

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207780

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 01 03 79
(21) (PV 1386-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 01 03 78
(8128/78) Velká Británie

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 03 84

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/40//
A 01 N 39/02

(72)

Autor vynálezu

CARTWRIGHT DAVID, READING (Velká Británie)

(73)

Majitel patentu

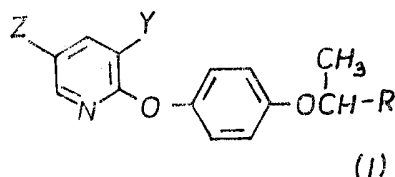
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, LONDÝN (Velká Británie)

(54) Herbicidní prostředek se synergickým účinkem

1

Vynález se týká herbicidních prostředků se synergickým účinkem, zejména herbicidních směsí obsahujících jako jednu komponentu určité nové deriváty pyridinu mající herbicidní vlastnosti.

V britské přihlášce vynálezu č. 202 68 65A jsou popsány mimo jiné herbicidně účinné deriváty pyridinu obecného vzorce I



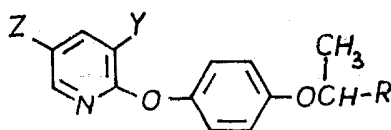
2

ve kterém alespoň jeden ze symbolů Y a Z znamená trifluormethylovou skupinu a druhý z těchto symbolů znamená atom vodíku, fluoru, chloru, bromu či jodu nebo trifluormethylovou skupinu a R znamená karboxylovou skupinu nebo její derivát, jako sůl, ester, amid nebo nitril.

Jako příklady těchto sloučenin je možno uvést ty látky obecného vzorce I, v němž Z znamená trifluormethylovou skupinu, Y představuje atom vodíku nebo chloru a R znamená karboxylovou skupinu nebo její ester, zejména alkylester s 1 až 6 atomy uhlíku.

Konkrétní příklady shora zmíněných sloučenin jsou uvedeny v následující tabulce I.

Tabulka I



sloučenina číslo	Z	Y	R
1	CF ₃	H	CO.OC ₂ H ₅
2	CF ₃	H	CO.OH
3	CF ₃	H	CO.OC ₅ H ₁₁
4	CF ₃	Cl	CO.OC ₃ H ₇
5	CF ₃	Cl	CO.OC ₂ H ₅
6	CF ₃	H	CO.OC ₄ H ₉

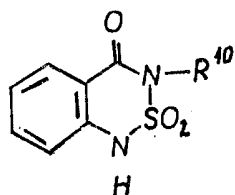
Tyto sloučeniny představují herbicidy, které jsou obecně podstatněji účinnější proti travnatým druhům rostlin než proti širokolistým druhům. Zmíněné látky je možno používat k hubení nežádoucích travnatých druhů rostlin rostoucích samostatně, nebo ve vhodných aplikačních dávkách je lze používat k hubení travnatých plevelů rostoucích mezi širokolistými užitkovými rostlinami. Zmíněné sloučeniny je možno aplikovat buď do půdy před vzejitím nežádoucích travnatých rostlin (preemergentní aplikace) nebo na nadzemní části rostoucích travnatých rostlin (postemergentní aplikace).

V určitých agronomických situacích nemusí však tyto herbicidy být natolik účinné, aby dostatečně chránily užitkové rostliny proti travnatým plevelům. V souhlase s tím popisuje vynález herbicidní prostředek obsahující jako účinnou složku směs alespoň jednoho herbicidu shora uvedeného obecného vzorce I spolu s alespoň jedním dalším herbicidem.

Tímto dalším herbicidem může být libovolný herbicid neodpovídající obecnému vzorci I. Účelně je tímto dalším herbicidem herbicid mající komplementární (doplňkový) účinek. Tak například jednu z výhodných skupin herbicidů podle vynálezu tvoří směsi obsahující další herbicid účinný proti širokolistým plevelům. Další výhodnou skupinu pak tvoří směsi obsahující kontaktní herbicid.

Jako příklady komplementárních herbicidů použitelných pro účely vynálezu se uvádějí:

A. Benzo-2,1,3-thiadiazin-4-on-2,2-dioxyd, například látky obecného vzorce



ve kterém

R¹⁰ znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, zejména ta sloučenina shora uvedeného obecného vzorce, v němž R¹⁰ znamená isopropylovou skupinu (obecný název bentazon).

B. Hormonální herbicidy, zejména fenoxysíťanové kyseliny a jejich deriváty (solí, estery, amidy apod.).

Jako příklady těchto kyselin se uvádějí:

4-chlor-2-methylfenoxycetová kyselina (obecný název MCPA),

2-(2,4-dichlorfenoxi)propionová kyselina (obecný název dichlorprop),

2,4,5-trichlorfenoxycetová kyselina (obecný název 2,4,5-T),

4-(4-chlor-2-methylfenoxi)máseľná kyselina (obecný název MCPB),

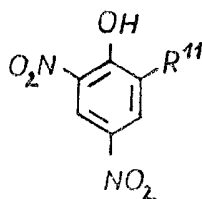
2,4-dichlorfenoxycetová kyselina (obecný název 2,4D),

4-(2,4-dichlorfenoxi)máseľná kyselina (obecný název 2,4DB),

2-(4-chlor-2-methylfenoxi)propionová kyselina (obecný název mecoprop).

C. 3-[4-(4-halogenfenoxi)fenyl]-1,1-dialkylmočoviny, zejména 3-[4-(4-chlorfenoxi)fenyl]-1,1-dimethylmočovina (obecný název chloroxuron).

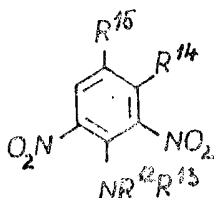
D. Dinitrofenoly, například sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

R^{11} znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, a jejich deriváty, například acetáty, zejména ty sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce, v němž R^{11} znamená methylovou skupinu (obecný název DNOC), terc.butylovou skupinu (obecný název dinoterb) nebo sek-butylovou skupinu (obecný název (dinoseb), jakož i dinoseb-acetát.

