zásobního tanku, který má kalibrovaný průtokoměr, vsadí 100 mililitrů ethylacetátu, který je nasycen fosgenem při teplotě 20 °C (přibližně 1,0 mol fosgenu). Potom se přidá dalších 100 mililitrů ethylacetátu. Dále se přidá 7,9 gramů 5-/1-methoxyethyl/-2-amino-1,3,4-thiadiazolu, který se připraví shora uvedeným postupem, při teplotě v rozmezí od 0 °C do teploty okolí, za vzniku olejové hmoty. Výsledná směs se míchá po dobu 17 hodin a potom se nádoba vyčistí argonem, dokud se nezaznamena žádný zbytek fosgenu COCl_2 . Potom se roztok zfiltruje filtračním papírem Whatman č. 42 přičemž se získá žlutý zakalený roztok, který se zpracuje pod vakuem při teplotě 70 °C na rotačním odpařováku, za vzniku 8,4 gramů žlutého viskózního oleje, kterým je 5-/1-methoxyethyl/-1,3,4-thiadiazol-2-ylizokyanátový dimer.

d) Příprava 3-[5-/1-methoxyethyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-1-/2,2-dimethoxyethyl/-močoviny

Podle této fáze přípravy se 5,4 gramů, což odpovídá 0,045 molům, methylaminoacetaldehyddimethylacetalu, pomalu přidá při teplotě okolí k 50 mililitrům benzenu ve formě roztoku, který obsahuje 5,4 gramů, což odpovídá 0,045 molům, 5-/1-methoxyethyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl-izokyanátového dimeru, který byl připraven shora uvedeným způsobem. Výsledný roztok se potom zahřívá pod zpětným chladičem po dobu 20 minut, přičemž potom se přidá hexan a výsledkem je vznik olejové hmoty, přičemž tato směs se podrobí zpracování za vakua na rotačním odpařováku při teplotě 70 °C, za vzniku 13,2 gramů zakaleného viskózního oleje, který se potom rozpustí v diethyletheru a nakonec se zfiltruje. Takto získaný diethyletherový roztok se potom znovu zpracuje pod vakuem na rotačním odpařováku při teplotě 70 °C, za vzniku 12,9 gramů červeného oleje, kterým je 3-[5-/1-methoxyethyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-1-/2,2-dimethoxyethyl/-močoviny.

e) Syntéza 3-[5-/1-methoxyethyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-4-hydroxy-2-imidazolidinonu

Podle tohoto provedení se roztok obsahující 5,4 gramu 3-[5-/1-methoxyethyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-/2,2-dimethoxyethyl/močoviny, která se připraví shora uvedeným postupem, ve 150 mililitrech vody a 1,5 mililitru koncentrované kyseliny chlorovodíkové HCl, zahřívá pod zpětným chladičem po dobu 20 minut, a potom se vodná fáze extrahuje třikrát pomocí 50 mililitrů chloroformu CHCl_3 . 150 mililitrů chloroformového extraktu se potom suší pomocí bezvodého síranu hořečnatého MgSO_4 , potom se provede filtrace získané směsi a tato směs se zpracuje za použití vakua na rotačním odpařováku při teplotě 70 °C, za vzniku 2,9 gramů žlutého viskózního oleje, kterým je 3-[5-/1-methoxyethyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-4-hydroxy-2-imidazolidinon.

IR spektrum: C=O pásmo při 1 720 cm^{-1}
šifka N-H pásma při 3 300 cm^{-1}

NMR (CDCl_3): 6,62δ (šir. singlet, 1H),
6,17δ (multiplet, 1H),
4,96δ (kvartet, 1H),
3,90δ (multiplet, 5H),
3,50δ (multiplet, 5H),
3,32δ (singlet, 5H),
2,91δ (singlet, 3H),
1,53δ (dublet, 3H).

Při druhé přípravě výše uvedené sloučeniny byl získán surový olejový produkt, ze kterého byly získány krystaly ze směsi etheru, chloroformu a hexanu, přičemž teplota tání tohoto produktu se pohybuje v rozmezí od 85 do 91 °C.

P ř í k l a d 2

3-[5-(1-/1-methylethoxy/ethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon

a) Příprava 2-/1-methylethoxy/propanové kyseliny

V této fázi přípravy se 500mililitrová, tříhrdlá nádoba, vybavená magnetickým míchadlem, teploměrem, přídavnou nálevkou, kondenzátorem a zařízením na probublávání dusíkem, naplní 250 mililitry, bezvodého isopropylalkoholu. Potom se k tomuto roztoku přidá kovový sodík v množství 7,1 gramů, což odpovídá 0,31 molům, a tento přírůstek se provádí po malých dávkách, přičemž roztok se potom zahřeje na teplotu zpětného chladiče k dokončení uvedené reakce. Po ochlazení na teplotu 60 °C se k této směsi přidá 54,3 gramů, což odpovídá 0,30 molům, 2-brompropionátu ethylnatého v 50 mililitrech isopropenolu, přičemž tento přírůstek se provádí po kapkách během intervalu 20 minut, a potom se roztok zahřívá na teplotu zpětného chladiče a při této teplotě se udržuje po dobu 2 hodin, a potom se ponechá stát přes noc. V dalším postupu se přidá sto padesát (150) mililitrů vody a 13,0 gramů hydroxidu sodného ve formě pelet, a takto získaná směs se potom destiluje při teplotě 90 °C, potom se ochladí na ledové lázni a okyslí se na hodnotu pH 2 za pomoci koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Tímto postupem se vytvoří olejová fáze, která se extrahuje pomocí 150 mililitrů dichlormethanu, CH_2Cl_2 , a získaný extrakt se usuší za pomoci bezvodého síranu hořečnatého, potom se zfiltruje a zpracuje za použití vakua v rotačním odpařováku při teplotě 70 °C, za vzniku 27,8 gramů světle žluté viskózní kapaliny, kterou je 2-/1-methylethoxy/-propanová kyselina.

