



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

201538

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
~~A 01 N 9/22~~

A 01 N 43/40

(22) Přihlášeno 16 03 76

(21) (PV 1693-76)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 17 03 75
(559188 a 559196)

Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 29 02 80

(45) Vydáno 15 08 83

(72)

Autor vynálezu

FLANT HOWARD LEON, MILFORD a BELL ALLYN ROY,
CHESHIRE (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

UNIROYAL, INC, NEW YORK (Sp. st. a.)

(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

1

Vynález se týká nového herbicidního prostředku a způsobu výroby jeho herbicidně účinných komponent.

W. Ealter a spol., Liebig's Ann. **695**, 77 (1966), popsal 2-(fenylmethylylsulfinyl)pyridin-N-oxid (nazývaný také 2-benzylsulfinylpyridin-N-oxid) a 2-[fenylmethylylsulfonyl]pyridin-N-oxid (nazývaný také 2-benzylsulfonylpyridin-N-oxid), avšak nenalezl pro tyto látky použití.

V americkém patentovém spise č. 3 107 994 uvádí Rawlings a spol. některé herbicidní 2-(alkenylthio)pyridin-N-oxidy a v americkém patentovém spise č. 3 155 671 uvádí D' Amico některé herbicidní 2-thiopyridin-N-oxidy.

Další práce, ilustrující stav v tomto oboru, jsou například: E. Shaw a spol., JACS **72**, 4362 (1950) a americký patentový spis č. 3 772 307 (Kaminsky a spol.).

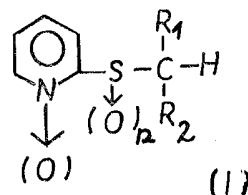
Nové deriváty 2-sulfinyl a 2-sulfonylpyridin-N-oxidů mají obzvláště jako herbicidy značně lepší účinnost než různé sloučeniny ze starších prací.

Plevely konkurují nárokům pěstovaných užitkových rostlin na světlo, vlhkost, živné látky a prostor. Plevely snižují produkci listů, ovoce nebo semen zemědělských rostlin. Přítomnost plevelů tedy může snížit kvalitu sklizené úrody a výnos. Hubení plevelů je

2

podstatné pro maximální produkci řady zemědělských a zahradních rostlin, jako sójové boby (*Glycine max* L.), burské oříšky (*Arachis hypogaea* L.), len (*Linum usitatissimum* L.) a bavlna (*Gossypium* sp.).

Podle vynálezu se nežádoucí plevely odstraní herbicidním prostředkem, který jako účinnou látku obsahuje sloučeninu 2-sulfinyl- nebo 2-sulfonylpyridin-N-oxidu obecného vzorce I,



kde

n je 1 nebo 2,

R₁ je vodík, C₁—C₃ — alkyl nebo fenyl,

R₂ má jeden z následujících významů: je-li R₁ vodík, pak R₂ je cyklohexyl, 2,2-dichlorcyklopropyl, 2,2-dichlor-1-methylcyklopropyl, propenyl, benzyl, styryl, kyan, naf-tyl, methylnaf-tyl, pyridyl, benzothiazolyl, fenyl, fenyl substituovaný 1 až 5 substituenty, které mohou být stejné nebo rozdílné a

jsou vybrány ze skupiny zahrnující C₁—C₃—alkyl, halogen, nitroskupinu, kyan, C₁—C₂—alkoxykupinu, methylenedioxykupinu, 2,2-dichlorcyklopropyl nebo trifluormethyl, a je-li R₁ C₁—C₃—alkyl nebo fenyl, pak R₂ je C₁—C₄—alkyl, naftyl, thienyl, fenyl, fenyl substituovaný 1 až 3 substituenty, které mohou být stejné nebo rozdílné a jsou vybrány ze skupiny zahrnující C₁—C₂—alkyl, halogen, nitroskupinu a methylsulfonyl, nebo

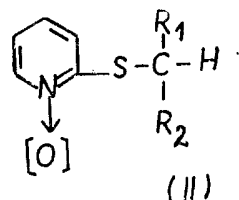
R₁ a R₂ spolu mohou být spojeny jako řetězec methylenových skupin a tvořit cyklický alifatický kruh, obsahující 5 až 7 atomů uhlíku.

Herbicidní prostředek podle vynálezu může s výhodou obsahovat následující herbicidně účinné sloučeniny: sloučeninu obecného vzorce I, kde R₁ je vodík nebo methyl a R₂ a n mají význam udaný výše; sloučeninu obecného vzorce I, kde R₂ je fenyl, fenyl substituovaný 1 až 3 methylovými skupinami, fenyl substituovaný 1 až 3 halogeny nebo 2-naftyl a R₁ a n mají význam udaný výše; sloučeninu obecného vzorce I, kde R₁ je vodík a R₂ je fenyl substituovaný 1 až 3 methylovými skupinami nebo fenyl substituovaný 2 až 3 atomy chloru a n má význam udaný výše; sloučeninu obecného vzorce I, kde R₁ je methyl a R₂ je fenyl, fenyl substituovaný 1 nebo 2 methylovými skupinami, monohalogenfenyl nebo 2-naftyl a n má význam udaný výše; popřípadě může jako sloučeninu obecného vzorce I obsahovat některou z následujících sloučenin:

- 2-(2,5-dimethylfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-(2,4,6-trimethylfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-(2,6-dichlorfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-(2,4-dichlorfenylmethylsulfinyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-(2,6-dichlorfenylmethylsulfinyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-[1-(4-methylfenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid,
- 2-(2,3,6-trichlorfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-(2-methylfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-[1-(4-fluorfenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid,
- 2-[1-(2,5-dimethylfenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid,
- 2-(1-fenylethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-[1-(2-naftyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid,
- 2-[1-(4-chlorfenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid,
- 2-[1-(4-bromfenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid,
- 2-(2,3,6-trimethylfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,

- 2-(2,3,6-trimethylfenylmethylsulfinyl)-pyridin-N-oxid
- nebo
- 2-(2,5-dimethylfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid.

Způsob výroby účinných složek obecného vzorce I herbicidního prostředku podle vynálezu výše udaného se provádí tak, že se derivát 2-thiopyridin-N-oxidu obecného vzorce II,



ve kterém

R₁ a R₂ mají význam udaný výše, uvádí do reakce s oxidačním činidlem v přítomnosti rozpouštědla, popřípadě katalyzátoru, jako například soli wolframu, vanadu, zirkonia nebo molybdeny, při teplotě od 0 °C do teploty bodu varu reakční směsi pod zpětným chladičem.

Jako oxidačního činidla se výhodně používá peroxidu vodíku, kyseliny peroxooctové nebo aromatické peroxokyseliny.

Jako rozpouštědla možno použít ledové kyseliny octové nebo vody a pracovat za teploty od 50 °C do teploty bodu varu reakční směsi pod zpětným chladičem.

Jako oxidačního činidla lze používat také aromatické peroxokyseliny nebo kyseliny peroxooctové, přičemž jako rozpouštědla lze používat nepolárního rozpouštědla a pracovat za teploty od 0 do 60 °C.

Zde popsáné herbicidně účinné deriváty pyridin-N-oxidů jsou použitelné jak pro preemergentní, tak i pro postemergentní hubení plevelů a mimoto jsou pozoruhodné pro svou schopnost selektivně hubit plevel, aniž poškozují sklizeň žádaných rostlin. Velmi účinného hubení plevelů, jako je pýr plazivý [*Agropyron repens* (L.) Beauv.] ze semene, proso [*Panicum texanum* (Buckl.) bér (*Setaria faberi* Herrm.), bér sivý [*Setaria lutescens* (Weigel) Hubb.], bér zeleň [*Setaria viridis* (L.) Beauv.], ježatka kuří noha [*Echinochloa crus-galli* (L.) Beauv.] a oves hluchý [*Avena fatua* (L.)], lze dosáhnout takovými látkami, jako je 2-(2,5-dimethylfenylmethylsulfonyl)pyridin-N-oxid, aniž dochází k poškození takových rostlin, jako je len [*Linum usitatissimum* (L.)], vojtěška [*Medicago sativa* (L.)], bavlna [*Gossypium* sp.], sójové boby [*Glycine max* (L.) Merr.], burské oříšky [*Arachis hypogaea* (L.)], rajská jablčka [*Lycopersicon esculentum* Mill.] a tabák [*Nicotiana tabacum* (L.)].

Zde popsáné 2-sulfinyl a 2-sulfonyl pyri-

din-N-oxidové herbicidy jsou překvapivě a neočekávaně účinnější, než jejich odpovídající sulfidové prekursorů.

Postup při použití těchto derivátů 2-sulfinyl a 2-sulfonylpyridin-N-oxidů může být stejný jako v běžné zemědělské praxi. Látky se obvykle aplikují jako přípravky obsahující nosič a/nebo povrchově aktivní činidlo. Pokud je třeba, může přípravek obsahovat více než jeden z popsaných derivátů pyridin-N-oxidů; stejně tak mohou být v přípravku obsaženy i jiné aktivní herbicidy.

Látkami lze impregnovat jemně mleté nebo granulované anorganické nebo organické nosiče, jako je hlínka, písek, vermikulit, kukuričné šišky, aktivní uhlí nebo jiné známé granulované nosiče. Impregnované granule se pak rozmetají na půdu. Dále mohou být látky připraveny jako smáčivé prášky jejich rozemletím na jemný prášek a smíšením s inaktivním práškovým nosičem, ke kterému bylo přidáno povrchově aktivní dispergační činidlo. Typické pevné práškové nosiče jsou různé minerální silikáty, např. slída, talek, pyroflyty a hlínky. Smáčivé prášky potom mohou být dispergovány ve vodě a rozstříkány na povrch půdy nebo na plevel. Podobně lze připravit emulgovatelný koncentrát rozpuštěním látky v rozpouštědlech, jako je benzen, toluen nebo jiné alifatické nebo aromatické uhlovodíky, k nimž bylo přidáno povrchově aktivní činidlo. Emulgovatelné koncentráty potom mohou být dispergovány ve vodě a aplikovány postřikem. Vhodná povrchově aktivní činidla jsou odborníkům známa a příklady vhodných povrchově aktivních činidel lze nalézt v McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, 1970, Allured Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey; nebo Hoffman a spol. americký patent 2 614 916, odst. 2 až 4 a 2 547 724 odst. 3 a 4. Koncentrace aktivní látky v přípravcích může kolísat v širokém rozmezí, např. od 1 do 95 %. Koncentrace aktivní látky v disperzích aplikovaných na půdu nebo listy je téměř neproměnná od 0,002 % do 75 %. Látky jsou často aplikovány v dávkách 0,112 až 28 kg/ha. Při použití jako preemergentní herbicidy se látky aplikují na půdu obsahující semena plevelu a užitkových rostlin (buď na povrch půdy, nebo se vpraví do svrchní vrstvy půdy o hloubce 25 až 75 mm).

