

ČESkoslovenská
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

219938

(11) (B3)

(22) Přihlášeno 04 01 81
(21) (PV 42-81)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 03 01 80
(P 30 00 076.1)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydané 15 09 85

(51) Int. Cl.³
A 01 N 25/32
A 01 N 39/04

(72)
Autor vynálezu

HEIER KARL HEINZ dr., FRANKFURT AM MAIN, NESTLER HANS
JÜRGEN dr., KÖNIGSTEIN/TAUNUS, BIERINGER HERMANN dr.,
EPPSTEIN/TAUNUS, BAUER KLAUS dr., RODGAU (NSR)

(73)
Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT AM MAIN (NSR)

(54) Antidotický prostředek k ochraně rostlin

1

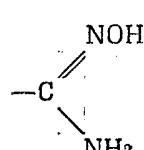
Antidotický prostředek k ochraně rostlin
před poškozením herbicidy typu esterů fenoxylkarboxylových kyselin a chloracetanilidů,
vyznačující se tím, že jako antidoticky
účinnou složku obsahuje alespoň jednu
sloučeninu obecného vzorce I



2

v němž
Ar znamená halogenfenylovou skupinu s
1 až 3 atomy halogenu ve fenylovém zbytku
a

R znamená kyanoskupinu nebo skupinu
vzorce



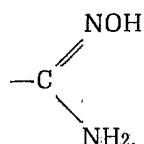
Předložený vynález se týká antidotického prostředku k ochraně kulturních rostlin před poškozením herbicidy typu esterů fenoxykarboxylových kyselin a chloracetanilidů, který se vyznačuje tím, že jako antidotou účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



v němž

Ar znamená halogenfenylovou skupinu s 1 až 3 atomy halogenu ve fenylovém zbytku a

R znamená kyanoskupinu nebo skupinu vzorce



Sloučeniny obecného vzorce I, v němž R znamená skupinu $\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOH}$ se mohou používat také ve formě svých solí s kovy nebo ve formě adičních produktů s kyselinami.

Jako výhodné jednotlivé sloučeniny obecného vzorce I lze uvést například:

4-chlorfenoxyacetonitril a 4-chlorfenoxyacetamidoxim,

2,4-dichlorfenoxyacetonitril a 2,4-dichlorfenoxyacetamidoxim,

3,4-dichlorfenoxyacetonitril a 3,4-dichlorfenoxyacetamidoxim,

4-brom-2-chlorfenoxyacetonitril a 4-brom-2-chlorfenoxyacetamidoxim,

2,4,5-trichlorfenoxyacetamidoxim,

2,3-dichlorfenoxyacetonitril a 2,3-dichlorfenoxyacetamidoxim.

Sloučeniny obecného vzorce I jsou jako takové dalekosáhlé známé a mohou se vyrábět rovněž podle známých postupů popřípadě postupy analogickými těmto známým postupům [J. Am. Chem. Soc. **69**, 1960 (1947); Rocz. Chem. **45**, 345 (1971); americké patentní spisy č. 3 139 455, 3 547 621, 3 644 523, francouzský patent. spis 1 572 961, japonský patentní spis 42-9944; japonský patentní spis 72 37 540]. Některé z těchto sloučenin byly již navrženy pro herbicidní účely.

Důležitá možnost použití sloučenin vzorce I spočívá na jejich vlastnosti snižovat nebo úplně potlačovat fytoxiccké vedlejší účinky prostředků k ochraně rostlin, zejména herbicidů, při selektivním použití v kulturních užitkových rostlin. Tím lze značně zvýšit oblast použití dosavadních prostřed-

ků k ochraně rostlin. Sloučeniny, které mají schopnost chránit kulturní rostliny před fytoxicckým poškozením prostředky k ochraně rostlin, aniž by nepříznivě ovlivňovaly pesticidní účinek těchto prostředků, se označují jako antidota nebo protijedy.

