

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207741
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 18 01 79
(21) (PV 405-79)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 19 01 78
(2237/78) a od 30 05 78 (23772/78)
Velká Británie
(40) Zveřejněno 15 09 80
(45) Vydáno 15 03 84

(51) Int. Cl.³
A 01 N 37/28

(72) Autor vynálezu CARTWRIGHT DAVID, READING a COLLINS DAVID JOHN, CROWTHORNE
(Velká Británie)
(73) Majitel patentu IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, LONDÝN (Velká Británie)

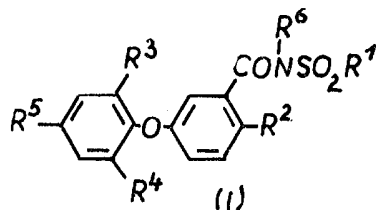
(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

1

Vynález popisuje nové difenylethery užívané jako herbicidy, způsob jejich výroby, herbicidní prostředky obsahující tyto sloučeniny jako účinné látky a jejich použití.

Bylo navrženo již mnoho sloučenin ze skupiny difenyletherů pro herbicidní použití. Jako příklady velkého množství publikací obsahujících tyto návrhy je možno uvést britský patentový spis č. 974 475 (jako příklad jedné z prvních publikací) a americký patentový spis č. 3 928 416 (jako příklad jedné z posledních publikací).

V soulase s vynálezem byly nyní připraveny herbicidně účinné difenylethery obecného vzorce I,



ve kterém

R¹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinu nebo benzylovou skupinu,

R² představuje atom vodíku, fluoru, chloru, bromu nebo jodu nebo nitroskupinu,

2

R³ znamená atom vodíku, fluoru, chloru, bromu nebo jodu, methylovou skupinu, trifluormethylovou skupinu nebo kyanoskupinu,

R⁴ představuje atom vodíku, fluoru, chloru nebo bromu nebo methylovou skupinu,

R⁵ znamená atom fluoru, chloru nebo bromu nebo trifluormethylovou skupinu a

R⁶ představuje atom vodíku nebo methylovou skupinu, a jejich solí.

Alkylovou skupinu ve významu symbolu R¹ může být například skupina methylová, ethylová, propylová, isipropylová, butylová, isobutylová, sek.butylová nebo terc.butylová.

Sloučeniny podle vynálezu zahrnují například ty látky shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém

R¹ znamená methylovou nebo ethylovou skupinu,

R² představuje nitroskupinu,

R³ znamená atom chloru,

R⁴ představuje atom vodíku,

R⁵ znamená atom chloru nebo trifluormethylovou skupinu a

R⁶ představuje atom vodíku.

Další skupinu sloučenin podle vynálezu tvoří ty látky shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém

R¹ znamená methylovou skupinu,
 R² představuje atom chloru nebo bromu,
 R³ znamená atom chloru,
 R⁴ představuje atom vodíku,

R⁵ znamená atom chloru nebo trifluormethylovou skupinu a
 R⁶ představuje atom vodíku.

Konkrétní příklady sloučenin podle vynálezu jsou v následující tabulce 1.

