



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

228911
(11) (B2)

[22] Přihlášeno 11 01 82

[21] (PV 211-82)

[32] [31] [33] Právo přednosti od 12 01 81
(PE 7201) Austrálie

[40] Zveřejněno 15 09 83

[45] Vydáno 15 08 86

[51] Int. Cl.³
A 01 N 43/60
C 07 D 237/28

(72)

Autor vynálezu

SERBAN ALEXANDER, DONCASTER, WATSON KEITH GEOFFREY, BOX HILL NORTH, FARQUHARSON GRAEME JOHN, RESSERVOIR (Austrálie)

(73)

Majitel patentu

ICI AUSTRALIA LIMITED, MELBOURNE (Austrálie)

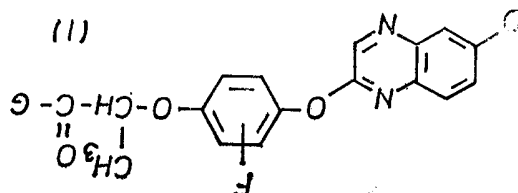
(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

1

Vynález se týká organických sloučenin s biologickou účinností, zejména organických sloučenin vykazujících herbicidní vlastnosti, způsobu výroby těchto látek, meziproduktů užitečných pro přípravu shora uvedených sloučenin a herbicidních prostředků obsahujících výše zmíněné látky jako účinné složky.

Byla nalezena nová skupina chinoxalinů vykazujících biologickou účinnost, zejména účinnost herbicidní.

V souhlase s tím popisuje vynález sloučeniny obecného vzorce I



ve kterém

D znamená atom fluoru, chloru nebo bromu a

2

G představuje hydroxyskupinu, alkoxyskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenyloxyskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkinylloxyskupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo cyklohexyloxyskupinu, a jejich soli.

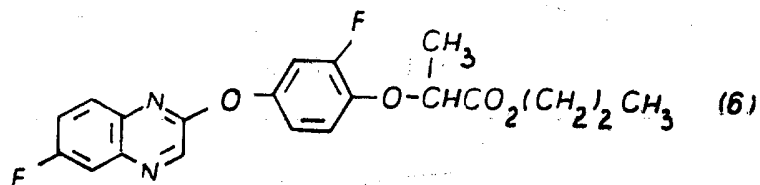
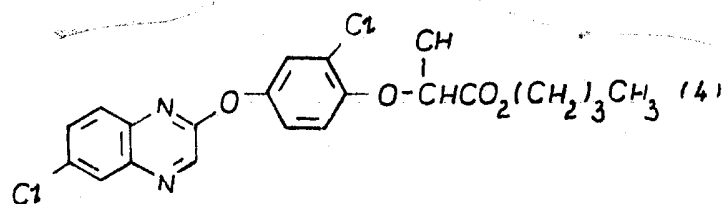
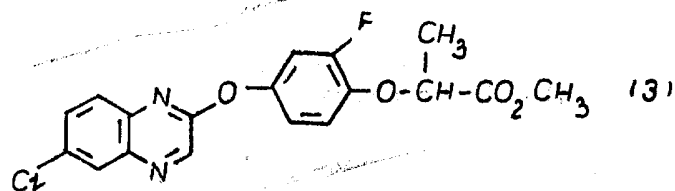
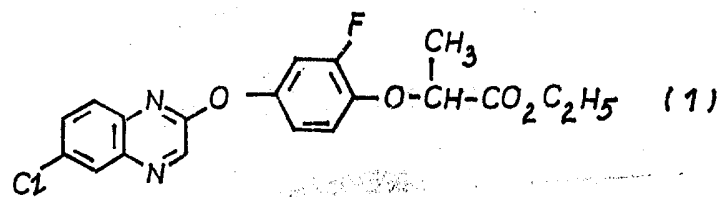
Ve sloučeninách obecného vzorce I je uhlíkový atom v poloze 2 propionátového seskupení asymetricky substituován, a proto jsou sloučeniny obecného vzorce I opticky aktivní. Do rozsahu vynálezu spadají jak individuální stereoisomery shora uvedených sloučenin, tak směsi těchto stereoisomerů, jakož i racemické směsi stereoisomerů.

Symbol D znamená nejvýhodněji atom chloru.

Atom fluoru je na benzenové jádro navázán s výhodou v poloze 2.

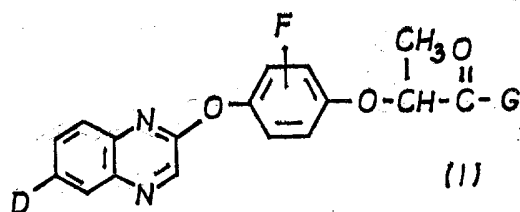
Symbol G znamená s výhodou hydroxyskupinu nebo alkoxyskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.

Jako příklady sloučenin spadajících do rozsahu vynálezu se uvádějí následující látky:



Konkrétní příklady sloučenin podle vynálezu jsou uvedeny v následující tabulce 1.

TABULKA 1



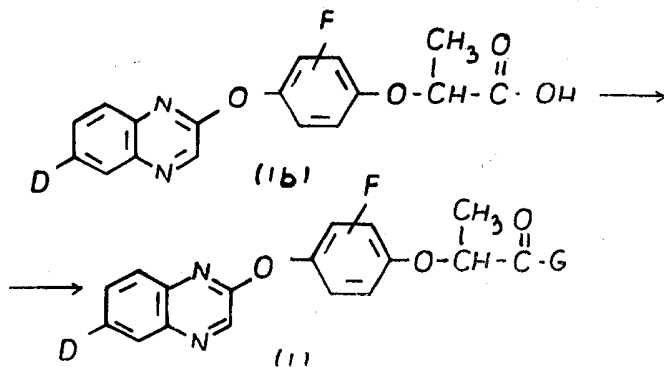
sloučenina číslo	D	poloha atomu fluoru	G
1	Cl	2	C ₂ H ₅ O
7	Cl	2	CH ₃ (CH ₂) ₂ O
8	Cl	2	CH ₃ (CH ₂) ₃ O
9	Cl	2	HO
10	Br	2	C ₂ H ₅ O
11	Br	2	CH ₃ (CH ₂) ₂ O
12	Br	2	CH ₃ (CH ₂) ₃ O
13	Br	2	HO
14	F	2	C ₂ H ₅ O
15	F	2	CH ₃ (CH ₂) ₂ O
16	F	2	CH ₃ (CH ₂) ₃ O
17	Cl	3	C ₂ H ₅ O

Sloučeniny podle vynálezu je možno připravovat řadou metod a vynález zahrnuje rovněž způsob výroby sloučenin obecného vzorce I.

Ty sloučeniny obecného vzorce I, v němž G neznámá hydroxyskupinu, je možno připravit z kyseliny níže uvedeného obecného vzorce Ib (I; G = OH) například neutralizací této kyseliny báží za vzniku odpovídající soli nebo esterifikací této kyseliny alkoholem nebo thiolem za vzniku esteru přísluš-

né kyseliny (viz níže uvedené schéma A). K přípravě sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu ze sloučenin níže uvedeného obecného vzorce Ib je možno přizpůsobit bez nějakého rozsáhlejšího experimentálního ověřování prakticky všechny postupy známé v daném oboru pro přípravu solí kyselin a esterů kyselin.

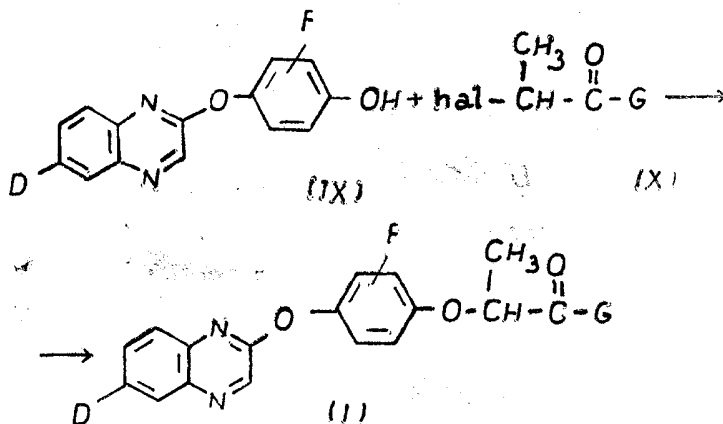
Schéma A



Sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém D a G mají shora uvedený význam, je možno připravit kondenzací fenolu níže uvedeného obecného vzorce IX se sloučeninou níže uvedeného obecného vzorce X, v němž

hal znamená atom chloru, bromu nebo jodu, s výhodou v přítomnosti alkalického činidla. Tento postup ilustruje následující reakční schéma B.