E. Herbicidy dinitroanilinového typu, například sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

R^{12} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylovou nebo alkenylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem,

R^{13} představuje alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

R^{14} znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo aminoskupinu a

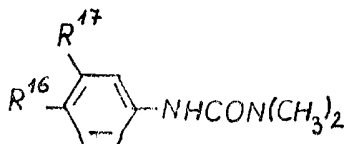
R^{15} představuje trifluormethylovou skupinu, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, methylsulfonylovou skupinu nebo aminosulfonylovou skupinu, zejména:

N',N'-diethyl-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-m-fenylendiamin (obecný název dinitramin),

2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluormethylanilin (obecný název trifluoralin) a

4-methylsulfonyl-2,6-dinitro-N,N-dipropylanilin (obecný název nitralin).

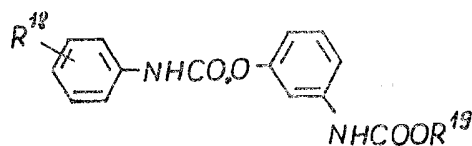
F. Herbicidy na bázi fenylmočoviny, například sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

R^{16} a R^{17} nezávisle na sobě znamenají vždy atom vodíku, atom chloru, alkylovou či alkoxylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo trifluormethylovou skupinu, zejména ta sloučenina shora uvedeného obecného vzorce, v němž R^{16} a R^{17} znamenají atomy chloru (obecný název diuron) a ta sloučenina shora uvedeného obecného vzorce, v němž R^{18} znamená atom vodíku a R^{17} představuje trifluormethylovou skupinu (obecný název fluormeturon).

G. Fenylkarbamoyloxyfenylkarbamáty, například sloučeniny obecného vzorce

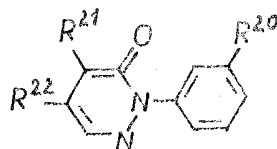


ve kterém

R^{18} znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

R^{19} představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména ta sloučenina shora uvedeného obecného vzorce, v němž R^{18} znamená m-methylovou skupinu a R^{19} představuje methylovou skupinu (obecný název phenmedipham) a ta sloučenina shora uvedeného obecného vzorce, v němž R^{18} znamená atom vodíku a R^{19} představuje ethylovou skupinu (obecný název desmedipham).

H. 2-fenylpyridazin-3-ony, například sloučeniny obecného vzorce



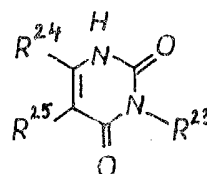
ve kterém

R^{20} znamená atom vodíku nebo trifluormethylovou skupinu,

R^{21} představuje atom chloru, atom bromu nebo methoxyskupinu a

R^{22} znamená popřípadě methylsubstituovanou aminoskupinu nebo methoxyskupinu, zejména 5-amino-4-chlor-2-fenylpyridazin-3-on (obecný název pyrazon).

I. Uracilové herbicidy, například sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

R^{23} znamená alkylovou skupinu se 3 až 5 atomy uhlíku, s výhodou rozvětvenou, nebo cyklohexylovou skupinu,

R^{24} představuje methylovou skupinu a

R^{25} znamená chlor nebo brom, nebo

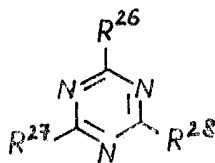
R^{24} a R^{25} společně tvoří alkylenový můstek se 3 až 4 atomy uhlíku, zejména:

3-cyklohexyl-5,6-trimethylenuracil (obecný název lenacil),

5-brom-3-sec.butyl-6-methyluracil (obecný název bromacil) a

3-terc.butyl-5-chlor-6-methyluracil (obecný název terbacil).

J. Triazinové herbicidy, například sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

R^{26} znamená atom chloru, methoxyskupinu, methylthioskupinu nebo ethylthioskupinu,

R^{27} představuje alkylaminoskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxyalkylaminoskupinu nebo dialkylaminoskupinu a

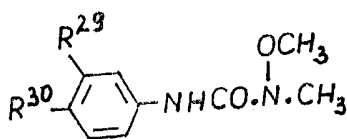
R^{28} znamená alkylaminoskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxyalkylaminoskupinu, kyanalkylaminoskupinu, dialkylaminoskupinu nebo azidoskupinu, zejména:

2-chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (obecný název atrazin),

2-chlor-4,6-di-ethylamino-1,3,5-triazin (obecný název simazin) a

2-azido-4-isopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin (obecný název aziprotryn).

K. Herbicidy na bázi 1-alkoxy-1-alkyl-3-fenylmočoviny, například sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

R^{29} znamená atom vodíku nebo chloru a R^{30} představuje atom chloru, atom bromu nebo ethoxyskupinu, zejména:

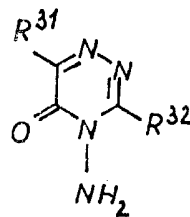
3-(3,4-dichlorfenyl)-1-methoxy-1-methylmočovina (obecný název linuron),

3-(4-chlorfenyl)-1-methoxy-1-methylmočovina (obecný název monolinuron) a

3-(4-brom-4-chlorfenyl)-1-methoxy-1-methylmočovina (obecný název chlorobromuron).

L. Thioalkarbamátové herbicidy, jako S-propyldipropylthiokarbamát (obecný název vernolate).

M. Herbicidy na bázi 1,2,4-triazin-5-onu, například sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

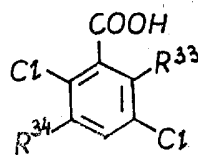
R^{31} znamená alkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu nebo fenylovou skupinu a

R^{32} představuje methylovou skupinu nebo methylthioskupinu, zejména:

4-amino-4,5-dihydro-3-methyl-6-fenyl-1,2,4-triazin-5-on (obecný název metamitron) a

4-amino-6-terc.butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on (obecný název metribuzin).

N. Herbicidy na bázi benzoové kyseliny například sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

R^{33} znamená atom vodíku, atom chloru nebo methoxyskupinu a

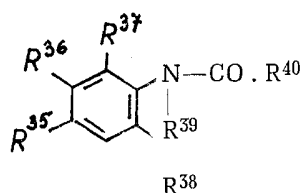
R^{34} představuje atom vodíku nebo aminoskupinu, zejména:

2,3,6-trichlorbenzoová kyselina (obecný název 2,3,6-TBA),

3,6-dichlor-2-methoxybenzoová kyselina (obecný název dicamba) a

3-amino-2,5-dichlorbenzoová kyselina (obecný název chloramben).