b) Příprava 5-[1-(1-methylethoxy)ethyl]-2-amino-1,3,4-thiadiazolu

Podle tohoto provedení se 150mililitrová nádoba, opatřená třemi hrdly a vybavená Claise-

novým adaptérem, lopátkovým míchadlem, teploměrem, přidavnou nálevkou a kondenzátorem, naplní 7,9 gramy (což odpovídá 0,060 molům) 2-/1-methylethoxy/propanové kyseliny, která se připraví shora uvedeným způsobem, dále se přidá 5,5 gramů (což odpovídá 0,060 molům) thiosemikarbažidu a 50 mililitrů dioxanu. Takto získaná směs se potom zahřeje na teplotu 95 °C a přidavná nálevka se naplní oxychloridem fosforitým POCl_3 . Tento oxychlorid fosforitý v množství 10,1 gramů, což odpovídá 0,066 molům, se pomalu přidává v intervalu 17 minut, přičemž se teplota udržuje v rozmezí od 85 do 95 °C. Reakční směs se potom zahřívá pod zpětným chladičem po dobu 24 minut, a potom se zpracuje za použití vakua, vytvořenému pomocí vodní vývěvy, za účelem odstranění těkavých složek (jako jsou chlorovodík, oxychlorid fosforitý a určitý podíl dioxanu), přičemž se získá zbytek, ke kterému se přidá 50 mililitrů vody a dále 50% roztok hydroxidu sodného, dokud hodnota pH roztoku nedosáhne 10.

Takto se vytvoří dvoufázový systém, který se vsadí do kontinuálního diethyletherového extraktoru, přičemž extrakce se provádí během 17 hodin. Diethyletherový extrakt se zpracuje za vakua pomocí rotačního odpařovačku při teplotě 70 °C, za vzniku 10,2 gramů bílých krystalků, které byly podrobeny rekrystalizaci z minimálního množství roztoku tetrachloridu uhličitého a ethanolu, za vzniku bílých destiček. Tento produkt se odfiltruje a usuší se na vzduchu za vzniku 8,1 gramů bílých destiček 5-[1-/1-methylethoxy/ethyl]-2-amino-1,3,4-thiadiazolu, přičemž teplota tání tohoto produktu se pohybuje v rozmezí od 120 do 145 °C.

c) Příprava 5-[1-/1-methylethoxy/ethyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl-isokyanátového dimeru

Podle tohoto provedení se do 200mililitrové, tříhrdlé nádoby, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem, kondenzátorem kombinovaným se sušicí trubicí se suchým ledem a proudem fosgenu, COCl_2 , ze zásobní nádrže, opatřené kalibrovaným průtokoměrem, vsadí 50 mililitrů ethylacetátu, který je nasycen fosgenem při teplotě 20 °C (přibližně 0,5 molu fosgenu). V dalším postupu se přidá dalších 100 mililitrů ethylacetátu, dále 8,1 gramů 5-[1-/1-methylethoxy/ethyl]-2-amino-1,3,4-thiadiazolu, který se připraví shora uvedeným způsobem, při teplotě 0 °C. Výsledný roztok se míchá přes noc při teplotě okolí, a potom se nádoba vyčistí argonem dokud není zaznamenána žádná přítomnost fosgenu.

Tímto způsobem se získá zakalený roztok, který se zfiltruje filtračním papírem Whatman č. 42, za vzniku roztoku, který obsahuje 5-[1-/1-methylethoxy/ethyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl-isokyanátového dimeru.

d) Příprava 3-[5-(1-/1-methylethoxy/ethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-1-/2,2-dimethoxyethyl/močoviny

Podle tohoto provedení se methylaminoacetaldehyd dimethylacetal v množství 5,6 gramů, což odpovídá 0,047 molům, přidá po kapkách ke 150 mililitrům ethylacetátového roztoku, který obsahuje 0,047 molů 5-[1-/1-methylethoxy/ethyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl-isokyanátového dimeru, který byl připraven shora uvedeným postupem, a výsledný roztok se potom zahřeje na teplotu zpětného chladiče, ochladí se a přidá se hexan, a takto získaný výsledný roztok se potom umístí do chladičeho boxu. Potom se tento roztok zpracuje pod vakuem v rotačním odpařovačku při teplotě 70 °C, za vzniku 14,0 gramů oranžového oleje, kterým je 3-[5-(1-/1-methylethoxy/ethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-1-/2,2-dimethoxyethyl/močoviny.

e) Příprava 3-[5-(1-/1-methylethoxy/ethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-4-hydroxy-2-imidazolidinonu

Podle tohoto provedení se směs obsahující 4,2 gramy 3-[5-(1-/2-methylethoxy/ethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-2,2-dimethoxyethyl/močoviny, která se připraví shora uvedeným způsobem, dále 150 mililitrů vody a 1,5 mililitru koncentrované kyseliny chlorovodíkové HCl , zahřívá pod zpětným chladičem po dobu 15 minut, potom se tato směs ochladí a extrahuje dvakrát 50 mililitry chloroformu. Získaný chloroformový roztok se potom suší za pomoci bezvodého síranu hořečnatého MgSO_4 , provede se zfiltrování a dále se roztok

zpracuje za vakua pomocí rotačního odpařovačku při teplotě 70 °C, přičemž tímto způsobem se získá 3,5 gramu žluté olejové hmoty, která se rozpustí v diethyletheru a naočkuje se krystalky podle příkladu 1e, a ponechá se krystalovat přes noc. Během tohoto intervalu se vytvoří bílé krystalky, které se oddělí odsáváním na filtru a potom se tento produkt usuší za vakua v peci při teplotě 80 °C. Tímto postupem se získá 1,6 gramu bílých krystalků 3-[5-(1-/1-methylethoxy/ethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-ethyl-4-hydroxy-2-imidazolidinonu, přičemž teplota tání tohoto produktu se pohybuje v rozmezí od 106 do 109 °C.

