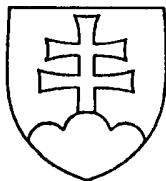


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 10.10.94
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 93 11608.3
(32) Dátum priority: 08.10.93
(33) Krajina priority: EP
(43) Dátum zverejnenia: 07.06.95
(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

1230-94

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 D 271/06,
C 07 D 413/04,
413/12,
413/14
// A 01 N 43/82

(71) Prihlasovateľ: Shell Internationale Research Maatschappij B.V., The Hague, NL;

(72) Pôvodca vynálezu: Buck Wolfgang, Ingelheim, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Oxadiazolkarboxamidové zlúčeniny, spôsob ich výroby, medziprodukty na ich výrobu a herbicídne prostriedky na ich báze a ich použitie pre potlačovanie rastu nežiadúcich rastlín**

(57) Anotácia:

Oxadiazolkarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo II, kde A predstavuje alkylskupinu, alkenylskupinu, alkynylskupinu, cykloalkylskupinu, arylskupinu, heteroarylskupinu alebo aralkylskupinu, pričom každá z hore uvedených skupín je prípadne substituovaná, skupinu všeobecného vzorca $X-Y-(CH_2)_m-$, kde X predstavuje prípadne substituovanú alkyl- alebo arylskupinu, n predstavuje číslo 1 alebo 2 a Y predstavuje atóm kyslíka alebo skupinu všeobecného vzorca $-S(O)_m$, kde m predstavuje číslo 0, 1 alebo 2; R^1 predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu; a R^2 predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu, alkenylskupinu, alkynylskupinu, cykloalkylskupinu, arylskupinu, heteroarylskupinu, aralkylskupinu alebo heteroaralkylskupinu, pričom každá z horeuvedených skupín je prípadne substituovaná, majú význam ako herbicídne prípravky na potlačanie rastu nežiaducich rastlín. Ako herbicídny prostriedok sa môže používať samotná zlúčenina všeobecného vzorca I alebo II, alebo v spojení s nosičom.

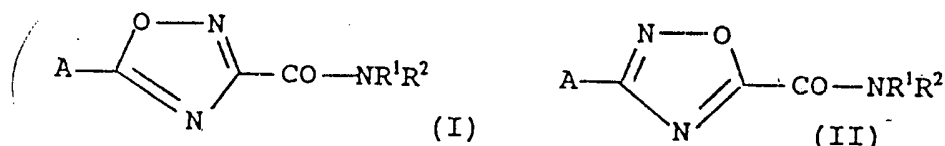
Oxadiazolkarboxamidové zlúčeniny, spôsob ich výroby, medziprodukty na ich výrobu, herbicídne prostriedky na ich báze a ich použitie pre potlačovanie rastu nežiadúcich rastlín

Oblasť techniky

Vynález sa týka oxadiazolkarboxamidových zlúčenín, spôsobu ich výroby, medziproduktov na ich výrobu, herbicídnych prostriedkov na ich báze a ich použitia pre potlačovanie rastu nežiadúcich rastlín.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu sú oxadiazolkarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo II



kde

A predstavuje alkylskupinu, alkenylskupinu, alkinylskupinu, cykloalkylskupinu, arylskupinu, heteroarylskupinu alebo aralkylskupinu, pričom každá z hore uvedených skupín je prípadne substituovaná, skupinu všeobecného vzorca $\text{X-Y-(CH}_2\text{)}_n\text{--}$, kde X predstavuje prípadne substituovanú alkyl- alebo arylskupinu, n predstavuje číslo 1 alebo 2 a Y predstavuje atóm kyslíka alebo skupinu všeobecného vzorca -S(O)_m , kde m predstavuje číslo 0, 1 alebo 2;

R^1 predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu; a

R² predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu, alkenylskupinu, alkynylskupinu, cykloalkylskupinu, arylskupinu, heteroarylskupinu, aralkylskupinu alebo heteroaralkylskupinu, pričom každá z hore uvedených skupín je prípadne substituovaná.

Pokiaľ ktorákoľvek z hore uvedených skupín obsahuje alkylový zvyšok, môže byť tento zvyšok lineárny alebo rozvetvený a účelne obsahuje 1 až 10, prednostne 1 až 6 atómov uhlíka. Alkenylskupiny účelne obsahujú 2 až 6 atómov uhlíka, prednostne 2 až 4 atómy uhlíka. Cykloalkylskupiny môžu obsahovať 3 až 8 atómov uhlíka a prednostne obsahujú 3 alebo najmä 5 alebo 6 atómov uhlíka. Pokiaľ je pri niektorej skupine uvedené, že je prípadne substituovaná, môžu byť ako prípadné substituenty prítomné ľubovoľné substituenty, ktoré sa používajú pri vývoji pesticídnych zlúčenín a/alebo ich modifikácii za účelom ovplyvnenia štruktúry, účinnosti, persistance, penetrácie alebo iných vlastností. V prípade hore definovaných skupín, ktoré obsahujú prípadne substituovanú alkyl, alkenyl alebo cykloalkylskupinu, vrátane alkylových častí aralkylskupín alebo heteroaralkylskupín, je možné ako špecifické príklady vhodných substituentov uviesť halogén, najmä fluór, chlór alebo bróm, nitroskupinu, kyanoskupinu, hydroxyskupinu, alkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykarbonylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka v alkoxylovom zvyšku, aminoskupinu, alkyl- a fenylsulfinylskupinu, -sulfenylskupinu a -sulfonylskupinu a alkylaminoskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka. Prednosť sa však venuje nesubstituovaným zvyškom alebo zvyškom, ktoré sú substituované halogénom. V prípade hore definovaných skupín, ktoré obsahujú prípadne substituovanú aryl alebo heteroarylskupinu, vrátane arylových a heteroarylových častí aralkylskupín alebo heteroaralkylskupín, je možné ako špecifické príklady vhodných substituentov uviesť halogén, najmä fluór, chlór alebo bróm, nitroskupinu;

kyanoskupinu, aminoskupinu, hydroxyskupinu, alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, najmä trifluórmetylskupinu, a alkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka. Účelne môžu byť prítomné 1 až 3 substituenty. Halogénovým substituentom je najvýhodnejšie atóm fluóru, chlóru alebo brómu.

A účelne predstavuje prípadne substituovanú alkyl-, cykloalkyl-, alkenyl-, fenyl-, pyridyl- alebo tienylskupinu alebo skupinu všeobecného vzorca $X-S(O)_m-(CH_2)_n$, kde X predstavuje prípadne substituovanú alkylovú alebo fenylovú skupinu, n predstavuje číslo 2 alebo výhodnejšie číslo 1 a m predstavuje číslo 0, 1 alebo najvýhodnejšie číslo 2, alebo skupinu všeobecného vzorca $X-O-(CH_2)_n$, kde X predstavuje prípadne substituovanú alkylskupinu a n znamená číslo 1 alebo prednostne 2. A prednostne predstavuje alkylskupinu, halogénalkylskupinu alebo alkenylskupinu, prípadne substituovanú fenylskupinu, pyridylskupinu alebo tienylskupinu.

Prednostnou prípadne substituovanou alkylskupinou vo význame A je alkylskupina s 3 až 6 atómami uhlíka, ktorá je prednostne rozvetvená. Prednostnou alkenylskupinou vo význame A je alkylskupina.

Prednostnou prípadne substituovanou fenylskupinou vo význame A je fenylskupina, ktorá je nesubstituovaná alebo substituovaná jedným alebo dvoma zvyškami nezávisle zvolenými zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénu, najmä fluóru a chlóru, alkylskupiny, najmä s obsahom 1 až 4 atómov uhlíka a halogénalkylskupiny najmä s obsahom 1 až 4 atómov uhlíka, ako sú najmä trifluórmetylskupiny. Osobitne vhodnou prípadne substituovanou fenylskupinou vo význame A je nesubstituovaná fenylskupina a monosubstituovaná fenylskupina, ktorá obsahuje substituent v polohe 2 alebo 4, pričom týmto

substituentom je najmä chlór alebo alkylskupina s 1 až 4 atómami uhlíka.

Prednostnou tienylskupinou vo význame A je 2-tienylskupina. Prednostnou pyridylskupinou vo význame A je 2-pyridylskupina a najmä 3-pyridylskupina.

R^1 účelne predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, napríklad etylskupinu alebo najmä metylskupinu. Prednostným významom symbolu R^1 je atóm vodíka.

R^2 účelne predstavuje prípadne substituovanú alkylskupinu, alkenylskupinu alebo prípadne substituovanú arylskupinu, aralkylskupinu alebo heteroaralkylskupinu.

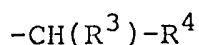
Prednostnými prípadne substituovanými alkylskupinami vo význame R^2 sú alkylskupiny s 1 až 8 atómami uhlíka, ktoré sú nesubstituované alebo substituované cykloalkylskupinou s 3 až 6 atómami uhlíka, najmä cyklopropylskupinou alebo alkoxyskupinou, najmä metoxyskupinou alebo propargylskupinou. Prednostnou alkenylskupinou vo význame R^2 je alylskupina.

Prednostnou prípadne substituovanou aralkylskupinou vo význame R^2 je fenylalkylénová skupina, v ktorej je fenylová časť prípadne, ale prednostne substituovaná jedným alebo dvoma zvyškami nezávisle zvolenými zo súboru zahrňajúceho halogén, najmä fluór a alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, najmä metylskupinu. Alkylénová časť je prednostne zvolená zo súboru zahrňajúceho metylénskupinu a alkylén-skupiny s 2 až 4 atómami uhlíka, ktoré môžu mať priamy alebo prednostne rozvetvený reťazec, ako je napríklad skupina vzorca $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$.

Prednostnou prípadne substituovanou heteroaralkylskupinou vo význame R^2 je furylskupina, pyridylskupina alebo tienylskupina, ktorá je pripojená k alkylénovej skupine, pričom táto alkylénová skupina je prednostne rovnaká ako alkylénová skupina definovaná hore v súvislosti s aralkylovými skupinami vo význame R^2 . Prednostnou heteroarylskupinou je 2-tienylskupina.

Prednostnou prípadne substituovanou arylskupinou vo význame R^2 je fenylskupina, ktorá je nesubstituovaná alebo substituovaná jedným alebo dvoma zvyškami zvolenými zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénu a alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka.

Prednostné skupiny R^2 majú obyčajne štruktúru zodpovedajúcu všeobecnému vzorci

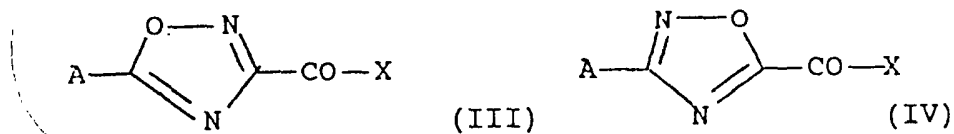


kde R^3 predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu s 1 až 2 atómami uhlíka a R^4 predstavuje pyridylskupinu, furylskupinu alebo tienylskupinu alebo prípadne substituovanú alkylovú alebo fenylovú skupinu. R^3 prednostne predstavuje atóm vodíka alebo metylskupinu a R^4 prednostne predstavuje 2-tienylskupinu, metylskupinu, fenylskupinu alebo 3-metylfenylskupinu.

Do rozsahu tohto vynálezu spadajú (R)- a (S)-izoméry zlúčenín všeobecného vzorca I a II, ktoré obsahujú optické centrum a soli, N-oxidy a adičné zlúčeniny s kyselinami.

Osobitne zaujímavú účinnosť vykazujú (S)-izoméry zlúčenín všeobecného vzorca I a II, v ktorých R^2 predstavuje skupinu všeobecného vzorca $-CH(R^3)-R^4$, kde atóm uhlíka je opticky aktívny.

Predmetom vynálezu je tiež spôsob výroby zlúčenín všeobecného vzorca I alebo II, ktorého podstata spočíva v tom, že sa príslušná zlúčenina všeobecného vzorca III alebo IV



kde

X predstavuje atóm halogénu, najmä chlóru alebo alkoxykupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, najmä metoxykupinu alebo etoxykupinu,

nechá reagovať so zlúčeninou všeobecného vzorca V



kde R^1 a R^2 majú hore uvedený význam.

