ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

204020
(11) (B2)

(51) Int. Cl.[3]
A 01 N 37/38

(22) Přihlášeno 07 03 78
(21) (PV 1434-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 08 03 77
(2867/77) Švýcarsko

(40) Zveřejněno **30 06 80**

(45) Vydáno 15 12 83

(72)
Autor vynálezu ROHR OTTO dr., THERWIL (Švýcarsko),
PISSIOTAS GEORG dr., LÖRRACH (NSR),
BÖHNER BEAT dr., BINNINGEN a BURDESKA KURT dr.,
BASILEJ (Švýcarsko)

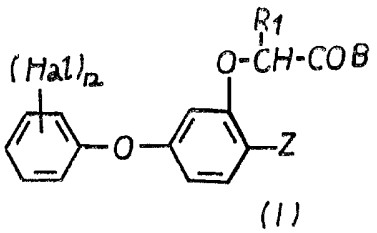
(73)
Majitel patentu CIBA—GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

1

Vynález se týká herbicidních prostředků, které obsahují jako účinnou složku nové deriváty substituované 3-fenoxy-α-fenoxyalkankarboxylové kyseliny se substituentem v α-fenoxyskupině v poloze para k 3-fenoxyskupině. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových herbicidně účinných nových sloučenin, jakož i použití těchto účinných látek nebo prostředků, které je obsahují, k selektivnímu potírání plevelů v kulturních plodinách.

Nové účinné látky odpovídají obecnému vzorci I



(I)

v němž

B znamená zbytek —ON=C(R2)2, —OR3, —SR4 nebo —NR5R6,

Hal znamená atom halogenu,

n znamená celé číslo od 0 do 3,

Z znamená atom halogenu nebo kyanoskupinu,

2

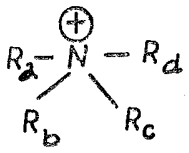
R1 znamená vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R2 znamená methylovou skupinu,

R3 znamená vodík nebo kationt báze $\frac{1}{n}M^{n\oplus}$,

přičemž

M znamená kationt alkalického kovu, kationt kovu alkalické zeminy nebo kationt železa, mědi, zinku, manganu, niklu nebo amoniový zbytek vzorce



a

n znamená celé číslo 1, 2 nebo 3 a vyjadřuje mocenství kationtu, zatímco

Ra, Rb, Rc a Rd znamenají nezávisle na sobě vodík, benzylovou skupinu nebo popřípadě hydroxyskupinu, nebo alkoxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku substituovaný alkylový zbytek s 1 až 4 atomy uhlíku,

R3 a R4 dále znamenají alkylový zbytek s 1 až 18 atomy uhlíku, který je popřípadě

substituován halogenem, kyanoskupinou, alkoxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkoxyskupinou se 2 až 8 atomy uhlíku, bis-(alkyl)aminoskupinou, kde alkyl obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku, cykloalkenylovou skupinou se 3 až 8 atomy uhlíku nebo popřípadě také morfolinoskupinou; dále znamenají alkenylový zbytek se 3 až 18 atomy uhlíku; alkinylový zbytek se 3 až 8 atomy uhlíku; cykloalkylový zbytek se 3 až 12 atomy uhlíku; fenylový zbytek nebo benzylový zbytek, který je nesubstituován nebo alespoň jednou substituován halogenem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, nitroskupinou, trifluormethylovou skupinou nebo kyanoskupinou,

R_5 znamená vodík nebo popřípadě alkoxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku substituovaný alkylový zbytek,

R_6 má stejný význam jako symbol R_5, dále znamená alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo R_5 společně s atomem dusíku, na který je vázán tvoří také piperidinový, morfolinový nebo pyrolidinový zbytek.

V tomto vzorci mají alkylové zbytky jak řetězec přímý, tak i rozvětvený a obsahují uvedený počet atomů uhlíku. Zbytky R_5 a R_6 jsou představovány výhodně vodíkem nebo alkylovými zbytky s 1 až 4 atomy uhlíku.

Z DOS č. 2 136 828, 2 223 894, 2 433 067 a 2 531 643 jsou známy podobné deriváty fenoxyalkankarboxylové kyseliny, které však obsahují zbytek alkankarboxylové kyseliny v para-poloze.

Tyto známé sloučeniny mají speciální účinek proti travám a hodí se k selektivnímu potírání travnatých plevelů v jednoděložných a dvojděložných kulturních rostlinách. Proti dvojděložným plevelům však tyto sloučeniny nejsou vůbec účinné nebo jen ve velmi vysokém aplikovaném množství.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že nové deriváty fenoxy-α-alkankarboxylové kyseliny vzorce I, které mají zbytek alkankarboxylové kyseliny v meta-poloze, se překvapujícím způsobem hodí k potírání dvojděložných plevelů v převážně jednoděložných kulturních rostlinách, jako jsou obiloviny (pšenice, ječmen, čirok), kukuřice, jakož i druhů šípatky (Sagittaria) a šáchoru (Cyperus) v rýži a také k selektivnímu potírání plevelů v dvojděložných kulturách, jako je cukrová řepa, sója, bavlník.

Byla zjištěna zvláště dobrá snášitelnost vůči rýži, a to jak rýži pěstované za sucha, tak i rýži pěstované za závlahových podmínek.