O. Anilinové herbicidy, například sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

R³⁵ a R³⁶ znamenají atom vodíku, atom chloru nebo methylovou skupinu,

R³⁷ a R³⁸ znamenají atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,

R³⁹ představuje atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkynylou skupinu, popřípadě substituované alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo ethoxykarbonylovou skupinou a

R⁴⁰ znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylovou nebo alkenylovou skupinu, popřípadě chlorsubstituovanou, zejména:

N-butoxymethyl- α -chlor-2',6'-diethylacetanilid (obecný název butachlor),

odpovídající N-methoxysloučenina (obecný název alachlor),

odpovídající N-isopropylsloučenina (obecný název propachlor) a

3',4'-dichlorpropionanilid (obecný název propanil).

P. Dihalogenbenzonitrilové herbicidy, například:

2,6-dichlorbenzonitril (obecný název dichlobenil),

3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitril (obecný název bromoxynil) a

3,5-dijod-4-hydroxybenzonitril (obecný název ioxynil).

Q. Herbicidy na bázi halogenalkanových kyselin, například:

2,2-dichlorpropionová kyselina (obecný název dalapon),

trichloroctová kyselina (obecný název TCA) a jejich soli.

R. Herbicidy na bázi difenyletheru, například 4-nitrofenyl-2'-nitro-4-trifluormethylfenylother (obecný název fluorodifen),

methyl-5-(2,4-dichlorfenoxy)-2-nitrobenzoát (obecný název bifenox),

2-nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)-benzoová kyselina a

2-chlorfenyl-3'-ethoxy-4'-nitro-4-trifluormethylfenylother.

S. Různé herbicidy včetně N,N-dimethyl-difenylacetamidu (obecný název diphenamid), N-1-naftylftalamové kyseliny (obecný název naptalam) a 3-amino-1,2,4-triazolu.

Prostředky podle vynálezu je možno používat k ošetřování široké palety užitkových rostlin. Tuto upotřebitelnost ilustruje následující tabulka II.

Tabulka II

užitková rostlina	herbicide obecného vzorce I	vhodný komplementární herbicide
sója	n-butylester α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]-propionové kyseliny	bentazon, chloroxuron, dinoseb, linuron, metribuzin, 2,4-DB, vernolate, alachlor, acifluorfon, oxyfluorfon
bavlník	n-butylester α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]-propionové kyseliny	diuron, linuron, MSMA, DSMA, fluometuron, prometryne, difenamid, trifluralin, dinitramine, methazol, fluridon, norflurazon, perfluridon
podzemnice olejná	n-butylester α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]-propionové kyseliny	dinoseb, vernolate, bentazon, benfluralin, naptalam, fluorodiphem, diphenamid, 2,4-DB
řepa cukrová	n-butylester α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]-propionové kyseliny	cycloate, pyrazon, phenmedipham, lenacil, ethofumesate
brambory	n-butylester α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]-propionové kyseliny	metribuzin, linuron, monolinuron, EPTC, diphenamid

užitková rostlina	herbicide obecného vzorce I	vhodný komplementární herbicide
obilniny	n-propylester α -[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionové kyseliny	2,4-D, MCPA, MCPB, 2,4-DB, mecoprop, ioxynil, bromoxynil, barban, dicamba, dinoterb, molinate, butachlor, propanil, triallate, chlortoluron, flammopromethyl, terbutryn
plantážní plodiny	n-propylester α -[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionové kyseliny	simazin, atrazin, asulam, glyphosate, paraquat, diquat, bromacil, terbacil, ametryn, dalapon, dichlobenil, amitrol, monuron, velpar, karbutilate, sulphothiazol, tebuthiuron

Jako příklady vhodných kontaktních herbicidů lze uvést bipyridylové herbicidy, například ty, v nichž účinnou složkou je 1,1'-dimethyl-4,4'-dipyridylový iont (obecný název paraquat) a ty, v nichž účinnou složkou je 1,1'-ethylen-2,2'-dipyridylový iont (obecný název diquat). V případě směsi s bipyridylovými herbicidy je výhodné, znamenají-li symbol R esterový zbytek, například zbytek butylesteru, protože takovéto směsi vykazují vyšší účinnost. Dalšími vhodnými kontaktními herbicidy jsou herbicidy na bázi organických sloučenin arzenu, například mononatrium-methanarsonát (obecný název

MSMA) a herbicidy na bázi aminokyselin, například N-(fosfonomethyl)glycin (obecný název glyphosate), a jejich soli a esterů.

Výhodným herbicidem obecného vzorce I pro použití ve smyslu vynálezu je α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionová kyselina, s výhodou ve formě svého n-propyl- nebo n-butylesteru.

Směsi podle vynálezu obecně obsahují od 0,1 do 20 hmotnostních dílů, účelně od 0,5 do 2 hmotnostních dílů herbicide obecného vzorce I na 1 hmotnostní díl dalšího herbicide, v závislosti na relativní účinnosti složek. V řadě případů se dosahuje optimálních výsledků při použití herbicidních směsí, v nichž poměr herbicide obecného vzorce I vzhledem k dalšímu herbicide je poměrně vysoký (například od 10 do 20 hmotnostních dílů herbicide obecného vzorce I na 1 hmotnostní díl dalšího herbicide). Obdobně pak množství aplikované herbicidní směsi závisí na řadě faktorů, například na druhu rostliny, jejíž růst má být inhibován. Obvykle se dosahuje dobrých výsledků při aplikaci dávky od 0,1 do 5 kg/ha. Odborníkům nebude činit potíží stanovit vhodné poměry jednotlivých účinných složek a vhodné aplikační dávky za použití běžných standardních testů, bez nežádoucí nadměrné experimentální práce.

Směsi podle vynálezu se s výhodou aplikují ve formě prostředků, v nichž jsou účinné látky smíseny s nosičem tvořeným pevným nebo kapalným ředidlem. Prostředek s výhodou obsahuje rovněž povrchově aktivní činidlo.

Pevné prostředky podle vynálezu mohou být například ve formě popraší nebo granulátů. Mezi vhodná pevná ředidla náleží například kaolin, bentonit, křemelina, dolomit, uhličitán vápenatý, mastek, práškový kysličník hořečnatý a valchařská hlínka.