Táto reakcia sa účelne vykonáva pri zvýšenej teplote, napríklad pri teplote 50 až 100°C. Môže sa síce použiť organické rozpúšťadlo, ale nie je to nutné.

Predmetom vynálezu sú ďalej tiež nové zlúčeniny všeobecného vzorca III a IV a spôsob ich výroby.

Esterové zlúčeniny všeobecného vzorca III je možné vyrábať reakciou zlúčenín všeobecného vzorca VI



kde A má hore uvedený význam, so zlúčeninou všeobecného vzorca VII



kde R^5 predstavuje účelne alkylskupinu, napríklad izopropylskupinu a s alkanolom všeobecného vzorca $X-OH$, kde X má hore uvedený význam.

Táto reakcia sa prednostne vykonáva pri zníženej teplote, napríklad pri teplote v rozmedzí od -15 do $0^{\circ}C$, aspoň na počiatku, pričom pozdejšie sa môže nechať teplota stúpať, účelne na teplotu okolia. Reakcia sa účelne vykonáva v prítomnosti chloridu kyseliny, napríklad acetylchloridu alebo chlorovodíka.

Acetonitrilové zlúčeniny všeobecného vzorca VI sa účelne pripravujú reakciou chloridu kyseliny všeobecného vzorca VIII



(VIII)

kde Hal predstavuje halogén, najmä chlór, s hydrochloridom aminoacetonitrilu, účelne pri teplote v rozmedzí od 10 do $50^{\circ}C$, prednostne pri teplote okolia a v prítomnosti bázy. Vhodná je báza odvodená od alkalického kovu, napríklad uhličitan sodný.

Ďalšie informácie aplikovateľné na rôzne stupne spôsobu výroby zlúčenín všeobecného vzorca I, uvedeného hore, je možné nájsť v:

- H. Brachwitz, Journal f. prakt. Chem. 314, 447 (1972), reakcia s chloridom kyseliny;

- H. Brachwitz, Journal f. prakt. Chem. 314, 455 (1972), reakcia s dusitanom;

- Houben-Weyl 11/2, 20 a ďalej, E5/2, 983 a ďalej, Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín (1990), 409 a ďalší (záverečný stupeň, aminácia).

Zlúčeniny všeobecného vzorca IV je možné získať reakciou oximamidu všeobecného vzorca IX



kde A má hore uvedený význam, so zlúčeninou všeobecného vzorca X



kde Hal predstavuje atóm halogénu, prednostne chlóru. Účelne sa táto reakcia vykonáva v prítomnosti organického rozpúšťača, prednostne amínu, napríklad pyridínu. Účelne sa pracuje pri zvýšenej teplote, napríklad pri teplote v rozmedzí od 50 do 100°C.

Zlúčeniny všeobecného vzorca IX sa účelne pripravujú z nitrilovej zlúčeniny všeobecného vzorca XI



kde A má hore uvedený význam, prídavkom hydroxylamínhydrochloridu v prítomnosti hydroxidu alkalického kovu a v prítomnosti vody, pri zvýšenej teplote, napríklad pri teplote v rozmedzí od 50 do 100°C.

Ďalšie informácie aplikovateľné na rôzne stupne spôsobu výroby zlúčenín všeobecného vzorca II, uvedeného hore, je možné nájsť v:

- Freund, Lenze, Ber. 24, 2154; a S. Chiou, H. G. Shine, J. Heterocycl. Chem. 26, 125 (1989), výroba oximamidu;

- G. Palazzo, G. Strani, Gazz. Chim. Ital., 90, 1290 až 1298 (1960); S. Chiou, H. G. Shine, J. Heterocycl. Chem. 26, 125 (1989), výroba esteru;

- Houben-Weyl 11/2, 20 a ďalej, E5/2, 983 a ďalej, Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín (1990), 409 a ďalší; DOS 2224338 (1972); C.A. 78, 72156p (1973); DOS 2240281 (1972); C.A. 77, 5486n (1972) (záverečný stupeň).

Chloridy kyselín všeobecného vzorca III alebo IV je možné pripravovať konverziou esterovej zlúčeniny všeobecného vzorca III alebo IV na kyselinu v štandardných podmienkach pri použití hydroxidu alkalického kovu, pričom vzniknutá kyselina sa premení na chlorid kyseliny v štandardných podmienkach, účelne pomocou tionylchloridu.

Keď sa ako cieľové zlúčeniny všeobecného vzorca I pripravujú anilidy, kde R^1 predstavuje atóm vodíka a R^2 predstavuje prípadne substituovanú fenylskupinu, používa sa prednostne spôsob, ktorý zahŕňa reakciu vhodného esteru všeobecného vzorca III alebo IV s vhodne substituovaným anilínom v prítomnosti inertného rozpúšťadla, napríklad éteru, prednostne cyklického éteru, napríklad tetrahydrofuránu, v prítomnosti bázy odvodenej od alkalického kovu, prednostne hydridu. Táto reakcia sa účelne vykonáva pri teplote v rozmedzí od teploty okolia do teploty spätného toku.

Alternatívne sa môže použiť postup opísaný hore pri použití chloridu kyseliny všeobecného vzorca III alebo IV.

Ďalšie učebnicové informácie o chémii 1,2,4-oxadiazolov je možné nájsť v publikácii Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, zv. 17, 245 až 262 (1962); A. R. Katritzky, C. W. Rees, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press, 1984, zv. 6, 386 až 391.

Pri zlúčeninách všeobecného vzorca I a II bola zistená zaujímavá herbicídna účinnosť. Predmetom tohto

vynálezu je preto tiež herbicídny prostriedok obsahujúci zlúčeninu všeobecného vzorca I alebo II, v spojení s aspoň jedným nosičom a spôsob výroby tohto prostriedku, ktorého podstata spočíva v tom, že sa zlúčenina všeobecného vzorca I alebo II mieša s aspoň jedným nosičom. Herbicídne prostriedky podľa vynálezu prednostne obsahujú aspoň dva nosiče, z ktorých aspoň jedným je povrchovo aktívna látka.

Predmetom vynálezu je ďalej tiež spôsob potlačovania rastu nežiadúcich rastlín, ktorý spočíva v tom, že sa na miesto, kde sa má toto potlačenie dosiahnuť, aplikuje zlúčenina alebo prostriedok podľa vynálezu.

Zistilo sa, že zlúčeniny podľa vynálezu sú účinné proti trávny a širokolistým burinám, a to ako preemergentne, tak postemergentne. Tiež bola zistená selektívna účinnosť v kultúrach kukurici a ryže. O túto účinnosť sa opiera ďalší aspekt tohto vynálezu.

Tiež pri zlúčeninách všeobecného vzorca III a IV bola zistená určitá herbicídna účinnosť a do rozsahu tohto vynálezu teda spadajú i herbicídne prostriedky obsahujúce tieto zlúčeniny a spôsob potlačovania rastu nežiadúcich rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že sa na miesto, kde sa má potlačenie dosiahnuť, aplikuje zlúčenina alebo prostriedok podľa tohto vynálezu na báze zlúčenín všeobecného vzorca III a IV.

Pokiaľ sa týka dávkovania účinných prísad, zlúčenina všeobecného vzorca I sa napríklad môže aplikovať v množstve od 0,01 do 10, účelne od 0,05 do 4 kg/ha. Pod označením "miesto, na ktorom sa má potlačenie dosiahnuť" sa rozumie poľnohospodárska alebo záhradnícka rastlina alebo pôda. V prednostnom vykonávaní spôsobu potlačovania podľa tohto vynálezu sa na hore uvedenom mieste vyskytuje rast nežiadúcich rastlín a aplikácia sa vykonáva vo forme postreku na list.

Predmetom vynálezu je ďalej tiež použitie hore definovaných zlúčenín ako herbicídov.

Ako nosič sa v prostriedkoch podľa vynálezu môže používať akákoľvek látka, s ktorou je možné účinnú prísadu miešať za účelom uľahčenia aplikácie na ošetrované miesto alebo uľahčenia skladovania, dopravy alebo manipulácie. Nosič môže byť pevný alebo kvapalný, a môžu sa tiež použiť látky, ktoré sú za normálnych podmienok plynové, ale ktoré v stlačenom stave tvoria kvapalinu. Všeobecne sa môžu používať všetky nosiče, ktoré sa používajú pri zostavovaní obvyklých pesticídnych prostriedkov. Prednostné prostriedky podľa vynálezu obsahujú 0,5 až 95 % hmotnostných účinnej prísky.

Ako vhodné pevné nosiče je možné uviesť prírodné a syntetické hlinky a silikáty, napríklad oxid kremičitý prírodného pôvodu, ako je napríklad infuzóriová hlinka; kremičitany horečnaté, ako je napríklad mastenec; kremičitany horečnatohlinité, ako je napríklad atapulgít a vermikulit; kremičitany hlinité, ako je napríklad kaolinit, montmorilonit a slúda; uhličitan vápenatý; síran vápenatý; síran amonný; syntetické hydrátované oxidy kremíka a syntetické kremičitany vápenaté alebo hlinité; prvky, ako je napríklad uhlík a síra; prírodné a syntetické živice, napríklad kumarónové živice, polyvinylchlorid a polyméry a kopolyméry styrénu; pevné polychlórfenoly; bitumén; vosky a pevné hnojivá, napríklad superfosfát.

Ako vhodné kvapalné nosiče je možné uviesť vodu; alkoholy, napríklad izopropylalkohol a glykoly; ketóny, napríklad acetón, metyletylketón, metylizobutylketón a cyklohexanón; étery; aromatické alebo aralifatické uhľovodíky, napríklad benzén, toluén a xylén; ropné frakcie, napríklad petrolej a ľahké minerálne oleje; chlórované

uhľovodíky, napríklad tetrachlórmétán, perchlóretylén a trichlóretán. Často sú vhodné tiež zmesi rôznych kvapalných nosičov.

Poľnohospodárske prostriedky sa často vyrábajú a dopravujú v koncentrovanej forme, z ktorej sa finálny prostriedok vyrobí riedením, čo urobí užívateľ pred aplikáciou. Proces riedenia uľahčuje prítomnosť malých množstiev povrchovo aktívnych látok, ktoré sa rovnako rozumejú pod pojmom nosič. Aspoň jedným nosičom v prostriedku podľa vynálezu je teda prednostne povrchovo aktívne činidlo. Prostriedok podľa vynálezu môže napríklad obsahovať aspoň dva nosiče, pričom aspoň jedným z nich je povrchovo aktívne činidlo.

Ako povrchovo aktívne činidlá prichádzajú do úvahy emulgátory, dispergátory alebo namáčadlá a môže sa jednať o neiónové alebo iónové látky. Ako príklady vhodných povrchovo aktívnych činidiel je možné uviesť sodné alebo vápenaté soli polyakrylovej kyseliny a lignínsulfónovej kyseliny; kondenzačné produkty mastných kyselín alebo alifatických amínov alebo amidov obsahujúcich aspoň 12 atómov uhľíka v molekule s etylénoxidom a/alebo propylénoxidom; estery mastných kyselín s glycerolom, sorbitánom, sacharózou alebo pentaerytritólom; kondenzáty týchto látok s etylénoxidom a/alebo propylénoxidom; kondenzačné produkty mastných alkoholov alebo alkylfenolov, napríklad p-oktylfenolu alebo p-oktylkrezolu, s etylénoxidom a/alebo propylénoxidom; sulfáty alebo sulfonáty týchto kondenzačných produktov; soli alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, prednostne sodné soli esterov kyseliny sírovej alebo sulfónových kyselín obsahujúcich prínajmenšom 10 atómov uhľíka v molekule, ako je napríklad laurylsulfát sodný, sekundárne alkylsulfáty sodné, sodná soľ sulfónovaného ricínového oleje a sodné soli alkylarylsulfónových kyselín, ako je dodecylbenzénsulfonát

sodný; a polyméry etylénoxidu alebo kopolyméry etylénoxidu s propylénoxidom.