Schéma B

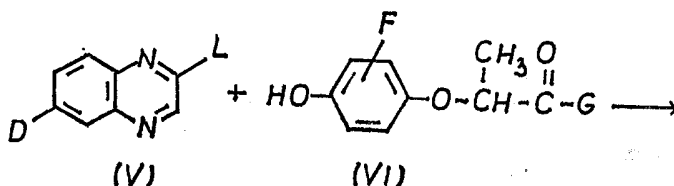


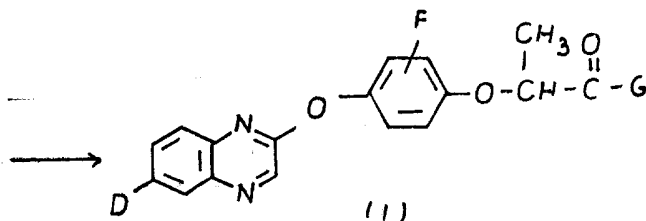
Sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce I je možno rovněž připravit

a) kondenzací příslušného chinoxalinového derivátu níže uvedeného obecného vzorce V, ve kterém L znamená odštěpitelnou

skupinu (například alkylsulfonylovou skupinu, chlor, brom nebo jod) s příslušným fenolem níže uvedeného obecného vzorce VI, ve smyslu následujícího reakčního schématu C:

Schéma C





nebo

b) postupným provedením následujících reakčních stupňů:

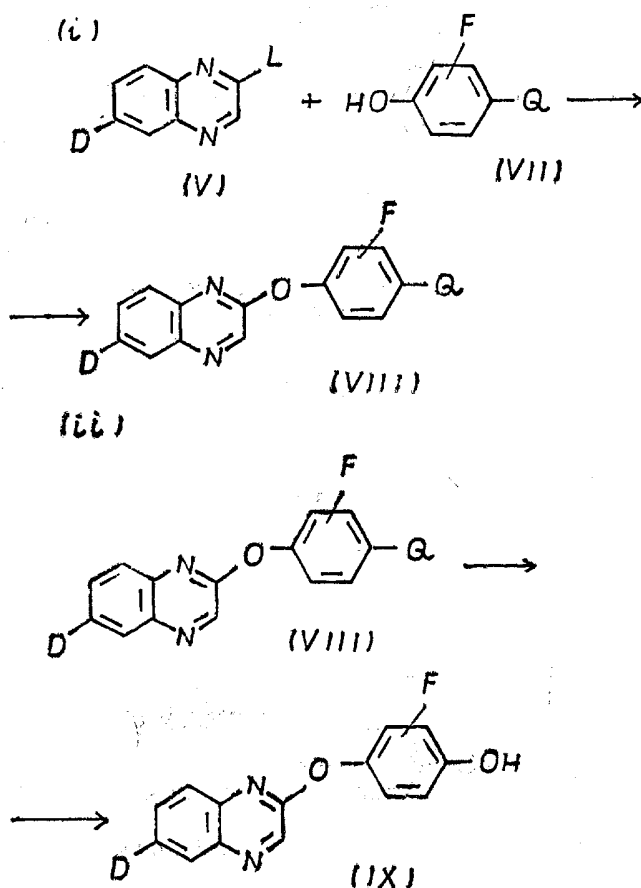
(i) kondenzace příslušného chinoxalino-
vého derivátu obecného vzorce V, v němž L
znamená odštěpitelnou skupinu (napří-
klad alkylsulfonylovou skupinu, chlor,
brom nebo jod), s odpovídající sloučeninou
níže uvedeného obecného vzorce VII, ve
kterém Q znamená hydroxyskupinu nebo al-
koxyskupinu nebo alkoxykupinu s 1 až 6
atomy uhlíku, za vzniku sloučeniny obecné-
ho vzorce VIII, ve kterém Q znamená hyd-
roxyskupinu nebo alkoxykupinu s 1 až 6
atomy uhlíku;

(ii) dealkylace sloučeniny obecného vzor-
ce VIII, připravené ve shora uvedeném
stupni (i), v níž Q představuje alkoxykup-
pinu s 1 až 6 atomy uhlíku, za vzniku pro-
duktu níže uvedeného obecného vzorce IX, a

(iii) kondenzace produktu obecného vzor-
ce IX, získaného ve shora popsaném stupni
(i) nebo (ii), se sloučeninou obecného vzor-
ce X postupem podle výše uvedeného sché-
matu B.

Reakční stupně (i) a (ii) popisuje násle-
dující schéma D:

Schéma D



nebo

c) postupným provedením následujících
reakčních stupňů:

(i) kondenzace příslušného chinoxalino-
vého derivátu obecného vzorce XI s přísluš-

ným benzenovým derivátem obecného vzor-
ce XII, v němž L znamená odštěpitelnou
skupinu (například alkylsulfonylovou sku-
pinu, chlor, brom nebo jod) a Q představu-

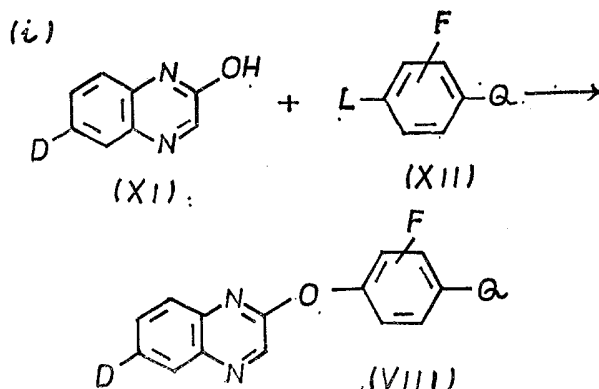
je hydroxyskupinu nebo alkoxykupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, za vzniku sloučeniny obecného vzorce VIII, ve kterém Q má shora uvedený význam;

(ii) dealkylace sloučeniny obecného vzorce VIII, připravené ve shora uvedeném stupni (i), v níž Q představuje alkoxykupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, za vzniku sloučeniny obecného vzorce IX, postupem popsaným výše ve schématu D, stupně (ii), a

(iii) kondenzace produktu obecného vzorce IX, získaného ve shora popsaném stupni (i) nebo (ii), se sloučeninou obecného vzorce X postupem podle výše uvedeného schématu B.

Reakční stupeň (i) popisuje následující schéma E:

Schéma E



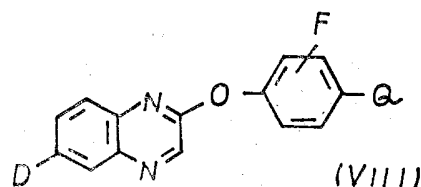
Kondenzační reakce, ilustrované schémata B až E a v hlavních rysech popsané výše, se s výhodou provádějí v přítomnosti alkalického činidla a výhodně v přítomnosti rozpouštědla. Mezi vhodná alkalická činidla náleží například hydroxidy a uhličitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin, jako hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitán sodný a uhličitán draselný. Mezi vhodná rozpouštědla náleží ketony, jako například aceton, methylethylketon a methyl-isobutylketon, a dipolární aprotická rozpouštědla, jako například dimethylformamid, dimethylacetamid, dimethylsulfoxid, N-methylpyrrolidon, hexamethylfosforamid a sulfolan.

Reakční podmínky potřebné k uskutečnění kondenzačních reakcí ilustrovaných schémata B, C, D a E, a v hlavních rysech popsaných výše, se mění v závislosti na povaze reakčních složek a na použitém rozpouštědle. Obecně se reakce urychlí zahřevem, přičemž obvykle vyhovuje reakční teplota v rozmezí od 40 °C do 150 °C a reakční doba od 0,5 do 20 hodin. Je-li to žádoucí, lze ovšem použít i vyšší nebo nižší reakční teploty nebo/a kratší či delší reakční doby.