Kromě toho se ukázalo, že sloučeniny vzorce I mají v nižších dávkách schopnost stimulovat růst rostlin a schopnost chránit rostliny. Tak mají schopnost stimulovat růst klíčícího osiva a mladých rostlin, což se projevuje zvětšením kořenového systému, zvýšenou fotosyntézou a rychlejším vývojem nadzemních částí rostlin. Použití v pozdějším stádiu vývoje rostliny má za následek zvětšení nasazovaných plodů, rychlejší zrání a zlepšený výnos sklízených plodů. Ošetří-li se osivo nebo semenáčky žádané rostliny sloučeninami vzorce I, pak se zvýší její schopnost konkurence vůči nestimulované flóře plevelu. Konečně pak ošetření zlepšuje možnosti růstu užitkových rostlin za nepříznivých podmínek, například na půdách chudých živinami.

Z antidotů herbicidů je dosud známo jen několik příkladů, jako N,N-diallyl-2,2-dichloracetamid [Can. J. Pl. Sci. **52**, 707 (1972) [německý patentní spis 2 218 097] nebo anhydrid kyseliny naftalové (Weed. Sci. **19**, 565 (1971); americký patentní spis 3 131 509], jakož i některé oximethery a -esterы [DOS 2 808 317] zejména ve spojení s herbicidy na bázi thiolkarbamátů [zde viz také F. M. Pallos a J. E. Cassida, „Chemistry and Action of Herbicide Antidots“, Academic Press, New York/London, 1978].

Herbicidy, jejichž fototoxiccký vedlejší účinek se může snížit pomocí sloučenin vzorce I, jsou představovány zejména estery substituované fenoxy- a fenoxyfenoxykarboxylové kyseliny, jakož i estery benzoxazyloxy- popřípadě benzthiazolyloxyfenoxykarboxylové kyseliny a halogenacetanilidy.

Jako příklady, aniž by tento výčet představoval nějaké omezení, lze uvést herbicidy z následujících skupin:

A) Herbicidy typu esterů fenoxykarboxylové kyseliny jako například

methyleneester α -[4-(2,4-dichlorfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny,

methyleneester α -[4-(4-brom-2-chlorfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny,

methyleneester α -[4-(4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny,

methyleneester α -[4-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny,

methyleneester α -[4-(2,4-dichlorbenzyl)fenoxy]propionové kyseliny,

ethyleneester γ -[4-(4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]-2-penten-1-karboxylové kyseliny

ethylester α -[4-(3,5-dichlorpyridyl-2-oxy)-fenoxy]propionové kyseliny,

ethylester α -[4-(6-chlorbenzoxazol-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny nebo

methylester α -[4-(6-chlorbenzthiazol-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny;

B) Herbicidy na bázi chloracetanilidu, jako například

N-methoxymethyl-2,6-diethylchloracetanilid,

N-[3'-methoxyprop-2'-yl]-2-methyl-6-ethylchloracetanilid,

2,6-dimethylanilid N-(3-methyl-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethyl)chloroctové kyseliny.

Za účelem aplikace se mohou sloučeniny vzorce I zpracovávat spolu s obvyklými pomocnými prostředky používanými pro tyto účely na popraše, smáčitelné prášky, disperze, emulzní koncentráty atd., které obsahují účinnou látku v koncentracích od 2 do 80 % a používají se buď jako takové (popraše, peletky), nebo se před aplikací rozpouští nebo dispergují v rozpouštědle (ve vodě).

Vzájemný poměr protijedu k účinné látce může kolísat v širokých mezích mezi 0,01 a 10 dílů protijedu na 1 díl herbicidu. Optimální množství herbicidu a protijedu pro ten který případ je závislé na typu použitého herbicidu popřípadě protijedu jakož i na druhu porostu rostlin, který se ošetruje, a dá se zjistit případ od případu příslušnými pokusy.