Prostriedky podľa vynálezu môžu byť napríklad vyrábané vo forme namáčateľných práškov, opraší, granúl, roztokov, emulgovateľných koncentrátov, emulzií, suspenzií, koncentrátov alebo aerosolov. Namáčateľné prášky obyčajne obsahujú 25, 50 alebo 75 % hmotnostných účinnej prísady a okrem pevného inertného nosiča obsahujú 3 až 10 % hmotnostných dispergátoru a pokiaľ je to potrebné, 0 až 10 % hmotnostných aspoň jedného stabilizátoru a/alebo ďalšie prísady, ako sú látky uľahčujúce penetráciu alebo látky zvyšujúce adhéziu. Opraše sa obyčajne vyrábajú vo forme oprašových koncentrátov, ktoré majú podobné zloženie ako namáčateľný prášok, ale ktoré neobsahujú dispergátor. Tieto oprašové koncentráty je možné na poli riediť ďalším pevným nosičom za vzniku prostriedkov, ktoré obyčajne obsahujú 0,5 až 10 % hmotnostných účinnej prísady. Granuláty sa obyčajne vyrábajú s veľkosťou granúl v rozmedzí od 0,152 do 1,676 mm. Pri ich výrobe sa môže použiť buď aglomeračná alebo impregnačná technológia. Granuly budú obyčajne obsahovať 0,5 až 75 % hmotnostných účinnej prísady a prípadne až 10 % hmotnostných takých prísad, ako sú stabilizátory, povrchovo aktívne činidlá, modifikátory spomaľujúce uvoľňovanie účinnej prísady a spojivá. Prostriedky, ktoré bývajú označované názvom "suché tekuté prášky" (dry flowable powders) sa skladajú z pomerne malých granúl s vysokou koncentráciou účinnej prísady. Emulgovateľné koncentráty obyčajne obsahujú okrem základného rozpúšťadla, pokiaľ je to potrebné, pomocné rozpúšťadlo, 10 až 50 % účinnej prísady, 2 až 20 % emulgátoru a prípadne až 20 % iných prísad, ako sú stabilizátory, činidlá uľahčujúce penetráciu a inhibítory korózie. Hore uvedené percentuálne údaje sa vzťahujú k počtu hmotnostných dielov na 100 objemových dielov, pričom hmotnostné a objemové diely sa k sebe majú tak, ako kg a

liter. Suspenzné koncentráty sa obyčajne spracovávajú na stabilný a nesedimentujúci tekutý produkt, ktorý obyčajne obsahuje 10 až 75 % hmotnostných účinnej prísady, 0,5 až 15 % hmotnostných dispergátorov, 0,1 až 10 % hmotnostných suspenzných činidiel, ako sú ochranné koloidy a tioxotropné činidlá, 0 až 10 % hmotnostných iných prísad, ako sú odpenovače, inhibítory korózie, stabilizátory, látky zvyšujúce penetráciu a látky zvyšujúce adhéziu, a vodu alebo organickú kvapalinu, v ktorej je účinná prísada v podstate nerozpustná. Tieto prostriedky môžu tiež obsahovať v rozpustenom stave určité organické pevné látky alebo anorganické soli, ktoré zabráňujú sedimentácii alebo ktoré slúžia ako nemrznúce prísady do vody.

Do rozsahu tohto vynálezu tiež spadajú vodné disperzie a emulzie, napríklad prípravky, ktoré sa získajú zriedením namáčateľného prášku alebo koncentrátu podľa vynálezu vodou. Tieto emulzie môžu byť typu "voda v oleji" alebo "olej vo vode" a môžu mať konzistenciu pripomínajúcu hustú majonézu.

Vynález je bližšie objasnený v nasledujúcich príkladoch vykonávania. Tieto príklady majú výhradne ilustratívny charakter a rozsah vynálezu v žiadnom ohľade neobmedzujú. Pokiaľ sa uvádza v príkladoch uhol optickej rotácie, je tento uhol vyjadrený v stupňoch, ako sa namerí pri použití roztoku príslušnej látky s koncentráciou 1 g/ml v meracej kyvete s dĺžkou 10 cm pri teplote okolia pri použití sodíkového svetla (D-čiara, 589 nm).

Príklady predvedenia vynálezu

P r í k l a d 1

N-(R,S)-1-fenetylamid 5-(2-fluórfenyl)-
1,2,4-oxadiazol-3-uhličitej kyseliny

[všeobecný vzorec I, A = 2-fluórfenyl, R¹ = vodík a R² =
Ph-CH(CH₃)-]

a) 2-fluórbenzoylaminoacetonitril

14,8 g hydrochloridu aminoacetonitrilu sa rozpustí v 80 ml vody. K vzniknutému roztoku sa za miešania súčasne prikvapáva 25,37 g 2-fluórbenzoylchloridu a roztok 21,2 g uhličitanu sodného v 120 ml vody zo dvoch kvapkacích lievikov. Zmes sa cez noc mieša a vzniknutá zrazenina sa odsaje, pre-kryštalizuje z metanolu s prísadou vody, odfiltruje a vysuší. Výťažok: 25,8 g béžovej pevnej látky (90,5 %) Teplota topenia: 70 až 72°C

b) Metylester 5-(2-fluórfenyl)-1,2,4-oxadiazol-3-uhličitej kyseliny

25,9 g fluórbenzoylaminoacetonitrilu sa rozpustí v 580 ml metanolu a vzniknutý roztok sa ochladí na teplotu 0 až 5°C. K vzniknutému roztoku sa za miešania v ľadovom kúpeľu pomaly prikvapá najprv 20,5 g izopropylnitritu a potom 27,5 g acetylchloridu. Zmes sa mieša cez sobotu a nedeľu pri teplote okolia. Zrazenina sa odfiltruje a roztok sa odparí. Zrazenina a zvyšok sa spolu zahrievajú s vodou 10 minút na 50°C a potom sa zmes ochladí a zrazenina sa odfiltruje

a vysuší. Získaný produkt sa prekryštalizuje z metanolu.

Výťažok: 21,8 g bielych kryštálov (65,4 %)

Teplota topenia: 103°C

c) N-(R,S)-1-fenetylamid 5-(2-fluórfenyl)-1,2,4-oxadiazol-3-uhličitej kyseliny

1,6 g metylesteru 5-(2-fluórfenyl)-1,2,4-oxadiazol-3-uhličitej kyseliny a 3,5 ml R,S-1-fenetylamínu sa mieša a zahrieva 3 hodiny na 80°C. Zmes sa rozpustí v etylacetáte, vzniknutý roztok sa extrahuje 2M kyselinou chlorovodíkovou a vodou a organický roztok sa vysuší a odparí. Zvyšok sa prečistí chromatografiou na silikagélu pri použití zmesi etylacetátu a petroléteru v objemovom pomere 4 : 6, ako elučného činidla.

Výťažok: 1,7 g bielej pevnej látky (75,9 %)

Teplota topenia: 109°C

Štruktúra sa potvrdí NMR:

NMR 300 MHz, CDCl₃; 1,65 ppm (d, 3H); 5,4 ppm (m, 1H); 7,25 až 7,4 ppm (m, 8H); 7,65 ppm (m, 1H); 8,2 ppm (t, 1H).

P r í k l a d 2

N-(S)-1-fenetylamid 5-(2-fluórfenyl)-
1,2,4-oxadiazol-3-uhličitej kyseliny

Zlúčenina menovaná v nadpise sa pripraví spôsobom opísaným v príklade 1, s tým rozdielom, že sa použije (S)-1-fenetylamín miesto príslušného racemátu.

Výťažok: 1,59 g bielej pevnej látky (71,1 %)

Teplota topenia: 77 až 79°C

Optická rotácia: $\alpha_D^{22} = + 21,87^\circ$ (metanol)

Štruktúra sa potvrdí NMR, obsah S-izoméru je 99 %.

P r í k l a d 3

N-tiofén-2-ylmetylamid 5-terc.butyl-1,2,4-oxadiazol-3-
uhličitej kyseliny

[všeobecný vzorec I, A = terc.butyl, R^1 = vodík, R^2 =
2-tienylmetyl]

a) Pivaloylaminoacetonitril

Táto zlúčenina sa vyrobí spôsobom opísaným v
príklade 1 a) z 36,17 g pivaloylchloridu a 20,76 g hydro-
chloridu aminoacetonitrilu.

Výťažok: 27,6 g bielej pevnej látky (65,6 %)

Teplota topenia: 85°C

b) Etylester 5-terc.butyl-1,2,4-oxadiazol-3-uhličitej
kyseliny

9,5 g pivaloylacetonitrilu sa rozpustí v 150 ml
etanolu. Vzniknutý roztok sa ochladí na -5°C a prikvapká sa
k nemu 7,84 g izopropylnitritu. Do zmesi sa uvádza 5 minút
plynový chlorovodík. Vzniknutý roztok sa 2 hodiny mieša
v ľadovom kúpeľu a potom 2 dni pri teplote okolia. Potom sa
z roztoku odfiltruje vedľajší produkt a filtrát sa odparí.
Zvyšok sa prečistí chromatografiou na silikagélu pri použití
zmesi etylacetátu a petroléteru v objemovom pomere 1 : 1,
ako elučného činidla.

Výťažok: 11,5 g tekutiny

Štruktúra sa potvrdí NMR.

c) N-tiofén-2-ylmetylamid 5-terc.butyl-1,2,4-
oxadiazol-3-uhličitej kyseliny

1,5 g etylesteru 5-terc.butyl-1,2,4-oxadiazol-3-uhličitej kyseliny sa zahrieva s 2,5 ml 2-aminometyltiofénu (nadbytok), 6 hodín na 60°C. Zmes sa rozpustí v dichlórmetáne a vzniknutý roztok sa premyje 2M kyselinou chlorovodíkovou a vodou. Potom sa roztok odparí a zvyšok sa prečistí chromatografiou a prekryštalizovaním z petroléteru.

Výťažok: 1,44 g bielej pevnej látky (71,4 %)

Teplota topenia: 83 až 85°C

Štruktúra sa potvrdí NMR:

NMR 300 MHz, CDCl₃; 1,4 ppm (s, 9H); 4,8 ppm (d, 2H); 6,95 ppm (m, 1H); 7,05 ppm (d, 1H); 7,25 ppm (m, 2H).

P r í k l a d 4

n-butylamid 3-(4-chlórfenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-uhličitej kyseliny

[všeobecný vzorec II, A = 4-chlórfenyl, R¹ = vodík, R² = n-butyl]

a) 4-chlórbenzylloximamid

10,43 g hydroxylaminhydrochloridu sa rozpustí v 10 ml vody a k vzniknutému roztoku sa pridá 6,0 g hydroxidu sodného rozpusteného v 25 ml vody. Vzniknutý roztok sa zmieša s 20,6 g 4-chlórbenzonitrilu v 100 ml etanolu. Zmes sa 70 hodín mieša pri 70°C, potom sa odparí a zvyšok sa extrahuje terc.butylmetyléterom. Roztok sa 2 x premyje vodou, vysuší a odparí. Zvyšok sa prečistí chromatografiou na silikagéli pri použití terc.butylmetyléteru, ako elučného činidla a prekryštalizovaním.

Výťažok: 18,15 g bielej pevnej látky (71 %)

Teplota topenia: 130 až 132°C

b) Etylester 3-(4-chlórfenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-uhličité kyseliny

7,6 g 4-chlórbenzyloximamidu sa rozpustí v 15 ml pyridínu a k vzniknutému roztoku sa za chladenia ľadovým kúpeľom prikvapká 6,6 g chloridu monoetylesteru kyseliny šťaveľovej. Zmes sa 20 minút mieša pri 70°C, naleje sa do 100 ml ľadovej vody, mieša sa 15 minút a potom sa produkt odsaje a vysuší.