Nejvhodnější aplikační dávka v každém jednotlivém případě bude záviset na takových faktorech, jako je typ půdy, půdní pH, obsah organických látek v půdě, množství a intenzita vodních srážek před a po ošetření, teplota vzduchu a půdy, intenzita světla a doba osvitů během dne. Všechny tyto faktory mohou ovlivňovat účinnost látek při použití jako herbicidy.

Herbicidní účinek může zahrnovat selektivní hubení plevelu v kulturách jako sójové boby, bavlna, len a burské oříšky.

Deriváty 2-sulfinyl a 2-sulfonyl pyridin-N-oxidů využitelné jako herbicidy podle to-

hoto vynálezu mohou být připraveny ze známých sloučenin [viz A. R. Katritsky, J. Chem. Soc. 191 (1957), americký patent 3 107 994 a 3 155 671 zmíněný výše a články autorů E. Shaw a spol. a W. Walter a spol. zmíněné výše]. Výchozí 2-thiopyridin-N-oxidy se připravují jedním ze dvou postupů:

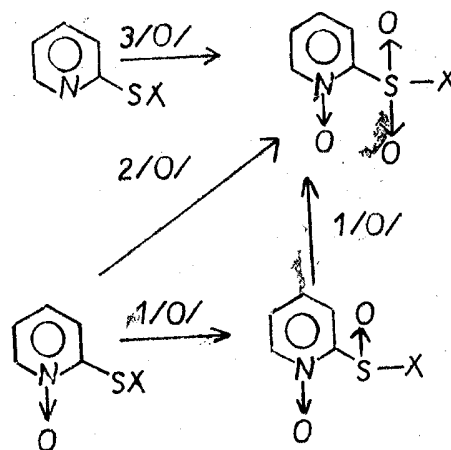
(1) Reakce 2-chlorpyridin-N-oxidu s vhodným merkaptanem v přítomnosti látky schopné vázat uvolňující se kyselinu, jako je hydroxid žrávých zemín;

(2) reakce sodné soli 2-merkaptopyridin-N-oxidu s vhodným halogenidem, s výhodou benzylového typu, je však možno použít i jiný typ látky.

Výsledky obou postupů jsou srovnatelné.

Alternativní způsob syntézy zahrnuje oxidaci 2-thiopyridinu připraveného způsobem popsaným v literatuře. Oxidace představuje konverzi jak síry, tak i dusíku na vyšší oxidační stupeň v jednoduchém preparačním kroku. V tomto případě jsou produktem reakce sulfony jako výsledek oxidačního procesu: sulfid $\rightarrow$ sulfoxid $\rightarrow$ sulfon $\rightarrow$ sulfon-N-oxid. Nejobvyklejším oxidačním činidlem je 30 až 50% peroxid vodíku v ledové kyselině octové, ale je možno použít i jiných činidel. Je nutný přebytek tří ekvivalentů peroxidu.

Konverze 2-thiopyridin-N-oxidu na analogické sulfinové nebo sulfonylové sloučeniny se provádí za použití jednoho nebo dvou ekvivalentů oxidačního činidla, jako je peroxid vodíku, kyselina peroxyoctová a aromatické peroxokyseliny, lze však použít i jiných činidel. Množství peroxidu vzhledem k substrátu závisí na žádaném produktu. Obecné schéma reakcí a počet ekvivalentů lze znázornit následovně:



Výběr použitého rozpouštědla závisí na oxidačním činidle, jak je popsáno v literatuře (Katritsky a Lagowski, Chemistry of the Heterocyclic N-Oxides, Academic Press, 1971). Při použití peroxidu vodíku je nejvhodnější ledová kyselina octová a voda a pro aromatické peroxokyseliny nepolární rozpouštědlo, jako je chloroform. Zvolí-li se jako rozpouštědlo voda, používá se obvykle

jako katalyzátor látka typu solí wolframu, vanadu, zirkonu nebo molybdenu (americké patenty 3 005 852, Freyermuth a spol., 24. října 1961, 3 006 962 Schultz a spol., 31. října 1961, 3 006 963, Buc a spol., 31. října 1961 a britský patent 1 335 626, Eastman Kodak Co., 31. října 1973). Teplota a doba reakce závisí na sulfidu vzatém do reakce a kolísá v případě vody a kyseliny octové od 50 °C do teploty refluxu a v případě chloroformu od 0 °C do 60 °C.

Sloučeniny podle vynálezu lze používat pro selektivní hubení různých trav a listnatých plevelů včetně laskavce ohnutého (*Amaranthus retroflexus* L.) a šruchy zelné (*Portulaca oleracea* L.) v rozmanitých kulturách, jako je len (*Linum usitatissimum* L.), vojtěška (*Medicago sativa* L.), bavlna (*Gossypium* sp.), sójové boby [*Glycine* max. (L.) Merr], burské oříšky (*Arachis hypogaea* L.), rajská jablčka (*Lycopersicon esculentum* Mill.) a tabák (*Nicotiana tabacum* L.). Aktivní látky mohou být ve formě vodných roztoků nebo suspenzí, které se mohou rozstříkovat na povrch půdy před vzejitím plevelu a užitkových rostlin a před zasetím nebo po zasetí semen užitkových rostlin. Půda se může po aplikaci látky mělce zkyprřit, avšak není to nutné jako v případě aplikace některého preemergentního herbicidu. Sloučeniny podle tohoto vynálezu lze také aplikovat rozmetáním granulovaných přípravků před vzejitím plevelu a užitkových rostlin.

Různé plevely, jako rosička lysá [*Digitalis purpurea* (Schreb.) Muhl.], lze hubit postemergentní aplikací sloučenin podle tohoto vynálezu.

Sloučeniny podle tohoto vynálezu lze přidávat k roztokům jiných herbicidů, takže se zvýší počet různých druhů plevelů vyhubených jednoduchou aplikací. Přípravky ze sloučenin podle tohoto vynálezu mohou také obsahovat jiné herbicidy, takže spektrum různých druhů plevelů zničených postřikem nebo aplikací granulí se může rozšířit.

Následující příklady slouží podrobnější ilustraci praktické části vynálezu. Příklady shrnuté v tabulce I ilustrují přípravu látek užívaných ve vynálezu a následující příklady ilustrují hubení plevelů těmito látkami. Body tání nejsou v příkladech korigovány. V tabulce I znamená symbol IR v kolonce -analýza-, že pro sloučeninu jsou v tabulce II udána infračervená data. Infračervená data byla měřena na přístroji Perkin-Elmer Infracord (obchodní značka). V příkladech ilustrujících použití látek je každá látka identifikována číslem příkladu příslušným látce v tabulce I.

Sloučeniny připravené v příkladech 1 až 19, 21, 24, 31, 32, 34, 36, 41, 42, 44, 46, 56 až 59, 66, 68 až 71, 77, 79, 80, 82, 83, 86 až 88, 92 až 99, 102, 103, 107 až 109, 111 a 112 jsou nové sloučeniny podle tohoto vynálezu.

Příklad 1

2-(2,5-Dimetylfenylmetylsulfonyl)pyridin-N-oxid

Do promíchávaného roztoku 792 g (2,2 molu) (40% vodný roztok) 2-merkaptopyridin-N-oxidu, ve formě sodné soli, ve 1400 ml etanolu je přidáno 344 g (2,2 molu) 2,5-dimetylbenzylchloridu během patnáctiminutové periody. Směs je zahřívána 15 min. pod zpětným chladičem, za horka zfiltrována a smíchána s 5 litry studené vody. Výsledný produkt je odfiltrován a vysušen. Výtěžek je 533 g 2-(2,5-dimetylfenylmetylthio)pyridin-N-oxidu, což odpovídá 97 % teorie. Teplota tání je 140–142 °C.

A. Do velmi silně promíchávaného roztoku 74 g (0,3 molu) thiosloučeniny ve 250 ml ledové kyseliny octové při 45–50 °C je během 15minutové periody přidáno 75 ml 30% peroxidu vodíku. Teplota je zvýšena na 70 stupňů C a po 30 minutách znovu zvýšena na 80–90 °C. Tato teplota je udržována po dobu 3 hodin. Teplota reakční směsi je potom ponechána poklesnout na teplotu okolí a do reakční směsi je za silného protřepávání přidána studená voda v množství 2 až 3krát větším, než je objem reakční směsi. Vytvořená světle žlutá pevná látka je odfiltrována. Rekrystalizací z etanolu je získáno 74,5 g jemných krystalků s teplotou tání 156–158 °C (IČ N-O 1275 cm⁻¹, SO₂ 1140, 1315 cm⁻¹). Výtěžek je 89 % teorie.

Analýza:

Výpočet pro C₁₄H₁₅NO₃S

C 60,63; H 5,45; N 5,05; S 11,54.

Nalezeno:

C 60,66; H 5,56; N 5,18; S 11,81.

B. Do horké (80–90 °C) intenzivně promíchávané kaše 30 g (0,12 molu) thiosloučeniny ve 150 ml vody s obsahem 10 g kyseliny octové a 0,2 g wolframanu sodného se dvěma vodami je pomalu přidáno 26 ml 30% peroxidu vodíku. Přídavek vyvolá exotermickou reakci a teplota musí být udržována na 80–90 °C během přidávání prvních 14 ml. Pro zbývajících 12 ml je teplota zvýšena na 95–105 °C.

Počáteční řídká kaše přechází ze sulfoxidového stadia na sulfonové stadium, ve kterém dochází k oddělování. Celkový reakční čas je kolem 1 hodiny. Reakční směs je filtrována, promývána vodou a na vzduchu vysušena. Teplota tání je 156–158 °C. Bod tání po smíšení s eutektickým vzorkem nevykazuje snížení. Výtěžek 32,8 g (kvantitativní).