I přesto, že některé přechodné sloučeniny, popsané ve shora uvedeném textu, které je možno znázornit obecnými vzorci III a IV neprojevují herbicidní účinek, přičemž sloučeniny podle vynálezu obecného vzorce V projevují herbicidní účinek, jsou přece sloučeniny obecného vzorce III, IV a V velmi důležité, neboť slouží jako přechodné produkty pro syntézu nových sloučenin podle uvedeného vynálezu reprezentované obecným vzorcem I.

Nové sloučeniny podle uvedeného vynálezu obecného vzorce I jsou zvláště výhodné k použití při kontrolování růstu plevelů, neboť tyto sloučeniny jsou účinné vůči mnoha druhům a skupinám plevelů, přičemž jsou současně relativně netoxické k mnoha plodinám. Přesné množství jedné nebo několika sloučenin, které je požadováno při aplikaci, závisí na mnoha faktorech, jako jsou houževnatost jednotlivých druhů plevelů, klimatické podmínky, typ půdy, způsob aplikace, druh plodiny, která se pěstuje na dané ploše, a podobně.

Všeobecně je možno uvést, že při aplikovaném množství sloučenin podle uvedeného vynálezu v rozsahu tak malého množství jako je 0,007 g/m² až 0,014 g/m² aktivní sloučeniny může být dostačující pro dosažení dobré kontroly růstu plevelů na mírně napadených plochách tímto plevelem za nepříznivých klimatických podmínek, přičemž aplikované množství v rozsahu od 0,014 g/m² do 0,07 g/m² nebo v množství větším aktivní sloučeniny obecného vzorce I podle uvedeného vynálezu může být dostatečné k dosažení dobré kontroly růstu značně zamořených ploch houževnatými druhy víceletých druhů plevelů, který roste za příznivých klimatických podmínek.

Plevellem se v tomto textu míní nežádoucí druhy rostlin, které rostou na plochách, kde je jejich výskyt nežádoucí, přičemž tyto rostliny nemají žádnou ekonomickou hodnotu a nepříznivě ovlivňují produkci kulturních plodin, pěstování okrasných rostlin nebo růst živin pro dobytek. Plevel může být charakterizován jako širokolistý plevel a jako trávovitý plevel, přičemž tato klasifikace zahrnuje mnoho různých druhů známých plevelů. Podle uvedeného vynálezu se předpokládá, že směsi podle uvedeného vynálezu, uvedené výše, které budou ještě detailně popsány v dalším textu, v případě aplikace v herbicidně účinném množství mohou kontrolovat růst následujících druhů plevelů: peníze polní, jílek čimý, sveřep měkký, ptačinec žabinec, šrucha, rdesno blešník, rdesno obecné, pohanka hluchá, tollice, koukol polní, mléč, kokotice, zemědým, starček, konopice, chmerek, pryšec, kolenec, rýženec, rdest, svízel, okřelek, pýr plazivý, Sida spinosa, vodnice divoká; dále dvouleté druhy plevelů jako jsou: mrkev obecná, heřmánek, ječmen myší, kohoutek, rmen, řepa, lopuch, divizna, sléz, pcháč kopinatý, užanka lékařská, pcháč purpureový; nebo víceleté druhy plevelů, jako jsou například: koukol bílý, jílek vytrvalý, pýr plazivý, pcháč oset, svlaček, troskut prstnatý, šťovík menší, šťovík obecný, hvězdnice polní, pampeliška, zvonek řepkovitý, svlaček polní, chrpa, medyněk, lnice obecná, řebríček obecný, hvězdnice obecná, kamejka, přeslička, orobínek, barborka přitisklá, šáchor a klejcha.

Ovšem důležitými druhy plevelů vůči kterým jsou sloučeniny podle uvedeného vynálezu účinné, a zvláště výhodné typy sloučenin podle uvedeného vynálezu uvedené shora, ať již při preemergentní aplikaci nebo(a) při postemergentní aplikaci při aplikovaném množství 0,07 g/m² jsou následující druhy: Sida, Datura, Brassica, Sorghum, Sesbania, Ipomoea, Avena a Echinochloa. Druhy plevelů, vůči kterým jsou sloučeniny podle uvedeného vynálezu nejvíce účinné při postemergentní aplikaci jsou následující: Sida spinosa (L), Datura Stramonium (durman obecný), Brassica kabera (hořčice hluchá), Sorghum halepense (čirok halepý), Sesbania spp. (čekanika), Ipomoea purpurea (L) Roth (povijnice vysoká), Avena fatua (oves hluchý) a Echinochloa crusgalli (ječatka kuří noha).

Nejvýhodnější sloučeniny podle uvedeného vynálezu, u nich je v uvedeném obecném vzorci substituentem R a substituentem R' methylová skupina, a substituentem X je kyslík, jsou zvláště účinné vůči výše uvedeným druhům plevelů, přičemž jsou současně bezpečné ve svých účincích k plodinám, na které jsou současně aplikovány ať již postemergentním nebo preemergentním způsobem při aplikovaných množstvích v rozmezí od 0,014 g/m² do 0,021 g/m² aktivní sloučeniny.

Ve shora uvedeném textu a v definici předmětu vynálezu je zmíněno způsobem kontrolování růstu nežádoucích druhů plevelů kontaktování plevelů s herbicidně účinným množstvím sloučeniny podle uvedeného vynálezu výše uvedeného obecného vzorce. Výše uvedeným termínem "kontaktování plevelů" se míní jakýkoliv způsob kontaktování plevelů ať již preemergentním způsobem (to znamená před vyklíčením plevelů) a/nebo postemergentním způsobem (po vyklíčení rostlin plevelů), jako je například aplikace granulí sloučenin podle vynálezu do půdy před objevením se rostliny plevelů, nebo postřik roztokem sloučeniny podle vynálezu nebo sloučenin podle vynálezu výše uvedeného obecného vzorce, nebo jakákoliv jiná známá metoda z dosavadního stavu techniky, pomocí které jsou rostliny plevelů kontaktovány ať již před vyklíčením nebo po vyklíčení, nebo současně před vyklíčením a po vyklíčení, jednou nebo několika sloučeninami podle uvedeného vynálezu, které jsou reprezentovány výše uvedeným obecným vzorcem I.