Dealkylační reakce ilustrované schémata D a E a v hlavních rysech popsané v odstavcích b) (ii) a c) (ii), je možno uskutečnit za použití řady různých činidel známých v daném oboru. Tak například arylalkylethery je možno štěpit za použití takových činidel, jako jsou pyridin-hydrochlorid, kyselina jodovodíková, kyselina bromovodíková, thioethoxid sodný v dimethylformamidu, acetyl-p-toluensulfonát, jodid sodný či draselný v kyselině mravenčí nebo octové, jodid lithný v 2,4,6-kolidinu a bromid boritý. Reakční doby a reakční podmínky se

mění v širokém rozmezí, a to v závislosti na použitém dealkylačním činidle a na štěpeném etheru. Reakční podmínky obecně užívané při použití shora zmíněných činidel štěpících etherů jsou odborníkům známy a lze je přizpůsobit bez nějakého rozsáhlejšího experimentálního ověřování i k uskutečnění štěpení etherů ilustrovaných schémata D a E a v hlavních rysech popsaných v odstavcích b) (ii) a c) (ii).

Sloučeniny obecného vzorce VIII



které jsou užitečnými meziprodukty pro přípravu sloučenin obecného vzorce I, jsou rovněž nové.

Sloučeniny obecného vzorce I jsou účinné jako herbicidy a vynález popisuje i způsob těžkého poškození nebo hubení nežádoucích rostlin, který spočívá v aplikaci účinného množství shora popsané sloučeniny obecného vzorce I na tyto rostliny nebo do jejich životního prostředí.

Sloučeniny podle vynálezu obecně vykazují herbicidní účinnost proti široké paletě rostlin, některé z nich však jsou selektivně účinné proti jednoděložným rostlinám, přičemž dvojděložné rostliny jsou relativně nepoškozeny při aplikaci těch dávek sloučenin podle vynálezu, které jsou pro jiné druhy rostlin smrtelné, nebo tyto jiné rostliny těžce poškozuje.

Navíc jsou některé ze sloučenin obecného vzorce I selektivně účinné proti určité skupině jednoděložných rostlin a lze je používat v dávkách postačujících k vyhubení nebo těžkému poškození jednoděložných plevelů v kulturách jednoděložných užitkových rostlin.

Vzhledem k tomu zahrnuje vynález rovněž způsob selektivního potlačování růstu plevelů v užitkových rostlinách, spočívající v tom, že se na užitkovou rostlinu nebo na prostředí, kde roste, aplikuje sloučenina shora uvedeného obecného vzorce I v množství postačujícím k těžkému poškození nebo zničení plevelů, nepostačujícím však k podstatnějšímu poškození užitkové rostliny.

Sloučeniny obecného vzorce I je možno aplikovat přímo na rostliny (postemergentní aplikace) nebo do půdy před vzejitím rostlin (preemergentní aplikace). Popisované sloučeniny jsou však obecně účinnější při postemergentní aplikaci na rostliny.

Sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu je možno k inhibici růstu, těžkému poškození nebo hubení rostlin používat jako takové, s výhodou se však používají ve formě prostředků obsahujících sloučeninu podle vynálezu ve směsi s nosičem tvořeným pevným nebo kapalným ředidlem. Předmětem vynálezu jsou tedy rovněž prostředky k inhibici růstu, poškození nebo hubení rostlin, obsahující shora definovanou sloučeninu obecného vzorce I a inertní nosič.

Prostředky podle vynálezu zahrnují jak zředěné preparáty, které jsou vhodné k okamžitému použití, tak koncentrované preparáty, které je třeba před použitím ředit, a to obvykle vodou. Prostředky podle vynálezu s výhodou obsahují od 0,01 do 90 % hmotnostních účinné látky. Zředěné prostředky vhodné k okamžitému použití obsahují výhodně od 0,01 do 2 % účinné látky, zatímco koncentrované prostředky mohou obsahovat od 20 do 90 % účinné látky, s výhodou od 20 do 70 % účinné látky.

Pevné prostředky mohou být ve formě granulátu nebo popraše, kde je účinná složka smísená s jemně rozmělněným pevným ředidlem, například kaolinem, bentonitem, křemelinou, dolomitem, uhličitánem vápenatým, maskem, práškovým kyslíčnickem hořečnatým, valchařskou hlinkou nebo sádrrou. Tyto prostředky mohou rovněž být ve formě dispergovatelných prášků nebo zrněk, obsahujících smáčedlo k usnadnění dispergování prášku nebo zrněk v kapalině. Pevné prostředky v práškové formě je možno aplikovat jako popraše na list.

Kapalné prostředky mohou být tvořeny roztokem nebo disperzí účinné látky ve vodě, obsahující popřípadě povrchově aktivní činidlo, nebo mohou být tvořeny roztokem či disperzí účinné látky v organickém rozpouštědle nemísitelném s vodou, která se disperguje ve vodě ve formě jemných kapek.

Povrchově aktivní činidla mohou být kationtového, aniontového nebo neionogenního typu. Kationtovými činidly jsou například kvartérní amoniové sloučeniny (například cetyltrimethylamoniumbromid). Vhodnými aniontovými činidly jsou mýdla, soli alifatických monocysterů kyseliny sírové, jako například laurylsulfát sodný, a soli sulfonovaných aromatických sloučenin, například dodecylbenzensulfonát sodný, lignosulfonát sodný, vápenatý a amonný, butyl-naftalensulfonát a směs sodných solí diisopropyl- a triisopropyl-naftalensulfonové kyseliny. Vhodnými neionogenními činidly jsou kondenzační produkty ethylenoxidu s mastnými alkoholy, jako oleylalkoholem a cetylalkoholem, nebo s alkylfenoly, jako s oktyl- či nonylfenolem nebo oktylkresolem. Dalšími neionogenními činidly jsou parciální estery cdvozené od mastných kyselin s dlouhým řetězcem a od anhydridů hexitolů, jako například sorbitanmonolaurát, kondenzační produkty parciálních esterů s ethylenoxidem a lecithiny.

Vodné roztoky nebo disperze je možno připravovat rozpouštěním účinné látky ve vodě nebo v organickém rozpouštědle obsahujícím popřípadě smáčedlo (smáčedla) nebo dispergátor (dispergátory) a pak, v případě použití organických rozpouštědel, vnesením takto získané směsi do vody, která popřípadě obsahuje smáčedlo (smáčedla) nebo dispergátor (dispergátory). Mezi vhodné organická rozpouštědla náleží například ethylendichlorid, isopropylalkohol, propylenglykol, diacetonalalkohol, toluen, kerosen, methylnaftalen, xyleny a trichlorethylen.

Prostředky pro použití ve formě vodných roztoků nebo disperzí se obecně dodávají ve formě koncentrátů obsahujících vysoký podíl účinné látky, a tyto koncentráty se pak před použitím ředí vodou. Od těchto koncentrátů se obvykle 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 obvykle obsahují 20 až 90, s výhodou 20 až 70 % hmotnostních účinné látky (látek). Zředěné preparáty vhodné k aplikaci mohou obsahovat různá množství účinné látky (látek), a to v závislosti na zamýšleném použití. Obvykle se používají koncentrace od 0,01 do 10,0, s výhodou od 0,1 do 2 % hmotnostních účinné látky (látek).

Výhodnou formu koncentrovaného prostředku tvoří účinná látka, která byla jemně rozmělněna a dispergována ve vodě v přítomnosti povrchově aktivního činidla a suspenzačního činidla. Vhodnými suspenzačními činidly jsou hydrofilní koloidy zahrnující například polyvinylpyrrolidon a natrium-karboxymethylcelulózu, a rostlinné klovatiny, jako například arabská guma

a traganť. Výhodná jsou ta suspenzační činidla, která propůjčují koncentrátu thioxotropní vlastnosti a zvyšují jeho viskozitu. Jako příklady výhodných suspenzačních činidel lze uvést hydratované koloidní minerální křemičitany, jako montmorillonit, beidellit, nontronit, hektorit, saponit a saukorit. Zvláště výhodný je bentonit. Mezi další suspenzační činidla náleží deriváty celulózy a polyvinylalkohol.

Aplikační dávky sloučenin podle vynálezu závisí na řadě faktorů, včetně například použité sloučeniny, druhu rostliny, jejíž růst má být inhibován, charakteru prostředí zvoleného k použití a způsobu aplikace, tj. zda účinná látka má být aplikována pro příjem listem nebo kořeny. Jako obecné vodítko je možno uvést aplikační dávky pohybující se od 0,005 do 20 kg na hektar, s výhodou od 0,01 do 5 kg na hektar.