Pevné prostředky podle vynálezu mohou být rovněž ve formě dispergovatelných prášků nebo zrněk, které kromě účinné látky obsahují smáčedla, usnadňující dispergování prášku nebo zrněk v kapalinách. Takovéto prášky nebo zrna mohou obsahovat plnidla, suspendační činidla apod.

Kapalné prostředky zahrnují vodné roztoky, disperze a emulze, obsahující účinnou látku s výhodou v kombinaci s jedním nebo několika povrchově aktivními činidly. K přípravě roztoků, disperzí nebo emulzí účinných látek je možno používat vodu nebo organické kapaliny. Kapalné prostředky podle vynálezu mohou rovněž obsahovat jen jeden nebo několik inhibitorů koroze, jako je například lauryl-isochinoliniumbeomid.

Povrchově aktivní činidla mohou být kationtového, aniontového nebo neionogenního typu. Mezi vhodná činidla kationtového typu náleží například kvartérní amoniové sloučeniny, jako například cetyltrimethylamoniumbromid. Vhodnými činidly aniontového typu jsou například mýdla, soli alifatických monoesterů kyseliny sírové, například laurylsulfát sodný, soli sulfonovaných aromatických sloučenin, například dodecylbenzensulfonát sodný, ligninsulfonát sodný, vápenatý nebo amonný, butyl-naftalensulfonát a směsi sodných soli diisopropyl- a triisopropyl-naftalensulfonovaných kyselin.

Vhodná činidla neionogenního typu zahrnují například kondenzační produkty ethylenoxidu s mastnými alkoholy, jako je oleylalkohol nebo cetylalkohol nebo s alkylfenoly, jako je oktylfenol, nonylfenol a oktylkresol. Dalšími neionogenními činidly jsou parciální estery odvozené od mastných kyselin s dlouhými řetězci a anhydridů hexitolu, například sorbitol-monolaurát, kondenzační produkty zmíněných parciálních esterů s ethylenoxidem a lecithiny.

Prostředky určené k aplikaci ve formě vodných roztoků, disperzí nebo emulzí se obecně dodávají jako koncentráty obsahující vel-

ké množství účinné látky. Zmíněné koncentráty se pak před použitím ředí vodou.

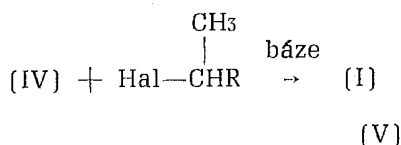
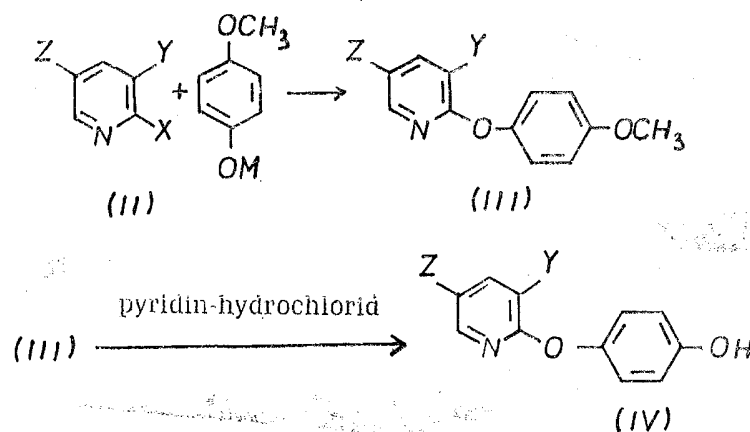
Od shora uvedených koncentrátů se často požaduje, aby vydržely dlouhodobé skladování, a aby po tomto skladování je bylo možno ředit vodou na vodné preparáty, které by zůstaly homogenní tak dlouho, aby je bylo možno aplikovat běžným postřikovacím zařízením.

Koncentráty podle vynálezu mohou účelně obsahovat 10 až 85 %, s výhodou 25 až

60 % hmotnostních účinné látky. Zředěné preparáty vhodné k aplikaci mohou obsahovat různá množství účinné složky, a to v závislosti na účelu použití. Zředěné preparáty vhodné pro většinu použití obvykle obsahují 0,01 až 10 %, s výhodou 0,1 až 1 % hmot. účinné látky.

Sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce I je možno připravit postupem znázorněným následujícím schématem A:

Schéma A



Ve vzorcích uvedených ve schématu A mají symboly Z a Y shora uvedený význam, Hal představuje atom halogenu, s výhodou chloru nebo bromu a M znamená kationt, například sodný kationt.

V souhlase se schématem A se vhodně substituovaný halogenpyridin obecného vzorce II nechá reagovat s kovovou solí p-methoxyfenolu, například se sodnou solí p-methoxyfenolu. Reakce se s výhodou provádí v rozpouštědle nebo ředidle, například v methylethylketonu, tetrahydrofuranu, dimethylsulfoxidu nebo dimethylacetamidu. Takto získaný p-methoxyfenoxyderivát obecného vzorce III se pak demethyluje standardním postupem, například zahřevem s pyridin-hydrochloridem nebo s bromovodíkem v kyselině octové, za vzniku odpovídající p-hydroxysloučeniny obecného vzorce IV. Tento meziprodukt se pak ve formě své kovové soli (například sodné nebo draselné soli) nechá reagovat s příslušným derivátem halogenalkanové kyseliny obecného vzorce V, za vzniku žádané sloučeniny obecného vzorce I. Tato reakce se s výhodou provádí v rozpouštědle nebo ředidle, například v methylethylketonu.

Výchozí látky obecného vzorce II, používané při práci podle schématu A, je možno připravit halogenací příslušných 2-halogen-5- nebo -3-methylpyridinů. Tak například 2-

-chlor-5-trifluormethylpyridin je možno získat chlorací 2-brom-5-methylpyridinu za ozařování ultrafialovým zářením. Takto vzniklý 2-chlor-5-trichlormethylpyridin lze pak převést na 2-chlor-5-trifluormethylpyridin reakcí s fluoračnickým činidlem, například s fluoridem antimonitým nebo kapalným fluorovodíkem.