Termínem "herbicidně účinné množství" s míní množství, které je vyžadováno za daných podmínek za účelem účinné kontroly růstu plevelů, to znamená množství kterým jsou rostliny plevelů poškozeny do té míry, že již nevzejdou následkem aplikace dané sloučeniny, nebo jsou tyto rostliny plevelů zcela zničeny.

Při praktickém využívání sloučenin podle uvedeného vynálezu ve formě herbicidních směsí se sloučeniny podle vynálezu všeobecně přidávají do herbicidních směsí, které obsahují inertní nosičovou látku a herbicidní toxické množství výše uvedené sloučeniny. Tyto herbicidní směsi umožňují použití aktivní sloučeniny běžným způsobem na místo výskytu plevelů v jakémkoliv požadovaném množství. Tyto výše uvedené herbicidní směsi mohou být ve formě pevné, jako jsou například popraše, granule nebo smáčitelné prášky, nebo to mohou být kapaliny, jako jsou například roztoky, aerosoly, nebo zemulgovatelné koncentráty.

Například popraše mohou být připraveny rozemíláním nebo smícháváním aktivní sloučeniny podle vynálezu s pevnou inertní nosičovou látkou, jako je například mastek, různé druhy hlín, křemičitany, pyrofylit a podobné jiné látky. Granulické směsi mohou být připraveny impregnováním sloučeniny podle vynálezu, obvykle rozpouštěné ve vhodném rozpouštědle, na granulických nosičových látkách nebo v nich, jako jsou například attapulgit nebo vermikulity, obvykle o rozměru částic pohybující se v rozmezí od 0,3 do 1,5 milimetru. Smáčitelné prášky, které mohou být dispergovány ve vodě nebo v oleji v jakékoliv koncentraci aktivní sloučeniny, mohou být připraveny přidáním smáčecích činidel do koncentrovaných poprašových směsí.

V některých případech se aktivní sloučeniny podle vynálezu v dostatečné míře rozpustí v běžných organických rozpouštědlech, jako jsou například petrolej, nebo xylen, takže potom mohou být použity přímo jako roztoky v těchto rozpouštědlech. V běžném provedení mohou být roztoky herbicidních látek dispergovány za podtlaku jako aerosoly. Ovšem je třeba v této fázi poznamenat, že výhodnými kapalnými herbicidními směsmi jsou zemulgovatelné koncentráty, které obsahují aktivní sloučeninu podle uvedeného roztoku, a jako inertní nosičovou látku obsahují rozpouštědlo a emulgační činidlo.

Při přípravě těchto zemulgovatelných koncentrátů je možno použít vodu a/nebo olej v jakékoliv požadované koncentraci aktivní látky pro aplikaci ve formě sprejů na místo výskytu plevelů. Těmito emulgačními činidly, které se nejčastěji používají při přípravě těchto koncentrátů, jsou neionogenní činidla nebo směsi neionogenních činidel, s anion-aktivními povrchově-aktivními činidly. Pokud se týče použití některých emulgačních systémů,

je možno připravit i obrácené emulze (to znamená voda v oleji) pro přímé aplikování na místa napadená plevelem.

Typické herbicidní směsi podle uvedeného vynálezu jsou ilustrovány pomocí následujících příkladů provedení, ve kterých jsou uvedená množství míněna jako díly hmotnostní.

P ř í k l a d 3

Příprava popraše:

Produkt podle příkladu 1	10
mastek ve formě prášku	90

Výše uvedené složky se smísí v mechanickém rozmělnovacím mísicím zařízení, přičemž se zpracovává tak dlouho dokud není homogenní, přičemž se získá volně tekoucí popraš požadované velikosti částíček. Tento popraš je vhodný pro přímou aplikaci na místo napadení plevelem.

d) Směsi sloučenin samotných nebo ve směsích

I když všechny sloučeniny podle uvedeného vynálezu, popsané výše a reprezentované výše uvedeným obecným vzorcem, jsou použitelné jako herbicidní prostředky, některé jsou ve srovnání s jinými vhodné a lepší pro aplikaci vůči růstu plevelů. Všeobecně je nutno poznamenat, že všechny sloučeniny uvedené v tomto vynálezu mohou být použity buďto jako samotné nebo společně ve směsích. V případě, že se použijí ve formě směsí, potom poměr jedné sloučeniny k druhé se může pohybovat v rozmezí od 0,01 do 100.

e) Způsob aplikace sloučenin podle uvedeného vynálezu.

Sloučeniny podle uvedeného vynálezu mohou být aplikovány jako herbicidní prostředky jakýmkoliv známým způsobem z dosavadního stavu techniky. Například jedna z metod kontrolování růstu plevelů spočívá v kontaktování místa výskytu uvedeného plevelu herbicidní směsí, která obsahuje inertní nosičovou látku a jednu nebo více sloučenin podle uvedeného vynálezu jako podstatnou aktivní složku, v množství, které je herbicidně toxické k uvedeným plevelům. Koncentrace těchto nových sloučenin podle uvedeného vynálezu v herbicidních směsích se pohybuje ve velmi širokých mezích v závislosti na typu směsi, přičemž směsi obsahují aktivní sloučeninu nebo sloučeniny v množství v rozmezí od 0,05 do asi 95 % hmotnostních.

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu může herbicidní směs podle vynálezu rovněž obsahovat i další složky, jako jsou pesticidní prostředky, jako například insekticidy, nematocidy, fungicidy a podobně; dále stabilizační přísady, plniva, deaktivátory, pojiva, zhutňovací činidla, hnojící přísady, aktivátory, synergicky působící činidla a podobně.