Prostředky podle vynálezu mohou kromě jedné nebo několika sloučenin podle vynálezu obsahovat ještě jednu nebo několik biologicky účinných sloučenin nespadaajících do rozsahu vynálezu. Tak například, jak již bylo uvedeno výše, jsou sloučeniny podle vynálezu obecně podstatně účinnější proti jednoděložným rostlinám nebo travnatým druhům rostlin než proti dvojděložným rostlinám nebo širokolistým rostlinám. Z toho vyplývá, že při určitých herbicidních aplikacích mohou samotné sloučeniny podle vynálezu užítkovou plodinu chránit jen nedostatečně. Do rozsahu vynálezu tedy spadají i herbicidní prostředky obsahující směs alespoň jedné herbicidně účinné sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce I s alespoň jedním dalším herbicidem.

Tímto dalším herbicidem může být libovolný herbicid nespadaající do rozsahu obecného vzorce I, přičemž obecně je jím herbicid s doplňkovým účinkem. Tak například jednu z výhodných skupin takovýchto preparátů tvoří směsi obsahující herbicid účinný proti širokolistým plevelům. Druhou výhodnou skupinu tvoří směsi obsahující kontaktní herbicid.

Jako příklady vhodných komplementárních herbicidů se uvádějí:

A.

benzo-2,1,3-thiadiazin-4-on-2,2-dioxyd, jako 3-isopropylbenzo-2,1,3-thiadiazin-4-on-2,2-dioxyd (obecný název bentazon);

B.

hormonální herbicidy a zejména pak fenoxalkanové kyseliny, jako 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)maselná kyselina (obecný název MCPB), 2,4-dichlorfenoxycetová kyselina (obecný název 2,4-D), 4-(2,4-dichlorfenoxi)maselná kyselina (obecný název 2,4-DB), 2-

-(4-chlor-2-methylfenoxi)propionová kyselina (obecný název mecoprop), a jejich deriváty (například soli, estery, amidy a podobně);

C.

3-[4-(4-halogenfenoxi)fenyl]-1,1-dialkylmočoviny, jako 3-[4-(4-chlorfenoxi)fenyl]-1,1-dimethylmočovina (obecný název chloroxuron);

D.

dinitrofenoly a jejich deriváty (například acetáty), jako 2-methyl-4,6-dinitrofenol (obecný název DNOC), 2-terc.butyl-4,6-dinitrofenol (obecný název dinoterb), 2-sek.butyl-4,6-dinitrofenol (obecný název dinoseb) a jeho ester dinoseb-acetát;

E.

herbicidy dinitroanilinového typu, jako N,N'-diethyl-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-m-fenylendiamin (obecný název dinitramin), 2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluormethylanilin (obecný název trifluralin) a 4-methylsulfonyl-2,6-dinitro-N,N-dipropylanilin (obecný název mitralin);

F.

herbicidy typu fenylmočoviny, jako N'-(3,4-dichlorfenyl)-N,N-dimethylmočovina (obecný název diuron) a N,N-dimethyl-N'-(3-(trifluormethyl)fenyl)močovina (obecný název fluometuron);

G.

fenylkarbamoyloxyfenylkarbamáty, jako 3-[(methoxykarbonyl)amino]fenyl-(3-methylfenyl)karbamát (obecný název phenmediphan) a 3-[(ethoxykarbonyl)amino]fenyl-fenylkarbamát (obecný název desmedipham);

H.

2-fenylpyridazin-3-ony, jako 5-amino-4-chlor-2-fenylpyridazin-3-on (obecný název pyrazon);

I.

herbicidy uracilového typu, jako 3-cyklohexyl-5,6-trimethylenuracil (obecný název lenacil), 5-brom-3-sek.butyl-6-methyluracil (obecný název bromacil) a 3-terc.butyl-5-chlor-6-methyluracil (obecný název terbacil);

J.

triazinové herbicidy, jako 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 typu 1-alkoxy-1-alkyl-3-fenylmo-

čoviny, jako 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 chlobromuron);

L.

herbicidey thiolkarbamátového typu, jako S-propyldipropylthiokarbamat (obecný název vernolat);

M.

herbicidey typu 1,2,4-triazin-5-onu, jako 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-1,3,4-triazin-5-on (obecný název metribuzin);

N.

herbicidey typu benzoové kyseliny, jako 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.

herbicidey anilidového typu, jako N-butoxymethyl- α -chlor-2',6'-diethylacetanilid (obecný název butachlor), odpovídající N-methoxysloučenina (obecný název alachlor), odpovídající N-isopropylderivát (obecný název propachlor) a 3',4'-dichlorpropionanilid (obecný název propanil);

P.

herbicidey dihalogenbenzonitrilového typu, jako 2,6-dichlorbenzonitril (obecný název dichlorbenil), 3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitril (obecný název bromoxynil) a 3,5-dijod-4-hydroxybenzonitril (obecný název ioxynil);

Q.

herbicidey typu halogenalkanových kyselin, jako 2,2-dichlorpropionová kyselina (obecný název dalapon), trichloroctová kyselina (obecný název TCA) a jejich soli;

R.

herbicidey difenyletherového typu, jako 4-nitrofenyl-2-nitro-4-trifluormethylfenylether (obecný název fluorodifen), methyl-5-(2,4-dichlorfenoxy)-2-nitrobenzoát (obecný název bifenox), 2-nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)benzoová kyselina a 2-chlor-4-trifluormethylfenyl-3-ethoxy-4-nitrofenylether a

S.

různé herbicidey včetně N,N-dimethyl-difenylacetamidu (obecný název difenamid) a N-(1-naftyl)ftalamové kyseliny (obecný

název naptalam), jakož i 3-amino-1,2,4-triazolu.

Jako příklady použitelných kontaktních herbicidů se uvádějí:

T.

bipyridilové herbicidey, jako ty, v nichž účinnou složkou je 1,1'-dimethyl-4,4'-dipyridyliový iont (obecný název paraquat), a ty, v nichž účinnou složkou je 1,1'-ethylen-2,2'-dipyridyliový iont (obecný název diquat);

U.

organoarsenové herbicidey, jako mononatrium-methanarsonát (obecný název MSMA) a

V.

herbicidey typu aminokyselin, jako N-(fosfonomethyl)glycin (obecný název glyphosat) a jeho soli a estery.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1

Ethyl-2-[2-fluor-4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)fenoxyl]propionát (1)

a) K roztoku 29 g (0,26 molu) 3-fluorfenolu a 52 g (1,3 molu) hydroxidu sodného v 520 ml vody se pomalu za míchání přidá roztok 70 g (0,26 molu) persíranu draselného v 1,5 litru vody tak, aby se teplota směsi udržela pod 20 °C. Výsledný tmavý roztok se přes noc míchá při teplotě místnosti a pak se okyselí kyselinou chlorovodíkovou na kongo-červeň. K odstranění nezreagovaného fenolu se pak roztok extrahuje třikrát vždy 200 ml diethyletheru, vodná vrstva se zneutralizuje a odpaří se k suchu. Odparek se extrahuje 700 ml 90% ethanolu, čímž se získá roztok 2-fluor-4-hydroxyfenyl-kalium-sulfátu. Tento roztok se zahustí na objem 250 ml, přidá se 12 g (0,3 molu) hydroxidu sodného v 50 ml vody a k výslednému roztoku se za míchání a varu přikape 35 g (0,28 molu) benzylchloridu. V zahřívání se pokračuje ještě 2 hodiny, pak se směs okyselí kyselinou chlorovodíkovou na kongo-červeň a vaří se další 2 hodiny. Reakční směs se zahustí za sníženého tlaku, odparek se zředí vodou a extrahuje se etherem. Etherické extrakty se vysuší síranem hořečnatým, odpaří se a surový produkt se vyčistí chromatografií na silikagelu za použití methylenchloridu jako elučního činidla. Získá se 112,5 g (25 %) 2-fluor-4-benzyl-oxyfenolu o teplotě tání 67 °C.