Jako nejúčinnější se ukázaly sloučeniny vzorce I proti následujícím dvojděložným plevelům:

šípatka
(Sagitaria pygmea),

hořčice bílá
(Sinapis alba),

Sida spinosa,
Sesbania exaltata,

povijnice
(Ipomoea purpurea),

svízel přítula
(Galium aparine),

kopretina
(Chrysanthemum leucum),

Abutilon,

lilek
(Solanum nigrum),

Ammania indica,
Rotala indica,

šáchor
(Cyperus difformis),

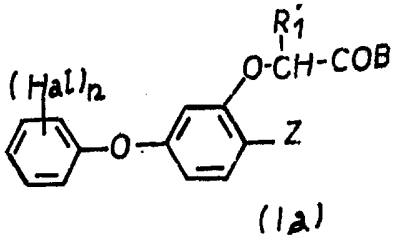
Elatine triandra,
Lindernia procumbens atd.

Nové sloučeniny jsou sice dobře účinné také při preemergentní aplikaci, avšak postemergentní aplikace se ukázala jako zvláště účinná a účelná.

Některé z nových účinných látek se hodí také pro desikaci a defoliaci bavlníku nebo brambor, krátce před jejich sklizní.

Používané množství herbicidu podle vynálezu na 1 ha závisí na účinnosti použité účinné látky, na vlastnosti půdy, na klimatických podmínkách a počasí, na způsobu aplikace a době aplikace a na druhu kulturní rostliny a potíraných plevelů a pohybuje se mezi 0,1 a 10,0 kg a výhodně činí 0,5 až 4,0 kg.

Jako zvláště dobře vhodné podle vynálezu se ukázaly sloučeniny vzorce Ia



(Ia)

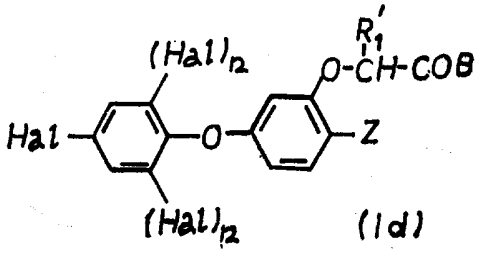
v němž

B, Hal a Z mají význam uvedený pod vzorcem I

R_1' znamená vodík nebo methylovou skupinu.

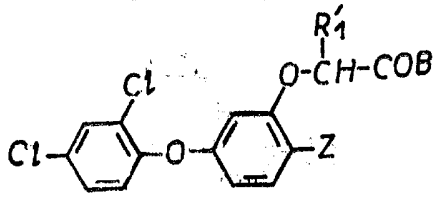
Ve vzorci Ia znamená n čísla 1, 2 nebo 3.

Zvláštní význam ze skupiny sloučenin vzorce I mají sloučeniny vzorce Id

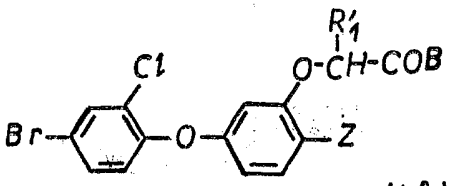


(Id)

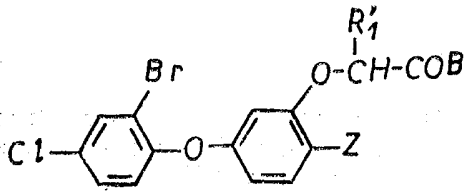
a zejména sloučeniny vzorců Ie, If, Ig a Ih



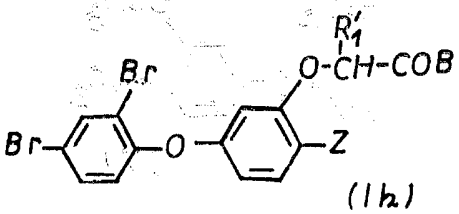
(Ie)



(If)



(Ig)



(Ih)

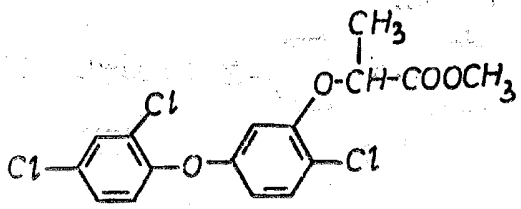
v nichž

B, Hal a Z mají význam uvedený pod vzorcem I,

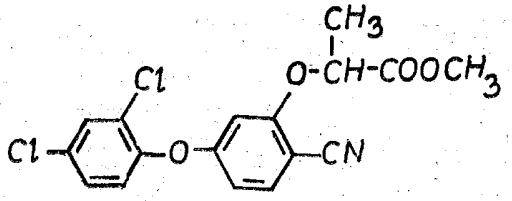
n znamená číslo 0 nebo 1 a

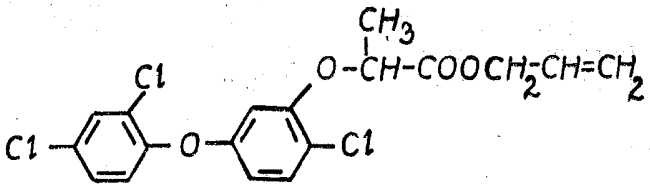
R_1' znamená vodík nebo methylovou skupinu.

Typickými zástupci sloučenin vzorců Id, Ie, If, Ig a Ih jsou

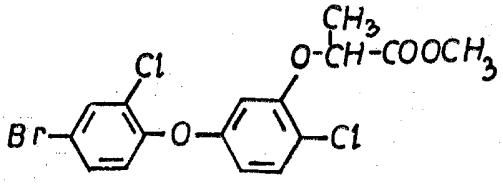


tabulka č. 1

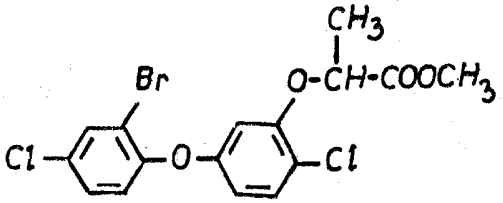




tabulka č. 5



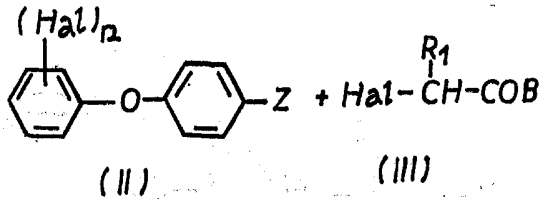
tabulka č. 55



tabulka č. 54

Nové sloučeniny vzorce I se připravují metodami, které jsou o sobě známé pro takovéto syntézy.