Sloučeniny podle uvedeného vynálezu jsou rovněž použitelné v případech, kdy jsou kombinovány s jinými herbicidními prostředky a/nebo s defolianty, sikativy, růstovými inhibitory, a podobnými činidly, v herbicidních směsích uvedených výše. Tyto druhé přípravky mohou obsahovat aktivní složky v herbicidních směsích v množství v rozmezí od 5 % do 95 %. Při použití kombinace složek ve směsích podle uvedeného vynálezu je možno připravit herbicidní směsi, které jsou více účinné, než jednotlivé směsi individuálních herbicidních prostředků při kontrolování růstu plevelů, přičemž často poskytují výsledek, který je jinak nedosažitelný při aplikaci oddělených směsí.

f) Příklady jiných pesticidních prostředků a herbicidních prostředků pro kombinační směsi

K dalším herbicidním prostředkům, defoliantům, sikativům a růstovým inhibitorům, které je možno kombinovat se sloučeninami podle uvedeného vynálezu ve formě herbicidních směsí,

ke kontrolování růstu plevelů, je možno uvést následující látky: chlorfenoxyherbicidní prostředky, jako jsou například 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA, MCPB, 4-/2,4-DB/, 2,4-DEB, 4-CPB, 4-CPA, 5-CPP, 2,4,5-TES, 3,4-DA, silvex a podobné jiné látky; karbamátové herbicidní prostředky jako jsou například IPC, CIPC, swep, barban, BCPC, CEPC, CPPC, a podobně; thiokarbamátové a dithio-karbamátové herbicidní prostředky, jako jsou například CDEC, metam sodný, EPTC, diallát, PEBC, perbulát, vernolát, a podobné jiné prostředky; substituované močovinové herbicidní prostředky jako jsou norea, siďuron, dichloroalmočovina, chloroxuron, cyklouron, fenuron, monuron, TCA, diuron, linuron, monolinuron, neburon, buturon, trimeturon a podobné jiné další prostředky; symetrické triazinové herbicidní prostředky, jako jsou například simazin, chlorazin, desmetryn, norazin, ipazin, prometryn, atrazin, trietazin, simeton, prometon, propazin, ametryn a podobné další prostředky; chloracetamidové herbicidní prostředky, jako jsou například alfa-chlor-N,N-dimethylacetamid, CDEA, CDAA, alfa-chlor-N-isopropylacetamid, 2-chlor-N-isopropylacetanilid, 4-(chloracetyl)-morfolin, 1-(chloracetyl)piperidin, a podobné jiné další prostředky; chlorované alifatické kyseliny jako herbicidní prostředky, jako jsou TCA, dalapon, 2,3-dichlorpropionová kyselina, 2,2,3-TPA a podobné další látky; chlorované benzoové kyseliny a fenylloctové kyseliny jako herbicidní prostředky, jako jsou například 2,3,6-TBA, 2,3,5,6-TBA, dicamba, tricamba, amiben, fenac, PBA, 2-methoxy-3,6-dichlorfenylloctová kyselina, 3-methoxy-2,6-dichlorfenylloctová kyselina, 2-methoxy-3,5,6-trichlorfenylloctová kyselina, 2,5-dichlor-3-nitrobenzoová kyselina, dual, metribuzin, a podobné další látky; a dále takové sloučeniny jako jsou aminotriazol, hydrazid kyseliny maleinové, fenylmerkuriacetát, endothall, biuret, technický chlordan, dimethyl-2,3,5,6-tetrachlortereftalát, diquat, erbon, DNC, DNBP, dichlobenil, DPA, difenamid, dipropalin, trifluralin, solán, dicryl, merphos, DMPA, DSMA, MSMA, azid draselný, akrolein, bensulfid, AMS, bromacil, 2-(3,4-dichlorfenyl)-4-methyl-1,2,4-oxadiazolidin-3,5-dion, bromoxynil, kyselina kakodylová, CMA, CPMF, cypromid, DCB, DCPA, dichlon, diphenatril, DT, DNAP, EXD, ioxynil, isocil, kyanát draselný, MAA, MAMA, MCPES, MCPF, MH, molinat, NPA, paraguat, PCP, picloram, DPA, PCA, phrchlor, seson, terbacil, terbutol, TCBA, LASSO, planavin, tetraborát sodný, kyanamid vápenatý, DEF, ethylxanthogendisulfid, sindon, sindon B, propanil a podobné další látky. Tyto herbicidní prostředky mohou být rovněž použity ve směsích podle uvedeného vynálezu ve formě jejich solí, esterů, amidů a jiných dalších derivátů, jakýmkoliv způsobem aplikovatelné na jednotlivé základní sloučeniny.

g) Příklady herbicidního účinku při kontrolování růstu

Následující příklady ilustrují použitelnost směsí podle uvedeného vynálezu, popsaných výše při kontrolování růstu plevelů.

Tyto zde popsané testy byly provedeny za laboratorních podmínek v laboratoři, přičemž bylo použito standardních laboratorních metod.

P ř í k l a d 4

Sloučenina podle uvedeného vynálezu byla podle tohoto příkladu provedení aplikována postemergentním způsobem v množství 0,014 g/m² na níže uvedené druhy plevelů. Touto sloučeninou je: 3-[5-(1-methoxyethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon připravený podle příkladu 1, přičemž druhy ošetřených plevelů jsou následující: *Sida spinosa*, *Sesbania* spp. (čekaník), *Echinochloa crusgalli* (L) (ježatka kuří noha), *Gossypium hirsutum* (L) (bavlník), *Avena fatua* (L) (oves hluchý), *Datura stramonium* (L) (durman obecný), *Sorghum halepense* (L) (šírok halepský), *Ipomoea purpurea* (L), *Roth* (povijnice vysoká), *Setaria glauca* (L) (bér žlutý), a *Brassica kaber* (L) (hořčice hluchá), přičemž na konci dvacetjedenního intervalu byla většina druhů plevelů zničena do takové míry, že nevzešly, a ostatní druhy byly zcela zahubeny.