Tabulka 1

sloučenina č.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	teplota tání (°C)
1	CH ₃	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	201
2	C ₂ H ₅	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	161,5
3	C ₃ H ₇	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	179
4	C ₄ H ₉	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	183
5	C ₆ H ₁₃	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	171
6	CH ₃	NO ₂	Cl	H	CF ₃	CH ₃	117
7	CH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	H	185,5
8	CH ₃	Cl	Cl	H	CF ₃	CH ₃	116
9	CH ₃	Br	Cl	H	CF ₃	H	164
10	CH ₃	Br	Cl	H	CF ₃	CH ₃	108
11	CH ₃	H	Cl	H	CF ₃	H	168
12	C ₄ H ₉	H	Cl	H	CF ₃	H	102
13	CH ₂ C ₆ H ₅	H	Cl	H	CF ₃	H	186,5
14	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	124,5—126
15	CH ₃	H	CN	H	CF ₃	H	198—199
16	CH ₃	NO ₂	CN	H	CF ₃	H	171—172
17	CH ₃	NO ₂	Cl	H	Cl	H	182—183
18	C ₄ H ₉	NO ₂	Cl	H	Cl	H	198—200
19	CH ₃	H	Cl	H	Cl	H	184—187
20	CH ₃	Br	Cl	H	Cl	H	146—147
21	CH ₃	NO ₂	Cl	Cl	Cl	H	227,5—228
22	CH ₃	NO ₂	Br	Br	Br	H	237—239
23	CH ₃	NO ₂	CH ₃	H	Cl	H	177,5—178,5
24	isoC ₃ H ₇	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	146
25	CH ₃	H	CF ₃	H	Cl	H	129—130
26	CF ₃	NO ₂	Cl	H	CF ₃	H	100
27	C ₃ H ₇	Cl	Cl	H	CF ₃	H	146
28	C ₄ H ₉	Cl	Cl	H	CF ₃	H	149,5
29	CH ₃	NO ₂	F	Cl	Cl	H	148—150
30	CH ₃	I	Cl	H	CF ₃	H	165—166
31	CH ₃	NO ₂	Cl	CH ₃	Cl	H	203—204
32	CH ₃	NO ₂	Cl	H	F	H	162—163
33	CH ₃	F	Cl	H	CF ₃	H	157—158
34	CH ₃	NO ₂	Br	F	Br	H	167—169,5
35	CH ₃	H	Cl	H	Br	H	184—185,5
36	CH ₃	NO ₂	Br	H	CF ₃	H	163—167
37	CH ₃	NO ₂	H	H	CF ₃	H	165—168
38	CH ₃	NO ₂	F	H	CF ₃	H	194—195
39	CH ₃	NO ₂	CF ₃	H	CF ₃	H	170—171
40	CH ₃	NO ₂	Cl	Cl	Br	H	196—199
41	CH ₃	NO ₂	CF ₃	H	Cl	H	155
42	CH ₃	NO ₂	Cl	Cl	CF ₃	H	242—243
43	CH ₃	NO ₂	I	H	CF ₃	H	208
44	CH ₃	NO ₂	Cl	F	CF ₃	H	163
45	CH ₃	NO ₂	Cl	Br	CF ₃	H	244—245
46	CH ₃	NO ₂	Br	Br	CF ₃	H	244—245
47	CH ₃	H	CF ₃	H	CF ₃	H	120—123
48	CH ₃	NO ₂	F	F	CF ₃	H	204—205
49	CH ₃	NO ₂	I	H	CF ₃	H	211
50	CH ₃	NO ₂	CH ₃	H	CF ₃	H	232—233
51	C ₄ H ₉	NO ₂	F	H	CF ₃	H	165—166

Jako další příklady sloučenin spadajících do rozsahu vynálezu se uvádějí:

2-chlor-5-(2,6-dichlor-4-trifluormethylfenoxy)-N-methansulfonylbenzamid,

2-nitro-5-(2,6-dichlor-4-trifluormethylfenoxy)-N-methansulfonylbenzamid,

-5-(2,4-dibromfenoxy)-2-nitro-N-methansulfonylbenzamid,

-5-(4-chlor-2-trifluormethylfenoxy)-2-nitro-N-methansulfonylbenzamid,

5-(2,4-dichlor-6-methylfenoxy)-2-nitro-N-methansulfonylbenzamid,

5-(2,4-dichlor-6-fluorfenoxy)-2-nitro-N-methansulfonylbenzamid,

5-(2-chlor-4-fluorfenoxy)-2-nitro-N-methansulfonylbenzamid,

5-(bis-2,4-trifluormethylfenoxy)-2-nitro-N-methansulfonylbenzamid,

5-(2-chlor-4-bromfenoxy)-N-methansulfonylbenzamid,

5-(2-jod-4-trifluormethylfenoxy)-2-nitro-N-methansulfonylbenzamid,

5-(2-brom-4-trifluormethylfenoxy)-2-nitro-N-methansulfonylbenzamid,

5-(2-chlor-6-fluor-4-trifluormethylfenoxy)-2-nitro-N-methansulfonylbenzamid,

5-(4-brom-2-chlorfennoxy)-2-nitro-N-methansulfonylbenzamid.