Poslední stupeň syntézy spočívá vždy v následujícím reakčním stupni a představuje postup podle vynálezu:



(II) (III)

přičemž

Hal, n, Z, R1 a B mají shora uvedené významy.

Při postupu podle vynálezu se tedy jako výchozí látky používá 3-hydroxydifenyletheru vzorce II, který se uvádí v reakci s derivátem α-halogenalkanové kyseliny nebo nitrilem vzorce III v přítomnosti báze.

Jestliže se při tomto postupu použije jako výchozí látky vzorce III karboxylové kyseliny (B=OH), pak lze dodatečně tuto skupinu převést na jinou ze skupin definovaných ve vzorci I, a to buď přímo, nebo přes odpovídající chlorid kyseliny.

Při použití esteru vzorce III je možno zmýdelněním esterové skupiny převést tuto sloučeninu na volnou karboxylovou kyselinu, na její sůl a potom na amid.

Ve vzorcích II a III výchozích látek mají symboly n a zbytky B a Z významy uvedené pod vzorcem I a Hal znamená atom halogenu,, jako chloru, bromu atd.

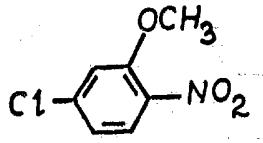
Uvedená reakce se může provádět v přítomnosti nebo v nepřítomnosti inertních rozpouštědel nebo ředidel, která jsou inertní vůči reakčním složkám.

Výhodnými rozpouštědly jsou polární organická rozpouštědla, jako methylethylketon, dimethylformamid, dimethylsulfoxid atd. Reakční teploty se pohybují mezi 0 a 200 stupni Celsia, výhodně mezi 20 a 100 °C a reakční doba závisí vždy na použité výchozí látce, zvolené reakční teplotě a rozpouštědle a pohybuje se mezi 1 hodinou a několika dny. Pracuje se zpravidla při atmosférickém tlaku. Jako báze (kondenzační činidla) pro reakci přicházejí v úvahu obvyklé báze, jako například hydroxid draselný, methoxid sodný, kyselý uhličitan sodný, uhličitan draselný, terc.butoxid draselný atd. avšek také organické báze jako triethylamin atd.

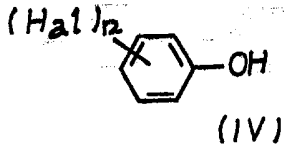
Výchozí látky vzorce III jsou známé nebo se mohou snadno vyrábět obvyklými postupy. Rovněž tak jsou již známé výchozí fenoly vzorce II.

Dosud nepopsané fenoxyfenoly vzorce II se dají snadno vyrábět podle obvyklých metod a podle obvyklé techniky, jak se popisuje například v DOS 2 433 066 a DOS 2 433 067.

Tak je možno nechat reagovat například 2-methoxy-4-chlornitrobenzen vzorce



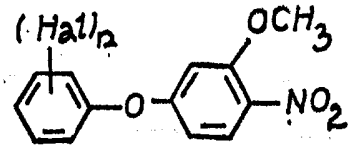
s fenolem obecného vzorce IV



(IV)

v němž

Hal a n mají shora uvedené významy, v alkalickém prostředí za vzniku nitrosloučeniny obecného vzorce V

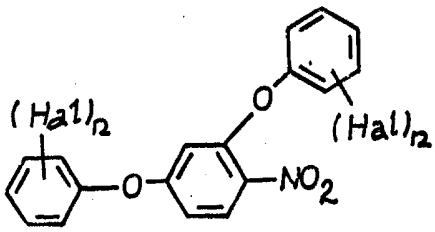


(V)

v němž

Hal a n mají shora uvedené významy, například podle údajů obsažených v DOS 2 304 006.

Táž nitrosloučenina vzorce V se získá také reakcí 2 mol fenolu vzorce IV s 2,4-dichlornitrobenzenem, přičemž jako meziprodukt vzniká sloučenina obecného vzorce



která se potom zahříváním s methanolem a hydroxidem draselným v dioxanu „reetherifikuje" na methoxyderivát vzorce V (metoda je popsána v DOS č. 2 533 172).

Takto získaný nitrovaný substituovaný meziprodukt vzorce V se potom nechá zreagovat obvyklou redukcí nitroskupiny na příslušný amin, který se potom převede na diazoniovou sůl (například na diazoniumchlorid). Konečně se diazoskupina diazoniové so-

li nahradí obvyklými metodami kyanoskupinou nebo atomem halogenu.

Redukce nitroskupiny ve sloučenině vzorce V se provádí buď katalyticky vodíkem (například v přítomnosti Ranevova niklu) v roztoku v inertním rozpouštědle, nebo pozvolným přidáváním sloučeniny vzorce V ke směsi práškového železa a zředěné kyseliny chlorovodíkové při zvýšené teplotě.

Diazotace získaného aminu se provádí obvyklým způsobem v roztoku ve zředěné kyselině chlorovodíkové přikápáváním vodného roztoku dusitanu sodného při teplotách pod 5 °C.