P ř í k l a d 5

Podle tohoto příkladu provedení byla aplikovaná sloučenina: 3-[5-(2-(1-methoxymethyl)-

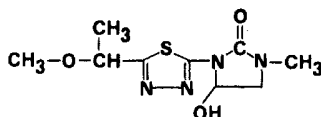
ethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon, přičemž tato sloučenina byla připravena stejným způsobem jako je uvedeno v postupu podle příkladu 1. Tato výše uvedená sloučenina byla aplikována na stejné druhy plevelů a za stejných podmínek, jako je uvedeno v příkladu 4, přičemž po této aplikaci všechny druhy plevelů rostly, aniž by došlo k poškození.

I přesto, že byl uvedený vynález popsán detailně, přičemž ilustrativních důvodů byly předloženy praktické příklady provedení, které uvádějí některé specifické detaily provedení podle vynálezu je třeba zdůraznit, že rozsah vynálezu není těmito detailními provedeními a znaky omezen, pokud se tyto znaky neobjevují v přiložené definici předmětu vynálezu.

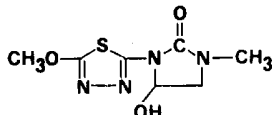
Testy herbicidní účinnosti sloučenin podle vynálezu:

Testované sloučeniny:

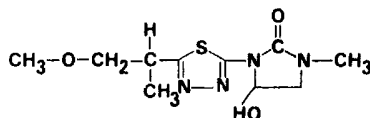
PPG 912: 3-[5-/1-methoxyethyl-/1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon vzorce



PPG 1600: 3-/5-methoxy-1,3,4-thiadiazol-2-yl/-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon vzorce



PPG 1046: 3-[5-/2-methoxy-1-methyl/ethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-imidazolidinon vzorce



Herbicidní vlastnosti testovaných sloučenin.

Každá z uvedených sloučenin označených jako PPG 912 a PPG 1600 byla rozpuštěna ve směsi aceton:methanol:dimethylformamid v objemovém poměru 90:8:2 a tato směs byla aplikována jak preemergentním způsobem tak postemergentním způsobem na různé všeobecně se vyskytující druhy plevelů, který byl pěstován v nádobách za stejných kontrolovaných laboratorních podmínek zahrnujících osvětlení, teplotu a vlhkost.

Metody použité při preemergentní a postemergentní přípravě, aplikace testovaných sloučenin a zhodnocení účinnosti testovaných sloučenin, které budou v dalším podrobně uvedeny, odpovídají běžným normám zavedeným v průmyslovém měřítku pro testování a zhodnocování herbicidní účinnosti nových chemických sloučenin, a tyto metody jsou běžně používány v biochemických výzkumných laboratořích PPG Industries, Inc., jak již bylo uvedeno, jak k testování nově připravených sloučenin pokud se týče herbicidní účinnosti tak i k dalšímu zjišťování účinku testovaných sloučenin.

Preemergentní příprava

Prostředím použitým pro preemergentní testování pasteurizovaná směs tvořená 3 díly písčito-hlinité ornice a 1 dílem hrubého promytého cementového písku, který byl proset tak, že celý podíl prošel sítím 4,7 mm. K tomuto pěstovacímu prostředí se přidá dostatečné

množství hnojiva 5-10-10 (N-P-K) odpovídající 11,1 g/m² využitelného dusíku. K úpravě půdy se rovněž použije zemědělského vápna v dostatečném množství za účelem úpravy pH prostředí v rozmezí od 5,8 do 6,5. Žádné další přídavné látky nebyly použity, jako jsou například vermikulit, rašelina, hlínky, organické látky nebo perlit, neboť tyto látky by mohly mít vliv na tmelicí kapacitu koloidních látek v půdě, která by se měnila a tím by se mohla měnit i účinnost aplikovaných sloučenin.

Pěstovací nádoby o rozměrech 28 x 28 x 6,3 cm se naplní uvedenou směsí půdy ve vrstvě 0,95 cm, přičemž tato vrstva se srovná a zjemní. Potom se semena nebo rostlinné části testovaných druhů plevelů mírně vtlačí do této vrstvy půdy a tato vrstva se překryje pískem, prosetým takže částice projdou sítím č. mesh 8. Při ošetřování půdy testovanou sloučeninou se povrch osuší aby se snížila možnost rozkladu testované sloučeniny, přičemž tato testovaná sloučenina se vpraví do půdy při prvním zkrácení vodou, což se provede ihned po aplikaci testované sloučeniny.

Postemergentní příprava.

Pěstovacím prostředím použitým pro postemergentní testování je druh hlinito-rašelinové půdní směsi Terra-Lite, vyráběný firmou Horticultural and Agricultural Products Division of W. R. Grace and Company, Cambridge, Massachusetts. Sazenice uvažovaných druhů plevelů jsou pěstovány v samostatných nádobách o rozměru 5,7 x 7,6 x 5,7 cm, přičemž semena se rozprostou v nádobě a převrství se pěstovacím prostředím. Pokud se týče fyziologického vývoje, širokolistý plevel musí mít alespoň jeden skutečný list a trávovitý plevel musí mít alespoň tři listy před aplikací testovaných sloučenin.

Samostatné nádoby pro každý druh plevelu se převedou na pěstovací plochu a před aplikací testovaných sloučenin se zalijí vodou, takže všechny rostliny jsou zcela turgidní a listy jsou suché. Buďto ihned po aplikaci testované sloučeniny nebo těsně před aplikací testované sloučeniny se přidá metodou spodního zavlažování roztok obsahující 100 ppm využitelného dusíku, přičemž se použije Peterova rozpustného hnojiva 20-20-20, takže se zajistí dostatečná výživná dávka pro třítydenní pěstovací periodu.