Výťažok: 6,0 g bielej pevnej látky

Teplota topenia: 50 až 52°C

Štruktúra sa potvrdí NMR.

c) n-butylamid 3-(4-chlórfenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-uhličitej kyseliny

1,5 g etylesteru 3-(4-chlórfenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-uhličitej kyseliny sa mieša s 1,46 g n-butylamínu pri 70°C počas jednej hodiny. Vzniknutá zmes sa rozpustí v 15 ml terc.butylmetyléteru a roztok sa premyje 2M kyselinou chlorovodíkovou a vodou. Potom sa roztok odparí a zvyšok sa nechá vykryštalizovať z diizopropyléteru.

Výťažok: 1,1 g bielej pevnej látky

Teplota topenia: 87°C

Štruktúra sa potvrdí NMR.

NMR 300 MHz, CDCl₃; 0,9 ppm (t, 3H); 1,4 ppm (m, 2H); 1,6 ppm (m, 2H); 3,45 ppm (q, 2H); 7,1 ppm (široký, 1H); 7,45 ppm (d, 2H); 8,0 ppm (d, 2H).

P r í k l a d 5

N-1-(tiofén-2-yl)etylamid 3-izopropyl-1,2,4-oxadiazol-5-uhličitej kyseliny

[všeobecný vzorec II, A = izopropyl, R^1 = vodík, R^2 = 2-tienyl-CH(CH₃)-]

a) Izobutyryloximamid

Táto zlúčenina sa vyrobí spôsobom opísaným v príklade 4 a) z 10,35 g izobutylkyanidu a hydroxylamínu. Reakčná zmes sa 20 hodín zahrieva na 70°C a potom sa odparí. Zvyšok sa 4 x extrahuje terc.butylmetyléterom a extrakt sa vysuší a odparí.

Výťažok: 16,1 g bezfarebného oleje (98 %), surová látka obsahujúca 82 % hmotnostných požadovaného produktu podľa analýzy NMR.

b) Etylster 3-izopropyl-1,2,4-oxadiazol-5-uhličitej kyseliny

10,2 g surovej látky z príkladu 5 a) obsahujúci 8,36 g izobutyryloximamidu sa rozpustí v 30 ml pyridínu. K roztoku sa pridá 15 g chloridu monoetylésteru kyseliny šťaveľovej a vzniknutá zmes sa 15 minút zahrieva na 70°C. Potom sa zmes naleje do 70 ml ľadovej vody, extrahuje terc.butylmetyléterom a roztok sa odparí. Výťažok: 10,4 g (68,9 %) bezfarebnej kvapaliny

c) N-1-(tiofén-2-yl)etylamid 3-izopropyl-1,2,4-oxadiazol-5-uhličitej kyseliny

1,84 g etylesteru 3-izopropyl-1,2,4-oxadiazol-5-uhličitej kyseliny a 2,54 g 1-tiofén-2-yletylamínu sa jednu hodinu zahrieva na 80°C. Vzniknutá zmes sa rozpustí v terc.butylmetyléteru a roztok sa premyje 2M kyselinou sírovou a vodou a potom odparí. Produkt sa vykryštalizuje z diizopropyléteru. Výťažok: 1,9 g bielej pevnej látky (70 %) Teplota topenia: 52 až 55°C

Štruktúra sa potvrdí NMR.

NMR 300 MHz, CDCl_3 ; 1,35 ppm (d, 6H); 1,75 ppm (d, 3H); 3,1 ppm (p, 1H); 5,6 ppm (p, 1H); 7,0 ppm (m, 1H); 7,1 ppm (d, 1H); 7,2 až 7,3 ppm (m, 2H).

Zo zodpovedajúcich esterov všeobecného vzorca III alebo IV a opticky substituovaného anilínu sa v tetrahydrofuráne v prítomnosti natriumhydridu vyrábajú tiež anilidy všeobecného vzorca I alebo II, kde R^1 predstavuje atóm vodíka a R^2 predstavuje prípadne substituovanú fenylskupinu. Príklad týchto postupov je uvedený v príklade 6.

P r í k l a d 6

Anilid 3-izopropenyl-1,2,4-oxadiazol-5-uhličitej kyseliny [všeobecný vzorec II, $\text{A} = \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $\text{R}^1 = \text{vodík}$, $\text{R}^2 = \text{fenyl}$]

5,46 g etylesteru 3-izopropén-1,2,4-oxadiazol-5-uhličitej kyseliny a 5,79 g anilínu sa rozpustí v 15 ml tetrahydrofuránu. K roztoku sa za miešania prikvapká suspenzia 0,79 g natriumhydridu v 9 ml tetrahydrofuránu. Po pridání približne poloviny natriumhydridu započne reakcia, pri ktorej sa vyvíja vodík. Zmes sa 2 hodiny varí pod spätným chladičom a potom mieša cez noc. Potom sa k nej pridá 100 ml etylacetátu a vzniknutý roztok sa mieša s 50 ml vody 0,5 hodiny. Vedľajší produkt sa zo zmesi odfiltruje a organický roztok sa oddelí, vysuší a odparí. Zvyšok (2,8 g) sa chromatografuje na stĺpci silikagélu pri použití toluénu, ako elučného činidla. Získa sa 1,4 g žltého oleje, ktorý sa nechá vykryštalizovať z diizopropyléteru s prísadou petroléteru. Získa sa 0,7 g bielych kryštálov.

Teplota topenia: 80 až 82°C

Štruktúra sa potvrdí NMR.

^1H NMR 300 MHz; 2,2 ppm (s, 3H); 5,6 ppm (s, 1H); 6,2

ppm (s, 1H); 7,2 ppm (t, 1H); 7,4 ppm (t, 2H); 7,7 ppm (t, 2H); 8,75 ppm (široký s, 1H).

P r í k l a d 7

3-metylanilid 5-(trifluórmetylfenyl)-1,2,4-oxadiazol-3-uhličitej kyseliny

[všeobecný vzorec I, A = 3-trifluórmetylfenyl, R¹ = vodík, R² = 3-metylfenyl]

3-trifluórbenzoylaminoacetonitril sa vyrobí spôsobom opísaným v príklade 1 a) z 14,8 g aminoacetonitrilu a 33,4 g 3-trifluórbenzoylchloridu.

Výťažok: 35,4 g bielej pevnej látky (97 %)

Teplota topenia: 85 až 87°C

Etylster 5-(3-trifluórmetylfenyl)-1,2,4-oxadiazol-3-uhličitej kyseliny sa vyrobí spôsobom opísaným v príklade 1 b) z 35,4 g 3-trifluórmetylbenzylaminonitrilu a 17,58 g izopropylnitritu v 400 ml etanolu.

Výťažok: 32 g bielej pevnej látky (72,1 %)

Teplota topenia: 47 až 49°C

Z tohto esteru sa vyrobí 5-(3-trifluórmetylfenyl)-1,2,4-oxadiazol-3-uhličitá kyselina. 32 g esteru sa rozpustí v 400 ml etanolu a k roztoku sa pridá 5,4 g hydroxidu sodného v 100 ml vody, potom sa zmes 1 hodinu mieša pri 60°C a potom sa ochladí na teplotu okolia. Zrazenina sa oddeľí a roztok sa odparí. Zrazenina sa spojí so zvyškom a rozpustí vo vode, vzniknutý roztok sa prefiltruje a okyslí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Vyzrážaná kyselina sa odsaje a vysuší.

Výťažok: 17,3 g bielej pevnej látky (61 %)

Teplota topenia: 113 až 114°C

Z tejto kyseliny sa vyrobí chlorid 5-(3-trifluór-metylfenyl)-1,2,4-oxadiazol-3-uhličitej kyseliny. 4,6 g kyseliny a 12 ml tionylchloridu sa 1,5 hodiny varí pod spätným chladičom, potom sa vzniknutá zmes odparí. K zvyšku sa pridá toluén a zmes sa opäť odparí. Získa sa 4,9 g oleje.

2,49 g tohto surového chloridu kyseliny sa rozpustí v 30 ml tetrahydrofuránu a k vzniknutému roztoku sa pridá 1,93 g m-toluidínu a 1,82 g trietylamínu. Zmes sa 3,5 hodiny varí pod spätným chladičom, potom sa prefiltruje a roztok sa odparí. Zvyšok sa rozpustí v etylacetáte a vzniknutý roztok sa premyje vodou a odparí. Zvyšok (2,3 g) sa prečistí flash chromatografiou na stĺpci silikagélu pri použití zmesi etylacetátu a n-hexánu v pomere 6 : 4, ako elučného činidla. Produkt, zlúčenina uvedená v nadpise, sa nechá vykryštalizovať pomocou triturácie s petroléterom.

Výťažok: 1,1 g bielej pevnej látky (35 %)

Teplota topenia: 75 až 78°C

Štruktúra sa potvrdí NMR.

NMR 300 MHz, 1H v acetóne; 2,3 ppm (s, 3H); 7,0 ppm (d, 1H); 7,3 ppm (t, 1H); 7,7 ppm (m, 2H); 8,0 ppm (t, 1H); 8,1 ppm (d, 1H); 8,5 ppm (m, 2H); 9,9 ppm (s, 1H).

Spôsobmi opísanými v príkladoch 1 až 7 sa vyrobia ďalšie zlúčeniny všeobecného vzorca I a II, ktoré sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 1. Štruktúra získaných zlúčenín sa potvrdí NMR. Symbol R alebo S, ktorý je umiestnený ako horný index pri atómu uhlíka, naznačuje, že R- alebo S-izomér prevažuje. Optická rotácia (v tabuľke 1 "rotácia") sa stanovuje pri hore uvedených podmienkach pri teplote miestnosti.

Ďalšie zlúčeniny, ktoré sú uvedené v tabuľke 2, predstavujú príklady zlúčenín všeobecného vzorca III a IV.

T a b u l' k a 1

Pr.č.	Všeobec. vzorec	A	R ¹	R ²	t.t. (°C)	Rotácia	Rozpúš- tadlo
8	II	t-By	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	85-88		
9	II	Ph	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	129-130		
10	II	4-Cl-Ph	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	96-98		
11	II	4-Cl-Ph	H	2-Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	98-99	+59.7°	CH ₃ OH
12	II	4-Cl-Ph	H	2-tienyl-CH ₂ -	116-119		
13	II	i-Pr	H	n-Bu	olej		
14	II	CH ₂ =C(CH ₃)-	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	168-170	+21.5°	CH ₃ OH
15	II	CH ₂ =C(CH ₃)-	H	n-Bu	48-51		
16	II	2,6-Cl ₂ -Ph	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	130-132		
17	II	3-pyridyl	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	124-125		
18	II	2,6-Cl ₂ -Ph	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	119-121	+21.0°	CH ₂ Cl ₂
19	II	3-pyridyl	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	75-95	+60.5°	CH ₂ Cl ₂
20	II	3-pyridyl	H	Et	138-140		
21	II	3-pyridyl	H	2-tienyl-CH ₂ -	175-177		
22	II	i-Pr	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	olej		
23	II	i-Bu	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	76-78		
24	II	Ph	H	Ph-CH(CH ₃)-	114-115		
25	II	Ph	H	cyklohexyl	109-111		

Pr. č.	Všeobec. vzorec	A	R ¹	R ²	t.t. (°C)	Rotácia	Rozpús- ťadlo
26	II	t-Bu	H	Ph-CH(CH ₃)-	112-113		
27	II	Ph	H	Ph-C ⁸ H(CH ₃)-	sklo	+50.3°	CH ₃ OH
28	II	Ph	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	sklo	-50.5°	CH ₃ OH
29	II	Ph	H	2-tienyl-CH ₂ -	115-117		
30	I	4-Cl-Ph	H	Ph-CH ₂ -	125-130		
31	I	4-Cl-Ph	H	Ph-CH(CH ₃)-	117-120		
32	I	4-Cl-Ph	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	108-111	+33.8°	CH ₃ OH
33	I	4-i-Pr-Ph	H	Ph-CH ₂ -	126-130		
34	I	4-i-Pr-Ph	H	Ph-CH(CH ₃)-	96-100		
35	I	4-i-Pr-Ph	H	Et	84-86		
36	I	2-Cl-Ph	H	Ph-CH(CH ₃)-	77		
37	I	4-i-Pr-Ph	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	89	+28.3°	CH ₃ OH
38	I	t-Bu	H	Ph-CH(CH ₃)-	116-120		
39	I	4-i-Pr-Ph	H	(3-CH ₃ -Ph)-CH ₂ -	90		
40	I	Ph	H	Ph-CH(CH ₃)-	110-112		
41	I	4-Cl-Ph	H	2-tienyl-CH ₂ -	150-151		
42	I	4-CH ₃ -Ph	H	Ph-CH(CH ₃)-	120		
43	I	t-Bu	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	sklo	-33.7°	CH ₃ OH
44	I	Ph	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	71-72	+32.5°	CH ₃ OH
45	I	Cl-t-Bu	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	olej	-28.3°	CH ₃ OH
46	I	i-Pr	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	olej	-35.9°	CH ₃ OH