Výměna diazoskupiny kyanoskupinou se provádí přikapáváním diazoniové soli k vodnému roztoku $K_3[Cu(CN)_4]$ nebo přidáváním práškové mědi a kyanidu měďného k roztoku diazoniové soli. Tyto reakce vedoucí k p-kyandifenyletherům za použití substituovaných p-nitrodifenyletherů jako výchozích látek, jsou již popsány v DOS číslo 1 912 600.

Výměna diazoskupiny chlorem se provádí přidáním chloridu měďného a jemně dispergované práškové mědi do roztoku diazoniumchloridu.

Náhrada diazoskupiny bromem se provádí nejlépe přidáváním bromidu draselného a bromidu měďného k roztoku diazoniové soli, zatímco náhrada jodem se může provádět již působením jodidu draselného na diazoniovou sůl.

Atom halogenu ve významu symbolu Z se může zavést také halogenací difenyletheru, který není v poloze 4' substituován.

Aby se konečně z takto vyrobených sloučenin získal příslušný volný fenol vzorce II, který se používá jako výchozí látka, štěpí se krycí skupina etheru v meta-poloze (—O—CH_3), například působením bromovodíku v ledové kyselině octové.

V následujících příkladech se objasňuje výroba několika derivátů fenoxyfenoxyalkankarboxylové kyseliny vzorce I. Další odpovídajícím způsobem vyrobené účinné látky jsou uvedeny v následující tabulce. Teploty jsou udávány ve stupních Celsia.

Příklad 1

Methylester 3-(2',4'-dichlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny

a) 128,5 g 2,4-dichlor-3'-methoxy-4'-aminodifenyletheru, který byl získán redukcí 2,4-dichlor-3'-methoxy-4'-nitrodifenyletheru se za zahřívání rozpustí v 1250 ml ledové kyseliny octové a 115 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Za dobrého míchání se reakční směs ochladí na 0 až 5 °C, přičemž se vyloučí hydrochlorid ve formě jemné krystalické sraženiny. Získaná suspenze se diazotuje působením 113 ml 4 N roztoku dusitanu sodného, přičemž se získá čirý roztok. Nadbytek dusitanu se odstraní po 2 hodinách přidáním kyseliny sulfamové. Takto získaný diazo-roztok se přikape při teplotě 70 až 75 stupních Celsia do roztoku 88 g chloridu měďného v 750 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, potom se směs zahřívá 20 minut na teplotu 85 až 90 °C a k reakční směsi se přidá 1900 ml vody. Po ochlazení se surový produkt extrahuje toluenem. Výtěžek 2,4,4'-trichlor-3'-methoxydifenyletheru činí 124 g nebo 90,8 % teorie.

b) 124 g surového produktu, který byl získán podle odst. a) se rozpustí v 1500 ml ledové kyseliny octové a po přidání 450 ml 48% kyseliny bromovodíkové se reakční směs zahřívá po dobu 19 hodin k varu pod zpětným chladičem. Potom se rozpouštědlo oddestiluje na rotační odparce a takto získaný olejovitý produkt se extrahuje toluenem. Po vysušení síranem sodným se organické rozpouštědlo oddestiluje. Destilací ve vysokém vakuu se získá 91,6 g 2,4,4'-trichlor-3'-hydroxydifenyletheru o teplotě varu 157 stupňů Celsia při 4 Pa.

c) 15 g 2,4,4'-trichlor-3'-hydroxydifenyletheru se po přidání 50 ml methylesteru 2-brompropionové kyseliny, 27 g uhličitanu draselného a na špičce špachtle jodidu draselného míchá přes noc při teplotě 80 °C. Reakční produkt se zředí 100 ml acetonu a zfiltruje se. Po oddestilování rozpouštědla se zbytek destiluje ve vysokém vakuu, přičemž se získá 14 g methylesteru 3-(2',4'-dichlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny o teplotě varu 171 až 172 °C při 16 Pa.

Příklad 2

3-(2',4'-dichlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionová kyselina

37,6 g (0,1 mol) methylesteru 3-(2',4'-dichlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny se rozpustí ve 150 ml methanolu a k tomuto roztoku se přidá 20 ml 45% roztoku hydroxidu sodného. Reakční směs se míchá půl hodiny při 50 °C, rozpouštědlo se oddestiluje a zbytek se rozpustí ve vodě. Po okyselení koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou se vyloučí reakční produkt v krystalické formě.

Výtěžek 25,5 g. Teplota tání 106 až 109 °C.

Příklad 3

Allylester 3-(2',4'-dichlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny

a) 85,5 g 3-(2',4'-dichlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny, která byla získána podle příkladu 2, se přidá do 360 mililitrů benzenu a po přídavku 2 ml pyridinu a 62 ml thionylchloridu se reakční směs míchá 3 hodiny při teplotě 70 °C. Potom se na rotační odparce odpaří rozpouštědlo a takto získaný olej se přímo dále zpracovává.

b) 30 g takto získaného chloridu kyseliny

a 5,8 g allylalkoholu se předloží do 120 ml toluenu a při teplotě 10 až 20 °C se za dobrého míchání přikape 13,2 g triethylaminu. Po celonočním míchání reakční směsi při teplotě místnosti se přidá 50 ml vody, organická fáze se oddělí a vysuší se síranem sodným. Po oddestilování rozpouštědla se získá 29,8 gramů allylesteru 3-(2',4'-dichlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny ve formě viskózního oleje.