Příklad 2

2-(2,4,6-Trimetylfenylmetylsulfonyl)pyridin-N-oxid

Pod zpětným chladičem je zahřívána po dobu 15 minut směs 17 g (0,05 molu) 2-merkaptopyridin-N-oxidu ve formě sodné soli (40% vodný roztok) a 8,5 g (0,05 molu) α^2 -chloroisodurenu v 50 ml etanolu. Těkavé látky jsou odstraněny a zbytek extrahován se 150 ml vroucího chloroformu, filtrován a sušen nad síranem sodným. Vypařování a trituration zbytku s několika kapkami acetonu vyvolá krystalizaci. Je získán výtěžek 11,5 g 2-(2,4,6-trimetylfenylmetyltio)pyridin-N-oxidu. Teplota tání je 137 až 138 °C. Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

Do dobře ochlazeného (0–10 °C) roztoku 15 g (0,06 molu) thiosloučeniny ve 200 ml chloroformu je za intenzivního protřepávání pomalu přidáváno 25 g (0,12 molu) meta-chloroperoxybenzoové kyseliny (MCPBA) (85%) ve 400 ml chloroformu. Po ukončení přidávání je teplota ponechána vzrůst na teplotu okolí a míchání je prodlouženo na 24 hodin. Reakční směs je důkladně promývána 300 ml nasyceného roztoku kyselého uhličitanu sodného a vysušena nad síranem hořečnatým. Odpařením chloroformu a krystalizací pevného zbytku z metanolu je získán výtěžek 15 g (86% teorie) produktu. Teplota tání je 173–175 °C (IČ N-O 1275 cm^{-1} , SO_2 1310, 1140 cm^{-1}).

Analýza:

Vypočteno pro $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$

C 61,90; H 5,84; N 4,81.

Nalezeno:

C 61,97; H 6,06; N 4,79.

Příklad 3

2-(2,6-Dichlorfenylmetylsulfinyl)pyridin-N-oxid

Směs 37 g (0,1 molu) sodné soli 2-merkaptopyridin-N-oxidu (40% vodný roztok) a 19,5 g (0,1 molu) 2,6-dichlorbenzylchloridu ve 200 ml etanolu je zahřívána na 65–70 °C po dobu 30 min, potom ochlazená a filtrována. Filtrační koláč je promýván důkladně vodou a nakonec 40 ml acetonu. Suchý koláč (25,3 g) představuje 92% výtěžek 2-(2,6-dichlorfenylmetyltio)pyridin-N-oxidu. Teplota tání je 240–241 °C. Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

Roztok 5,8 g (0,02 molu) thiosloučeniny ve 100 ml chloroformu je ochlazen na 0 až 10 °C. Roztok je dobře promícháván a je do něho přidáno 4 g (0,02 molu) MCOBA (85%). Za 24 hodin při okolní teplotě je reakční směs důkladně promývána roztokem kyselého uhličitanu sodného, vysušena a odpařena. Krystalizací z horkého octanu etylnatého je získáno 4,3 g (71% teorie) produktu. Teplota tání je 135–137 °C. (IČ N-O 1260 cm^{-1} , SO 1050 cm^{-1} .)

Analýza:

Vypočteno pro $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$

C 47,65; H 2,98; N 4,64.

Nalezeno:

C 47,25; H 2,95; N 4,29.

Příklad 4

2-[1-(4-Chlorfenyl)etylsulfonyl]pyridin-N-oxid

Meziprodukt 2-[1-(4-chlorfenyl)etylthio]pyridin-N-oxid je připraven z 1-(4-chlorfenyl)etylchloridu a 2-merkaptopyridin-N-oxidu (sodné soli) způsobem popsaným v příkladu 2. Teplota tání je 106–108 °C. Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

Thiosloučenina (0,02 molu) je oxidována MCPBA (0,04 molu) a izolována způsobem dříve popsaným v příkladu 2. Výtěžek je 78% teorie. Teplota tání je 188–191 °C. (IČ N-O 1300 cm^{-1} , SO_2 1340, 1160 cm^{-1}).

Analýza:

Vypočteno pro $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ClNO}_3\text{S}$

C 52,44; H 4,06; N 4,71.

Nalezeno:

C 52,09; H 4,11; N 4,61.

Příklad 5

2-[1-(4-Metylfenyl)etylsulfonyl]pyridin-N-oxid

Meziprodukt 2-[1-4-metylfenyl)etylthio]pyridin N-oxid je připraven z 1-(4-metylfenyl)etylchloridu a 2-merkaptopyridin N-oxidu (sodná sůl) způsobem popsaným v příkladu 2. Teplota tání je 83–85 °C. Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

Thiosloučenina (0,02 molu) je oxidována MCPBA (0,04 molu) a izolována způsobem popsaným v příkladu 2 (IČ N-O 1275 cm^{-1} , SO_2 1315, 1140 cm^{-1}).

Analýza:

Vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$

C 60,35; H 5,45; N 5,02.

Nalezeno:

C 61,18; H 5,70; N 5,22.

Příklad 6

2-[1-(2,5-Dimetylfenyl)etylsulfonyl]pyridin-N-oxid

Meziprodukt 2-[1-(2,5-dimetylfenyl)etylthio]pyridin-N-oxid je připraven z 1-(2,5-dimetylfenyl)etylchloridu a sodné soli 2-merkaptopyridin-N-oxidu způsobem popsaným v příkladu 2. Teplota tání je 188–120 °C.

Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

Thiosloučenina je oxidována (0,05 molu) s MCPBA (0,1) molu a izolována způsobem popsaným v příkladu 2. Výtěžek je 83 % teorie. Teplota tání je 160–163 °C.

(IČ N-O 1275 cm⁻¹, SO₂ 1315, 1145 cm⁻¹.)

Příklad 7

2-[1-(2-Naetyl)ethylsulfonyl]pyridin-N-oxid

Meziprodukt 2-[1-(2-naetyl)ethylthio]pyridin-N-oxid je připraven z 1-(2-naetyl)ethylchloridu a sodné soli 2-merkaptopyridin-N-oxidu způsobem popsaným v příkladu 2. Teplota tání je 112–115 °C. Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

Thiosloučenina (0,02 molu) je oxidována s MCPBA (0,04 molu) a izolována způsobem popsaným v příkladu 2. Krystalizací z etanolu bylo získáno 73 % produktu. Teplota tání 144–146 °C.

(IČ N-O 1275 cm⁻¹, SO₂ 1310, 1140 cm⁻¹.)

Příklad 8

2-(2,3,6-Trimetylfenylmetylsulfinyl)pyridin-N-oxid

Meziprodukt 2-(2,3,6-trimetylfenylmethylthio)pyridin-N-oxid je připraven z α²-bromprehnitenu se sodnou solí 2-merkaptopyridin-N-oxidu způsobem popsaným v příkladu 2. Výtěžek je 50 % teorie. Teplota tání je 108–110 °C. Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

Thiosloučenina (0,03 molu) je oxidována s MCPBA (0,03 molu) a izolována způsobem popsaným v příkladu 2. Výtěžek je 50 % teorie. Teplota tání je 72–75 °C.

(IČ N-O 1250 cm⁻¹, SO 1050 cm⁻¹.)

Příklad 9

2-(1-Fenyletylsulfonyl)pyridin-N-oxid

Do dobře promíchaného studeného (0 až 10 °C) roztoku 46,3 g (0,2 molu) 2-(1-fenylmethylthio)pyridin-N-oxidu ve 400 ml chloroformu je pomalu přidáván roztok 80 g (0,4 molu) MCPBA v jednom litru chloroformu. Po třech hodinách při 0–10 °C je teplota ponechána vzrůst na teplotu okolí a reakční směs stát 24 hodin. Po promytí nasyceným roztokem kyselého uhličitanu sodného za účelem odstranění zbytků kyseliny je chloroformový roztok vysušen a odpařen. Výtěžek je 47 g (90 % teorie). Teplota tání je 141–143 °C.

(IČ N-O 1260 cm⁻¹, SO₂ 1300, 1140 cm⁻¹.)

Analýza:

Výpočet pro C₁₃H₁₃NO₃S
C 59,40; H 4,95; N 5,32.

Nalezeno:

C 59,03; H 4,90; N 5,35.

Příklad 10

2-(2,4-Dichlorfenylmetylsulfinyl)pyridin-N-oxid

Dobře promíchaný roztok 5,8 g (0,02 molu) 2-(2,4-dichlorfenylmethylthio)pyridin-N-oxidu v 50 ml chloroformu reaguje při 0–10 °C se 4 g (0,02 molu) MCPBA (85 %) v 50 ml chloroformu. Směs je potom ponechána ohřát na okolní teplotu a držena při této teplotě 16 hodin. Reakční směs je promývána nasyceným roztokem kyselého uhličitanu sodného, vysušena a odpařena. Je získáno 5,5 g (89 % teorie) produktu. Teplota tání je 138–141 °C. Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

(IČ N-O 1240 cm⁻¹, SO 1050 cm⁻¹.)

Příklad 11

2-(2-Metylfenylmetylsulfonyl)pyridin-N-oxid

Meziprodukt 2-(2-metylfenylmethylthio)pyridin-N-oxid je připraven způsobem popsaným v příkladu 2 z α-chlor-o-xyleny a sodné soli 2-merkaptopyridin-N-oxidu. Teplota tání je 134–136 °C. Výtěžek je 85 % teorie. Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

Rídká kaše tvořená 14 g (0,06 molu) thiosloučeniny, 100 ml vody, 0,5 g wolframanu sodného (s dvěma vodami) a 4 ml ledové kyseliny octové je zahřáta na 75 °C. Po částech je přidáno 12 ml peroxidu vodíku (30%) (0,12 molu) s mírně exotermickou reakcí během přidavku prvních 6 ml. Zbývajících 6 ml je přidáno při teplotě parní lázně ve třech 2 ml dávkách. Současně je průběh reakce kontrolován KJ-škrobovými indikačními papírky, aby byla zaručena spotřeba přidávaného peroxidu. Konečná teplota po jedné hodině byla 97 °C. Reakční směs je ochlazena, filtrována a koláč promýván vodou a malým množstvím studeného etanolu. Po vysušení je získáno 15,4 g (99 % teorie) produktu. Teplota tání je 159–160,5 stupňů C. Struktura byla potvrzena IČ.

Analýza:

Výpočet pro C₁₃H₁₁NO₃S
C 59,31; H 4,98; N 5,32.

Nalezeno:

C 59,30; H 5,21; N 5,31.

Příklad 12

2-(2,2-Dichlor-1-metylcyklopropylmetylsulfonyl)pyridin-N-oxid

Do dobře promíchaného roztoku 62,5 g (0,25 molu) 2-(2,2-dichlor-1-metylcyklopropylmethylthio)pyridinu v 250 ml ledové kyseliny octové při okolní teplotě je pomalu přidáno 90 g (0,8 molu) 30% peroxidu vodíku.

Během 2 hodin je teplota zvýšena na 80 °C a udržována 20 hodin. Potom je přidáno dalších 10 ml peroxidu a zahřívání prodlouženo o další 4 hodiny.