Pr.č.	Všeobec. vzorec	A	R ^I	R ²	t.t. (°C)	Rotácia	Rozpús- tadlo
47	I	i-Pr	H	Ph-CH(CH ₃)-	olej		
48	I	i-Pr	H	2--tlenyl-CH ₂ -	77-80		
49	I	-C(CH ₃)(C ₂ H ₅);	H	Ph-CH(CH ₃)-	olej		
50	I	t-Bu	H	2--tlenyl-CH(CH ₃)-	69		
51	I	2-F-Ph	H	Et	85-87		
52	I	3-CF ₃ -Ph	H	i-Pr	72-74		
53	I	3-CF ₃ -Ph	H	n-Pr	69-73		
54	I	2,4-Cl ₂ -Ph	CH ₃	CH ₃	78-80		
55	I	t-Bu	H	Ph-CH ₂	85-88		
56	I	t-Bu	H	n-Pr	olej		
57	I	t-Bu	H	i-Pr	76-79		
58	I	t-Bu	H	CH ₂ =CH-CH ₂ -	olej		
59	I	4-Cl-Ph	H	n-Pr	134-135		
60	I	4-Cl-Ph	H	i-Pr	106-108		
61	I	4-Cl-Ph	CH ₃	CH ₃	91-93		
62	I	3,4-Cl ₂ -Ph	H	n-Pr	106		
63	I	3,4-Cl ₂ -Ph	CH ₃	CH ₃	98-100		
64	I	4-Cl-Ph	CH ₃	Ph-CH ₂ -	98		
65	I	4-i-Pr-Ph	H	n-Pr	60-61		
66	I	4-i-Pr-Ph	H	CH ₂ =CH-CH ₂ -	55		
67	I	2-F-Ph	H	Ph-(CH ₂) ₃ -	77-78		

Pr.č.	Všeobec. vzorec	A	R ¹	R ²	t.t. (°C)	Rotácia	Rozpús- tadlo
68	I	2-Cl-Ph	H	Ph-CH ₂ -	79-85		
69	I	2-Cl-Ph	H	n-Pr	58-59		
70	I	4-i-Pr-Ph	H	Ph-C ⁸ H(CH ₃)-	88	-26.9°	CH ₃ OH
71	I	2-Cl-Ph	H	2-pyridyl-CH ₂ -	108-112		
72	I	4-CH ₃ -Ph	H	Ph-CH ₂ -	146		
73	I	t-Bu	H	Ph-CH(CH ₃)-	olej		
74	I	4-CH ₃ -Ph	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	83	+22.8°	CH ₃ OH
75	I	2-tienyl	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	110	+32.8°	CH ₃ OH
76	I	4-CH ₃ -Ph	H	2-furyl-CH ₂ -	136-138		
77	I	Ph	H	HC≡C-C(CH ₃)-	87-90		
78	I	2-Cl-Ph	H	3-pyridyl-CH ₂ -	116-120		
79	I	2-Cl-Ph	H	4-pyridyl-CH ₂ -	124-128		
80	I	t-Bu	H	CH ₃ O-(CH ₂) ₃ -	olej		
81	I	4-i-Pr-Ph	H	cyklopropyl-CH ₂ -	76.		
82	I	Cl-t-Bu	H	Ph-CH(CH ₃)-	olej		
83	I	Cl-t-Bu	H	2-tienyl-CH ₂ -	olej		
84	I	i-Pr	H	Ph-CH ₂ -	53-63		
85	I	t-Bu	H	cyklopropyl-CH ₂ -	69		
86	I	t-Bu	H	(4-F-Ph)-CH ₂ -	80-83		
87	I	t-Bu	H	4-pyridyl-CH ₂ -	77-81		
88	I	t-Bu	H	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH(CH ₃)-	olej		

Pr.č.	Všeobéc. vzorec	A	R ⁱ	R ²	t.t. (°C)	Rotácia	Rozpúš- tadlo
89	I	4-i-Pr-Ph	H	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH(CH ₃)-	48-51		
90	I	-C(CH ₃)(C ₂ H ₅) ₂	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	olej	-28.8°	CH ₃ OH
91	I	2-Cl-Ph	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	85-87	+12.3°	CH ₃ OH
92	I	2-Cl-Ph	H	2-tienyl-C(CH ₃)-	100-102		
93	I	2-Cl-Ph	H	2-tienyl-CH ₂ -	63-65		
94	I	2-F-Ph	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	170-175		
95	I	i-Pr	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	olej		
96	I	-C(CH ₃)(C ₂ H ₅) ₂	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	olej		
97	II	t-Bu	H	Ph-C ⁵ H-(CH ₃)-	olej	-30.4°	CH ₃ OH
98	I	2-F-Ph	H	2-tienyl-CH ₂ -	133-135		
99	II	i-Pr	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	olej	-32.1°	CH ₂ Cl
100	II	CH ₂ =C(CH ₃)-	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	65-67		
101	II	CH ₂ =C(CH ₃)-	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	olej		
102	II	CH ₂ =C(CH ₃)-	H	2-tienyl-CH ₂ -	57-59		
103	II	2-pyridyl	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	117-119		
104	I	t-Bu	H	n-oktyl	olej		
105	I	t-Bu	H	i-Bu	92-95		
106	I	t-Bu	H	s-Bu	44-46		
107	I	t-Bu	H	n-Bu	olej		
108	I	t-Bu	H	3-pyridyl-CH ₂ -	85-88		
109	I	cyklopentyl	H	fenyl-C ⁵ H(CH ₃)-	olej	-24.3°	CH ₃ OH

Pr.č.	Všeobec. vzorec	A	R ^I	R ²	t.t. (°C)	Rotácia	Rozpús- tadlo
110	I	cyklopentyl	H	fenyl-CH(CH ₃)-	45-48		
111	I	t-Bu	H	2-tienyl-CH(C ₂ H ₅)-	76		
112	I	cyklohexyl	H	fenyl-CH(CH ₃)-	40		
113	I	i-Bu	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	olej		
114	I	i-Bu	H	2-tienyl-C ³ H(CH ₃)-	olej	-27.6°	CH ₃ OH
115	I	cyklopentyl	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	olej		
116	I	n-Pr	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	olej		
117	I	n-Pr	H	2-tienyl-C ³ H(CH ₃)-	olej	-33.5°	CH ₃ OH
118	I	4-F-Ph	H	2-tienyl-CH ₂ -	106		
119	I	4-F-Ph	H	2-tienyl-C ³ H(CH ₃)-	75-77	+18.5°	CH ₃ OH
120	I	i-Pr	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	82		
121	II	Ph-SO ₂ -CH ₃	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	108-111		
122	II	4-CH ₃ -Ph	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	112-114		
123	II	6-Cl-pyrid-2-yl	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	147-148		
124	II	4-CH ₃ -Ph	H	fenyl-C ³ H(CH ₃)-	112-113	+82.2°	CH ₂ Cl ₂
125	II	6-Cl-pyrid-2-yl	H	fenyl-C ³ H(CH ₃)-	135-138	+73.5°	CH ₂ Cl ₂
126	I	CH ₂ Cl-C(CH ₃)-	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	olej		
127	I	Ph	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	147		
128	I	4-F-Ph	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	110		
129	II	Ph-CH=CH-	H	fenyl-C ³ H(CH ₃)-	98-115	+76.7°	CH ₂ Cl ₂
130	II	Ph-CH=CH-	H	2-tienyl-CH ₂ -	135-136		

Pr.č.	Všeobec. vzorec	A	R ^I	R ²	t.t. (°C)	Rotácia	Rozpúš- tadlo
131	II	n-Bu	H	2- ~~t~~ ienyl-CH(CH ₃)-	olej		
132	II	i-Bu	H	2- ~~t~~ ienyl-CH(CH ₃)-	olej		
133	II	i-Bu	H	2- ~~t~~ ienyl-C ⁵ H(CH ₃)-	olej	-7.0°	CH ₂ Cl
134	II	4-Cl-Ph	H	5-chlóro- ~~t~~ ien-2-yl- CH(CH ₃)-	127-130		
135	II	4-CF ₃ -Ph	H	2- ~~t~~ ienyl-CH(CH ₃)-	90-94		
136	II	4-CH ₃ O-Ph	H	2- ~~t~~ ienyl-CH(CH ₃)-	88-91		
137	II	4-CH ₃ O-Ph	H	fenyl-C ⁵ H(CH ₃)-	olej	+58.0°	CH ₂ Cl ₂
138	II	4-CF ₃ -Ph	H	fenyl-C ⁵ H(CH ₃)-	olej	+38.5°	CH ₂ Cl ₂
139	II	4-CF ₃ -Ph	H	2- ~~t~~ ienyl-CH ₂ -	102-104		
140	II	4-CF ₃ -Ph	H	2- ~~t~~ ienyl-CH ₂ -	122-124		
141	II	4-F-Ph	H	2- ~~t~~ ienyl-CH ₂ -	92-95		
142	I	cyklohexyl	H	2- ~~t~~ ienyl-CH(CH ₃)-	52-55		
143	I	cyklohexyl	H	fenyl-C ⁵ H(CH ₃)-	olej	-24.9°C	CH ₃ OH
144	II	t-Bu	H	2- ~~t~~ ienyl-CH ₂ -	70-71		
145	II	i-Pr	H	2- ~~t~~ ienyl-CH ₂ -	oil		
146	II	Ph-CH=CH-	H	2- ~~t~~ ienyl-CH(CH ₃)-	89-91		
147	I	2-F-Ph	H	Ph-C ⁵ H(CH ₃)-	76-77	-22.1°	CH ₃ OH
148	II	CH ₃ -S-CH ₂	H	2- ~~t~~ ienyl-CH(CH ₃)-	olej		
149	II	CH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -	H	fenyl-C ⁵ H(CH ₃)-	olej	nemer.	