Alternativně je možno 2-halogen-3- nebo -5-trifluormethylpyridinu získat reakcí 2-halogen-3- nebo -5-karboxypyridinu s fluoridem siřičitým v přítomnosti fluorovodíku.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje. Pokud není uvedeno jinak, míní se všemi uváděnými díly díly hmotnostní a všechny teploty jsou udávány stupních Celsia.

Příklad 1

Tento příklad ilustruje přípravu sloučeniny obecného vzorce I, jmenovitě ethyl- α -4-[5-trifluormethyl-2-pyridyloxy]fenoxypropionátu [sloučenina č. 1].

(a) Příprava 2-chlor-5-trichlormethylpyridinu

Do roztoku 27 g 2-brom-5-methylpyridinu v 500 ml suchého tetrachlormethanu se uvádí suchý chlorovodík, čímž vznikne příslušný hydrochlorid. Vyloučený pevný materiál se rozmělní a směs se zahřeje k varu pod zpětným chladičem. Do vroucí směsi se za ozařování ultrafialovou zářivkou 8 hodin uvádí chlor. Reakční směs se zfiltruje a filt-

rát se odpaří na světležlutý kapalný zbytek, který stáním ztuhne. Tento zbytek je podle identifikace NMR spektroskopii tvořen žádaným chlorderivátem.

(b) Příprava 2-chlor-5-trifluormethylpyridinu

18 g produktu připraveného v odstavci (a) se spolu s 50 g fluoridu antimonitého 1 hodinu zahřívá na 140 až 145 °C, pak se směs ochladí, smísí se s ledem a koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, a extrahuje se etherem. Extrakty se promyjí vodou, vysuší se síranem hořečnatým a odpaří se. Produkty z několika takovýchto příprav se spojí a destilují se za atmosférického tlaku přes krátkou kolonu plněnou keramickými kroužky. Shromažďuje se produkt vroucí při 124 až 154 °C, který je podle identifikace tvořen 2-chlor-5-trifluormethylpyridinem.

(c) Příprava 2-p-methoxyfenoxy-5-trifluormethylpyridinu

K roztoku 1,24 g p-methoxyfenolu ve 20 ml dimethylsulfoxidu, který byl předem podroben reakci s 0,48 g 50% olejové disperze natriumhydridu, se přidá 1,82 g produktu připraveného v odstavci (b), vroucího při 124 až 154 °C, v 15 ml suchého dimethylsulfoxidu.

Směs se za míchání 5 hodin zahřívá na 60 až 65 °C, pak se vylíje na led a extrahuje se etherem. Z etherických extraktů se získá olejovitý produkt.

(d) Příprava 2-p-hydroxyfenoxy-5-trifluormethylpyridinu

1,7 g produktu připraveného v odstavci (c) se s nadbytkem pyridinu 8 hodin zahřívá na 180 °C. Směs se ochladí, zředí se vodou a 2 M kyselinou chlorovodíkovou, a extrahuje se etherem. Extrakty se vysuší a odpaří se na olejovitý zbytek, který je podle identifikace tvořen žádaným hydroderivátem.

(e) Příprava sloučeniny č. 1

Směs 0,22 g produktu připraveného v odstavci (d), 0,24 g ethyl- α -brompropionátu a 0,18 g uhličitanu draselného v 5 ml methylketonu se za míchání 2 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Výsledná směs se nechá přes noc vychladnout, zfiltruje se a zbytek se promyje methylketonem. Filtrát spolu s promývacími kapalinami se odpaří a olejovitý zbytek se zbaví posledních stop rozpouštědla ve vysokém vakuu. NMR spektrum olejovitého produktu odpovídá předpokládané struktuře a výsledná látka je podle identifikace tvořena sloučeninou č. 1.

(f) Příprava sloučeniny č. 3

0,3 g produktu připraveného v odstavci (e) se rozpustí v 15 ml n-pentanolu obsahujícího 2 kapky koncentrované kyseliny sírové a směs se 3,5 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Rozpouštědlo se odpaří, zbytek se vyjme etherem, etherický roztok se promyje nasyceným roztokem kyselého uhličitanu sodného, vysuší se a odpaří se na bezbarvý olejovitý odparek, který se vyčistí preparativní chromatografií na tenké vrstvě silikagelu v rozpouštědlovém systému tvořeném směsí petroletheru (teplota varu 60 až 80 °C) a etheru v poměru 80 : 20. Podle identifikace NMR spektroskopii je produkt tvořen žádaným pentyilesterem.

(g) Příprava sloučeniny č. 2

0,14 g produktu připraveného v odstavci (e) se ve 2 ml isopropanolu 105 minut míchá s 1,6 ml roztoku obsahujícího 1 g hydroxidu sodného ve 100 ml vody. Reakční směs se odpaří ve vakuu, odparek se vyjme vodou, okyslí se a extrahuje se dvakrát vždy 50 ml etheru. Z etherických extraktů se získá olejovitý produkt, který je podle identifikace tvořen žádanou karboxylovou kyselinou.

Příklad 2

Tento příklad ilustruje přípravu sloučeniny č. 5 z tabulky I.

(a) Příprava 2-amino-3-brom-5-methylpyridinu

K 108 g 2-amino-5-methylpyridinu ve 300 ml ledové kyseliny octové se za míchání a zahřívání na 90 až 100 °C pomalu přidá 160 g bromu v 55 ml kyseliny octové. Po skončeném přidávání se směs ještě 30 minut míchá za zahřívání, načež se nechá přes noc vychladnout na teplotu místnosti. Vyloučený pevný produkt se odfiltruje, smísí se s ledem a směs se za udržování teploty na 0 až 5 °C neutralizuje koncentrovaným amoniakem. Pevný materiál se odfiltruje a po promytí vodou se vysuší. Produkt je tvořen žádaným bromderivátem.

(b) Příprava 3-brom-2-chlor-5-methylpyridinu

145 g produktu připraveného postupem podle odstavce (a) se rozpustí v 750 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 450 ml vody, roztok se ochladí na -10 °C a během 90 minut se k němu za míchání a udržování teploty na -5 °C přikape 54 g dusitanu sodného ve 450 ml studené vody. Výsledný roztok se míchá ještě 2 hodiny, načež se za udržování teploty pod 20 °C zalkalizuje koncentrovaným amoniakem. Vyloučený pevný produkt se promyje vodou, vy-

suší se, rozpustí se v 1500 ml etheru, etherický roztok se promyje 1 litrem studeného 1 M roztoku hydroxidu sodného a pak dvakrát vždy 1 litrem vody, vysuší se a odpaří. Získá se žádaný 3-brom-2-chlor-5-methylpyridin.