Analýza:

vypočteno:
53,83 % C, 3,76 % H,

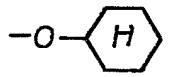
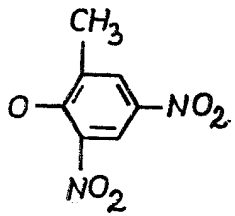
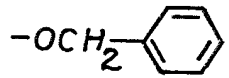
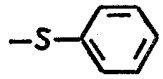
nalezeno:
54,1 % C, 3,9 % H.

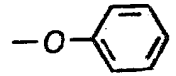
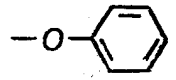
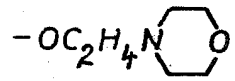
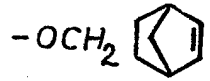
Příklad 4

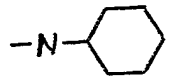
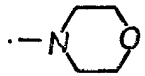
N-methylmethoxyamid 3-(2',4'-dichlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny

Předloží se 13 g O,N-dimethylhydroxylaminu ve 100 ml toluenu a při teplotě 5 až 20 °C se přikape 30 g chloridu kyseliny, který byl získán podle 2), a který je rozpuštěn ve 140 ml toluenu. Reakční směs se dále míchá 2 hodiny při teplotě místnosti, k reakční směsi se přidá 50 ml vody a organická fáze se oddělí. Po oddestilování rozpouštědla se získá 30,2 gramů oleje, který se destiluje ve vysokém vakuu. Teplota varu 205 °C/6,7 Pa. Výtěžek 22,2 g titulní sloučeniny.

Analogickým způsobem jako je popsán v těchto příkladech se vyrobí následující sloučeniny vzorce I:

sloučenina číslo	$(Hal)_n$	Z	R_1	B	fyzikální data
1	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	OCH_3	t. v. 171 až 172 °C/16 Pa
2	4-Cl	Cl	CH_3	OCH_3	$n_D^{25} = 1{,}5559$
3	2-Cl, 4-Cl, 6-Cl	Cl	CH_3	OCH_3	t. v. 166 °C/0,26 Pa
4	2-Cl, 4-Cl	I	CH_3	OCH_3	t. v. 170 °C/4 Pa
5	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$OCH_2—CH=CH_2$	t. v. >200 °C/1,3 Pa
6	2-Cl, 4-Cl, 6-Cl	Cl	CH_3		olej
7	2-Cl, 4-Cl	I	CH_3	SCH_3	olej
8	2-Cl, 4-Cl	Br	CH_3	OC_3H_{7iso}	olej
9	2-Cl, 4-Cl	Cl	C_3H_{7iso}	$NHCH_3$	olej
10	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	OH	t. t. 106 až 109 °C
11	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$OC_2H_4OCH_3$	t. v. 182 až 183 °C/2,6 Pa
12	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	OC_2H_5	t. v. 180 °C/20 Pa
13	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$OC_2H_4N(C_2H_5)_2$	t. v. 175 °C/9,33 Pa
14	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$SCH_2CH=CH_2$	t. v. 208 °C/8 Pa
15	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	OC_3H_{7iso}	t. v. 167 °C/10,6 Pa
16	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	SCH_3	t. v. 170 °C/1,3 Pa
17	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3		t. v. 173 °C/20 Pa
18	3-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	OCH_3	t. v. >200 °C/1,3 Pa
19	2-Cl, 4-Cl	Cl	H	OCH_3	t. v. 183 °C/2,6 Pa
20	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3		t. v. 175 až 185 °C/4 Pa
21	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$—N(CH_3)OCH_3$	t. v. 205 °C/6,7 Pa
22	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3		t. t. 83 až 85 °C

sloučenina číslo	$(Hal)_n$	Z	R_1	B	fyzikální data
23	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3		t. v. 177 °C/4 Pa
24	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OisoC_4H_9$	olej
25	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OC_2H_4Cl$	$n_D^{22}=1,5585$
26	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OCH_2CH(CH_3)C_2H_5$	t. v. 180 °C/5,3 Pa
27	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OnC_3H_7$	$n_D^{22}=1,5431$
28	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-Osek.C_4H_9$	$n_D^{22}=1,5255$
29	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OCH_2C\equiv CH$	$n_D^{22}=1,5663$
30	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-ON=C(CH_3)_2$	t. t. 72 až 73 °C
31	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3		t. t. 81 až 82 °C
32	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OC_2H_5$	$n_D^{23}=1,5357$
33	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OC_2H_5$	t. v. 175 °C/6,7 Pa
34	2-Cl, 4-Cl	Br	CH_3	$-OC_2H_5$	olej
35	3-Cl, 5-Cl	I	CH_3	$-OCH_3$	olej
36	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	OH	t. t. 135 až 136 °C
37	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OCH(CH_3)CN$	$n_D^{23}=1,5437$
38	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OC(CH_3)_2CN$	olej
39	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OCH_2CN$	olej
40	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OC_2H_4CN$	olej
41	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OCH(CH_3)CH_2OCH_3$	t. v. 178 °C/13,3 Pa
42	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OCH_2COCH_3$	t. t. 74 až 75 °C
43	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OCH_2H_4SCH_3$	$n_D^{23}=1,5766$
44	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3		$n_D^{23}=1,5555$
45	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3		$n_D^{22}=1,5651$
46	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-NHC_2H_4OCH_3$	t. t. 81 až 83 °C
47	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OC(CH_3)_2COOC_2H_5$	olej
48	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-N(C_2H_5)_2$	olej
49	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-NH_2$	t. t. 120 až 121 °C