Pr.č.	Všeobec. vzorec	A	R ¹	R ²	t.t. (°C)	Rotácia	Rozpús- tadlo
150	II	CH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -	H	2-tienyl-CH(CH ₃)-	olej		

T a b u l' k a 2

Pr.č.	Všeobec. vzorec	A	X	t.t. (°C)
151	IV	4-Cl-Ph	Et	50-52
152	IV	i-Pr	Et	olej
153	IV	2,6-Cl ₂ -Ph	Et	68-69
154	IV	3-pyridyl	Et	olej
155	IV	Ph	Et	53-54
156	IV	t-Bu	Et	olej
157	III	4-i-Pr-Ph	Et	olej
158	III	2-Cl-Ph	Et	olej
159	IV	CH ₂ =C(CH ₃)-	Et	olej
160	IV	2-pyridyl	Et	85-88
161	III	-C(CH ₃)(C ₂ H ₅):	Et	olej
162	III	CH ₂ =CH-	Et	49-50
163	III	4-F-Ph	Et	70
164	III	2-Cl-Ph	Et	55-60
165	III	3,4-Cl ₂ -Ph	Et	94-96
166	III	4-CH ₃ -Ph	Et	69-70
167	III	2-tienyl	Et	69-70
168	IV	4-pyridyl	Et	87-88
169	IV	4-F-Ph	Et	49-51
170	IV	n-Bu	Et	olej

Pr.č.	Všeobec. vzorec	A	X	t.t. (°C)
171	IV	benzyl	Et	olej
172	IV	4-CF ₃ -Ph	Et	58-61
173	IV	6-Cl-pyrid-2-yl	Et	96-99
174	IV	Ph-SO ₂ -CH ₂ -	Et	136-141
175	IV	4-CH ₃ O-Ph	Et	olej
176	IV	4-CH ₃ -Ph	Et	57-59
177	III	i-Pr	Et	olej

Pr.č.	Všeobec. vzorec	A	R ¹	R ²	t.t.(°C)	Rotácia	Rozpús- tadlo
178	II	i-Pr	H	(4-t-Bu-Ph)-CH ₂ -	94-97		
179	II	4-Cl-Ph	H	(4-4-Bu-Ph)-CH ₂ -	128-133		
180	II	2-F-Ph	H	(2-tienyl)-CH(CH ₃)-	125-128		
181	II	2-F-Ph	H	(2-tienyl)-CH ₂ -	119-121		
182	II	2-F-Ph	H	Ph-CH(CH ₃)- (S)	olej		
183	II	2-F-Ph	H	(4-t-Bu-Ph)CH ₂ -	69-77		
184	II	3-F-Ph	H	(2-tienyl)-CH(CH ₃)-	116-118		
185	II	3-F-Ph	H	(2-tienyl)-CH ₂ -	116-118		
186	II	3-F-Ph	H	Ph-CH(CH ₃)- (S)	olej		
187	II	t-Bu	H	Ph-	91-94		
188	II	t-Bu	H	Tetralín-1-yl-	128-130		
189	II	t-Bu	H	Tetralín-5-yl-	185-189		
190	II	4-F-Ph	H	Tetralín-1-yl-	142-144		
191	II	3-F-Ph	H	Tetralín-1-yl-	110-111		
192	II	2-F-Ph	H	Tetralín-1-yl-	152-155		
193	II	t-Bu	H	(1-naftyl)-CH(CH ₃)- (S)	sklo		
194	II	4-F-Ph	H	(1-naftyl)-CH(CH ₃)-	119-122		
195	II	4-F-Ph	H	(1-naftyl)-CH(CH ₃)- (S)	135-138		
196	II	4-F-Ph	H	(3-tienyl)-CH(CH ₃)-	104-106		
197	II	2,6-F ₂ -Ph-	H	(2-tienyl)-CH ₂ -	100-102		
198	II	t-Bu	H	(3-tienyl)-CH(CH ₃)-	81-82		
199	II	2,6-F ₂ -Ph	H	(2-tienyl)-CH(CH ₃)-	97-99		

Pr.č.	Všeobec. vzorec	A	R ¹	R ²	t.t. (°C)	Rotácia	Rozpúšťadlo
200	II	2,6-F ₂ -Ph	H	Ph-CH(CH ₃)-(S)	87-91		
201	II	2,4-F ₂ -Ph	H	(2-tienyl)-CH(CH ₃)-	102-103		
202	II	2,4-F ₂ -Ph	H	Ph-CH(CH ₃)-(S)	44-47		
203	II	4-F-Ph	H	(2-tienyl)-CH(CH ₃)-(S)	77-80	+ 16.34°	CH ₂ Cl ₂
204	II	t-Bu	H	(2-tienyl)-CH(CH ₃)-(S)	olej	+ 35.62°	CH ₂ Cl ₂
205	II	2-F-Ph	H	2-tienyl)-CH(CH ₃)-(S)	79-82	+ 2.19°	CH ₂ Cl ₂
206	II	CH ₃ -O-(CH ₂) ₂	H	(2-tienyl)-CH ₂ -	olej		
207	II	2-Cl-Pyrid-3-yl	H	(2-tienyl)-CH ₂ -	97-102		
208	I	t-Bu	H	(1-naftyl)-CH(CH ₃)-	olej		
209	I	4-F-Ph	H	(3-tienyl)-CH(CH ₃)-	108-110		
210	I	t-Bu	H	(2-tienyl)-CH(CH ₃)-(S)	olej	-53.97°	MeOH
211	I	t-Bu	H	(3-tienyl)-CH(CH ₃)-	75		
212	I	t-Bu	H	(1-naftyl)-CH(CH ₃)-	89		
213	I	4-F-Ph	H	(1-naftyl)-CH(CH ₃)-	127-128		
214	II	2,4-F ₂ -Ph	H	(3-tienyl)-CH(CH ₃)-	130-131		
215	I	2-F-Ph	H	(3-tienyl)-CH(CH ₃)-		130	
216	I	4-i-Pr-Ph	H	(3-tienyl)-CH(CH ₃)-		89-91	
217	II	2-Cl-Pyrid-3-yl	H	(2-tienyl)-CH(CH ₃)-		88-9	
218	II	2-Cl-Pyrid-3-yl	H	Ph-CH(CH ₃)-	olej		
219	II	4-F-Ph	H	(2-tienyl)-CH(CH ₃)-(S)	59-60	-18.63°	CH ₂ Cl ₂
220	I	n-Heptyl	H	(2-tienyl)-CH(CH ₃)-(S)	olej		

Pr.č.	Všeobec. vzorec	A	R ¹	R ²	t.t.(°C)	Rotácia	Rozpúšťadlo
221	I	Cyklopentyl	H	(3-Me-Ph)-CH ₃ -	olej		
222	I	4-Cl-Ph	H	(3-tienyl)-CH(CH ₃)-	117		
223	I	Cyklopentyl	H	(3-tienyl)-CH(CH ₃)-	olej		
224	I	Ph	H	(3-tienyl)-CH(CH ₃)-	126		
225	II	i-Bu	H	(3-tienyl)-CH(CH ₃)-	68		
226	II	2,6-F ₂ -Ph	H	(3-tienyl)-CH(CH ₃)-	137-140		
227	I	4-F-Ph	H	(4-Cl-Ph)-CH(CH ₃)-	137-138		
228	II	4-F-Ph	H	(4-Cl-Ph)-CH(CH ₃)-	135		
229	I	2-Cl-Pyrid-3-yl	H	(2-tienyl)-CH ₂ -	97-98		
230	I	2-Cl-Pyrid-3-yl	H	Ph-CH(CH ₃)- (S)	110	+9.05°	MeOH
231	I	2-Cl-Pyrid-3-yl	H	(2-tienyl)-CH(CH ₃)-	71		
232	I	n-Bu	H	Ph-CH(CH ₃)- (S)	olej	-31.0	MeOH
233	I	n-Bu	H	(2-tienyl)-CH(CH ₃)-	olej		
234	I	n-Bu	H	(2-tienyl)-CH ₂ -	olej		
235	I	2-Cl-Pyrid-3-yl	H	Ph-CH(CH ₃)-	115-116		
236	I	Ph	H	(2-tienyl)-CH ₂ -	164		

Skúšky herbicídnej účinnosti

Herbicídna účinnosť zlúčenín všeobecného vzorca I, II, III a IV podľa tohto vynálezu sa skúša pri použití reprezentatívneho rozsahu týchto rastlín: kukurica, *Zea mays* (Z); ryža, *Oryza sativa* (R); ježatka kuria noha, *Echinochloa crusgalli* (G); ovos, *Avena sativa* (O); len, *Linum usitatissimum* (L); horčica, *Sinapsis alba* (M); repa cukrová, *Beta vulgaris* (B) a sója, *Glycine max* (S).

Skúšky sa vykonávajú jednak ako preemergentné a ednak ako postemergentné skúšky. Pri preemergentných skúškach sa kvapalný prostriedok na báze skúšanej zlúčeniny nastrieka na pôdu, do ktorej boli pred krátkym časom zasiate semená hore uvedených druhov rastlín. Postemergentné skúšky zahŕňajú dva typy skúšok, tj. skúšku, pri ktorej sa skúšaná zlúčenina privádza formou polievania na pôdu a skúšku, pri ktorej sa ošetrovanie vykonáva postrekom na list. Pri variante s polievaním sa pôda, v ktorej rastú semenáčky hore uvedených druhov rastlín, nasýti kvapalným prostriedkom obsahujúcim zlúčeninu podľa vynálezu a pri variante s postrekom na list sa semenáčky takým prostriedkom postriekajú.

Pri všetkých skúškach sa ako pôda použije upravená záhradná zemina.

Prostriedky používané pri týchto skúškach sa vyrobia z roztoku skúšaných zlúčenín v acetóne s obsahom 0,4 % hmotnostných kondenzátu alkylfenolu s etylénoxidom (povrchovo aktívna látka, ktorá sa na trhu dostane pod označením Triton X-155). Tieto acetónové roztoky sa zriedia vodou a vzniknuté prostriedky sa aplikujú vo forme postreku na pôdu alebo postreku na list pri dávkovaní zodpovedajúcim stupni ošetrovania 5 a 1 kg účinnej látky/ha v objemu ekvivalentnom hodnote 900 litrov/ha alebo vo forme polievania pôdy pri

dávkování zodpovedajúcom stupni ošetrenia 10 kg účinnej látky/ha v objemu ekvivalentnom hodnote 3 000 litrov/ha.

Ako kontrolné vzorky sa pri preemergentných skúškach používajú neošetrené osiate pôdy a pri postemergentných skúškach neošetrené pôdy so semenáčkami rastlín.

Herbicídna účinnosť sa hodnotí vizuálne 12 dní po postreku na list alebo postreku na pôdu a 13 dní po polievaní pôdy a klasifikuje sa stupňami 0 až 9. Stupeň 0 znamená, že rast je rovnaký ako u neošetrenej kontrolnej vzorky a stupeň 9 znamená, že rastlina bola usmrtená. Zvýšenie o 1 jednotku v tejto lineárnej stupnici približne zodpovedá 10% zvýšeniu účinnosti.

Výsledky týchto skúšok sú uvedené v tabuľke 3. Prázdne miesta v tabuľke 3 pri zlúčeninách, pri ktorých sú uvedené iné výsledky, znamenajú, že dosiahnutá účinnosť zodpovedá stupni 0. Pokiaľ pri niektorej zlúčenine nie sú uvedené žiadne výsledky a všetky políčka sú prázdne, znamená to, že pre túto zlúčeninu nie sú údaje dosiaľ k dispozícii. Hviezdou sú označené prípady, kedy skúška nebola vykonávaná, alebo nebola dokončená.

Tabuľka 3

Pr.č.	Polievanie pôdy 10 kg/ha								Dávka /kg/ha/	Postrek na listy								Preemergentná skúška							
	Z	R	G	O	L	M	B	S		Z	R	G	O	L	M	B	S	Z	R	G	O	L	M	B	S
1			6	5	4	6	8		5 1	3		9 9	6 3	7 6	9 7	9 6									
2			5		2	7	3	5	5 1	4 2		9 8	5 2	8 7	9 9	7 7			4			3	5 2	3	
3	4	4	6	4	7	6	4	6	5 1	4 2	4 3	9 9	4 3	8 2	9 7	9 2	2		9 2	4 2	3	9 2	9 2	3	
4									5 1	2		4	1	7 6	9 8	4 3						6 2	1		
5	7		9	8	9	9	9	8	5 1	2		9 9	7 5	9 8	9 9	8 7	4 1		8 8	7 5	7 7	8 8	8 8	5 2	
7									5 1	2		3		1 2	4 2	2									
8	7	2	9	8	9	9	9	8	5 1	2	4 2	9 9	7 7	9 8	9 9	8 8	4 2	5 3	8 7	7 6	6 6	9 8	8 8	2	
9					5	6	9		5 1			9 8	5 4	8 7	9 9	6 5									
10									5 1	5 2		8 8	6 5	9 8	8 9	7 7						4	2		
11									5 1	6		9 8	6 5	8 8	9 9	7 7						4 2	4 2		