Aplikace testované sloučeniny

Testovaná sloučenina se aplikuje na nádoby postřikem pomocí pevně zabudovaného tryskového rozprašovače umístěného nad pohyblivým pásem. Rozprašovač je typ vyráběný firmou Air Products Company, přičemž toto zařízení je vybaveno ventilační tryskou 8001 E "Tee-Jet", opatřenou sítí 50-mesh a zpětným ventilem, vyráběným firmou Spraying Systems Company, Wheaton, Illinois. Tryska pracuje při tlaku 0,4 MPa, přičemž dodává 25 mililitrů destilované vody v intervalu 4,6 sekund a vytváří rozptýl o šířce 45,8 cm ve výšce 25,4 cm nad povrchem půdy. Posun pásu se upraví tak, aby se pěstovací plocha přemístila pod tryskou z jednoho na druhý konec během intervalu 4,6 sekund. Vzhledem k tomu, že pokrytá plocha je v tomto případě 0,627 m², odpovídá dodávaný objem kapaliny 0,4 l/m².

Po aplikaci testované sloučeniny se nádoby umístí do pěstovací komory a zaznamenává se periodicky stav vývoje rostliny a zhodnocení účinku testované sloučeniny. Pěstovací komora o rozměru 7 x 7,6 metru je osvětlena pomocí deseti žárovek 1 000 watových typu General Electric Multi-Vapor a pomocí deseti 1 000 watových žárovek General Electric Lucalox s vysokou intenzitou rozptýlu světla, které jsou připevněny na úchytkách vybavených 56centimetrovými zrcadlovými reflektory, přičemž výška žárovek se upraví tak, aby vytvářely překrývající se světelný tok v úrovni pěstovacího prostředí. Průměrná intenzita osvětlení je asi 27 000 luxů v rovině pěstování. Pěstovací komora se udržuje na teplotě v rozmezí od 28,7 do 30 °C během 16hodinového osvětlení a na teplotě v rozmezí od 21,1 do 23,2 °C během noční periody. Relativní vlhkost je v pěstovací komoře, zaplněné méně než do 1/3, v rozmezí od asi 50 do 55 procent.

Zhodnocení účinnosti testovaných sloučenin

Herbicidní účinnost testovaných sloučenin byla zjišťována periodickým způsobem, obvykle po 12 až 16 a po 20 až 24 dnech po aplikaci sloučenin podle vynálezu. Účinnost testovaných sloučenin byla zhodnocena ve srovnání s kontrolními vzorky, kterými byly stejné druhy plevelů podrobené stejnému testu, přičemž na tyto kontrolní nádoby bylo aplikováno ekvivalentní množství nosičového rozpouštědla, stejného které bylo aplikováno v případě testovaných sloučenin. Herbicidní účinnost testovaných sloučenin na dané druhy plevelů byla zjišťována vizuálním zhodnocením, které bylo zaregistrováno pomocí číselného vyjádření poškození ve škále od 0 (žádné poškození) do 10 (zahubení všech rostlin plevelů). I přesto, že ohodnocení 8 nebo menší znamená, že rostlina plevelů pravděpodobně neuhyne, přičemž je možné že dosáhne stavu dozrání a vyprodukuje semena, je považováno ohodnocení 7 (alespoň) za konkurující si podmínky pěstování úrody za přijatelnou kontrolu růstu plevelů. Kromě toho, jestliže je podle číselného vyjádření poškození hodnota vyšší než nula, stanoví se pro každý druh plevelů míra odezvy na fyziologický stav ve stupnici od jedné do čtyř, což se provede rovněž vizuálním pozorováním. Jinými slovy řečeno číselné vyjádření poškození vyjadřuje procento poškozených druhů plevelů, tzn. hodnota 9 znamená, že 90 procent druhů plevelů bylo poškozeno, přičemž míra odezvy na fyziologický stav rostliny určuje povahu poškození, jako například nekroza, zpomalení růstu, snížení vzrůstu, a podobně. Číselné vyjádření poškození je důležitější, neboť je kvantitativním zhodnocením míry poškození a je hlavním měřítkem herbicidní účinnosti dané sloučeniny.

Relativní herbicidní účinnost sloučenin označených jako PPG 912 a PPG 1600.

Relativní herbicidní účinnost sloučenin podle uvedeného vynálezu označených jako PPG 912 a PPG 1600 na různé druhy plevelů se stanoví pomocí výše uvedených metod, přičemž dosažené výsledky jsou uvedeny v tabulce č. I a II. Testy sloučenin označovaných jako PPG 912 a PPG 1600 vůči různým druhům plevelů, které jsou značeny zkratkami jejich obecných názvů, byly provedeny preemergentním způsobem, přičemž aplikované množství bylo $0,05 \text{ g/m}^2$, a postemergentním způsobem, přičemž aplikované množství bylo $0,05 \text{ g/m}^2$ a účinnost těchto sloučenin byla stanovena po 16 a 24 dnech pomocí číselného vyjádření poškození a pomocí míry odezvy na fyziologický stav. V tabulce I jsou uvedeny výsledky preemergentního testu po 14 a po 21 dnech, a v tabulce II jsou uvedeny výsledky postemergentního testu po 14 a po 21 dnech. V doplňkové tabulce I je exponát I, kde je fotografickým způsobem ukázána okamžitá testovaná plocha, ze které byly výsledky v tabulce I odvozeny. V doplňkové tabulce II je exponát II kde je fotografickým způsobem ukázána okamžitá testovací plocha, ze které byly získány výsledky uvedené v tabulce II. V dodatku je uveden úplný obecný název a latinské vědecké označení druhů plevelů, které jsou označeny pomocí zkratk, a význam odezvy pro popisování fyziologického stavu rostliny.

Jak je patrné z výsledků testů uvedených v tabulce I a II, sloučenina PPG 1600 je v podstatě herbicidně inaktivní v případě kdy je aplikována preemergentní nebo postemergentní herbicidní účinek vůči všem testovaným druhům plevelů, s výjimkou třech druhů, a dále projevuje významný postemergentní herbicidní účinek vůči šesti testovaným druhům plevelů.