Směs 11,85 g (0,054 molu) 2-fluor-4-benzyl-oxyfenolu, 9,83 g (0,054 molu) ethyl-2-brompropionátu 8,20 g (0,059 molu) bezvo-

dého uhlíčitanu draselného a 200 ml methylketonu se za míchání 3 hodiny vaří pod zpětným chladičem. Rozpouštědlo se odpaří na rotační odparce a zbytek se roztrépe mezi methylenchlorid a vodu. Organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a odpaří se na 15,5 g světlehnědého olejovitého zbytku, který pomalu ztuhne. Po překrystalování z ethanolu se získá 13,0 g (75 procent) ethyl-2-[2-fluor-4-(benzyloxy)fenoxy]propionátu ve formě téměř bezbarvých krystalů o teplotě tání 63 °C.

K roztoku 13 g ethyl-2-[2-fluor-4-(benzyloxy)fenoxy]propionátu ve 250 ml ethanolu se přidá 1,5 g 10% paládia na uhlí a výsledná suspenze se ve vodíkové atmosféře za atmosférického tlaku 2 hodiny míchá. Katalyzátor se odfiltruje a filtrát se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 8,9 g (95 procent) ethyl-2-[2-fluor-4-hydroxyfenoxy]propionátu ve formě bezbarvého oleje.

PMR

(deuteriochloroform, hodnoty δ v ppm):

1,3 (triplet, 3H, CH_2CH_3),

1,6 (dublet, 3H, $-\text{CHCH}_3$),

4,25 (kvartet, 2H, $\text{OCH}-\text{CH}_3$),

4,7 (kvartet, 1H, CHCH_3),

6,4 až 7,1 (multiplet, 4H, OH a fenoxyskupina).

b) Směs 0,99 g (0,005 molu) 2,6-dichlorchinoxalinu, 1,14 g (0,005 molu) ethyl-2-[2-fluor-4-hydroxyfenoxy]propionátu, 0,76 gramu (0,0055 molu) bezvodého uhlíčitanu draselného a 20 ml dimethylformamidu se za míchání 2 hodiny zahřívá na 100 °C, pak se ochladí a vylije se do 200 ml vody. Vyloučená bílá sraženina se odfiltruje a po překrystalování z ethanolu poskytne 1,3 g (66 %) ethyl-2-[2-fluor-4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionátu ve formě bezbarvých krystalů o teplotě tání 110 °C.

PMR

(deuteriochloroform, hodnoty δ v ppm):

1,3 (triplet, 3H, CH_2CH_3),

1,7 (dublet, 3H, CHCH_3),

4,3 (kvartet, 2H, $\text{OCH}-\text{CH}_3$),

4,8 (kvartet, 1H, CHCH_3),

6,9 až 7,5 (multiplet, 3H, fenoxyskupina),

7,8 (široký singlet, 2H, C7 a C3 chinoxalinového zbytku),

8,2 (široký singlet, 1H, C5 chinoxalinového zbytku),

8,8 (singlet, 1H, C3 chinoxalinového zbytku).

Příklad 2

Ethyl-2-[2-fluor-4-(6-bromchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionát (10)

Sloučenina uvedená v názvu se připraví z 6-brom-2-chlorchinoxalinu a ethyl-2-(2-

-fluor-3-hydroxyfenoxy]propionátu v podstatě stejným postupem, jaký je popsán v části b) příkladu 1. Produkt se získá ve formě bezbarvých krystalů o teplotě tání 107 až 103,6 °C a jeho strukturu potvrzuje NMR spektroskopie.

Příklad 3

2-[2-fluor-4-6-chlorchinoxalin-2-yloxy]fenoxy]propionová kyselina (9)

3,23 g (8,27 mmolu) ethyl-2-[2-fluor-4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionátu se rozpustí v teplé směsi 150 ml isopropanolu a 30 ml tetrahydrofuranu, výsledný roztok se nechá zchladnout na teplotu 25 °C a za míchání se k němu pomalu přidá roztok 0,34 g hydroxidu sodného v 10 ml vody. Reakční směs se 10 minut míchá při teplotě místnosti, pak se k ní přidá 0,5 mililitru 2 M vodného hydroxidu sodného a výsledný roztok se 5 hodin míchá při teplotě místnosti. Rozpouštědlo se z reakční směsi odpaří za sníženého tlaku, zbytek se rozpustí ve vodě, vodný roztok se okyslí 2 M vodnou kyselinou chlorovodíkovou, vysrážený produkt se odfiltruje a vysuší se na vzduchu. Po překrystalování z toluenu se získá 1,83 g (61 %) sloučeniny uvedené v názvu, tající při 132 až 138 °C. Uvedenou strukturu produktu potvrzuje NMR spektroskopie.

Příklad 4

2-[2-fluor-4-(6-bromchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionová kyselina (13)

Kyselina uvedená v názvu se připraví z odpovídajícího ethylesteru hydrolýzou analogickým postupem jaký je popsán v příkladu 3. Uvedenou strukturu produktu potvrzuje NMR spektroskopie.

Příklad 5

n-propyl-2-[2-fluor-4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionát (7)

a) K 1,73 g (4,77 mmolu) 2-[2-fluor-4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny se přidá thionylchlorid a směs se 5 hodin zahřívá za míchání k varu pod zpětným chladičem. Oddestilováním nadbytku thionylchloridu za sníženého tlaku se získá 2-[2-fluor-4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionylchlorid ve formě slámově zbarveného oleje.

b) 0,9 g (2,3 mmolu) 2-[2-fluor-4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionylchloridu se rozpustí v suchém dichlormethanu a roztok se za míchání pomalu přidá k ochlazené směsi 5 ml n-propanolu a 1 ml triethylaminu. Reakční směs se 4 hodiny míchá při teplotě místnosti, pak se

rozpouštědlo odpaří ve vakuu a zbytek se rozpustí v dichlormethanu. Roztok se promyje vodou, organická fáze se vysuší síranem hořečnatým, zfiltruje se a rozpouštědlo se odpaří ve vakuu. Získá se 0,92 g (95,3 %) nahnědlého oleje, který krystalizací z ethanolu poskytne 0,58 g (60,4 %) sloučeniny uvedené v názvu, ve formě krystalické látky o teplotě tání 70 až 72 °C. Uvedenou strukturu produktu potvrzuje NMR spektroskopie.

Příklad 6

Analogickým postupem jako v příkladu 5 se z příslušné kyseliny a příslušného alkoholu připraví následující sloučeniny:

n-butyl-2-[2-fluor-4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionát (8) ve formě pevné látky o teplotě tání 56 až 60,5 °C,

n-propyl-2-[2-fluor-4-(6-bromchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionát (11) ve formě pevné látky o teplotě tání 63 až 64,5 °C a

n-butyl-2-[2-fluor-4-(6-bromchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionát (12) ve formě oleje.

Struktur všech shora uvedených sloučenin byly potvrzeny NMR spektroskopii.

Příklad 7

n-propyl-2-[2-fluor-4-(6-fluorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionát (15)

a) (i) K roztoku 29,0 g 2-fluorfenolu a 52,0 g hydroxidu sodného v 520 ml vody se za míchání pomalu přidá roztok 70,0 g persíranu draselného v 1,5 litru vody, přičemž během přidávání se teplota směsi udržuje na 10 až 20 °C. Reakční směs se přes noc míchá při teplotě místnosti, načež se okyselí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na kongo-červeně. Vodný roztok se k odstranění všeho nezreagovaného fenolu extrahuje diethyletherem, pak se zneutralizuje přidáním nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a odpaří se k suchu. Hnědý zbytek se několikrát trituruje s 90% ethanolom (celkem se spotřebují 2 litry ethanolu), ethanolické extrakty se zfiltrují a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 58,0 g oranžově zbarveného pevného produktu.

Tento pevný produkt se rozpustí v roztoku 9,9 g hydroxidu sodného ve 300 ml 90% ethanolu a 100 ml vody, výsledný roztok se zahřeje k varu pod zpětným chladičem a pomalu se k němu přidá 44,8 g ethyl- α -brompropionátu. Reakční směs se 4,5 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem, pak se ochladí na 60 až 70 °C, okyselí se koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na kongo-červeně, načež se dalších 2,5 hodi-

ny zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Reakční roztok se ochladí a rozpouštědlo se odpaří ve vakuu na hnědý pevný zbytek, k němuž se přidá voda. Vodná směs se několikrát extrahuje diethyletherem. Spojené etherické extrakty se promyjí vodou, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým a zfiltrují se. Po odpaření etheru se získá 30,0 g hnědě zbarveného olejovitého zbytku.