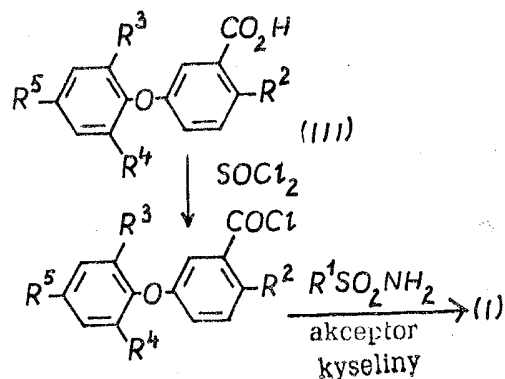
Sloučeniny podle vynálezu, v nichž symbol R^6 znamená atom vodíku, mají kyselý charakter a tvoří soli s bázemi. Jako herbicidy je možno použít shora zmíněné sloučeniny jak ve formě kyselin, tak ve formě solí. Jako příklady solí je možno uvést soli s kovy a soli s amoniovým, popřípadě substituovaným amoniovým kationtem. Ze solí kovů lze uvést ty soli, v nichž kationtem je kationt alkalického kovu, například kationt sodný, draselný nebo lithný, nebo kationt kovu alkalické zeminy, například kationt vápenatý nebo hořečnatý. Mezi substituované amoniové kationty náleží mono-, di-, tri- a tetrasubstituované amoniové kationty, v nichž substituenty mohou být například alkylové nebo alkenylové zbytky s 1 až 20 atomy uhlíku, obsahující popřípadě jeden nebo několik substituentů vybraných ze sku-

piny zahrnující hydroxylovou skupinu, alkoxy skupiny a fenylovou skupinu. Jako konkrétní příklady substituovaných amoniových kationtů lze uvést

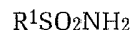
isopropylamoniový,
triethanolamoniový,
benzyltrimethylamoniový,
morfoliniový,
piperidiniový,
trimethylamoniový,
triethylamoniový,
methoxyethylamoniový,
dodecylamoniový a
oktadecylamoniový kationt,

a dále amoniové soli odvozené od komerčně dostupných směsí aminů nacházejících se na trhu pod obchodními označeními Armeen 12D, Armeen 16D, Armeen 18D, Armeen C, Armeen S, Armeen T a Armeen O.

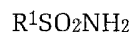
Sloučeniny podle vynálezu je možno připravit o sobě známými metodami, které však pokud je známo, nebyly dosud používány k přípravě sloučenin podle vynálezu. Tak ty sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^6 znamená atom vodíku, je možno připravit postupem popsaným následujícím reakčním schématem A:



Podle schématu A se příslušně substituovaná karboxylová kyselina obecného vzorce III převádí na odpovídající chlorid kyseliny obecného vzorce IV o sobě známou reakcí s alespoň molárním množstvím thionylchloridu nebo jiného chloračního činidla, jako například oxychloridu fosforečného nebo chloridu fosforečného. Takto získaný chlorid kyseliny (IV) pak poskytne reakcí s alkansulfonamidem obecného vzorce



v přítomnosti akceptoru kyseliny sloučeninu obecného vzorce I podle vynálezu. Sulfonamidy obecného vzorce



jsou buď známé, nebo je lze připravit běžným způsobem.

Akceptorem kyseliny může být terciární amin, například dimethylanilin nebo pyridin. Reakci je možno provádět při teplotě mezi teplotou místnosti a zvýšenou teplotou, například od 25 °C do 150 °C. Vzniklé produkty obecného vzorce I je možno izolovat běžným způsobem.

Karboxylové kyseliny obecného vzorce III potřebné pro práci postupem podle schématu A, jsou v řadě případů známy. Ty sloučeniny, které nebyly v literatuře dosud popsány, lze však připravit metodami popsanými pro známé sloučeniny.

Ty sloučeniny, v nichž R^5 znamená trifluormethylovou skupinu, R^3 atom vodíku, atom chloru nebo kyanoskupinu a R^4 atom vodíku, je možno připravit například reakcí trifluormethylbenzenu substituovaného v poloze 4 atomem chloru nebo fluoru s

(a) m-hydroxybenzoovou kyselinou v přítomnosti alkalického činidla, například uhlíčitanu sodného nebo draselného nebo s

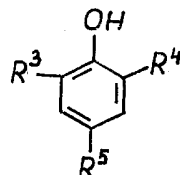
(b) dvojsodnou nebo dvojdraselnou solí m-hydroxybenzoové kyseliny,

přičemž tyto reakce se provádějí při zvýšené teplotě.

Jestliže se používá tohoto postupu, je možno substituent R^2 , který má být obsažen ve výsledném produktu (v případech, kdy R^2 neznámá atom vodíku), účelně zavést halogenací nebo nitrací takto získaného difenyletheru, jak je popsáno v příkladech 5 a 7. Reakce m-hydroxybenzoové kyseliny a 4-chlor- nebo 4-fluorsubstituovaného trifluormethylbenzenu se obecně provádí při teplotě zhruba od 100 °C do 180 °C v polárním aprotickém organickém rozpouštědle, například v dimethylsulfoxidu, dimethylformamidu, sulfolanu, N-methyl-2-pyrrolidonu, hexamethylfosfortriamidu, a podobným rozpouštědlem. Nitrací takto získaného difenyletheru je možno uskutečnit běžným způsobem, například za použití nitračního činidla, jako kombinace kyseliny dusičné s kyselinou sírovou nebo dusičnanu draselného s kyselinou sírovou, popřípadě spolu s rozpouštěd-

lem, jako ethylendichloridem, methylen-dichloridem, chloroformem nebo perchlorethylenem.