sloučenina číslo	$(Hal)_n$	Z	R_1	B	fyzikální data
50	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3		t. t. 88 až 89 °C
51	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3		
51	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3		t. t. 117 až 119 °C
52	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OCH_3$	$n_D^{21} = 1,5436$
53	2-Cl, 4-Cl	Cl	CH_3	$-OC_2H_4CF_3$	t. v. 153 °C/40 Pa
54	2-Br, 4-Cl	Cl	CH_3	OCH_3	t. t. 81 až 82 °C
55	2-Cl, 4-Br	Cl	CH_3	OCH_3	t. t. 75 až 77 °C
56	2-Br, 4-Cl	Cl	CH_3	OH	t. t. 112 až 114 °C
57	2-Cl, 4-Br	Cl	CH_3	OC_2H_7iso	$n_D^{25} = 1,5597$
58	2-Br, 4-Br	Cl	CH_3	OCH_3	olej
59	2-Cl, 4-Br	Br	CH_3	OCH_3	olej
60	2-Cl, 4-Br	I	CH_3	OCH_3	olej
61	2-Cl, 4-Br	Cl	CH_3	OC_2H_5	$n_D^{25} = 1,5700$
62	2-Cl, 4-Br	Cl	CH_3	OC_4H_9iso	$n_D^{25} = 1,5370$
63	2-Cl, 4-Br	Cl	CH_3	OC_4H_9sek.	$n_D^{25} = 1,5451$
64	2-Cl, 4-Br	Br	CH_3	OCH_3	olej

Nové účinné látky vzorce I jsou stálými sloučeninami, které jsou rozpustné v obvyklých organických rozpouštědlech, jako jsou alkoholy, ethery, ketony, dimethylformamid, dimethylsulfoxid atd.

Prostředky podle vynálezu se připravují o sobě známým způsobem důkladným smísením a rozemletím účinných látek obecného vzorce I s vhodnými nosnými látkami nebo/a ředidly, popřípadě za přídavku prostředků proti pěnění, smáčedel, dispergátorů nebo/a rozpouštědel inertních vůči účinným látkám. Účinné látky se mohou vyskytovat v následujících zpracovatelských formách a ve stejných formách se mohou aplikovat.

pevné formy zpracování:

popraš, posyp, granulát, obalovaný granulát a homogenní granulát;

ve vodě dispergovatelné koncentráty účinné látky:

smáčitelný prášek, pasty, emulze, emulzní koncentráty;

kapalné formy zpracování:

roztoky.

Koncentrace účinné látky v prostředcích podle vynálezu činí 1 až 80 hmotnostních % a tyto koncentrace se mohou popřípadě při aplikaci nízkých koncentrací pohybovat mezi asi 0,05 až 1 %.

K popsaným prostředkům podle vynálezu se dají přimíchávat další biocidně účinné látky nebo prostředky. Tak mohou nové prostředky kromě uvedených sloučenin obecného vzorce I obsahovat například insekticidy, fungicidy, baktericidy, fungistatika, bakteriostatika, nematocidy nebo další herbicidy za účelem rozšíření spektra účinku.

Granulát:

Pro přípravu 5% granulátu se použijí následující složky:

5 dílů účinné látky vzorce I,
0,25 dílu epichlorhydrinu,
0,25 dílu cetylpolyglykoletheru,
3,50 dílu polyethylenglykolu,
91 dílů kaolinu (velikost částic 0,3 až 0,8 milimetrů)

Účinná látka se smísí s epichlorhydrinem a směs se rozpustí v 6 dílech acetonu, načež se přidá polyethylenglykol a cetylpolyglykolether. Takto získaný roztok se nastříká na kaolin a potom se rozpouštědlo odpaří ve vakuu.

Smáčitelný prášek:

K přípravě a) 70% a b) 10% smáčitelného prášku se použije následujících složek:

a)

70 dílů methylesteru 3-(2',4'-dichlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny,
5 dílů natriumdibutylnaftylsulfonátu,
3 díly kondenzačního produktu naftalensulfonových kyselin, fenolsulfonových kyselin a formaldehydu (3 : 2 : 1),
10 dílů kaolinu,
12 dílů křídy (prov. Champagne);

b)

10 dílů methylesteru 3-(2',4'-dichlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny,
3 díly směsi sodných solí nasycených sulfatovaných mastných alkoholů,
5 dílů kondenzačního produktu naftalensulfonových kyselin a formaldehydu,
82 dílů kaolinu.

Uvedená účinná látka se aplikuje na příslušné nosné látky (kaolin a křída) a potom se přimísí ostatní složky a směs se rozemele. Získá se smáčitelný prášek o výtečné smáčitelnosti a suspendovatelnosti. Z takovýchto smáčitelných prášků se mohou ředěním vodou získat suspenze o obsahu 0,1 až 80 % účinné látky, které jsou vhodné k potírání plevelů v kulturních rostlinách.

Pasta:

Pro přípravu 45% pasty se použije následujících látek:

45 dílů methylesteru 3-(2',4'-dichlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny nebo jiné z uvedených účinných látek látek vzorce I,
5 dílů křemičitanu sodnohlinitého,
14 dílů cetylglykoletheru s 8 mol ethylenoxidu,
1 díl oleylpolyglykoletheru s 5 mol ethylenoxidu,
2 díly vřetenového oleje,
10 dílů polyethylenglykolu,
23 dílů vody.

Účinná látka se důkladně smísí s přísadami v zařízeních vhodných pro tento účel a směs se rozemele. Získá se pasta, ze které se zředěním vodou dají připravovat suspenze každé požadované koncentrace.

Emulzní koncentrát:

Za účelem přípravy 25% emulzního koncentrátu se vzájemně smísí

25 dílů methylesteru 3-(4'-chlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny nebo jiné účinné látky vzorce I,
5 dílů směsi nonylfenolpolyoxyethylenu a vápenaté soli dodecylbenzensírové kyseliny,
15 dílů xylenu.