Objem reakční směsi byl snížen na rotační odparce přibližně na jednu třetinu a tento zbytek byl nalit do silně promíchávaného čtyřnásobného objemu studené vody. Oddělený produkt je odfiltrován a vakuově vysušen na 31,5 g. Výtěžek je 42 % teorie. Teplota tání je 93–94 °C.

(IČ N-O 1280 cm⁻¹, SO₂ 1315, 1140 cm⁻¹.)

Analýza:

Výpočet pro C₁₀H₁₁Cl₂NO₃S

C 40,50; H, 3,72; Cl 23,95; N, 4,72.

Nalezeno:

C 40,36; H 3,77; Cl 24,15; N 4,63.

Příklad 13

2-(2,3,6-Trichlorfenylmetylsulfinyl)pyridin-N-oxid

Meziprodukt 2-(2,3,6-trichlorfenylmetyltio)pyridin-N-oxid je připraven z 2,3,6-trichlorbenzylchloridu a sodné soli 2-merkaptopyridin-N-oxidu způsobem popsáným v příkladu 3. Teplota tání je 232–234 °C. Výtěžek je kvantitativní. Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

Řídká kaše tvořená 6,4 g (0,02 molu) thiosloučeniny v 50 ml chloroformu je ochlazená na 5–10 °C a je do ní pomalu přidán roztok 4 g (0,02 molu) MCPBA ve 100 ml chloroformu. Reakční směs je ponechána ohřát na teplotu místnosti, promíchávána 16 hodin, promývána nasyceným roztokem kyselého uhličitany sodného a vysušena nad síranem sodným. Suchý roztok je odpařen do sucha a surový produkt je v etanolu zahříván pod zpětným chladičem, ochlazen a filtrován. Výtěžek produktu je 65 % teorie. Teplota tání je 168–170 °C.

(IČ N-O 1350 cm⁻¹, SO 1050 cm⁻¹.)

Analýza:

Výpočet pro C₁₂H₈Cl₃NO₂S

C 42,82; H 2,39; N 4,16; S 9,54.

Nalezeno:

C 42,01; H 2,32; N 4,18; S 9,74.

Příklad 14

2-(2,6-Dichlorfenylmetylsulfonyl)pyridin-N-oxid

Směs 37 g (0,1 molu) 40% roztoku sodné soli 2-merkaptopyridin-N-oxidu a 19,5 g (0,1 molu) 2,6-dichlorbenzylchloridu ve 200 ml etanolu je zahřívána 30 minut na 65 °C, ochlazená a filtrována. Filtrační koláč je dů-

kladně promýván vodou a nakonec 40 ml acetonu. Vakuovým vysušením koláče je získáno 25,3 g (92 % teorie) produktu, 2-(2,6-dichlorfenylmetyltio)pyridin-N-oxidu. Teplota tání je 240–241 °C. Struktura byla potvrzena IČ.

Řídká kaše tvořená 29 g (0,1 molu) thiosloučeniny v 300 ml chloroformu při 10 °C je nechána pomalu reagovat se 40 g (0,2 molu) MCPBA (85%) ve 450 ml chloroformu. Směs je ponechána ohřát na okolní teplotu a výsledkem je čistý roztok, který je ponechán 16 hodin. Potom je roztok promýván nasyceným roztokem kyselého uhličitany sodného, vysušen nad síranem hořečnatým a odpařen do sucha. Zbytek je rozmíchán na kaši ve 400 ml vroucího metanolu, ochlazen a filtrován. Výtěžek je 28 g (89 % teorie) produktu. Teplota tání je 214 až 215,5 °C.

Analýza:

Výpočet pro C₁₂H₉Cl₂NO₃S

C 45,32; H 2,83; N 4,40.

Nalezeno:

C 45,67; H 2,89; N 4,55.

Příklad 15

2-(2,3,6-Trichlorfenylmetylsulfonyl)pyridin-N-oxid

Sloučenina 2-(2,3,6-trichlorfenylmetyltio)pyridin-N-oxid je připravena z 2,3,6-trichlorbenzyl chloridu a sodné soli 2-merkaptopyridin-N-oxidu způsobem uvedeným v příkladu 1. Teplota tání je 232–234 °C. Výtěžek je kvantitativní. Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

K řídké kaši, která je tvořena 6,4 g (0,02 molu) thiosloučeniny v 50 ml chloroformu a která je ochlazená na 5–10 °C, je pomalu přidán roztok 8 g (0,04 molu) MCPBA ve 100 ml chloroformu. Teplota reakční směsi je ponechána vzrůst na teplotu okolní, směs je míchána 16 hodin, promývána nasyceným roztokem kyselého uhličitany sodného a sušena nad síranem sodným. Suchý roztok je odpařen do sucha a surový produkt je zahříván v metanolu pod zpětným chladičem. Potom je roztok ochlazen a filtrován. Výtěžek produktu je 6,7 g (95 % teorie). Teplota tání je 194–196 °C. Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

Příklad 16

2-[1-(4-fluorfenyl)etyl-sulfonyl]pyridin-N-oxid

Sloučenina je připravena ze sodné soli 2-merkaptopyridin-N-oxidu a 1-(4-fluorfenyl)etylchloridu způsobem popsáným v příkladu 4. Výtěžek 2-[1-(4-fluorfenyl)etylthio]pyridin-N-oxidu je 40 %. Teplota tání

je 95—97 °C. Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

Oxidace thiosloučeniny (0,04 molu) s (0,08 molu) MCPBA a izolační proces jsou stejné jako v příkladu 7. Výtěžek je 83 %. Teplota tání je 142—144 °C.

Analýza:

Výpočet pro $C_{13}H_{12}FNO_3S$
C 55,50; H 4,30; N 4,98.

Nalezeno:

C 55,47; H 4,61; N 5,07.

Příklad 17

2-[1-(4-Bromfenyl)etyl]sulfonylpyridin-N-oxid

Sloučenina 2-[1-(4-bromfenyl)etylthio]-pyridin-N-oxid je připravena z 1-(bromfenyl)etylchloridu a sodné soli 2-merkaptopyridin-N-oxidu způsobem popsáným v příkla-

du 1. Teplota tání je 113—115 °C. Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

Thiosloučenina (0,05 molu) je oxidována s MCPBA (0,1 molu) a izolována stejným způsobem, jak bylo popsáno v příkladu 9. Výtěžek je 85 %. Struktura byla potvrzena IČ a NMR.

Analýza:

Výpočet pro $C_{13}H_{12}BrNO_3S$
C 45,63; H 3,45; N 4,09.

Nalezeno:

C 45,04; H 3,32; N 4,15.

Stejným způsobem mohou být připraveny sloučeniny uvedené v následující tabulce 1. Tabulka 2 uvádí hodnoty infračervených spekter. Čísla příslušející přípravkům v tabulce 1 jsou používána pro identifikaci sloučenin v následujících příkladech.

Sloučenina 44 v tabulce 1 také obsahuje menší množství 4-etylfenyl isomeru.

T a b u l k a 1

Sloučeniny s herbicidními účinky

Příklad	Název	Teplota tání °C	Analýza			H	IČ	Vypočteno/Nalezeno	
			C					N	S
12	2-(2,2-dichlor-1-methylcyklopropylmethylsulfonyl)pyridin-N-oxid	93—95	40,50			3,72		4,73	10,81
28	2-(2,2-dichlorcyklopropylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	103—105	40,51			3,87	IČ	4,59	10,94
24	2-(1-naftylmethylsulfonyl)pyridin-N-oxid	183—186					IČ		
20	2-(fenylmethylsulfonyl)pyridin-N-oxid	126—128					IČ		
21	2-(3,4-dimethylfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	165—167	60,63			5,45		5,05	11,54
22	2-(4-methylfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	149—151	60,77			5,73	IČ	5,03	11,71
23	2-(4-chlorfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	154—155					IČ		
1	2-(2,5-dimethylfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	156—158	60,63			5,45		5,05	11,54
26	2-(4-nitrofenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	215—216	60,66			5,56	IČ	5,18	11,81
11	2-(2-methylfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	159—161							
14	2-(2,6-dichlorfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	214—216	59,31			4,93		5,32	
2	2-(2,4,6-trimethylfenylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	173—175	59,30			5,21		5,31	
33	2-[(3-trifluormethylfenyl)methylsulfonyl]-pyridin-N-oxid	125—127	45,37			2,83		4,40	
34	2-(2,4-dichlorfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	154—156	45,67			2,89		4,55	
9	2-(1-fenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	141—143	61,90			5,84		4,81	
35	2-(4-metoxifenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	131—133	61,97			5,06		4,79	
			49,10			3,16		4,41	
			48,86			2,73	IČ	4,20	
			59,40			4,95		5,32	
			59,03			4,90	IČ	5,35	

Příklad	Název	Teplota tání °C	Analýza			Vypočteno/Nalezeno	
			C	H	IČ	N	S
31	2-{2-chlorfenylmethylsulfonyl}-pyridin-N-oxid	151—152			IČ		
37	2-{difenylylmethylsulfonyl}pyridin-N-oxid	204—205	66,40 66,26	4,61 4,71		4,31 4,40	
36	2-{[2-metoxi-5-nitrofenyl]methylsulfonyl}-pyridin-N-oxid	226—227			IČ		
42	2-{2-fluorfenylmethylsulfonyl}-pyridin-N-oxid	151—153	54,00 54,03	3,74 3,79		5,24 5,31	
41	2-{[3,4-dioxymetylen-6-chlorfenyl]methylsulfonyl}pyridin-N-oxid	179—180	47,60 46,87	3,06 2,83		4,28 4,23	
44	2-{2-etylphenylmethylsulfonyl}-pyridin-N-oxid	—			IČ		
55	2-{3-methylfenylmethylsulfonyl}-pyridin-N-oxid	171—173			IČ		
48	2-{2-kyanofenylmethylsulfonyl}-pyridin-N-oxid	188—190	56,90 57,14	3,65 3,98		10,21 10,22	
62	2-{3-fluorfenylmethylsulfonyl}-pyridin-N-oxid	138—140			IČ		
64	2-{4-fluorfenylmethylsulfonyl}-pyridin-N-oxid	136—138			IČ		
40	2-{cinnamylthio}pyridin-N-oxid	122—124 188—191	61,00 60,32	4,72 4,57		5,09 5,03	
4	2-[1-(4-chlorfenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid	olej			IČ		
38	2-{isopropylmethylsulfonyl}-pyridin-N-oxid	olej			IČ		
39	2-{fenylethylsulfonyl}pyridin-N-oxid	99—100			IČ		
43	2-{1-ethylpentylsulfonyl}pyridin-N-oxid	olej			IČ		
45	2-{cyklohexylsulfonyl}pyridin-N-oxid	135—138 110—114	47,75 47,86	5,51 5,57		6,96 6,78	
49	2-{2-propylsulfonyl}pyridin-N-oxid				IČ		
47	2-{cyklopentylsulfonyl}pyridin-N-oxid	103—107	56,50 57,14	6,66 6,80		5,50 5,55	
3	2-{2,6-dichlorfenylmethylsulfinyl}-pyridin-N-oxid	135—137	47,65 47,25	2,98 2,95		4,64 4,25	