Tento olejovitý materiál se rozpustí ve 150 ml ethanolu, přidá se roztok 5,3 g hydroxidu sodného v 50 ml vody a výsledná směs se 4 hodiny míchá při teplotě 50 °C. Rozpouštědlo se odpaří ve vakuu, zbytek se okyselí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, směs se několikrát extrahuje diethyletherem, spojené etherické extrakty se promyjí vodou, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým a po filtraci se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku. Získá se 20,5 g (39,6 %) surové 2-(2-fluor-4-hydroxyfenoxy)propionové kyseliny.

a) (ii) K roztoku 8,6 g surové 2-(2-fluor-4-hydroxyfenoxy)propionové kyseliny ve 13 mililitrech dichlorethanu se přidá 35 ml n-propanolu a 6 kapek koncentrované kyseliny sírové. Směs se 6,5 hodin zahřívá za míchání k varu pod zpětným chladičem, pak se ochladí a rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku. Zbytek se rozmíchá s vodou a vodná směs se extrahuje dichlormethanem. Organická fáze se promyje nasyceným vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a pak vodou, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým, zfiltruje se a rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku. Získá se 5,7 g (54,8 %) olejovitého zbytku, který po vysušení vakuovou destilací poskytne 3,7 g (35,5 %) n-propyl-2-(2-fluor-4-hydroxyfenoxy)propionátu o teplotě varu 210 až 220 °C/13 Pa.

b) Směs 1,0 g (5,48 mmolu) 2-chlor-6-fluorchinoxalinu, 1,35 g (5,49 mmolu) n-propyl-2-(2-fluor-4-hydroxyfenoxy)propionátu, 0,8 g bezvodého uhličitanu draselného a 40 ml bezvodého dimethylformamidu se 3,5 hodiny zahřívá za míchání na teplotu 120 °C. Rozpouštědlo se odpaří ve vakuu, zbytek se rozmíchá s vodou a směs se extrahuje diethyletherem. Etherické extrakty se promyjí vodou, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým a po filtraci se rozpouštědlo odpaří ve vakuu. Hnědý olejovitý zbytek se vyčistí preparativní chromatografií na tenké vrstvě silikagelu za použití směsi chloroformu a ethanolu (95 : 5) jako rozpouštědlového systému. Získá se 0,89 g (41,8 %) sloučeniny uvedené v názvu, ve formě pevné látky o teplotě tání 49 až 51 °C.

Uvedenou strukturu produktu potvrzuje NMR spektroskopie a hmotnostní spektroskopie.

Příklad 8

Vždy z příslušného alkyl-2-(2-fluor-4-

-hydroxyfenoxi)propionátu [připraven z příslušného alkoholu a 2-(2-fluor-4-hydroxyfenoxi)propionové kyseliny postupem popsaným v části a) (ii) příkladu 7] a 2-chlor-6-fluorchinoxalinu se analogickým postupem jako v části b) příkladu 7 připraví následující sloučeniny:

ethyl-2-[2-fluor-4-(6-fluorchinoxalin-2-yloxy)fenoxi]propionát (14) ve formě pevné látky o teplotě tání 58 až 59 °C a

n-butyl-2-[2-fluor-4-(6-fluorchinoxalin-2-yloxy)fenoxi]propionát (16) ve formě pevné látky o teplotě tání 57 až 58 °C.

Struktura všech shora uvedených produktů potvrzuje NMR spektroskopie.

Příklad 9

Ethyl-2-[3-fluor-4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)fenoxi]propionát (17)

Sloučenina uvedená v názvu se připraví z 2-fluorfenolu analogickým postupem jako v příkladu 1.

V prvním reakčním stupni se získá 3-fluor-4-benzyloxyfenol ve formě bezbarvé pevné látky o teplotě tání 80 °C.

Ve formě bezbarvých krystalů o teplotě tání 77 °C se získá ethyl-2-(3-fluor-4-benzyloxyfenoxi)propionát.

Ve formě bezbarvého oleje se získá ethyl-2-(3-fluor-4-hydroxyfenoxi)propionát.

PMR

(deuteriochloroform, hodnoty δ v ppm):

1,25 (triplet, 3H),
1,55 (dublet, 3H),
4,25 (kvartet, 3H),
4,7 (kvartet, 1H),
6,15 (široký singlet, 1H),
6,45 až 7,1 (multiplet, 3H).

Sloučenina uvedená v názvu, tj. ethyl-2-[3-fluor-4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)fenoxi]propionát rezultuje ve formě bezbarvých krystalů o teplotě tání 109 °C.

Příklad 10

Koncentrované prostředky obsahující sloučeniny podle vynálezu se připraví:

a) v případě olejovitých a voskovitých sloučenin rozpuštěním účinné látky v toluenu obsahujícím 7 % (objem/objem) povrchově aktivního činidla „Terric“ N13 (produkt ethoxylace nonylfenolu) a 3 % (objem/objem) povrchově aktivního činidla „Kemmat“ SC15B (produkt na bázi dodecylbenzensulfonátu vápenatého);

nebo

b) v případě krystalických pevných sloučenin vnesením 5 hmotnostních dílů účinné látky a 1 hmotnostního dílu aniontového suspenzačního činidla „Dyapol“ PT do 94 hmotnostních dílů vodného roztoku obsahujícího 0,25 % (objem/objem) povrchově aktivního činidla „Terric“ N8 (produkt ethoxylace nonylfenolu) a rozemláním směsi v kulovém mlýnu až do vzniku stabilní suspenze.

Emulgovatelné koncentráty a suspenze se pak ředí vodou na vodné prostředky o žádané koncentraci účinné látky, vhodné pro použití k testům herbicidní účinnosti sloučenin podle vynálezu při preemergentní a postemergentní aplikaci.

Příklad 11

Níže popsaným způsobem se testuje herbicidní účinnost sloučenin podle vynálezu, upravených postupem podle příkladu 10 na příslušné prostředky, při preemergentní aplikaci.

Do půdy ve výsevních skříních se do řádků zasejí 2 cm hluboko semena pokusných rostlin. Jednoděložné a dvojděložné rostliny se sejí do oddělených skříní. Po zasetí se povrch půdy ve dvou skříních postříká příslušným množstvím prostředků podle vynálezu. Stejným způsobem se osejí další dvě výsevní skříně, které se však nepostříkají prostředkem podle vynálezu a slouží jako srovnávací (kontrolní) pokus. Všechny skříně se umístí do skleníku, povrch půdy v nich se svrchu mírně zvlhčí, čímž se napomůže klíčení, a skříně se pak zavlažují zespodu podle potřeby tak, jak je třeba k optimálnímu růstu rostlin. Po 3 týdnech se skříně ze skleníku vyjmou a vizuálně se vyhodnotí účinek ošetření. Dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 2, kde se poškození rostlin udává za pomoci stupnice 0 až 3, kde 0 představuje poškození od 0 do 25 %, 3 znamená 75 až 99 % poškození a 3+ představuje úplné zničení rostlin (100 procent).

Pomlčka (—) znamená, že v daném případě nebyl test prováděn.

Pokusné rostliny jsou v tabulce označeny zkratkami s následujícím významem:

PŠ	pšenice
Oh	oves hluchý
Jí	jílek
Pj	proso japonské
H	hrách
Ip	povijnice (Ipomoea)
Ho	hořčice
Sl	slunečnice

TABULKA 2

Herbicidní účinnost při preemergentní aplikaci

Sloučenina číslo	Aplikovaná dávka (kg/ha)	PŠ	Oh	Jí	Pj	H	Ip	Ho	Sl
1	1,0	3	3	3+	3+	0	0	0	0
1	0,5	1	3	3	3+	0	0	0	0
1	0,25	0	1	3	3+	0	0	0	0
17	5,0	2	1	3+	3+	0	0	0	0
17	1,0	1	0	3	3	0	0	0	0

Příklad 12

Níže popsaným způsobem se testuje herbicidní účinnost sloučenin podle vynálezu, upravených postupem podle příkladu 10 na příslušné prostředky, při postemergentní aplikaci.