Tento koncentrát se může ředit vodou na emulze vhodných koncentrací, například od 0,1 do 10 %. Takovéto emulze se hodí k potírání plevelů v kulturních plodinách.

Nové deriváty 3-fenoxy-α-fenoxyalkankarboxylové kyseliny vzorce I, jakož i prostředky, které je obsahují, mají výtečný selektivní herbicidní účinek proti plevelům v různých porostech kulturních rostlin, dále pak mají regulující účinek na růst rostlin.

Zvláště výhodnou oblastí použití je selektivní potírání především dvojděložných plevelů v kulturách obilovin a navíc druhů šípatky (Sagittaria) a šáchoru (Cyperus) v rýži. Přitom se jako nejúčinnější ukázaly deriváty dihalogenfenoxyfenoxyalkankarboxylové kyseliny, především deriváty dihalogen fenoxypropionové kyseliny vzorce I.

I když jsou nové účinné látky vzorce I účinné při preemergentní a postemergentní aplikaci, zdá se postemergentní aplikace jakožto kontaktních herbicidů výhodná, i když má význam i preemergentní použití.

Výhodně se nové účinné látky formulují například jako 25% smáčitelné prášky nebo například jako 20% emulgovatelné koncentráty, které se ředí vodou a pak se aplikují na porosty rostlin postemergentně.

Herbicidní účinek při aplikaci účinných látek po vzejití rostlin (postemergentně)

Různé kulturní rostliny a plevele se vypěstují ze semen v květináčích ve skleníku až dosáhnou stádia 4 až 6 listů. Potom se rostliny postříkají vodnými emulzemi účinné látky (které byly získány z 20% emulgovatelného koncentrátu) v různých dávkách. Ošetřené rostliny se potom udržují za optimálních podmínek světla, zavlažování, tepla (22 až 25 °C) a vlhkosti vzduchu (50 až 70 % relativní vlhkosti vzduchu). 15 dnů po ošetření se provede vyhodnocení pokusu.

Stav rostlin se posoudí a vyjádří se pomocí následující stupnice:

9 = normální stav
1 = odumřelé rostliny
8—2 = mezistupně

Výsledky tohoto pokusu jsou shrnuty v následující tabulce:

Tabulka

sloučenina č.	1		5		12		14		15		16	
Použité množství v kg/ha	2	1	2	1	2	1	4	2	2	1	2	1
rostlina												
ječmen (Hordeum)	7	8	8	8	7	8	7	8	8	9	8	8
pšenice (Triticum)	9	9	8	9	9	9	8	9	9	9	9	9
kukuřice (Zea)	7	8	7	8	8	8	8	8	7	8	6	8
čirok (Sorghum)	6	8	7	7	8	8	7	8	7	7	8	8
rýže (Oryza)	7	8	7	8	7	9	9	9	7	8	8	9
sója (Glycine)	4	4	3	3	3	6	7	7	8	8	4	4
šáchor (Cyperus esculentus)	2	2	3	5	3	4	7	7	4	5	4	4
bér vlašský (Setaria italica)	3	3	6	8	7	8	7	7	6	6	4	7
ježatka kuří noha (Echinochloa crus galli)	2	4	3	3	4	4	4	4	2	3	2	3
Sida spinosa	1	2	1	2	1	2	4	4	1	2	1	1
Sesbania exaltata	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1
laskavec ohnutý (Amaranthus retroflexus)	1	1	1	2	1	2	2	2	3	3	1	2
hořčice bílá (Sinapis alba)	1	2	2	2	1	2	2	3	2	2	1	1
povijnice (Ipomoea purpurea	4	4	2	5	2	2	6	6	6	7	3	4
svízel přítula (Galium aparine)	1	2	2	2	2	2	3	4	2	3	1	2
Rumex spec.	2	4	3	3	3	4	3	5	3	5	3	3
heřmánek (Matricaria cham.)	3	3	3	4	2	4	4	6	4	5	2	2
kopretina (Chrysanthemum leuc.)	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1
Abutilon spec.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
lilek černý (Solanum nigrum)	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Při tomto pokusu téměř všechny sloučeniny, které byly zkoušeny, silně poškozují dvojděložné rostliny a plevele, zatímco jednoděložné kulturní rostliny z největší části tolerují a plevele poškozují jen mírně až středně silně.

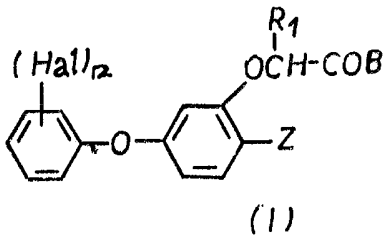
Selektivní herbicidní účinek na rýži při postemergentní aplikaci

Rostliny rýže, které jsou staré 25 dnů, se zasázejí ve skleníku do velkých pravoúhlých misek z eternitu. Mezi řádky rostlin rýže se potom zasejí semena plevelů, které se vyskytují v rýži, a to ježatky kuří nohy (Echinochloa crus galli), šípatky (Sagittaria pygm.), šáchoru (Cyperus difformis), Ammanis indica, Rotala indica, Elantine triandra a Lindernia procumbens. Misky se dobře zavodní a udržují se ve skleníku při teplotě asi 25 °C a při vysoké relativní vlhkosti vzduchu. Po 12 dnech, když plevele vzejdou a dosáhnou stadia 2 až 3 listů, se půda v misce převrství 2,5 cm vysokou vrstvou vody. Účinná látka se potom aplikuje ve formě emulzního koncentrátu pomocí pipety nebo ve formě granulátu mezi řádky rostlin, přičemž se emulzní koncentrát ředí a aplikuje tak, aby aplikované množství na poli odpovídalo 4, 2, 1 a 0,5 kg účinné látky na 1 ha. Pokus se vyhodnotí po 4 týdnech od okamžiku ošetření.