(c) Příprava 2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridinu

Do roztoku 64 g produktu připraveného postupem podle odstavce (b) v 650 ml suchého tetrachlormethanu se uvádí suchý chlorovodík. Vzniklá sraženina se rozmělní a do suspenze se za varu pod zpětným chladičem a za ozařováním zdrojem ultrafialového záření uvádí suchý chlor. Po 4,5 hod. se výsledná směs ochladí, zfiltruje se a filtrát se odpaří. Získá se žádaný 2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin, jehož hmotnostní spektrum odpovídá struktuře přisouzené této látce.

(d) Příprava 2,3-dichlor-5-trifluormethylpyridinu

1,0 g produktu připraveného v odstavci (c) se spolu s 3,0 g fluoridu antimonitého 30 minut zahřívá na 170 až 180 °C, směs se ochladí, smísí se s vodou a ledem, a extrahuje se etherem. Z etherických extraktů se získá hnědý olejovitý produkt obsahující směs 2,3-dichlor-5-trifluormethylpyridinu a 3-chlor-2-fluor-5-trifluormethylpyridinu, spolu s malým množstvím 2,3-dichlor-3-chlor-5-trifluormethylpyridinu.

(e) Příprava 3-chlor-2-methoxyfenox-5-trifluormethylpyridinu

K suspenzi natriumhydridu (0,6 g 50% olejové disperze promyté petroletherem) ve 30 ml suchého dimethylsulfoxidu se přidá 1,5 g methoxyfenolu a směs se 15 minut míchá. K výsledné směsi se přidá roztok spojených produktů z několika příprav popsaných v odstavci (d) (1,5 g) ve 20 ml dimethylsulfoxidu, reakční směs se 4 hodiny zahřívá na 60 °C, načež se k ní přidá další natriumhydrid (0,3 g 50% olejové disperze promyté petroletherem) a 1,38 g uhlíkatu draselného. Směs se zahřívá ještě 4 hodiny, pak se vylíje do vody s ledem a extrahuje se 400 ml etheru. Etherické extrakty se promyjí vodou, zředěným hydroxidem sodným a znovu vodou, vysuší se a po odpaření se z nich získá žádaný produkt.

(f) Příprava 3-chlor-2-p-hydroxyfenox-5-trifluormethylpyridinu

2 g produktu připraveného postupem podle odstavce (e) se spolu s 20 g pyridin-hydrochloridu 6 hodin zahřívají na 170 až 180 °C. Směs se ochladí, zředí se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a extrahuje se etherem. Z etherických extraktů se získá mazlavý pro-

dukt, který se vyčistí preparativní chromatografií na tenké vrstvě silikagelu za použití 6% ethanolu v chloroformu jako rozpouštědlového systému.

(g) Příprava sloučeniny č. 5 z tabulky I

Směs 0,16 g produktu připraveného v odstavci (f), 0,3 g ethyl- α -brompropionátu a 0,25 g uhlíkatu draselného se v 10 ml methylethylketonu 2 hodiny zahřívá za míchání k varu pod zpětným chladičem. Reakční směs se ochladí a zfiltruje, filtrát se odpaří a olejovitý odparek se zbaví posledních stop rozpouštědla záhřevem ve vakuu. Z analýzy hmotnostního spektra vyplývá, že získaný olejovitý materiál je tvořen žádaným esterem, jehož čistotu potvrzuje plynová chromatografie.

Složení a přípravu prostředků podle vynálezu ilustrují následující příklady.

Příklad 3

Tento příklad ilustruje prostředek podle vynálezu ve formě vodného roztoku o následujícím složení:

sloučenina č. 2 ve formě sodné soli	214 g
bentazon ve formě sodné soli	327 g
voda	do 1 litru

Prostředek se připravuje rozpuštěním jednotlivých složek ve vodě.

Příklad 4

Tento příklad ilustruje prostředek podle vynálezu ve formě vodného roztoku o následujícím složení.

sloučenina č. 2 ve formě sodné soli	160 g
NSMA	300 g
voda	do 1 litru

Prostředek se připravuje rozpuštěním jednotlivých složek ve vodě.

Příklad 5

Tento příklad ilustruje prostředek podle vynálezu ve formě emulgovatelného preparátu o následujícím složení:

sloučenina č. 1	54 g
vernolate	400 g
„Lubrol” N 13 (emulgátor)	50 g
„Arylan” CA (emulgátor)	50 g
„Aromasol” H (aromatické uhlovodíkové rozpouštědlo)	do 1 litru

Prostředek se připraví smísením shora uvedených složek ve vhodné míchačce.

Příklad 6

Tento příklad ilustruje prostředek podle vynálezu ve formě vodné emulze o následujícím složení:

sloučenina č. 1	218 g
paraquat-dichlor	138 g
„Synperonic” NPE 1800 (emulgátor)	50 g
„Aromasol” H (rozpuštědlo)	100 g
voda	do 1 litru

Emulze se připraví energickým promícháním jednotlivých složek.

Příklad 7

Tento příklad ilustruje prostředek podle vynálezu ve formě dispergovatelného prášku o následujícím složení:

sloučenina č. 7	100 g
fluometuron	400 g
„Vanisperse” (dispergátor)	50 g
„Aerosol” OT-B (smáčedlo)	20 g
Spestone (plnidlo)	do 1 kg

Shora uvedené složky se společně rozemlelou na práškovou směs.

Příklad 8

Tento příklad ilustruje prostředek podle vynálezu ve formě vodného roztoku o následujícím složení:

sloučenina č. 2 ve formě sodné soli	212 g
sodná sůl 2,4-DB	109 g
voda	do 1 litru

Prostředek se připraví rozpuštěním jednotlivých složek ve vodě.

Příklad 9

Tento příklad ilustruje prostředek podle vynálezu ve formě emulgovatelného koncentrátu o následujícím složení:

sloučenina č. 5	54 g
phenmedipham	100 g
„Lubrol” N 13 (emulgátor)	50 g
„Arylan” CA	50 g
acetofenon	do 1 litru

Prostředek se připraví smísením shora uvedených složek ve vhodné míchačce.