Do půdy ve výsevních skříních se do řádků zasejí 2 cm hluboko semena pokusných rostlin. Jednoděložné a dvojděložné rostliny se sejí do oddělených skříní, a to každý druh vždy do dvou skříní. Tyto čtyři výsevní skříně se umístí do skleníku, povrch půdy v nich se svrchu mírně zvlhčí, čímž se napomůže klíčení, a skříně se pak zavlažují zespodu podle potřeby tak, jak je třeba k optimálnímu růstu rostlin. Jakmile rostliny dosáhnou výšky 10 až 12,5 cm, vyjme se ze skleníku jedna skříň s jednoděložnými a jedna skříň s dvojděložnými rostlinami a provede se postřik příslušným množstvím prostředku podle vynálezu. Po postřiku se výsevní skříně znovu vrátí do skle-

níku na další 3 týdny, načež se vizuálně vyhodnotí účinek ošetření porovnáním se stavem u neošetřených kontrolních rostlin. Dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 3, kde se poškození rostlin udává za pomoci stupnice 0 až 3, kde 0 představuje poškození od 0 do 25 %, 3 znamená 75- a 99% poškození a 3+ představuje úplné zničení rostlin (100 %).

Pomlčka (—) znamená, že v daném případě nebyl test prováděn.

Pokusné rostliny jsou v tabulce označeny zkratkami s následujícím významem:

PŠ	pšenice
Oh	oves hluchý
Jí	jílek
Pj	proso japonské
H	hrách
Ip	povíjnice (Ipomoea)
Ho	hořčice
Sl	slunečnice

TABULKA 3

Herbicidní účinnost při postemergentní aplikaci

Sloučenina číslo	Aplikovaná dávka (kg/ha)	PŠ	Oh	Jí	Pj	H	Ip	Ho	Sl
1	1,0	3+	3+	3+	3+	0	0	0	0
1	0,5	3+	3+	3+	3+	0	0	0	0
1	0,25	3	3+	3+	3+	0	0	0	0
17	5,0	3	2	3+	3+	0	0	0	0
17	1,0	2	—	3	3+	0	0	0	0

Příklad 13

Tento příklad ilustruje herbicidní vlastnosti sloučenin podle vynálezu.

Pro účely testu se sloučeniny upravují tak, že se příslušné množství účinné látky smísí s 5 ml emulze připravené zředěním 160 ml methylcyklohexanového roztoku, obsahujícího 21,8 g/litr povrchově aktivního činidla na bázi sorbitanmonolaurátu („Span“ 80) a 78,2 g/litr povrchově aktivního činidla na bázi kondenzačního produktu sorbitanmonolaurátu s 20 ml ethylenoxidu („Tween“ 20), vodou na objem 500 ml.

Vždy 5 ml emulze obsahující testovanou sloučeninu se zředí vodou na objem 40 ml a tímto postřikovým preparátem se postří-

kají mladé rostliny v květináčích (postemergentní test). Druhy pokusných rostlin jsou uvedeny níže v tabulce 4. Za 14 dnů po postřiku se srovnáním s neošetřenými rostlinami zjistí stupeň poškození ošetřených rostlin, a to za pomoci stupnice 0 až 5, kde 0 znamená 0 až 20% poškození a 5 představuje úplné zničení.

Při testu preemergentní herbicidní účinnosti se semena pokusných rostlin zasejí do mělkých rýh vytvořených v povrchu půdy ve fibrových miskách, povrch půdy se pak urovná, postříká se o postříkaný povrch se pokryje tenkou vrstvou čerstvé půdy. Vyhodnocení herbicidního účinku se provádí za 21 dnů, a to za pomoci stejné stupnice

0 až 5, jako při testu postemergentní účinnosti. V obou výše zmíněných případech se zjišťuje stupeň poškození herbicidem porovnáním se stavem neošetřených kontrolních rostlin.

Výsledky dosažené při shora uvedených testech jsou shrnuty v následující tabulce 4. Pomlčka (—) znamená, že v daném případě nebyl test prováděn. Preemergentní aplikace se označuje zkratkou „PRE“, postemergentní aplikace zkratkou „POST“. Pokusné rostliny jsou označovány symboly s následujícími významy:

Řc	řepa cukrová
Ř	řepka
Ba	bavlník
So	sója
Ku	kukuřice
Op	ozimá pšenice
Rý	rýže
Sn	Senecio vulgaris (starček obyčejný)
Ip	Ipomoea purpurea (povijnice)

Am	Amaranthus retroflexus (laskavec ohnutý)
Pi	Polygonum aviculare (rdesno ptačí)
Ca	Chenopodium album (merlík bílý)
Ga	Galium aparine (svízel přitula)
Xa	Santhium pensylvanicum (řepeň)
Ab	Abutilon theophrasti (abutilon)
Co	Cassia obtusifolia
Av	Avena fatua (oves hluchý)
Dg	Digitaria sanguinalis (rosička krvavá)
Al	Alopecurus myosuroides (psárka polní)
St	Setaria viridis (bér zelený)
Ec	Echinochloa crus-galli (ježatka kuří noha)
Sh	Sorghum halepense (čirok halepský)
Ag	Agropyron repens (pýr plazivý)
Cn	Cyperus rotundus (šáchor)

TABULKA 4

Sloučenina číslo	Způsob aplikace	Aplikovaná dávka (kg/ha)	Pokusné rostliny					
			Řc	Ř	Ba	So	Ku	Op
1	PRE	0,2	0	0	0	0	2	4
1	PRE	0,05	0	0	0	0	0	3
1	PRE	0,01	—	—	—	—	0	1
1	POST	0,2	1	2	0	1	4	4
1	POST	0,05	0	0	0	0	5	4
1	POST	0,01	—	—	—	—	4	4
Sloučenina číslo	Způsob aplikace	Aplikovaná dávka (kg/ha)	Pokusné rostliny					
			Rý	Sn	Ip	Am	Pi	Ca
1	PRE	0,2	5	0	0	0	—	0
1	PRE	0,05	0	0	0	1	—	0
1	PRE	0,01	0	—	—	—	—	—
1	POST	0,2	5	1	0	1	—	—
1	POST	0,05	4	0	0	0	—	—
1	POST	0,01	0	—	—	—	—	—
Sloučenina číslo	Způsob aplikace	Aplikovaná dávka (kg/ha)	Pokusné rostliny					
			Ga	Xa	Ab	Co	Av	Dg
1	PRE	0,2	—	0	0	0	4	3
1	PRE	0,05	—	0	0	0	1	0
1	PRE	0,01	—	—	—	—	0	0
1	POST	0,2	0	0	0	0	5	5
1	POST	0,05	0	0	0	0	4	5
1	POST	0,01	—	—	—	—	4	3

Sloučenina číslo	Způsob aplikace	Aplikovaná dávka (kg/ha)	Pokusné rostliny					
			Al	St	Ec	Sh	Ag	Cn
1	PRE	0,2	4	4	3	3	5	1
1	PRE	0,05	3	1	0	0	4	0
1	PRE	0,01	0	0	0	1	1	0
1	POST	0,2	5	5	5	5	4	0
1	POST	0,05	5	5	5	5	3	0
1	POST	0,01	3	4	4	4	2	1
Sloučenina číslo	Způsob aplikace	Aplikovaná dávka (kg/ha)	Pokusné rostliny					
			Řc	Ř	Ba	So	Ku	Op
10	PRE	0,025	0	0	0	—	1	3
10	PRE	0,01	0	0	0	0	0	1
10	POST	0,025	0	0	0	1	4	4
10	POST	0,01	0	0	0	1	2	3
14	PRE	0,02	—	—	—	—	0	3
14	PRE	0,01	—	—	—	—	1	1
14	POST	0,02	—	—	—	—	4	3
14	POST	0,01	—	—	—	—	4	3
Sloučenina číslo	Způsob aplikace	Aplikovaná dávka (kg/ha)	Pokusné rostliny					
			Rý	Sn	Ip	Am	Pi	Ca
10	PRE	0,025	2	1	0	—	—	0
10	PRE	0,01	0	0	0	—	0	0
10	POST	0,025	0	0	0	—	0	0
10	POST	0,01	0	0	0	—	0	0
14	PRE	0,02	3	—	—	—	—	—
14	PRE	0,01	1	—	—	—	—	—
14	POST	0,02	2	—	—	—	—	—
14	POST	0,01	1	—	—	—	—	—
Sloučenina číslo	Způsob aplikace	Aplikovaná dávka (kg/ha)	Pokusné rostliny					
			Ga	Xa	Ab	Co	Av	Dg
10	PRE	0,025	0	0	0	0	0	0
10	PRE	0,01	0	0	0	0	0	0
10	POST	0,025	—	—	—	—	4	4
10	POST	0,01	—	—	—	—	3	4
14	PRE	0,02	—	—	—	—	0	2
14	PRE	0,01	—	—	—	—	0	0
14	POST	0,02	—	—	—	—	4	4
14	POST	0,01	—	—	—	—	4	3
Sloučenina číslo	Způsob aplikace	Aplikovaná dávka (kg/ha)	Pokusné rostliny					
			Al	St	Ec	Sh	Ag	Cn
10	PRE	0,025	2	0	0	0	4	0
10	PRE	0,01	0	0	0	0	4	0
10	POST	0,025	4	5	5	3	5	0
10	POST	0,01	3	2	5	2	0	0
14	PRE	0,02	2	0	1	0	2	0
14	PRE	0,01	1	0	0	0	1	0
14	POST	0,02	4	4	5	5	2	0
14	POST	0,01	4	3	5	5	0	0