Při tomto testu sloučenina č. 1 znatelně poškozuje plevele: Ammania indica, Rotala indica, Lindernia, Elatine, Cyperus a Sagittaria. U ježatky kuří nohy (Echinochloa crus galli) dochází pouze k mírnému poškození. Rýže zůstává nepoškozena.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden derivát 3-fenoxy-α-fenoxyalkankarboxylové kyseliny obecného vzorce I



(I)

v němž

B znamená skupinu —O—N=C(R2)2, —OR3, —SR4 nebo —NR5R6,

Hal znamená atom halogenu,

n znamená číslo 1, 2 nebo 3,

Z znamená atom halogenu nebo kyanoskupinu,

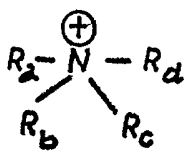
R1 znamená vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R2 znamená methylovou skupinu,

R3 znamená vodík nebo kationt báze

$\frac{1}{n}M^{n}\oplus$,

M znamená kationt alkalického kovu nebo kationt kovu alkalické zeminy nebo kationt železa, mědi, manganu, niklu nebo amoniovou skupinu vzorce



, a

R_a, R_b, R_c a R_d znamenají vodík, benzylovou skupinu nebo nesubstituovaný nebo hydroxyskupinou nebo alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku substituovaný alkylový zbytek s 1 až 4 atomy uhlíku,

R3 a R4 znamenají alkylový zbytek, který je nesubstituován nebo je popřípadě substituován halogenem, kyanoskupinou, alkoxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkoxyskupinou se 2 až 8 atomy uhlíku, bis-alkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylu, cykloalkenylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku nebo morfolinoskupinou,

— alkenylový nebo alkinylový zbytek vždy se 3 až 8 atomy uhlíku,

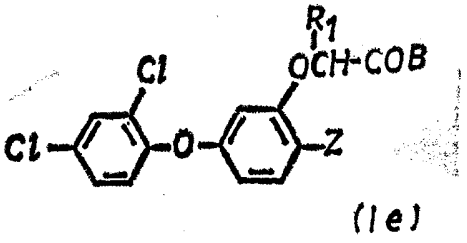
— cykloalkylový zbytek se 3 až 12 atomy uhlíku,

— fenylový nebo benzylový zbytek, který není substituován nebo alespoň jednou substituován halogenem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, nitroskupinou, trifluormethylovou skupinou, kyanoskupinou,

R5 znamená vodík nebo alkylový zbytek, který je popřípadě substituován alkoxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku,

R6 má stejný význam jako R5, dále znamená alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo společně s R5 a atomem dusíku, na který jsou vázány znamenají také piperidinoskupinu, morfolinoskupinu nebo pyrrolidinoskupinu.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce Ie

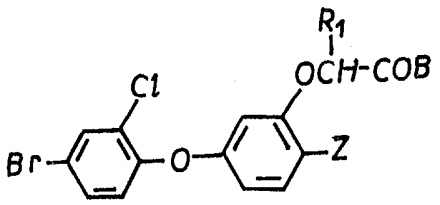


(Ie)

v němž

B, R1 a Z mají význam uvedený pod vzorcem I v bodě 1.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce If

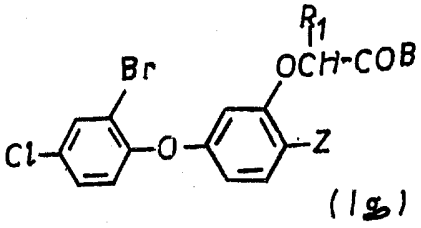


(If)

v němž

B, R1 a Z mají význam uvedený pod vzorcem I v bodě 1.

4. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce Ig

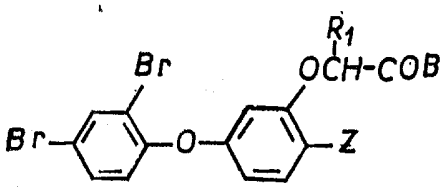


(Ig)

v němž

B, R1 a Z mají význam uvedený pod vzorcem I v bodě 1.

5. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce Ih



(Ih)

v němž

B, R1 a Z mají význam uvedený pod vzorcem I v bodě 1.

6. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje jako účinnou složku methylester 3-(2',4'-dichlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny.

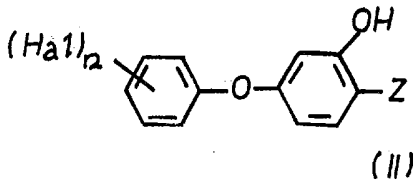
7. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje methylester 3-(2',4'-dichlorfenoxy)-α-(6-kyanfenoxy)propionové kyseliny.

8. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje allylester 3-(2',4'-dichlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny.

9. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje methylester 3-(2'-chlor-4'-brobfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)propionové kyseliny.

10. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje 3-(2'-brom-4'-chlorfenoxy)-α-(6-chlorfenoxy)-propionovou kyselinu.

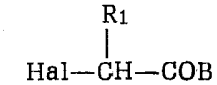
11. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se na substituovaný 3-hydroxydifenylether obecného vzorce II



(II)

v němž

Hal, n a Z mají význam uvedený pod vzorcem I v bodě 1, působí v přítomnosti báze esterem halogenkarboxylové kyseliny obecného vzorce III



(III),

v němž

B, Hal a R mají význam uvedený pod vzorcem I v bodě 1.

Severografia, n. p., závod 7, Most