Sloučenina PPG 1046 byla testována jak na preemergentní tak i na postemergentní účinnost na stejné druhy plevelů jako sloučeniny PPG 912 a PPG 1600. Sloučenina PPG 1046 při aplikování v množství $1,1 \text{ g/m}^2$ jak preemergentním tak i postemergentním způsobem, přičemž toto relativně vysoké množství je běžně používáno pro testování nově vyvinutých sloučenin ke stanovení herbicidní účinnosti, projevovала významnou účinnost. Jestliže je pozorována dobrá účinnost při aplikování tohoto množství, zjišťuje se účinnost dále při nižší dávce která je obchodně přijatelnější. Sloučenina PPG 1046 projevuje preemergentní i postemergentní účinnost při aplikovaném množství $1,1 \text{ g/cm}^2$, přičemž bylo zjištěno, že tato sloučenina je pravděpodobně neúčinná při podstatně nižších aplikovaných množstvích, a z tohoto důvodu nebyla prováděna další zkoumání. Kromě toho bylo zjištěno, že sloučenina PPG 1046 je náchylná k rozkladu, zatímco sloučenina PPG 912 projevovала v podstatě nekonečnou životnost.

T a b u l k a I

Relativní herbicidní účinnost sloučenin označených jako PPG 912 a PPG 1600, čtrnáct a dvacet jeden den po preemergentní aplikaci dávky 0,05 g/m²

Plevel	PPG 912		PPG 1600	
	14 dní	21 dní	14 dní	21 dní
Sida spinosa	8: Ne, R	10: Ne	0	0
Durman obecný (Datura stramonium)	3: Ne	8: Ne, Y, R	0	0
Hořčice divoká (Brassica caber)	8: Ne, R	10: Ne	2: Cl	3: Cl, R
Čekanka (Daubentonia punicea)	10: Ne	10: Ne	4: Cl, Ne	5: R, Cl
Abutilon (Abutilon theophrasti)	9: Ne	10: Ne	0	3: Ne
Povijnice roční (Ipomoea purpurea Roth)	10: Ne	10: Ne	1: Cl	3: Cl, R
Šáchor (Cyperus esculentus)	0	0	0	0
Bér zelený (Setaria glauca)	7: Ne, R	8: Ne, R	0	0
Rosička krvavá (Digitaria sanguinalis)	5: R	3: R, Ne	0	0
Čirok halepský (Sorghum halepense)	5: R	5: R	0	0
Oves hluchý (Avena fatua)	8: Ne	10: Ne	0	5: R, Ne
Jezatka kuří noha (Echinochloa crusgalli)	9: Ne, R	10: Ne	0	0

T a b u l k a II

Relativní herbicidní účinnost sloučenin označených jako PPG 912 a PPG 1600, čtrnáct a dvacet jeden den po postemergentní aplikaci dávky 0,05 g/m²

Plevel	PPG 912		PPG 1600	
	14 dní	21 dní	14 dní	21 dní
Balvíník (Gossypium hirsutum)	9: Ne	10: Ne	3: Cl, Ne	2: Cl
Sida spinosa	0	0	0	0
Durman obecný (Datura stramonium)	9: Ne	9: Ne	1: Ne, Cl	4: Cl, R, Ne
Hořčice divoká (Brassica caber)	9: Ne	10: Ne	3: Cl, R	3: Ne, Cl
Čekanka (Daubentonia punicea)	2: Cl	0	0	0
Abutilon (Abutilon theophrasti)	8: Ne, R	8: Ne, R	0	1: Ne
Povijnice roční (Ipomoea purpurea Roth)	8: Ne, Cl, R	7: Ne, R	5: R, Cl	1: Cl
Šáchor (Cyperus esculentus)	1: Ne	2: Ne	0	0
Bér zelený (Setaria glauca)	1: Ne	1: Ne	0	0
Čirok halepský (Sorghum halepense)	2: Ne	4: Ne	0	0

T a b u l k a II - pokračování

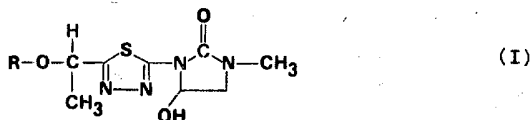
Plevel	PPG 912		PPG 1600	
	14 dní	21 dní	14 dní	21 dní
Oves hluchý (Avena fatua)	8: Ne, Cl	9: Ne	2: Ne	1: Cl, Ne
Ježatka kuří noha (Echinochloa crusgalli)	0	0	0	0

Poznámka: Význam použitých zkratk v uvedených tabulkách týkajících se fyziologické odezvy:

Cl = chloroza
 E = snížená emergence
 H = hormonální účinek typu 2,4-D
 Ne = úhyn
 R = zpomalený vývoj
 Y = zpožděné vyklíčení
 Z = pozrovaný opětný vývoj

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Herbicidní prostředek obsahující inertní nosičovou látku, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje herbicidně toxické množství sloučeniny obecného vzorce I

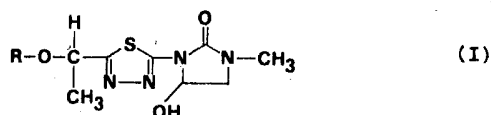


ve kterém znamená

R methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo isopropylovou skupinu.

2. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 3-[5-/1-methoxyethyl/-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon.

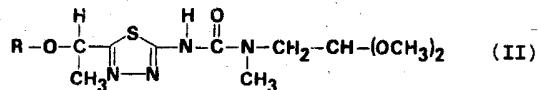
3. Způsob přípravy účinné látky obecného vzorce I



ve kterém znamená

R methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo isopropylovou skupinu,

podle bodu 1, vyznačující se tím, že se zahřívá pod zpětným chladičem ve vodném kyselém prostředí sloučenina obecného vzorce II



ve kterém má substituent R již shora uvedený význam, přičemž potom následuje oddělení sloučeniny obecného vzorce I, která vznikla v uvedeném roztoku.