Příklad	Název	Teplota tání °C	Analýza		Vypočteno/Nalezeno	
			C	H	N	S
46	2-(2,5-dimethylfenylmethylsulfanyl)-pyridin-N-oxid	142—144	64,80 64,43	5,64 5,67	5,26 5,13	
54	2-(3-methylfenylmethylsulfanyl)-pyridin-N-oxid	67—71	63,20 63,14	5,26 5,71	5,66 5,73	
10	2-(2,4-dichlorfenylmethylsulfanyl)-pyridin-N-oxid	138—141			IČ	
52	2-(4-metoxymethylmethylsulfanyl)-pyridin-N-oxid	140—143			IČ	
53	2-(fenylmethylsulfanyl)pyridin-N-oxid	119—122			IČ	
51	2-[(3-trifluormethylfenyl)methylsulfanyl]-pyridin-N-oxid	104—108	51,80 52,13	3,34 3,35	4,65 4,75	
56	2-(2,4,6-trimethylfenylmethylsulfanyl)-pyridin-N-oxid	164—166	65,50 66,11	6,18 6,49	5,09 5,15	
57	2-(2-chlorfenylmethylsulfanyl)pyridin-N-oxid	124—127	53,65 53,91	3,73 4,11	5,22 5,25	
58	2-(3,4-dimethylfenylmethylsulfanyl)-pyridin-N-oxid	123—126	64,43 64,89	5,75 6,08	5,36 5,40	
59	2-(2-methylfenylmethylsulfanyl)-pyridin-N-oxid	99—102	63,14 62,66	5,30 5,31	5,66 5,45	12,96 12,57
60	2-(2-kyanofenylmethylsulfanyl)-pyridin-N-oxid	158—161	60,45 60,03	3,90 3,86	10,84 10,57	
61	2-(4-methylfenylmethylsulfanyl)-pyridin-N-oxid	101—103	63,14 63,57	5,30 5,43	5,66 5,48	12,96 13,29
63	2-(4-fluorofenylmethylsulfanyl)-pyridin-N-oxid	100—103			IČ	
65	2-(3-fluorofenylmethylsulfanyl)pyridin-N-oxid	70—74			IČ	
29	2-ethylsulfanylpyridin-N-oxid	94—96			IČ	
32	2-kyanomethylsulfanylpyridin-N-oxid	164—165			IČ	
66	2-(2-fluorofenylmethylsulfanyl)-pyridin-N-oxid	110—113	57,40 57,43	3,98 3,95	5,57 5,68	
67	2-(difenylmethylsulfanyl)pyridin-N-oxid	188—191			IČ	
27	2-(cyklohexylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	144—145			IČ	

Příklad	Název	Teplota tání °C	Analýza		Vypočteno/Nalezeno	
			C	H	N	S
68	2-(2-metoxo-5-metylfenylmetylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	115—118				
69	2-(2-brom-5-metoxifenylmetylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	157—158				
70	2-(pentachlorfenylmetylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	235—238				
15	2-(2,3,6-trichlorfenylmetylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	194—196				
72	2-(4-kyanofenylmetylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	215—217				
30	2-(2-benzothiazolylmetylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	175—176	50,95 49,9	3,27 3,54	9,15 11,03	20,9 18,85
7	2-[1-(2-naftyl)etylsulfonyl]pyridin-N-oxid	144—146				
74	2-(2,5-diisopropylfenylmetylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	120—123	64,84 64,10	6,95 6,89	4,20 4,31	
76	2-(1-fenylbutylsulfonyl)pyridin-N-oxid	145—148	61,83 61,53	5,88 5,85	4,81 4,95	
5	2-[1-(4-metylfenyl)etylsulfonyl]-pyridin-N-oxid	158—160	60,35 61,18	5,45 5,70	5,05 5,22	
78	2-[1-(thienyl)etylsulfonyl]pyridin-N-oxid	147—149	49,05 48,90	4,12 4,39	5,20 5,21	
16	2-[1-(4-fluorfenyl)etylsulfonyl]-pyridin-N-oxid	142—144	55,50 55,47	4,30 4,61	4,98 5,07	
6	2-[1-(2,5-dimetylfenyl)etylsulfonyl]-pyridin-N-oxid	160—163				
17	2-[1-(4-bromfenyl)etylsulfonyl]-pyridin-N-oxid	193—195	45,63 45,04	3,45 3,32	4,09 4,15	
81	2-[1-fenylpropylsulfonyl]pyridin-N-oxid	144—146	60,63 60,57	5,45 5,39	5,05 5,11	
82	2-3,4-dichlorfenylmetylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	170—173	45,30 45,20	2,85 2,41	4,40 4,49	
25	2-[4-chlorfenylmetylsulfinyl]pyridin-N-oxid	104—107				

Příklad	Název	Teplota tání °C	Analýza			Vypočteno/Nalezeno	
			C	H	IČ	N	S
13	2-(2,3,6-trichlorfenyl)methylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	168—170			IČ		
73	2-(4-kyanofenyl)methylsulfonyl)pyridin-N-oxid	155—158			IČ		
79	2-[1-(4-fluorfenyl)etyl]sulfonyl)-pyridin-N-oxid	98—101	58,85	4,56		5,28	
75	2-(2,5-diisopropylfenyl)methylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	83—86	54,94	5,08	IČ	5,34	
77	2-[1-(4-methylfenyl)etyl]sulfonyl)-pyridin-N-oxid	121—123			IČ		
19	2-(2,2-dichlorcyklopropyl)methylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	olej			IČ		
50	2-(fenyletylsulfonyl)pyridin-N-oxid	olej			IČ		
80	2-[1-(4-bromfenyl)etyl]sulfonyl)-pyridin-N-oxid	177—180			IČ		
83	2-(3,4-dichlorfenyl)methylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	133—135	47,70	3,00		4,64	
84	2-(3-bromfenyl)methylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	145—147	47,44	2,92	IČ	4,71	
86	2-[1-(3,4-dichlorfenyl)etyl]sulfonyl)-pyridin-N-oxid	129—134			IČ		
88	2-(3,4-metyléndioxyfenyl)methylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	163—165			IČ		
91	2-[α -(4-chlorfenyl)fenyl]methylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	165—168			IČ		
18	2-(2,3,6-trimethylfenyl)methylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	155			IČ		
85	2-(3-bromfenyl)methylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	115—117			IČ		
87	2-(3,4-metyléndioxyfenyl)methylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	171—173			IČ		
89	2-[2-pyridyl]methylsulfonyl)pyridin-N-oxid	128—131			IČ		
90	2-[α -(4-chlorfenyl)fenyl]methylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	109—114			IČ		

Příklad	Název	Teplota tání °C	C	Analýza	H	Vypočteno/Nalezeno N S
94	2-(2-nitrofenylmethylsulfinyl)pyridin-N-oxid	165—167				IČ
8	2-(2,3,6-trimethylfenylmethylsulfinyl)-pyridin-N-oxid	72—75				IČ
96	2-(2-metyl-1-naftylmethylsulfinyl)-pyridin-N-oxid	127—130				IČ
98	2-(2-jodofenylmethylsulfinyl)-pyridin-N-oxid	160—163				IČ
101	2-[4-(2,2-dichlorcyklopropyl)fenylmethylsulfinyl]pyridin-N-oxid	olej				IČ
103	2-[1-(1-naftyl)ethylsulfinyl]-pyridin-N-oxid	146—147				IČ
93	2-(2-nitrofenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	155—158				IČ
92	2-[1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid	172—175				IČ
95	2-(2-metyl-1-naftylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	195—198				IČ
97	2-(2-jodofenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	142—146				IČ
99	2-[1-(4-nitrofenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid	167—171				IČ
100	2-[4-(2,2-dichlorcyklopropyl)fenylmethylsulfonyl]pyridin-N-oxid	olej				IČ
104	2-[α -(2-methylfenyl)fenylmethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid	122—125	67,24 66,52	5,05 5,29		4,13 4,13
102	2-[1-(1-naftyl)ethylsulfonyl]pyridin-N-oxid	vosk				IČ
105	2-[1-(4-methylsulfonylfenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid	237—239				IČ
106	2-[1-(4-methylsulfonylfenyl)ethylsulfinyl]pyridin-N-oxid	149—150				IČ
107	2-(3,4-dimetoxyfenylmethylsulfinyl)-pyridin-N-oxid	133—135				IČ
108	2-(3,4-dimetoxyfenylmethylsulfinyl)-pyridin-N-oxid	159—161				IČ
109	2-[1-(2,5-diethylfenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid	124—127				IČ

Příklad	Název	Teplota tání °C	Analýza		H	IČ	Vypočteno/Nalezeno	
			C				N	S
110	2-(cyklopentylsulfonyl)pyridin-N-oxid	107—109				IČ		
111	2-(2,5-dimethoxyfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	129—132				IČ		
112	2-(2,5-dimethoxyfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	136—138				IČ		
113	2-(2-etoxyfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	135—138				IČ		
114	2-(2-etoxyfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	145—147				IČ		
34	2-(2,4-dichlor-fenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	154—156				IČ		
9	2-(1-fenylethylsulfonyl)pyridin-N-oxid	141—143	59,40 59,03		4,95 4,90		5,32 5,35	
35	2-(4-methoxyfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	131—133				IČ		
31	2-(2-chlor-fenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	151—152				IČ		
37	2-(difenylmethylsulfonyl)pyridin-N-oxid	204—205	66,40 66,26		4,61 4,71		4,31 4,40	
36	2-[(2-methoxy-5-nitrofenyl)methylsulfonyl]pyridin-N-oxid	226—227				IČ		
42	2-(2-fluor-fenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	151—153	54,00 54,03		3,74 3,79		5,24 5,31	
41	2-[(3,4-dioxymetylen-6-chlor-fenyl)methylsulfonyl]pyridin-N-oxid	179—180	47,60 46,87		3,06 2,83		4,28 4,23	
44	2-(2-ethyl-fenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	—				IČ		
55	2-(3-methyl-fenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	171—173	56,90 57,14		3,65 3,98		10,21 10,22	
48	2-(2-kyan-fenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	188—190				IČ		
62	2-(3-fluor-fenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	138—140				IČ		
64	2-(4-fluor-fenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid	136—138				IČ		
40	2-(cinnamyltio)pyridin-N-oxid	122—124	61,00 60,32		4,72 4,57		5,09 5,03	
4	2-[1-(4-chlor-fenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid	188—191				IČ		