Jako hlavní oblasti použití prostředků podle vynálezu přicházejí v úvahu především

kultury obilovin [pšenice, žita, ječmen, ovsa], rýže, kukuřice, čiroku, avšak také bavlníku, cukrové řepy, cukrová třtiny, sojových bobů a další.

Prostředky podle vynálezu se mohou podle jejich vlastností používat k předběžnému ošetřování osiva kulturní rostliny (moření semen nebo semenáčků) nebo před setím do seťových brázd nebo jako směs připravená v tanku před nebo po vzejtí rostlin. Preemergentní ošetření zahrnuje jak ošetření obdělané plochy před setím, tak i ošetření, osetých avšak ještě neporostlých obdělaných ploch. Zásadně se může protijed používat před, po nebo současně s aplikací herbicidu, výhodné je však současně použití ve formě směsí připravených v tanku bezprostředně před použitím nebo po případě ve formě hotových prostředků.

Příklad 1

Za podmínek polního pokusu se ječmen a oves hluchý pěstují v květináčích až do stádia 4 listů a potom se ošetří testovaným herbicidem a protijedem podle vynálezu. Účinné látky byly aplikovány vždy ve formě vodních amulzí popřípadě suspenzí, které byly připraveny z emulzních koncentrátů, popřípadě se smáčitelných prášků, a to samotné jekož i společně na pokusnou rostlinu. Po ošetření se rostliny udržují za příznivých podmínek pro růst (teplota 18 až 23°C Celsia, normální zavlažování) a po 3 týdnech se hodnotí ovlivnění růstu rostlin, tím, že se v procentech odhadne poškození rostlin. Výsledky obsažené v tabulce 1 ukazují, že ječmen je chráněn pomocí protijedu před poškozením herbicidem, aniž by tím byla ovlivněna účinnost herbicidu vůči ovsu hluchému.

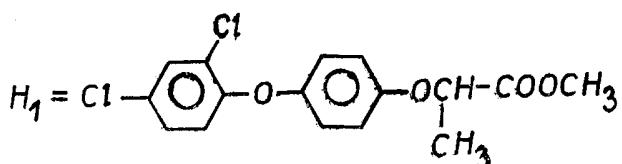
T a b u l k a 1

Účinnost sloučenin (poškození v %)

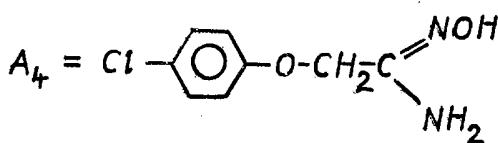
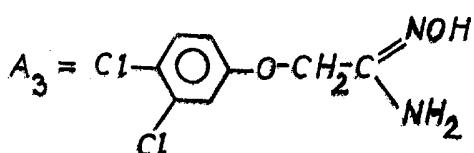
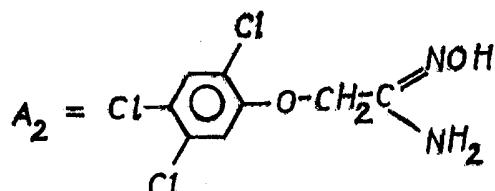
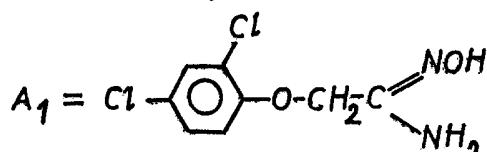
sloučenina	dávka kg/ha	ječmen	oves hluchý
H ₁	1	0	93
	2	12	100
	4	28	100
A ₁	0,5	0	0
H ₁ + A ₁	1 + 0,5	0	95
	2 + 0,5	0	100
	4 + 0,5	0	100
A ₂	0,5	0	0
H ₁ + A ₂	1 + 0,5	0	93
	2 + 0,5	0	100
	4 + 0,5	0	100
A ₃	0,5	0	0
H ₁ + A ₃	1 + 0,5	0	90
	2 + 0,5	0	100
	4 + 0,5	0	100
A ₄	0,5	0	0
H ₁ + A ₄	1 + 0,5	0	93
	2 + 0,5	0	100
	4 + 0,5	2	100

H = herbicid

A = protijed



Diclofop-methyl
(srov. DOS 2 223 894)



Příklad 2

Kulturní rostliny a plevely se zasejí do květináčů a rostliny se pěstují ve skleníku až do stadia 3 listů. Protijedy herbicidů se aplikují jako vodné suspenze v uvedených dávkách na zelené části pokusných rostlin. Bezprostředně potom (po oschnutí postříkované suspenze) se provede postřik příslušným testovaným herbicidem.