Sloučenina číslo	Způsob aplikace	Aplikovaná dávka (kg/ha)	Pokusné rostliny					
			Řc	Ř	Ba	So	Ku	Op
17	PRE	2,0	0	0	0	0	4	5
17	PRE	0,5	—	—	—	—	4	4
17	PRE	0,05	—	—	—	—	1	0
17	POST	2,0	1	0	0	2	5	4
17	POST	0,5	—	—	—	—	5	4
17	POST	0,05	—	—	—	—	5	2
Sloučenina číslo	Způsob aplikace	Aplikovaná dávka (kg/ha)	Pokusné rostliny					
			Rý	Sn	Ip	Am	Pi	Ca
17	PRE	2,0	5	0	0	0	—	0
17	PRE	0,5	4	—	—	—	—	—
17	PRE	0,05	0	—	—	—	—	—
17	POST	2,0	2	0	0	0	—	—
17	POST	0,5	4	—	—	—	—	—
17	POST	0,05	0	—	—	—	—	—
Sloučenina číslo	Způsob aplikace	Aplikovaná dávka (kg/ha)	Pokusné rostliny					
			Ga	Xa	Ab	Co	Av	Dg
17	PRE	2,0	—	0	0	0	3	4
17	PRE	0,5	—	—	—	—	3	5
17	PRE	0,05	—	—	—	—	1	3
17	POST	2,0	0	0	0	0	3	5
17	POST	0,5	—	—	—	—	2	4
17	POST	0,05	—	—	—	—	1	1
Sloučenina číslo	Způsob aplikace	Aplikovaná dávka (kg/ha)	Pokusné rostliny					
			Al	St	Ec	Sh	Ag	Cn
17	PRE	2,0	5	5	5	5	5	1
17	PRE	0,5	5	5	5	4	5	2
17	PRE	0,05	3	0	0	3	3	0
17	POST	2,0	5	5	5	5	4	0
17	POST	0,5	3	4	5	5	2	0
17	POST	0,05	2	3	3	1	1	0

Příklad 14

Tento příklad ilustruje selektivní herbicidní účinnost sloučenin podle vynálezu.

Testované sloučeniny se upravují na příslušné prostředky a aplikují se postupem popsaným v příkladu 13. Druhy pokusných rostlin a dosažené výsledky jsou uvedeny

v následujících tabulkách 5 a 6. Poškození pokusných rostlin se vyhodnocuje za 26 dnů po ošetření, a to za použití stupnice 0 až 9, kde 0 znamená 0 až 10% poškození a 9 představuje 90 až 100% poškození. Pomlčka (—) znamená, že v daném případě nebyl test prováděn.

TABULKA 5

sloučenina číslo	způsob aplikace	aplikovaná dávka (kg/ha)	pokusné rostliny							
			užitkové rostliny			plevely				
			H	Ř	Řc	Sa	Av	Al	Bt	Ag
1	PRE	0,4	1	0	0	2	2	8	6	8
1	PRE	0,2	0	0	0	1	2	5	1	3
1	POST	0,4	0	0	0	—	6	4	5	2
1	POST	0,2	0	0	0	—	3	3	2	2
7	PRE	0,4	0	0	0	0	6	9	4	9
7	PRE	0,2	0	0	0	0	6	7	2	6
14	PRE	0,4	0	0	0	0	8	9	7	9
14	PRE	0,2	0	0	0	0	9	9	8	9

Symbol „PRE“ představuje preemergentní aplikaci, symbol „POST“ aplikaci postemergentní. Pokusné rostliny se označují zkratkami s následujícími významy:

H hrách
Ř řepka

Řc řepa cukrová
Sa salát
Av Avena fatua (oves hluchý)
Al Alopecurus myosuroides
[psárka polní]
Bt Bromus tectorum (sveřep střešní)
Ag Agropyron repens (pýr plazivý)

TABULKA 6

sloučenina číslo	způsob aplikace	aplikovaná dávka (kg/ha)	pokusné rostliny							
			užitkové rostliny			plevely				
			So	Ba	Ra	Ec	Dg	St	Sh	Pm
1	PRE	0,1	0	—	0	4	7	1	9	1
1	PRE	0,05	—	—	0	7	9	4	8	5
1	PRE	0,025	0	0	0	8	9	9	9	9
1	POST	0,1	0	0	0	9	9	9	9	9
1	POST	0,05	0	0	0	9	9	9	9	9
1	POST	0,025	0	0	0	9	9	8	9	9
7	PRE	0,2	—	—	—	9	9	9	7	9
7	PRE	0,1	0	0	0	9	8	7	5	9
7	PRE	0,05	0	1	0	8	7	6	3	8
14	PRE	0,2	0	1	0	9	8	9	8	9
14	PRE	0,1	0	0	0	9	8	9	6	9
14	PRE	0,05	0	0	0	9	8	8	4	9

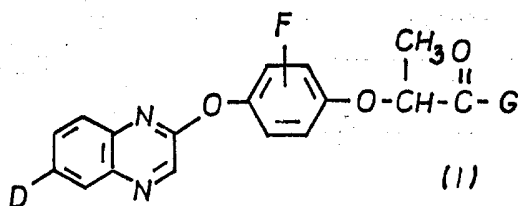
Symbol „PRE“ představuje preemergentní aplikaci, symbol „POST“ aplikaci postemergentní. Pokusné rostliny se označují zkratkami s následujícími významy:

So sója
Ba bavlník
Ra rajče
Ec Echinochloa crus-galli
(ježatka kuří noha)

Dg Digitaria sanguinalis
(rosička krvavá)
St Setaria viridis (bér zelený)
Sh Sorghum halepense
(čirok halepský)
Pm Panicum maximum

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

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



ve kterém

D znamená atom fluoru, chloru nebo bromu a

G představuje hydroxyskupinu, alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenyloxy skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkinyl oxy skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo cyklohexyloxy skupinu, nebo její sůl, a nosič.

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

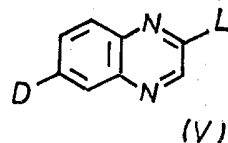
D znamená atom fluoru nebo chloru,

G představuje hydroxyskupinu, ethoxy skupinu, n-propoxyskupinu nebo n-butoxyskupinu a atom fluoru je navázán v poloze 2 benzenového kruhu.

3. Prostředek podle bodů 1 a 2 vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje n-propyl-2-[2-fluor-4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionát.

4. Prostředek podle bodů 1 a 2 vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje n-propyl-2-[2-fluor-4-(6-fluorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionát.

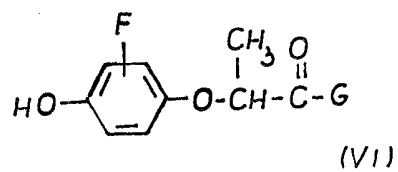
5. Způsob výroby účinných látek obecného vzorce I podle bodu I, vyznačující se tím, že se chinoxalinový derivát obecného vzorce V



ve kterém

L znamená odštěpitelnou skupinu a

D má význam jako v bodu 1, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce VI



ve kterém G má význam jako v bodu 1.