Tabulka II

Infračervená data^a

Příklad	SO _n	Hlavní pásy (cm ⁻¹) n	N-oxid
12	1315, 1140	2	1280, 844
28	1320, 1145	2	1280, 845
24	1320, 1155	2	1280, 845
20	1320, 1150	2	1280, 840
21	1310, 1140	2	1270, 840
22	1320, 1140	2	1275, 840
23	1320, 1145	2	1280, 840
1	1310, 1130	2	1270, 835
26	1320, 1150	2	1280, 845
11	1310, 1130	2	1270, 840
14	1320, 1120	2	1240, 840
2	1310, 1140	2	1275, 840
33	1320, 1155	2	1280, 840
34	1310, 1140	2	1280, 840
9	1300, 1140	2	1260, 840
35	1310, 1150	2	1250, 840
31	1320, 1160	2	1275, 835
37	1320, 1140	2	1280, 845
36	1320, 1140	2	1275, 835
42	1310, 1120	2	1270, 840
41	1320, 1140	2	1280, 840
44	1320, 1150	2	1270, 840
55	1320, 1120	2	1280, 845
48	1320, 1150	2	1280, 850
62	1330, 1130	2	1290, 845
64	1340, 1160	2	1290, 855
4	1340, 1160	2	1300, 850
38	1320, 1120	2	1275, 840
39	1210, 1125	2	1270, 840
43	1310, 1140	2	1280, 845
45	1310, 1130	2	1250, 840
49	1310, 1150	2	1240, 850
47	1300, 1140	2	1270, 840
3	1050	1	1260, 840
46	1055	1	1260, 830
54	1040	1	1250, 835
10	1050	1	1240, 840
52	1040	1	1250, 835
53	1050	1	1240, 835
51	1060	1	1250, 840
56	1050	1	1255, 840
57	1050	1	1260, 845
58	1055	1	1260, 840
59	1060	1	1260, 845
60	1055	1	1260, 840
61	1050	1	1260, 840
63	1060	1	1260, 845
65	1050	1	1260, 840
29	1040	1	1240, 830
32	1050	1	1240, 845
66	1065	1	1270, 850
67	1065	1	1270, 845
27	1300, 1130	2	1285, 840
68	1310, 1140	2	1260, 840
69	1320, 1140	2	1260, 845
70	1330, 1130	2	1280, 850
15	1325, 1125	2	1240, 850
72	1310, 1140	2	1280, 850
30	1330, 1155	2	1280, 840
7	1310, 1140	2	1275, 855
74	1320, 1140	2	1275, 845

Příklad	SO _n	Hlavní pásy (cm ⁻¹) n	N-oxid
76	1320, 1145	2	1280, 850
5	1315, 1140	2	1275, 845
78	1220, 1155	2	1280, 850
16	1310, 1140	2	1280, 840
6	1315, 1145	2	1275, 845
17	1310, 1140	2	1275, 845
81	1320, 1150	2	1280, 850
82	1335, 1150	2	1280, 850
25	1050	1	1245, 840
71	1050	1	1260, 840
13	1040	1	1260, 825
73	1045	1	1240, 840
79	1025	1	1245, 840
75	1040	1	1250, 840
77	1030	1	1240, 840
19	1050	1	1260, 840
50	1050	1	1250, 845
80	1055	1	1250, 840
83	1045	1	1250, 840
84	1320, 1130	2	1275, 840
86	1320, 1140	2	1280, 845
88	1310, 1120	2	1250, 845
91	1310, 1140	2	1270, 845
18	1315, 1150	2	1275, 845
85	1045	1	1250, 840
87	1040	1	1260, 820
89	1050	1	1240, 835
90	1045	1	1235, 840
93	1330, 1140	2	1280, 845
92	1310, 1140	2	1270, 845
95	1320, 1130	2	1260, 840
97	1320, 1130	2	1230, 840
99	1320, 1140	2	1270, 845
100	1320, 1120	2	1275, 845
104	1320, 1145	2	1280, 850
102	1310, 1140	2	1280, 845
94	1050	1	1250, 840
8	1045	1	1240, 840
96	1040	1	1240, 835
98	1040	1	1250, 835
101	1050	1	1350, 840
103	1050	1	1240, 840
105	1140, 1310	2	1270, 845
106	1140, 1300 (SO 1050)	2 1	1240, 890
107	1040	1	1250, 840
108	1140, 1320	2	1260, 840
109	1145, 1320	2	1280, 845
110	1140, 1300	2	1240, 840
111	1130, 1315	2	1230, 845
112	1040	1	1230, 840
113	1050	1	1245, 835
114	1130, 1315	2	1250, 840

Příklad 115.

Pro ilustraci účinnosti popsaných 2-sulfinylpyridin-N-oxidů a 2-sulfonylpyridin-N-oxidů jako preemergentních herbicidů se rozpustí 600 mg látky v 100 ml organického rozpouštědla (např. acetonu) a přidá se 30 mg konvenčního emulgačního činidla (isooktylpolyethoxyethanolu). Roztok se zředí destilovanou vodou na objem 100 ml. Dvacet mililitrů tohoto roztoku o koncentraci 6 000 ppm se zředí destilovanou vodou na koncentraci 250 ppm. Látka se aplikuje v dávce 11,21 kg/ha postřikem 46 ml roztoku o koncentraci 250 ppm na povrch půdy v květináči z plastické hmoty o průměru 0,114

metru, osetém semeny následujících plevelů: laskavec ohnutý (*Amaranthus retroflexus* L.), šrucha zelná (*Portulaca oleracea* L.) nebo durman panenská okurka (*Datura stramonium* L.), povijnice nachová [*Ipomea purpurea* (L.) Roth], rosička lysá [*Digitaria ischaemum* (Schreb.) Muhl.], ježatka kuří noha [*Echinochloa crusgalli* (L.) Beauv.] a bér (*Setaria faberi* Herrm.). Účinnost proti plevelným rostlinám v procentech ve srovnání s neošetřenými rostlinami jako kontrolou byla stanovena dva týdny po ošetření. V tabulce III jsou uvedeny výsledky zkoušek preemergentních herbicidů podle vynálezu, připravených podle výše uvedených příkladů.

Tabulka III

Herbicidní aktivita 2-sulfinyl a 2-sulfonylpyridin-N-oxidu

Vyhubený plevel v procentech

Příklad	Laskavec ohnutý	Šrucha zelná*) Durman panenská okurka	Povijnice nachová	Ježatka kuří noha	Rosička lysá	Bér
19	50	0*)	15	100	100	100
12	15	90*)	0	95	100	100
20	25	100*)	0	98	98	100
21	100	100	90	100	100	100
22	100	90	0	100	100	100
23	100	75	0	98	100	100
24	100	100	5	98	100	100
25	100	98	25	98	100	100
1	100	100	100	100	100	100
26	20	0	0	90	100	95
27	50	0	0	98	100	100
28	98	0	0	98	100	98
29	0	0	0	98	100	100
30	95	0	0	60	90	90
31	100	0	0	100	100	100
11	85	80	25	98	100	100
32	95	95	20	90	95	95
2	100	0	20	95	100	100
19	100	80	80	95	100	100
33	100	50	25	90	100	100
34	100	20	0	95	100	100
9	100	100	95	95	100	100
35	100	0	0	95	100	100
36	98	0	0	98	98	95
37	0	0	0	90	90	75
38	100	0	0	100	100	100
39	0	25	0	85	85	85
8	100	0	94	100	100	100
40	0	0	0	75	98	100
41	100	0	0	95	100	100
42	100	70	0	90	100	100
43	75	0	0	95	98	98
44	100	0	0	98	100	100
45	80	0	0	90	90	90
46	100	0	20	98	100	100
47	95	0	0	98	98	98
48	100	65	0	98	98	98
49	100	50	0	98	98	98

201538

Příklad	Laskavec ohnutý	Durman panenská okurka	Povijnice nachová	Ježatka kuří noha	Rosička lysá	Bér
10	98	40	70	100	100	100
50	98	0	0	95	98	98
51	98	0	30	98	100	100
52	95	0	10	98	98	98
53	85	0	65	98	98	98
54	40	0	15	98	98	98
55	100	0	0	100	100	100
56	100	0	50	98	98	100
57	100	25	40	98	98	98
58	100	20	0	95	98	98
59	100	0	85	98	98	100
60	100	0	85	98	98	100
61	95	10	25	95	98	98
62	100	0	35	95	98	98
63	100	0	0	90	98	98
64	100	0	0	85	85	90
65	100	0	35	98	100	100
66	100	0	50	95	98	100
67	100	0	0	98	98	98
4	100	25	0	100	100	100
68	100	0	0	100	100	100
69	100	0	0	100	100	100
70	95	—	—	60	50	30
71	100	0	0	100	100	100
15	100	100	15	100	100	100
13	100	75	100	100	100	100
72	95	0	0	95	98	98
73	100	0	0	98	98	98
74	0	50	0	98	98	100
75	0	0	0	98	98	98
76	0	0	90	98	98	98
5	95	0	50	98	98	98
77	—	—	—	100	100	100
78	0	0	0	98	98	98
16	100	85	98	100	100	100
6	95	80	95	100	100	100
79	—	25	—	100	100	100
7	—	35	0	100	100	100
80	0	0	0	98	100	100
17	0	0	0	98	100	100
81	0	0	0	98	100	100
82	0	0	0	50	75	100
83	100	0	0	100	100	100
84	100	0	0	100	100	100
85	100	0	0	98	100	100
86	100	100	0	100	100	100
87	100	0	0	98	100	100
88	100	0	0	100	100	100
89	—	—	—	100	100	100
90	0	0	0	80	80	80
91	50	0	0	90	85	85
18	100	30	100	100	100	100
92	100	95	75	98	98	98
93	100	95	65	98	98	98
94	100	60	85	100	100	100
8	100	0	100	100	100	100
95	100	0	0	95	100	100
96	100	0	0	100	100	100