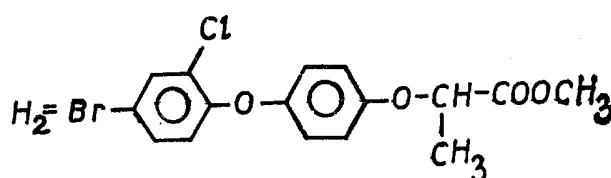
Po uplynutí asi 3 týdnů ve skleníku se opticky hodnotí poškození kulturních rostlin a plevelů ve srovnání s neošetřenými kontrolními rostlinami. Jak vyplývá z tabulky 2, je kukuřice chráněna proti poškození herbicidně účinnými sloučeninami (agrochemikáliemi) použitím protijedu za zachování úplné herbicidní účinnosti.

Tabulka 2

sloučenina	dávka kg/ha	% poškození	
		Echinochloa crus-galli	Zea mays
H ₂	0,25	100	85
	0,20	100	74
	0,15	100	16
A ₅	1,0	30	0
H ₂ + A ₅	0,25 + 1,0	100	28
	0,20 + 1,0	100	24
	0,15 + 1,0	100	8

H = herbicid

A = protijed



(srov. DOS 2 601 548)



Příklad 3

Semená ječmene a ovsu hluchého se zase-

jí do květináčů do písečné jílovité půdy a rostliny se pěstují ve skleníku za konstantních podmínek. Ve stadiu 3 až 4 listů se pokusné rostliny postříkají přípravkem „Diclofop-methyl“ (H₁), sloučeninami podle vynálezu samotnými a kombinacemi v konstantním poměru 4 : 1 (H₁ : A) v rozdílných aplikovaných množstvích. Asi po 3 týdnech se zhodnotí poškození způsobené herbicidem na kulturních rostlinách a na plevelech ve srovnání s neošetřenou kontrolou (údaje v %). Látky podle vynálezu samotně nemají žádnou herbicidní aktivitu vůči ječmeni a ovsu hluchému. Smísí-li se však s herbicidem, pak se snášenlivost herbicidu kulturní rostlinou značně zlepší, zatímco účinnost vůči ovsu hluchému se nesníží (srov. tabulkou 3).

Tabuľka 3

sloučeniny	dávka kg/ha	ječmen	% poškození	oves hluchý
H_1	1,0	5		90
	2,0	13		90
	4,0	52		94
A_1	2,0	0		0
	4,0	0		0
A_4	2,0	0		0
	4,0	0		0
$H_1 + A_1$	1,0 + 0,25	0		90
	2,0 + 0,5	4		90
	4,0 + 1,0	16		97
$H_3 + A_5$	1,0 + 0,25	0		70
	2,0 + 0,5	2		85
	4,0 + 1,0	10		97

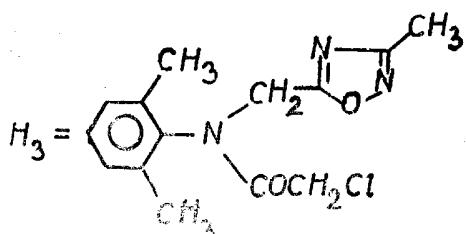
Příklad 4

Semena cukrové řepy, kukuřice a ježatky kuří nohy (*Echinochloa crus-galli*) se vloží do květináčů a překryjí se tenkou vrstvou zeminy. Účinná látka tj. 2,6-dimethyl-anilid N-(3-methyl-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethyl)chloroctové kyseliny (H_3 ; srov DOS 2 842 284) a protijed podle vynálezu se aplikují na povrch půdy ve formě vodných emulzí popřípadě suspenzí, které byly připraveny z emulzních koncentrátů popřípadě ze smáčitelných prášků, a to jak odděleně tak společně ve směsi v rozdílných kon-