Pr.č.	Polievanie pôdy 10 kg/ha									Dávka /kg/ha/	Postrek na listy									Preemergentná skúška								
	Z	R	G	O	L	M	B	S			Z	R	G	O	L	M	B	S		Z	R	G	O	L	M	B	S	
12									5 1	4 2		8 8	7 5	9 8	8 8	9 9	6 5							5 4	2 1			
13			5	4	3	7	6	5	5 1			7 2	1 2	6 2	7	2	4 2				6 4	2		4 2	2			
14	4		5		6	8	4	8	5 1	2		8 7	6 2	7 5	9 5	9 4	6 5											
15									5 1			6 2		2	6 5	4 2												
16	2			6		5	6		5 1			7 6		7 6	9 8	9 8	2				4 4		4	5 2	6 2	4 2		
17			4		7	5	6		5 1	2		9 8	6	9 7	9 8	9 7	6 2				7 2			4 2	5 2			
18									5 1	2		8 7		8 6	8 8	9 7	4						2	7 5				
19			4		5	6	6		5 1	4		8 7	2	7 5	8 6	9 7	2											
20									5 1			2			2	5 2												
21									5 1			2			7 6	5 2												
22					5	6	8		5 1	4		8 6		7 5	9 7	8 7	4 2			6			7 2	6 5				

[illegible]

Pr.č.	Polievanie pôdy 10 kg/ha								Dávka /kg/ha/	Postrek na listy								Preemergentná skúška							
	Z	R	G	O	L	M	B	S		Z	R	G	O	L	M	B	S	Z	R	G	O	L	M	B	S
34									5 1	4		9	4	9	8	9	4				5		6	4	5
35									5 1			8		7	6	9							4	3	
36									5 1	2		7	4	9	8	9	4								
37									5 1	5	4	9	4	9	7	9	7								
38	4			6	2	5	6	5	5 1	3		9	4	8	9	9	8	6	4	8	7	8	9	9	6
39									5 1			4		6	9	9	4								
40					2	4	4	3	5 1	4	3	9	4	8	9	9	7				4	1	7	7	2
41									5 1		4	8	2	8	9	9	6						6	2	2
42									5 1	3	2	9	4	9	9	8	6						6	6	3
43	7	9	8	8	9	9	9	8	5 1	4	8	9	8	7	8	9	9	7	2	9	7	8	9	9	6
44	7	6	7	8	9	9	7	5	5 1			9	4	9	7	6	8			6			2	9	2

Pr.č.	Polievanie pôdy 10 kg/ha.								Dávka /kg/ha/	Postrek na listy								Preemergentná skúška.							
	Z	R	G	O	L	M	B	S		Z	R	G	O	L	M	B	S	Z	R	G	O	L	M	B	S
45	7	8	8	8	8	9	9	8	5 1	4 2	1 8	9 4	7 2	8 8	9 9	9 6	7		7						
46	7	8	9	8	8	9	9	8	5 1	6 2	4 9	9 2	7 4	8 6	9 9	8 6	6		8 4	5			4 6		
47	7	8	9	7	9	9	8	8	5 1	7 5	4 2	9 8	8 5	8 7	8 8	9 5	5		7 5			6 2	7 5	8 4 2	
48	7	5	9	6	8	9	9	8	5 1	2		9 8	4 2	7 2	9 8	7 6	5	2	8 8	6 5	7 6	9 7	7 6	2	
49	6		5			8	9		5 1			9 8	6 2	7 5	8 7	9 2			2			7 2	2 1		
50	8	5	9	8	7	8	9	8	5 1	6 2		9 9	7 5	9 8	9 9	8 7	4		9 7	6 5	7	8 8	9 8	4 2	
51				*		3	4	1	5 1			4 1	6 4	2 2	8 6	7 5					2	5 1	3		
52									5 1	2	1	4	2		3 2	3 1									
53									5 1	2		5 2	1 2	5 3	3 1	3 1									
54									5 1		2	6 2	2 3	6 4	8 2	4 1									
55					4	8	6	4	5 1		2	6 2	3 6	6 3	9 7	4 2		6	5		7 2	7 2			

Pr.č.	Polievanie pôdy 10 kg/ha								Dávka /kg/ha/	Postrek na listy								Preemergentná skúška							
	Z	R	G	O	L	M	B	S		Z	R	G	O	L	M	B	S	Z	R	G	O	L	M	B	S
56					2	3	5	4	5 1			2		2	6 3	5	4 2			6			3	3	3
57						4	2	3	5 1					5	6 2	4 2	3 1								
58					4	4	4	*	5 1					4	7 3	5	5 3								
59									5 1					6	9 8	8 4	3								
60					4	7	2		5 1			3	2	6 4	9 7	7 5	2					6	5		
61									5 1	4	2	6 2	3	5 2	7 6	7 2	6	*	*	*	*	*	*	*	*
62									5 1	3		4 1		5 4	8 6	3	4								
63									5 1	4		4	3	4 2	7 5	4 3									
64									5 1			7 6		6 4	9 8	7 7									
65									5 1	4		6 2		7 6	6 6	8 7						3	2		
66						5			5 1	3		6 2	3	7 5	7 7	9 7						7 2	3		

Pr.č. Polievanie pôdy 10 kg/ha.										Dávka /kg/ha/		Postrek na listy								Preemergentná skúška.							
	Z	R	G	O	L	M	B	S		Z	R	G	O	L	M	B	S	Z	R	G	O	L	M	B	S		
67									5 1	3				2	4	3											
68									5 1	4 2		7 5	4	7 5	8 7	9 8	3						2	3			
69									5 1			4 2	2	5 2	7 4	6 2	5 2						3				
70									5 1	2		7 2		4 2	9 5	8 4	3 2										
71									5 1			4		2	6 5	4 2	3										
72									5 1						4 2	6 5							4 2	3			
73	4			2	7	8	5		5 1			9 2	2	5 4	6 2	7 2	5 2			2	5 2		7 2	5 2			
74					7	7	5		5 1					8 5	8 8	9 8	5 4										
75	4	3	5		4	8	6		5 1			8 6		7 5	8 7	9 8	5 4										
76									5 1						5 1	1											
77					3	8	7		5 1			9 2	1	6 2	9 4	8 2	6 4						4 2		2		

Pr.č.	Polievanie pôdy 10 kg/ha								Dávka /kg/ha/	Postrek na listy								Preemergentná skúška							
	Z	R	G	O	L	M	B	S		Z	R	G	O	L	M	B	S	Z	R	G	O	L	M	B	S
89									5 1	1 1	3 2		1 1		4										
90	5	4	8	5	2	9	9	5	5 1	4 2	9 8	4 2	8 5	9 8	9 8	7 5	2		4 2	4 3		6 5	4 2		
91	2		5			5	6		5 1	4	9 8	7 4	8 7	8 8	8 8	7 7			3		2	3 3	5 4	2	
92									5 1		8 8	6 5	7 6	8 7	9 8	6 5									
93									5 1	2	9 8	6 2	7 5	7 7	9 8	2									
94			2		6	8	8	4	5 1	4	9 8	4 2	9 8	8 8	9 8	6 5									
95	7	*	8	7	8	8	8	7	5 1	2	9 9	4 2	8 5	9 9	8 6		2		9 8	7 2	7 6	8 8	7	2	
96	5		7	4	8	8	5	4	5 1	2	9 8	7 2	9 8	8 8	9 8	6 2			7 7			7 2	7 5		
97	4	1	6	7	7	7	8	7	5 1		3	8 7	7 6	9 9	9 9	7 3	2	2	6 2	2	3	8 4	8 6	2	
98			4		7	6			5 1			9 8	9 8	8 8	9 8				4 2	4		5 4	4 4		
99	5		7		5	7	5	7	5 1	5	2	9 8	7 5	9 8	9 8	6 2	2		8 7	2	5	9 7	8 7		

Pr.č.	Polievanie pôdy 10 kg/ha								Dávka /kg/ha/	Postrek na listy								Preemergentná skúška							
	Z	R	G	O	L	M	B	S		Z	R	G	O	L	M	B	S	Z	R	G	O	L	M	B	S
100			7		6	5	7	4	5			9	7	8	8	9	6			9		6	7	2	
101									1			8	5	6	7	9	5			7			5		
102						4			5			7	2		6	5	2								
103					3	5			1			9	6	5	9	9	4			6			2		
104								2	1			8	6	2	8	7	2			5					
105	2		4		2	5	4	4	1						5	4	2								
106	2		5	4	3	6	5	4	1			6		4	7	4	5			4		2	4	5	6
107	4					8	6	5	1			5		4	8	6	2	2		7	2		6	2	4
108							1	1	1			3	2		6	6	3						1		
109	*	*	*	*	*	*	*	*	5		4	5	9	6	8	9	8	2		7			6	8	2
110	7	6	8	6	9	9	9	7	1		2		2	6	8	8	6								

Pr.č.	Polievanie pôdy 10 kg/ha								Dávka /kg/ha/	Postrek na listy								Preemergentná skúška							
	Z	R	G	O	L	M	B	S		Z	R	G	O	L	M	B	S	Z	R	G	O	L	M	B	S
111	*	*	*	*	*	*	*	*	5 1	2	3 3	9 6	4 1	7 4	9 8	8 7	6 4			9 2	6 2	5	1	4 2	
112	4		5	6	7	9	7	6	5 1	3	7 2	9 7	4 6	8 8	9 7	7 4					2			5 2	
113	5		8	8	5	9	9	8	5 1	4 2		9 9	6 5	8 7	9 9	9 7		6		8 4	5 2	6	9 8	5 4	
114	7		7		6	7	8	9	5 1	4		9 8	6 5	8 8	9 8	9 6		6		8 2		4	9 6	9 2	
115	6		8		7	9	9	8	5 1	2		9 9	6 2	9 6	8 8	9 8				7 2	3	2	9 8	6 2	
116	7		8	9	9	9	9	8	5 1	5 2		9 8	7 2	7 5	8 7	8 4		4		9 6	2	5	8 2	8 4	
117	7	7	8	7	7	9	9	8	5 1	5 2		7 5	6 2	5 2	8 7	9 6		5 2	3	8 6	5 2	7	8 5	7 4	6 2
118					4	6	9	4	5 1	2	5 4	7 5	5 4	9 6	9 9	9 6									
119			8	7	7	6	9	6	5 1	3 3	4 4	9 9	4 4	8 7	9 9	9 8			1	1			7	9 4	3
120					3		2	1	5 1	5 4	5 3	9 5	6 3	9 5	8 8	9 6									
121					6	9	5	7	5 1		2	8 6	2	8 7	9 9	9 9							6 4		

Pr.č.	Polievanie pôdy 10 kg/ha								Dávka /kg/ha/	Postrek na listy								Preemergentná skúška							
	Z	R	G	O	L	M	B	S		Z	R	G	O	L	M	B	S	Z	R	G	O	L	M	B	S
144	7	3	8	7	4	9	9	8	5 1	6		9 8	6 5	8 7	9 8	9 9	7 6	4 3		9 9	6 2	5 8	9 8		
145	4		8	7	6	9	9	5	5 1	2		9 8	6 2	8 6	9 9	5 4			8 6	2 2	1 2	8 2	9 2		
146									5 1	5 2		8 4	3 8	8 9	9 9	6 5									
147									5 1	1		4 3	3 5	2 6	8 7	4 3			2			4 3			
148				1	3	2	8		5 1		2	7 4	3 5	5 7	8 8	2									
149	7	6	8	5	3	9	8	8	5 1		3	9 5	4 1	6 6	9 8	8 5			7	1	2 2	7 2	3 3		
150	7	7	9	8	4	9	9	9	5 1			9 9	3 2	7 6	9 9	8 8	2	2	7 5	5 4	8 7	8 2			
151									5 1			4 2			5 2	6 2									
152	*	*	*	*	*	*	*	*	5 1			7			6 2	5 2									
153									5 1			1			4 2										
154									5 1	4 2		6			2		2								

Př.č.	Polievanie pôdy 10 kg/ha							Dávka /kg/ha/	Postrek na listy							Preemergentná skúška									
	Z	R	G	O	L	M	B		S	Z	R	G	O	L	M	B	S	Z	R	G	O	L	M	B	S
156								5 1	6		7 5	4	5 2	6	7	4									
158								5 1			4		2	4	8 2	4									
161								5 1	2		4	2	2	2	6	5 2	5								
162								5 1			7		4	5 2	3	4 2									
163								5 1						4 4	5 4										
164								5 1			4		2	4	8 2	4									
165								5 1					4 1	2	6 2	3									
166								5 1			6 2			4 2	3 2	2									
167								5 1	2		2		2	3 2	4 2	4 2									
169					2	4	2	5 1			5			4											
172			3	3	5			5 1			6	2	4	5 2	6 2	5 2									