Příklad	19			20		
	Laska/vec ohnutý	Durman panenská okurka	Povijnice nachová	Ježatka kuří noha	Rosička lysá	Bér
97	100	0	0	100	100	100
98	100	0	50	100	100	100
99	100	0	0	100	100	100
100	100	0	0	95	100	100
101	100	0	80	100	100	100
102	100	100	100	100	100	100
103	30	30	0	30	20	20
104	0	0	0	30	10	10
105	30	30	0	85	100	100
106	0	0	0	70	100	100
107	100	—	0	95	100	95
108	100	—	0	95	98	98
109	0	—	95	50	95	95
110	0	0	5	98	95	95
111	90	0	62	95	95	95
112	20	0	0	80	80	80
113	0	0	25	95	95	95
114	100	0	25	98	98	98

Příklad 116

Selektivní účinek herbicidů je žádoucí, pokud umožňuje hubení plevelů vzrostlého mezi žádanými užitkovými rostlinami. Ke zjištění použitelnosti sloučenin podle vynálezu jako selektivních preemergentních herbicidů se rozpustí 0,8 g látky v 50 ml organického rozpouštědla, jako je aceton, obsahujícího 25 mg konvenčního emulgačního činidla např. isooktylpolyethoxyetha-

nolu, a aplikuje se postřikem v dávce 1,81 kg aktivní látky ve 113,5 l vody na 0,4047 hektaru na povrch půdy na ploše 0,38 m × 0,51 m. Semena plevelů a užitkových rostlin byla do půdy oseta před ošetřením. Podíl vyhubeného plevelu v procentech a poškozených užitkových rostlin v procentech byl stanoven tři týdny po ošetření. Tabulka IV ukazuje využití těchto látek jako selektivních preemergentních herbicidů.

Tabulka IV

Test selektivní účinnosti preemergentních herbicidů

Poškození užitkových rostlin v %

Příklad	Len	Vojtěška	Bavlna	Sójové boby	Burské oříšky
1	0	10	0	0	0
14	0	0	0	0	0
9	50	10	0	75	0

Vyhubený plevel v %

Příklad	Laskavec ohnutý	Šrucha zelná	Oves hluchý	Proso	Bér	Ježatka kuří noha
1	98	100	100	100	100	100
14	70	100	100	100	100	100
9	100	100	100	100	100	100

Příklad 117

Pro zjištění účinnosti při dávce 2,24 kg/ha bylo 46 ml roztoku o koncentraci 50 ppm (příklad 115) aplikováno postřikem na povrch půdy v květináči o průměru 0,114 m. Semena několika druhů plevelů byla zase-

ta do půdy v každém květináči před chemickým ošetřením. Podíl vyhubeného plevelu v procentech ve srovnání s neošetřenými kontrolními rostlinami byl stanoven dva týdny po vzejití. Tabulka V ukazuje výsledky testu účinnosti při dávce 2,24 kg/ha.

Tabulka V

Herbicidní aktivita při dávce 2,24 kg/ha

Vyhubený plevel v %:

Příklad	Stupeň oxidace	Ježatka kuří noha	Bér sivý	Rosička lysá	Bér zelený	Oves hluchý	Proso
58	sulfoxid	90	90	80	50	0	100
21	sulfon	100	100	90	75	100	100
61	sulfoxid	90	70	85	70	0	95
22	sulfon	100	100	100	100	90	100
25	sulfoxid	100	90	100	90	90	100
23	sulfon	95	100	100	100	90	100
46	sulfoxid	100	100	100	100	90	100
1	sulfon	100	100	100	100	100	100
59	sulfoxid	95	95	95	95	0	100
11	sulfon	100	100	100	100	95	100
56	sulfoxid	100	100	100	95	50	100
2	sulfon	100	100	100	100	85	100
51	sulfoxid	95	95	90	90	20	100
33	sulfon	90	95	95	60	40	100
55	sulfon	85	70	100	70	20	100

Tabulka VI

Herbicidní aktivita při dávce 0,56 kg/ha

Vyhubený plevel v %:

Příklad	Stupeň oxidace	Ježatka kuří noha	Bér sivý	Rosička lysá	Bér zelený	Oves hluchý	Proso
57	sulfoxid	90	80	85	40	0	100
31	sulfon	90	95	100	50	30	100
3	sulfoxid	100	100	100	100	90	100
14	sulfon	100	100	100	95	60	100
10	sulfoxid	95	100	100	85	20	100
34	sulfon	95	100	85	80	50	100

Příklad 118

c) Fenol (90% vodný roztok) 178,5 g

Níže jsou uvedeny příklady přípravků, které se podle tohoto vynálezu mohou používat. Uvedené příklady však neomezují rozsah vynálezu.

1. 9,6 % aktivní látky v emulgovatelném koncentrátu (0,453 kg/3,78 l)

- a) 2-(2,5-dimethylfenylmethylsulfonyl)pyridin-N-oxid 0,6 g
- b) Směs sulfonátů rozpustných v oleji s polyoxyethylenetherem Emcol N139-BU (obchodní značka) Witco Chemical Corp.; např. nonylfenolpolyoxyethylen a kalciumdodecylbenzensulfonát 0,55 g
- c) Chloroform 2,4 g
- d) Benzaldehyd 2,7 g

2. 11,3 % aktivní látky v rozpustném koncentrátu (0,453 kg/3,78 l)

- a) 2-(fenylmethylsulfonyl)pyridin-N-oxid 24 g
- b) Směs sulfonátů rozpustných v oleji s polyoxyethylenetherem Emcol N5003 (obchodní značka) Witco Chemical Corp.; např. natriumligninsulfonát a polykondensát ethylenoxidu, propylenoxid a propylenglykol 12,0 g

3. 50 % aktivní látky ve smáčivém prášku

- a) 2-(2,5-dimethylfenylmethylsulfonyl)pyridin-N-oxid 300 g
- b) Alkarylpolyletheralkohol OPE (oktylfenoxypolyethoxyethanol) [Triton X-120 (obchodní značka), Rohm & Hass] 6 g
- c) Natrium-N-methyl-N-palmitoyltaurát [Igepon TN-74 (obchodní značka) GAF Corp.] 6 g
- d) Polymerovaná sodná sůl alkylnaftalensulfonové kyseliny [Daxed 11 (obchodní značka) Dewey & Almy Chemical Company] 12 g
- e) Kaolinitický jíla [Dixie Clay (obchodní značka)] 84 g
- f) Hydratovaný amorfni kysličník křemičitý [Hi Sil 233 (obchodní značka)] 192 g

4. 5 % aktivní látky — granule

- a) 2-(2,5-dimethylfenylmethylsulfonyl)pyridin-N-oxid 1,0 g
- b) Methylenchlorid 9,0 g
- c) Výše uvedeným roztokem se postřikuje hydratovaný křemičitan hořečnatohlinitý 25/50 mesh [Attaclay (obchodní značka)] 19,0 g

Použití přípravků obsahujících nové látky pro hubení plevelů reprezentuje zvlášť výhodný způsob podle vynálezu, neboť s těmito herbicidními přípravky lze dosáhnout neobvykle efektivních výsledků.

Příklad 119

Bylo provedeno porovnání účinků látek S734 (viz příklad 1) a R750 (viz příklad 6) s různými známými herbicidními látkami.

A. Chemická identita dále jmenovaných herbicidů porovnáváných se sloučeninou S734 pro testy se šáchorem je následující:

LASSO (alachlor) 2-chlor-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilid
 VERNAM (vernolat) S-propyl-dipropylthio-karbamat
 DESTUN (perfluidon) 1,1,1-trifluor-N-[2-methyl-4-(fenylsulfonyl)fenyl]methansulfonamid
 ROUNDUP (glyphosat) N-(fosfonomethyl)-glycin
 BASAGRAN (bentazon) 3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4-(3H)-on-2,2-dioxid
 MSMA (mea) kyselina methanarsonová
 DUAL (metolachlor) 2-chlor-N-(2-ethyl-6-methylfenyl)-N-(2-methoxy-1-methyl-ethyl)acetamid

B. Skleníkové testy se sloučeninami S734 (příklad 6) a R750 (příklad 1) byly prováděny následujícím způsobem:

Půda tří různých typů byla umístěna v kořenáčích z umělé hmoty průměru 11,4 cm. Tři hlízy šáchoru [*Cyperus rotundus* L., šáchor okrouhlý nebo *Cyperus esculentus* L., šáchor jedlý] byly umístěny 1,27 cm pod povrchem půdy v každém kořenáči. Roztok 250 ppm S734 nebo R750 byl připraven rozpuštěním 25 mg chemické sloučeniny v 5 ml acetonu obsahujícího 15 mg obvyklého emulgačního činidla [například isooktylpolylethoxyethanolu, obchodní značka „Triton X100“] a přidáním destilované vody k doplnění objemu na 100 ml. Tento 250 ppm roztok byl potom ředěn destilovanou vodou za účelem přípravy roztoků o koncentraci 12,5, 6,25 a 3,12 ppm. Příslušnými roztoky byl zalit povrch půdy v dávce 46 ml na kořenáč. Dávky aktivních složek byly 0,56 kg/ha, 0,28 kg/ha a 0,14 kg/ha po zalití roztoky o koncentraci 12,5, 6,25 a 3,12 ppm. Komerční produkty byly ředěny destilovanou vodou na příslušné koncentrace pro uvedené dávky aplikace aktivních složek a nality na povrch půdy, jak bylo naznačeno výše. Procento kontroly šáchoru bylo stanoveno vizuálně porovnáním s neošetřenými kontrolními kořenáči 6 týdnů po ošetření.

Polní testy byly prováděny obvyklou polní pokusnou technikou. Půda oblastí normálně zamořená silně trávou nebo šáchorem, byla kypřena a urovňována typicky oráním a

kultivací. Parcely byly změřeny a označeny použitým ošetřením. Typická velikost parcely byla 1,83 m × 7,62 m pro S734 (příklad 6) a R750 (příklad 1), které byly před tím upraveny do formy 50% smáčivého prášku (příklad 118—3), byly smíchány s vodou v dávkách 0,11 kg až 1,36 kg na 75,68 litrů. Rozprašovací směsi byly aplikovány na připravenou půdu v dávkách 187 litrů na hektar ručním rozprašovačem tlakovaným 2,11 kg/cm² pomocí kysličníku uhlíčitýho.

Aplikace vpravení před kultivací (dále zkráceně PPI) byly připraveny před setím obilnin, například sójových bobů [*Glycine max.* (L) Mett] a byly následovány bezprostředně lehkou kultivací hlubokou 5,08 cm. Aplikace před vzejitím (dále zkráceně PRE) byly prováděny po nasetí obilí, avšak před vzejitím plevelu nebo obilí.