Povrchově aktivní činidla, rozpouštědla a jiné pomocné látky uváděné ve shora uvedených příkladech pod svými obchodními označeními mají následující složení:

„Lubrol” N 13 = kondenzát nonylfenolu s ethylenoxidem

„Arylan” CA = dodecylbenzensulfonátu vápenatého v butanolu

„Aromasol” H = aromatický uhlovodík

„Synperonic” NPE 1800 = kondenzát nonylfenolu s propylenoxidem a ethylenoxidem

„Vanisperse” CB = lignosulfonát sodný

„Aerosol” OT-B = dioktysulfosukcinát sodný + benzoát sodný

„Spestone” = kaolin

Příklad 10

Tento příklad ilustruje herbicidní účinnost směsí podle vynálezu.

Sloučenina č. 6 z tabulky I se smísí s různými známými herbicidy účinnými proti širokolistým plevelům a směs se disperguje ve vodě za vzniku postřikového prostředku, kterým se postřikují rostliny v růstovém stadiu 2 až 5 listů, pěstované v květináčích ve skleníku. Účinná látka se obecně aplikuje v nižších dávkách, než jaké se používají při polních pokusech, protože mladé skleníkové rostliny jsou obecně citlivější na herbicidy než rostliny rostoucí ve volné přírodě. Používá se objem postřiku odpovídající 200 litrům na hektar. Pro účely testu se sloučenina č. 6 upraví na emulgovatelný koncentrát o následujícím složení:

složka	množství (g/litr)
sloučenina č. 6	205
„Arylan” CA	2,5
„Geopon” 365	2,5
„Aromasol” H	do 1 litru

„Geopon” 365 je kondenzační produkt ricinového oleje se 40 molekvivalenty ethylenoxidu a obchodní označení „Arylan” CA a „Aromasol” H představují prostředky o shora uvedeném složení.

Znamé herbicidy se používají ve formě svých obchodních preparátů. K postřikovému prostředku se přidá povrchově aktivní činidlo „Agral” 90 (roztok kondenzačního produktu p-nonylfenolu se 7 až 8 molekvivalenty ethylenoxidu v alkoholu) v takovém množství, aby finální postřik obsahoval 0,1 obj. % tohoto prostředku.

Za 20 dnů po ošetření se za pomoci stupnice 0 až 9 zjistí poškození rostlin. Hodnota 0 znamená poškození v rozsahu 0 až 10 % a hodnota 9 znamená poškození v rozsahu 90 až 100 %. Výsledky tohoto testu jsou shrnuty do následujících tabulek III a IV, v nichž jsou pokusné rostliny označovány zkratkami s následujícími významy:

Řc	řepa cukrová	Ba	bavlník
Ř	řepka	Xa	Xanthium pensylvanicum (řepěň)
Ca	Chenopodium album (merlík bílý)	Ip	Ipomoea purpurea (povijnice)
Pi	Polygonum aviculare (rdesno ptačí)	Ec	Echinochloa crus-galli (ježatka kuří noha)
Av	Avena fatua (oves hluchý)	Dg	Digitaria sanguinalis (rosička krvavá)
Bt	Bromus tectorum (sveřep střešní)	Pn	Pennisetum clandestinum
Ag	Agropyron repens (pýr plazivý)	Sh	Sorghum halepense (čirok halepský)
Al	Alopecurus myosuroides (psárka polní)		
Só	sója		

Tabulka III

přídavný herbicid	aplikovaná dávka přídavného herbicidu	aplikovaná dávka sloučeniny č. 6 v kg/ha												aplikovaná dávka sloučeniny č. 6 v kg/ha											
		0				0,075				0,15				0,075				0,15							
		Řc	Ř	Ca	Pi	Řc	Ř	Ca	Pi	Av	Bt	Ag	Al	Av	Bt	Ag	Al	Av	Bt	Ag	Al	Av	Bt	Ag	Al
phenmedipham	0																								
	0,5																								
	1,0																								
	2,0																								
metamitron	0																								
	0,5																								
	1,0																								
	2,0																								
pyrazon	0																								
	0,5																								
	1,0																								
	2,0																								

Legenda: v testech s metamitronem se sloučenina č. 6 neaplikuje v dávkách 0,075 a 0,15 kg/ha, ale v dávkách 0,05 a 0,1 kg/ha

Příklad 11

Tento příklad dokládá, že herbicidní účinnost sloučeniny č. 6 z tabulky I je synergicky zvyšována preparátem „phenmedipham“ (methyl-m-methylfenylkarbamoyloxy-fenylkarbamát).

Tato synergická účinnost phenmediphamu je nejvýraznější v případě psárky polní (*Alopecurus myosuroides*), která je obvyklým plevem v řepě cukrové, a projevuje se výrazným zlepšením rychlosti herbicidního účinku sloučeniny č. 6.

V následující části jsou uvedeny jednotlivé detaily pokusu prováděného v severovýchodní Francii (oblast Amiensu):

odrůda řepy cukrové	: Monohil
doba setí	: 18. 4. 1979
datum ošetření sloučeninou č. 6 nebo/a phenmediphamem	: 5. 6. 1979
růstové stadium řepy cukrové	: 4 až 6 listů
teplota vzduchu	: 20 °C
typ půdy	: jílovitohlinitá
pH	: 7,7
preemergentní herbicid	: —
postemergentní herbicid	: prostředek s obsahem preparátu phenmedipham (Betanal), aplikovaný 16. května 1979 k hubení široko-listých plevelů (dávka 2,5 litru/ha)

přítomné travnaté plevely	: psárka polní (<i>Alopecurus myosuroides</i>)
růstové stadium travnatých plevelů	: odnožování
velikost parcely	: 2 × 10 m (opakování)
postřikovač	: „Cristal“ s tryskami tvaru T
aplikovaný objem	: 250 litrů/ha
prostředek s obsahem sloučeniny č. 6	: 250 g sloučeniny č. 6 v 1 litru směsi obsahující preparáty Acrylan CA (25 g/litr), Geopon SF365 (25 g/litr) a Aromasol H (do 1 litru), a Agral 90 (0,1 %), přičemž k aplikaci se prostředek ředí vodou

Dosažené výsledky jsou shrnuty do následující přehledu:

ošetření	dávka účinné látky na hektar	výsledky za	
		7 dnů po aplikaci	15 dnů po aplikaci
1. prostředek s obsahem sloučeniny č. 6	0,26 kg	25	70
2. prostředek s obsahem sloučeniny č. 6	0,375 kg	25	80
3. prostředek s obsahem sloučeniny č. 6 + phenmedipham + Scheringův olej	0,25 kg 0,5 kg 1 litr	47,5	80
4. phenmedipham	0,5 kg	5	5
5. neošetřeno (kontrola)	—	0	0

Výsledky se udávají jako procentické hodnoty zničení plevelů. 0 znamená žádné zničení plevelů, 100 představuje úplné zničení plevelů.