centracích popřípadě v rozdílných vzájemných poměrech obou složek. Po ošetření se květináče umístí do skleníku a ponechají se při optimálních podmínkách pro růst (teplota 18 až 23 °C, dobré zavlažování) po dobu 3 týdny. Potom se vizuálně hodnotí vliv látek na růst kulturních rostlin a plevele a vyjádří se v %. Jak vyplývá z tabulky 4 zlepší se značně snášenlivost herbicidu přidáním sloučenin podle vynálezu jak jednoděložnými, tak i dvojděložnými kulturními rostlinami, aniž by byl negativně ovlivněn účinek preemergentně aplikovaného herbicidu na plevele.

Tabuľka 4

sloučenina	dávka kg/ha	cukrová řepa	% poškození kukuřice	<i>Echinochloa</i> <i>crus galli</i>
H_3	2,50	50	—	100
	1,25	25	74	100
	0,60	0	76	100
	0,30	—	45	100
A_1	0,25	0	—	10
	0,125	0	—	10
	0,060	0	—	0
A_5	2,50	—	17	78
	1,25	—	5	73
	0,60	—	0	58
$H_3 + A_1$	2,50 + 0,06	15	—	100
	1,25 + 0,06	0	—	100
	0,60 + 0,06	0	—	100
	1,25 + 0,25	15	—	100
	1,25 + 0,125	8	—	100
$H_3 + A_5$	1,25 + 0,6	—	7	100
	0,6 + 0,6	—	5	100
	0,3 + 0,6	—	0	100
	1,25 + 1,25	—	10	100
	0,6 + 1,25	—	10	100
	0,3 + 1,25	—	7	98



[srov. DOS 2 842 284]

Příklad 5

Za podmínek panujících ve skleníku se

Tabulka 5

sloučenina	dávka kg/ha	% poškození kukuřice	% poškození Echinochloa crus galli
H_1	0,6	63	100
	0,3	50	100
	0,15	9	99
A_5	2,0	5	33
	1,0	0	15
	0,5	0	5
$H_1 + A_5$	0,3 + 2,0	0	100
	0,3 + 1,0	13	100
	0,3 + 0,05	3	100
$H_1 + A_5$	0,6 + 2,0	0	100
	0,3 + 2,0	0	100
	0,15 + 2,0	0	97

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Antidotický prostředek k ochraně rostlin před poškozením herbicidy typu esterů fenoxylkarboxylových kyselin a chloracetanilidů vyznačující se tím, že jako antidoticky účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I

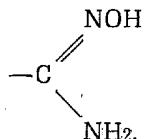


v němž

Ar znamená halogenfenylovou skupinu s

1 až 3 atomy halogenu ve fenylovém zbytku a

R znamená kyanoskupinu nebo skupinu vzorce



rostliny kukuřice a ježatky kuří nohy (Echinochloa crus galli) pěstované v květináčích ošetří ve stadiu 3 listů vodnými emulzemi popřípadě suspenzemi látky „Diclofop-methyl“ (H_1) a protijedem podle vynálezu a to jak samotnými, tak i ve vzájemných směsích. Asi 3 týdny po ošetření se hodnotí poškození kulturních rostlin a plevele a vyjadřuje se v procentech. Ke srovnání slouží neošetřené kontrolní rostliny.

Jak jasně vyplývá z tabulky 5, potlačují sloučeniny podle vynálezu prakticky úplně fytotoxicitu „Illoxan (R)“, aniž by se tím nějakým způsobem snížil účinek herbicidu na plevele.