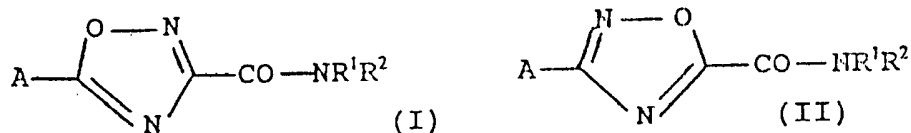
Pr.č.	Polievanie pôdy 10 kg/ha								Dávka /kg/ha/	Postřik na listy								Preemergentná skúška								
	Z		R		G		O			L		M		B		S		Z	R	G	O	L	M	B	S	
174									5																	
									1																	

Pr. č.	Dávka	Preemergentná zkúška														
		T R Z W A	H O R V W	Z E A M X	H E L A N	A L O M Y	S E T V I	G A L A P	S T E M E	V E R P E	C H E A L	M A T I N	I P O H E	A B U T H	A M B E L	A M A R E
193	0.8 0.4										1 1					
194	0.8 0.4				1 1					1	1 1					
195	0.8 0.4										2 2				2 2	
196	0.8 0.4						2		4 1	8 6	5 5	5 1				4 2
197	0.8 0.4								6	4	2 1	2			1 1	2 1
198	0.8 0.4			1	1				9 8	6 5	8 8	9 8	1	8 3	7 4	6 4
199	0.8 0.4			1					1		2 2	5	1		1	2 1
200	0.8 0.4			1	2 1				7	7 6	8 2	5		3	2 1	7 3
201	0.8 0.4			1					5 2	4	7 7	7				5 3
202	0.8 0.4						2		8 5	9 3	4 4	6 3			2	8 7
203	0.8 0.4				2				4 3	4	7 7	8 6		1	2 1	6 2
204	0.8 0.4				2 1	4 1	3 1		9 8	8 7	8 8	9 9	3	8 8	8 7	8 5

Pr. Č.	Polievanie pôdy 10kg/ha									Dávka /kg/ha/	Postrek na listy									Preemergentná skúška										
	Z	R	G	O	L	M	B	S	Z		R	G	O	L	M	B	S	Z	R	G	O	L	M	B	S					
206	0	0	3	2	2	9	7	4		5		0	0	7	0	3	8	8	3			0	0	0	0	0	5	4	2	
207	0	0	0	0	0	7	2	0		5		0	0	4	1	0	8	9	2			0	0	0	0	0	0	0	0	
217	3	0	7	7	9	9	9	1		1		3	3	9	3	8	9	9	4			1	0	0	0	0	0	0	0	
218	0	0	0	0	0	6	5	1		5		3	1	5	0	3	8	8	2			0	0	0	0	0	0	0	0	
219	2	0	5	2	5	8	9	2		1		0	0	0	0	3	8	6	0			0	0	0	0	0	0	0	0	
229	0	0	0	0	0	8	3	0		5		0	0	7	0	5	7	7	0			0	0	0	0	0	0	0	0	
230	0	0	4	5	6	7	5	0		1		4	0	5	2	6	7	8	2			0	0	5	0	0	6	8	0	
231	2	1	5	7	5	9	9	4		1		5	0	6	2	8	9	9	5			0	0	2	0	0	4	5	0	
232	2	6	6	2	4	8	8	7		5		4	0	5	0	5	8	8	4			0	0	0	0	0	5	7	0	
233	6	2	8	8	4	9	9	6		1		1	0	6	1	4	8	6	6			0	0	0	0	0	0	2	0	
234	4	0	6	5	5	8	8	4		5		5	0	9	5	8	9	9	8			2	0	6	0	5	9	7	0	
235	2	0	5	4	5	8	4	1		1		4	0	9	0	6	8	9	5			0	0	0	0	0	0	0	0	
236	0	0	2	1	3	5	5	0		5		0	0	0	0	0	8	6	2			0	0	0	0	0	7	2	0	

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Oxadiazolkarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo II



kde

A predstavuje alkylskupinu, alkenylskupinu, alkinylskupinu, cykloalkylskupinu, arylskupinu, heteroarylskupinu alebo aralkylskupinu, pričom každá z hore uvedených skupín je prípadne substituovaná, skupinu všeobecného vzorca $X-Y-(CH_2)_n-$, kde X predstavuje prípadne substituovanú alkyl- alebo arylskupinu, n predstavuje číslo 1 alebo 2 a Y predstavuje atóm kyslíka alebo skupinu všeobecného vzorca $-S(O)_m$, kde m predstavuje číslo 0, 1 alebo 2;

R^1 predstavuje atóm vodíka alebo alkylskupinu; a

R^2 predstavuje atóm vodíka, alkylskupinu, alkenylskupinu, alkinylskupinu, cykloalkylskupinu, arylskupinu, heteroarylskupinu, aralkylskupinu alebo heteroaralkylskupinu, pričom každá z hore uvedených skupín je prípadne substituovaná.

2. Oxadiazolkarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo II podľa nároku 1, kde A predstavuje alkylskupinu, alkenylskupinu, cykloalkylskupinu, fenylskupinu, pyridylskupinu alebo tienylskupinu, alebo skupinu všeobecného vzorca $X-S(O)_m-(CH_2)_n-$, kde X predstavuje prípadne substituovanú alkyl- alebo fenylskupinu, n predstavuje číslo 1 alebo 2, m predstavuje číslo 0, 1 alebo 2 alebo skupinu všeobecného vzorca $X-O-(CH_2)_n$, kde X predstavuje prípadne

substituovanú alkylskupinu a n predstavuje číslo 1 alebo 2.

3. Oxadiazolkarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo II podľa nároku 2, kde A predstavuje alkylskupinu, halogénalkylskupinu, alkenylskupinu, prípadne substituovanou fenylskupinu, pyridylskupinu alebo tienylskupinu.

4. Oxadiazolkarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo II podľa nároku 3, kde A predstavuje alkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, alylskupinu, fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo dvoma substituentmi nezávisle zvolenými zo súboru zahŕňajúceho atómy halogénu, alkylskupiny, halogénalkylskupiny, 2-tienylskupinu, 2-pyridylskupinu a 3-pyridylskupinu.

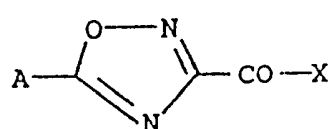
5. Oxadiazolkarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo II podľa niektorého z nárokov 1 až 4, kde R^1 predstavuje atóm vodíka.

6. Oxadiazolkarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo II podľa niektorého z nárokov 1 až 5, kde R^2 predstavuje prípadne substituovanú alkylskupinu, alkenylskupinu alebo prípadne substituovanú arylovú, aralkylovú alebo heteroaralkylovú skupinu.

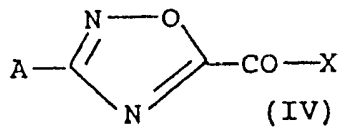
7. Oxadiazolkarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo II podľa nároku 6, kde R^2 predstavuje alkylskupinu s 1 až 8 atómami uhlíka, ktorá je prípadne substituovaná cykloalkylskupinou s 3 až 6 atómami uhlíka, alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka alebo propargylskupinou; alylskupinu; fenylalkylénovú skupinu, v ktorej je fenylový zvyšok prípadne substituovaný jedným alebo dvoma substituentmi nezávisle zvolenými zo súboru zahŕňajúceho

atómy halogénu a alkylskupiny s 1 až 4 atómami uhlíka; alebo skupinu všeobecného vzorca R^4 -alkylén, kde alkylén obsahuje 1 až 4 atómy uhlíka a R^4 predstavuje pyridylskupinu, furylskupinu, tienylskupinu alebo fenylskupinu, ktorá je prípadne substituovaná jedným alebo dvoma substituentmi nezávisle zvolenými zo súboru zahŕňajúceho halogén a alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka.

8. Spôsob výroby oxadiazolkarboxamidových zlúčenín všeobecného vzorca I alebo II podľa niektorého z nárokov 1 až 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa príslušná zlúčenina všeobecného vzorca III alebo IV



(III)



(IV)

kde

X predstavuje atóm halogénu alebo alkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

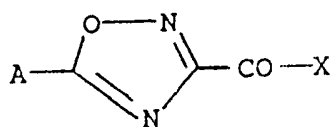
nechá reagovať so zlúčeninou všeobecného vzorca V



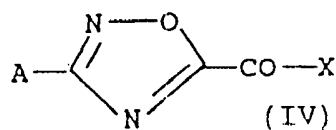
kde R^1 a R^2 majú hore uvedený význam.

9. Oxadiazolylnkarboxamidové zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo II podľa niektorého z nárokov 1 až 7, pripraviteľné spôsobom podľa nároku 8.

10. Zlúčeniny všeobecného vzorca III alebo IV



(III)



(IV)

kde

X predstavuje atóm halogénu alebo alkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka.

11. Spôsob výroby esterových zlúčenín všeobecného vzorca III podľa nároku 10, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa zlúčenina všeobecného vzorca VI



kde A má hore uvedený význam, nechá reagovať sa zlúčeninou všeobecného vzorca VII



kde R^5 predstavuje alkylskupinu a s alkanolom všeobecného vzorca $X-OH$, kde X má hore uvedený význam.

12. Spôsob výroby esterových zlúčenín všeobecného vzorca IV podľa nároku 10, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa oximamid všeobecného vzorca IX



kde A má hore uvedený význam, nechá reagovať so zlúčeninou všeobecného vzorca X



kde Hal predstavuje atóm halogénu.

13. Esterové zlúčeniny všeobecného vzorca III podľa nároku 10, pripraviteľné spôsobom podľa nároku 11.

14. Esterové zlúčeniny všeobecného vzorca IV podľa nároku 10, pripraviteľné spôsobom podľa nároku 12.

15. Spôsob výroby halogenidu kyseliny všeobecného vzorca III alebo IV podľa nároku 10, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa derivatizuje esterová zlúčenina všeobecného vzorca III alebo IV podľa nároku 10, 13 alebo 14.

16. Halogenid kyseliny všeobecného vzorca III alebo IV podľa nároku 10, pripraviteľný spôsobom podľa nároku 15.

17. Herbicídny prostriedok, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že obsahuje oxadiazolkarboxamidovú zlúčeninu všeobecného vzorca I alebo II podľa niektorého z nárokov 1 až 7 alebo 9 spolu s nosičom.

18. Herbicídny prostriedok podľa nároku 17, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že obsahuje aspoň dva nosiče, z ktorých aspoň jedným je povrchovo aktívne činidlo.

19. Spôsob potlačovania rastu nežiadúcich rastlín, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa na miesto, na ktorom sa má potlačenie dosiahnuť, aplikuje oxadiazolkarboxamidová zlúčenina všeobecného vzorca I alebo II podľa niektorého z nárokov 1 až 7 alebo 9, alebo herbicídny prostriedok podľa nároku 17 alebo 18.

20. Použitie oxadiazolkarboxamidových zlúčenín všeobecného vzorca I alebo II podľa niektorého z nárokov 1 až 7 alebo 9 alebo prostriedku podľa nároku 17 alebo 18, ako herbicídu.

21. Herbicídny prostriedok, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že obsahuje zlúčeninu všeobecného vzorca III alebo VI podľa niektorého z nárokov 10, 13, 14 a 16 spolu s nosičom.

22. Herbicídny prostriedok podľa nároku 21, v y -
z n a č u j ú c i s a t ý m , že obsahuje aspoň dva no-
siče, z ktorých aspoň jedným je povrchovo aktívne činidlo.

23. Spôsob potlačovania rastu nežiadúcich rastlín,
v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa na miesto, na
ktorom sa má potlačenie dosiahnuť, aplikuje zlúčenina vše-
obecného vzorca III alebo VI podľa niektorého z nárokov 10,
13, 14 a 16.

24. Použitie zlúčenín všeobecného vzorca III alebo
VI podľa niektorého z nárokov 10, 13, 14 a 16, ako herbicídu.