Synergický účinek se vyhodnocuje za pomoci následujícího vzorce pro očekávaný účinek:

$$\text{očekávaný účinek} = + \frac{(100-x)y}{100}$$

kde

x = účinek první herbicidní komponenty

y = účinek druhé herbicidní komponenty

Ve shora uvedeném pokusu by tedy očekávaný účinek směsi sloučeniny č. 6 a preparátu phenmedipham měl být:

$$\text{očekávaný účinek} = 25 + \frac{(100-25)5}{100} = 28,75$$

Skutečný výsledek pokusu však činí 47,5, což potvrzuje synergický účinek.

Příklad 12

Tento příklad dokládá, že herbicidní účinnost sloučeniny č. 6 je synergizována preparátem „paraquat“ (1,1'-dimethyl-4,4'-dipyridyliový iont).

Dosažené výsledky jsou shrnuty do následujícího přehledu:

ošetření	dávka účinné látky na hektar	vizuální hodnocení v % za	
		4 týdny po aplikaci	6 týdnů po aplikaci
1. prostředek s obsahem sloučeniny č. 6	0,25 kg	15	7,5
2. prostředek s obsahem sloučeniny č. 6	0,5 kg	32,5	12,5
3. prostředek s obsahem sloučeniny č. 6 + prostředek s obsahem preparátu paraquat (Gramoxone S)	0,25 kg 0,75 kg	75	62,5
4. prostředek s obsahem preparátu paraquat	0,75 kg	37,5	12,5
5. neošetřeno (kontrola)	—	0	0

Výsledky se udávají jako vizuálně zjištěné proveotické hodnoty vyhubení (spálení) plevelů, přičemž 0 znamená žádné vyhubení a 100 pak úplné zničení rostlin.

Synergický účinek se vyhodnocuje za pomoci následujícího vzorce pro očekávaný účinek:

$$\text{očekávaný účinek} = x + \frac{(100-x)y}{100}$$

kde

Pokus, prováděný ve Velké Británii (hrabství Hampshire), spočívá v desikaci zatrávněné plochy před přímým výsevem krnné kapusty. Hlavními druhy trav přítomnými na zatrávněné ploše jsou jílky vytrvalý (Lolium perenne) a pýr plazivý (Agrimonia repens).

V následující části jsou uvedeny jednotlivé detaily pokusu:

datum ošetření	: 19. června 1979
stáří a charakter zatrávněné plochy	: jílky vytrvalý, stáří zatrávněné plochy 6 let
rozměr parcely	: 25 × 10 m
postřikovač	: ruční postřikovač na kyslíčnick uhlíčitý s tryskami tvaru T 11002
objem postřiku	: 200 litrů/ha
prostředek s obsahem sloučeniny č. 6	: 250 g sloučeniny č. 6 v 1 litru směsi obsahující preparáty Acrylan CA (25 g/litr), Geopon SF 365 (25 g/litr) a Aromasol H (do 1 litru), a Agral 90 (0,1 %), přičemž k aplikaci se prostředek ředí vodou

x = účinek první herbicidní komponenty
y = účinek druhé herbicidní komponenty

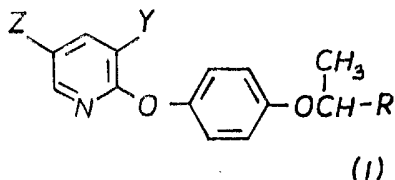
Ve shora uvedeném pokusu by tedy očekávaný účinek směsi sloučeniny č. 6 a preparátu paraquat (viz řádek 4. ve shora uvedeném přehledu) měl být:

$$\text{očekávaný účinek po 4 týdnech} = 37,5 + \frac{(100-37,5) \times 15}{100} = 46,8$$

Skutečný výsledek pokusu však činí 75, což potvrzuje synergický účinek.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek se synergickým účinkem, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



ve kterém

alespoň jeden ze symbolů Y a Z znamená trifluormethylovou skupinu a druhý z těchto symbolů představuje atom vodíku, fluoru, chloru, bromu či jodu nebo trifluormethylovou skupinu a

R představuje karboxylovou skupinu nebo její derivát vybraný ze skupiny zahrnující sůl, ester, amid nebo nitril, ve směsi s alespoň jedním dalším herbicidem vybraným ze skupiny zahrnující benzo-2,1,3-thiadiazin-4-

-on-2,2-dioxidy, hormonální herbicidy, 3-[4-(4-halogenfenoxy)fenyl]-1,1-dialkylmočoviny, dinitrofenoly, dinitroaniliny, fenylmočoviny, fenylkarbamoyloxyfenylkarbamáty, 2-fenylpyridazin-3-ony, uracily, 1,3,5-triaziny, 1-alkoxy-1-alkyl-3-fenylmočoviny, thiolkarbamáty, 1,2,4-triazin-5-ony, benzoové kyseliny, anilidy, dihalogenbenzonitrily, halogenalkanové kyseliny, difenylethery, N,N-dimethyl-difenylacetamid, N-1-naftylftalamovou kyselinu, 3-amino-1,2,4-triazol, 1,1'-dimethyl-4,4-dipyridyliovou sůl, 1,1'-ethylen-2,2'-dipyridyliovou sůl, herbicidy na bázi organických sloučenin arsenu a herbicidy na bázi aminokyselin, v poměru 0,1 až 20, s výhodou 10 až 20 hmotnostních dílů sloučeniny obecného vzorce I na každý díl shora uvedeného dalšího herbicidu.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém

Z představuje trifluormethylovou skupinu, Y znamená atom vodíku a

R představuje butoxykarbonylovou nebo propoxykarbonylovou skupinu.