Aplikace před vzejitím nebyly následovány lehkou kultivací. Komerční herbicidy byly smíchány s vodou a aplikovány výše uvedeným způsobem pro PRE a PPI ošetření. Komerční herbicidy po vzejití (dále zkráceně POST) byly aplikovány v době, kdy šáchor byl 15,24 cm vysoký. Procento kontroly plevelu bylo stanoveno vizuálním srovnáním s neošetřenými kontrolami 16 až 75 dní po ošetření.

Poznámky:

Vysvětlení zkratk používaných v následujících tabulkách a ve výše uvedeném příkladě:

Vpraveno před kultivací (PPI), před vzejitím (PRE) a po vzejití (POST).

V tabulce II „procento pokrytí půdy“ se týká poměrného množství plevelu přítomného v neošetřené půdě. V tomto příkladu bylo 56,7 % (průměr všech kontrol) neošetřené půdy pokryto plevelem. Procento kontroly ošetřených parcel bylo potom srovnáno s parcelami s 56,7 % pokryté půdy.

S734 je jednoznačně účinnější než R750, například (tabulka II) 2,24 kg/ha S734 hubí 98 % kontrolovaného šáchoru okrouhlého, zatímco 2,24 kg/ha R750 hubí za dobu 2,5 měsíců jen 40 % kontrolovaného šáchoru.

Typy půd pro skleníkové testy byly následující:

„Sanford“

Písek obsahující 1,4 % organické hmoty—O. M.

„Decatur“

Jíl obsahující 12,7 % organické hmoty—O. M.

„Ahaskie“

Pískovitý jíl obsahující 3,1 % organické hmoty.

Zkratky mají následující významy:

2% O. M. — Půda obsahovala 2 % organické hmoty. Organická hmota je důležitá, protože může vázat a inaktivovat některá pesticida aplikovaná do půdy.

Dual pre— Herbicid DUAL (metolachlor) byl aplikován před vzejitím.

Merlík, laskavec týká se „šírokolistých“ plevelů merlíku bílého a laskavce ohnutého.

Merlík bílý (*Chenopodium album* L.)
Laskavec ohnutý (*Amaranthus retroflexus* L.)

R750 — S734

Kontrolní test šáchoru (Sanford, Florida)

Odečítání pod 2,5 měsíci

Čím ošetřeno	Dávka	Procento kontroly šáchoru okrouhlého:
S734 PPI	2,24 kg/ha	98
R750 PPI	2,24 kg/ha	40
VERNAM PPI	2,24 kg/ha	60
DESTUN PRE	2,24 kg/ha	75
ROUNDUP POST	1,12 kg/ha	40
BASAGRAN POST	1,12 kg/ha	20
MSMA POST	2,24 kg/ha	0

R750 — S734

Kontrolní test šáchoru (Odenburg, La.)

Odečítání po 2 měsících

Čím ošetřeno	Dávka	Procento kontroly šáchoru jedlého	Poznámky
R750 PPI	1,12 kg/ha	0	Poněkud byl inhibován růst kořenů, avšak tvořily se oříšky
R750 PPI	2,24 kg/ha	68	
R750 PPI	3,36 kg/ha	86	
S734 PPI	1,12 kg/ha	39	Inhibice růstu kořenů a tvorby oříšků
S734 PPI	2,24 kg/ha	71	
S734 PPI	3,36 kg/ha	89	
LASSO PPI	2,24 kg/ha	15	
LASSO PPI	4,48 kg/ha	26	
Kontrola	—	0	

Pískovitý jíl — 2 % organického materiálu O. M.
Nepozorováno poškození sójových bobů.

R750 — S734

Kontrolní test šáchoru jedlého (Cerro Gords, Illinois)

Odečítání po 6 týdnech

Čím ošetřeno	Dávka	Procento kontroly šáchoru jedlého
R750 PPI	3,36 kg/ha	90,0
S734 PPI	3,36 kg/ha	96,0
LASSO PPI	3,36 kg/ha	80,0
VERNAM PPI	3,73 kg/ha	93,3
Kontrola — v % pokrytí půdy		(56,7)

R750 — S734
Kontrolní test s plevelem
(Ohio)

Čím ošetřeno	Dávka	Procento kontroly plevelu širokolisté (merlík, laskavec)	trávy (bér zelený, texaské proso)
R750 PRE	1,12 kg/ha	35	45
R750 PRE	2,24 kg/ha	40	65
S734 PRE	1,12 kg/ha	45	60
S734 PRE	2,24 kg/ha	65	85
LASSO PRE	3,36 kg/ha	75	80
DUAL PRE	3,36 kg/ha	80	95

Půda — Crosby Silty Clay 2 1/2% O. M.

Kontrola šáchoru nemohla být provedena v důsledku chabého stavu.

S734
Kontrolní test šáchoru (Sanford, Florida)
Podzim

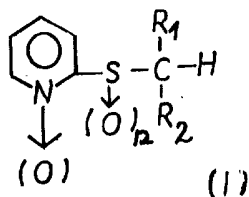
Čím ošetřeno	Dávka	Procento kontroly šáchoru okrouhlého	
		Odečítání za 16 dní	Odečítání za 2,5 měsíce
S734 PPI	0,28 kg/ha	71	55
S734 PPI	0,56 kg/ha	88	75
S734 PPI	1,12 kg/ha	93	88
S734 PPI	2,24 kg/ha	97	90
Vernam PPI	2,24 kg/ha	94	80
R750 PPI	2,24 kg/ha	—	(40) Jaro

S734
Kontrolní test šáchoru (Sanford, Florida)
Podzim

Čím ošetřeno	Dávka	Procento kontroly šáchoru okrouhlého	
		Odečítání za 16 dní	Odečítání za 2,5 měsíce
S734 PPI	0,28 kg/ha	71	55
S734 PPI	0,56 kg/ha	88	75
S734 PPI	1,12 kg/ha	93	88
S734 PPI	2,24 kg/ha	97	90
Vernam PPI	2,24 kg/ha	94	80
R750 PPI	2,24 kg/ha	—	(40) Jaro

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačený tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu 2-sulfinyl- nebo 2-sulfonylpyridin-N-oxidu obecného vzorce I,



kde

n je 1 nebo 2,

R1 je vodík, C1—C3—alkyl nebo fenyl,

R2 má jeden z následujících významů: je-li R1 vodík, pak R2 je cyklohexyl, 2,2-dichlorcyklopropyl, 2,2-dichlor-1-methylcyklopropyl, propenyl, benzyl, styryl, kyan, naftyl, methylnaftyl, pyridyl, benzothiazolyl, fenyl, fenyl substituovaný 1 až 5 substituenty, které mohou být stejné nebo rozdílné a jsou vybrány ze skupiny zahrnující C1—C3—alkyl, halogen, nitroskupinu, kyan, C1—C2—alkoxyskupinu, methylen-dioxyskupinu, 2,2-dichlorcyklopropyl nebo trifluor-methyl, a je-li R1 C1—C3—alkyl nebo fenyl, pak R2 je C1—C4—alkyl, naftyl, thienyl, fenyl, fenyl substituovaný 1 až 3 substituenty, které mohou být stejné nebo rozdílné a jsou vybrány ze skupiny zahrnující C1—C2—alkyl, halogen, nitroskupinu a methylsulfonyl, nebo

R₁ a R₂ spolu mohou být spojeny jako řetězec methylenových skupin a tvořit cyklický alifatický kruh obsahující 5 až 7 atomů uhlíku.

2. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R₁ je vodík nebo methyl a R₂ a **n** mají význam udaný v bodě 1.

3. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R₂ je fenyl, fenyl substituovaný 1 až 3 methylovými skupinami, fenyl substituovaný 1 až 3 halogeny nebo 2-naftyl a R₁ a **n** mají význam udaný v bodě 1.

4. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R₁ je vodík a R₂ je fenyl substituovaný 1 až 3 methylovými skupinami nebo fenyl substituovaný 2 až 3 atomy chloru a **n** má význam udaný v bodě 1.

5. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R₁ je methyl a R₂ je fenyl, fenyl substituovaný 1 nebo 2 methylovými skupinami, monohalogenfenyl nebo 2-naftyl a **n** má význam udaný v bodě 1.

6. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I obsahuje některou z následujících sloučenin:

- 2-(2,5-dimethylfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-(2,4,6-trimethylfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-(2,6-dichlorfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-(2,4-dichlorfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-(2,6-dichlorfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-[1-(4-methylfenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid,
- 2-(2,3,6-trichlorfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-(2-methylfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-[1-(4-fluorfenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid,
- 2-[1-(2,5-dimethylfenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid,
- 2-(2,3,6-trichlorfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid,
- 2-[1-fenylethylsulfonyl]pyridin-N-oxid,

2-[1-(2-naftyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid,

2-[1-(4-chlorfenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid,

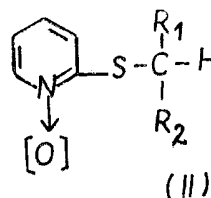
2-[1-(4-bromfenyl)ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid,

2-(2,3,6-trimethylfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid a

2-(2,3,6-trimethylfenylmethylsulfonyl)-pyridin-N-oxid.

7. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I obsahuje 2-(2,5-dimethylfenylmethylsulfonyl)pyridin-N-oxid.

8. Způsob výroby herbicidně účinných složek obecného vzorce I herbicidního prostředku podle bodů 1 až 7, vyznačený tím, že derivát 2-thiopyridin-N-oxidu obecného vzorce II,



ve kterém

R₁ a R₂ mají význam udaný v bodě 1, se uvádí do reakce s oxidačním činidlem v přítomnosti rozpouštědla, popřípadě katalyzátoru, jako například soli wolframu, vanadu, zirkonu nebo molybdenu, při teplotě od 0 °C do teploty bodu varu reakční směsi pod zpětným chladičem.

9. Způsob podle bodu 8, vyznačený tím, že se jako oxidačního činidla používá peroxidu vodíku, kyseliny peroxooctové nebo aromatické peroxokyseliny.

10. Způsob podle bodu 8, vyznačený tím, že se jako oxidačního činidla používá peroxidu vodíku a jako rozpouštědla ledové kyseliny octové nebo vody a teploty od 50 °C do teploty bodu varu reakční směsi pod zpětným chladičem.

11. Způsob podle bodu 8, vyznačený tím, že se jako oxidačního činidla používá aromatické peroxokyseliny nebo kyseliny peroxooctové, přičemž se jako rozpouštědla používá nepolárního rozpouštědla a teploty od 0 do 60 °C.