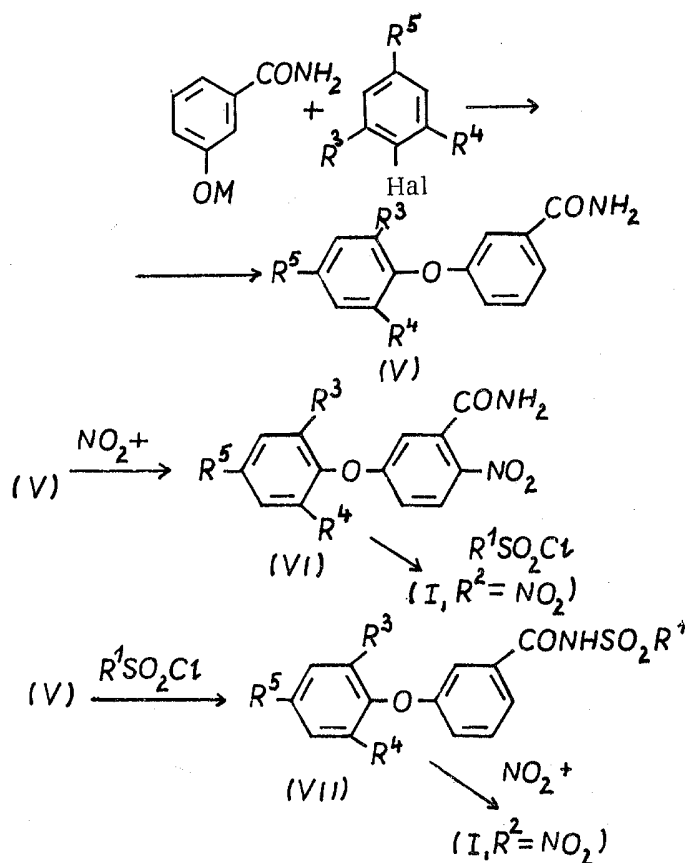
Podle druhého postupu přípravy karboxylových kyselin obecného vzorce III se ester, například methylester, 5-chlor-2-nitrobenzoové kyseliny nechá reagovat s fenolem obecného vzorce



v přítomnosti báze, jako hydroxidu nebo uhlíčitanu draselného apod. Reakce se s výhodou provádí při teplotě 100 až 180 °C, v dipolárním aprotickém rozpouštědle vybraném z výše uvedené skupiny. Tímto způsobem se získají sloučeniny obecného vzorce III s esterifikovanou karboxylovou skupinou. Esterové seskupení je možno hydrolyzovat standardními postupy, například působením zásady, za vzniku sloučenin obecného vzorce III, jak je popsáno v příkladu 8. Tímto postupem se získají vždy pouze ty sloučeniny obecného vzorce III, v němž R^2 znamená nitroskupinu. Je-li to žádoucí, lze nitroskupinu redukovat standardním způsobem na aminoskupinu, tu diazotovat a převést na brom nebo chlor (jak je popsáno v příkladu 10) a získat tak sloučeniny obecného vzorce III, v němž R^2 znamená brom nebo chlor.

Třetí způsob přípravy karboxylových kyselin obecného vzorce III spočívá v reakci substituovaného 4-chlor-nitrobenzenu s m-hydroxybenzoovou kyselinou v přítomnosti báze, jak je popsáno výše u postupu prvního. Touto reakcí 3,4-dichlornitrobenzenu s m-hydroxybenzoovou kyselinou se tedy získá 3-(2-chlor-4-nitrofenoxi)benzoová kyselina. Nitroskupinu v této sloučenině je pak možno redukovat běžným způsobem na aminoskupinu, tu diazotovat a převést na brom nebo chlor, jak je popsáno v příkladu 9.

Alternativní způsob výroby sloučenin podle vynálezu, v nichž R^2 znamená nitroskupinu, popisuje následující reakční schéma B:



Ve schématu B mají symboly R¹ až R⁵ shora uvedené významy. Symbol M znamená kov, například alkalický kov, jako sodík nebo draslík. Symbol Hal představuje halogen, například chlor nebo brom.

V soulase se schématem B se kovová sůl m-hydroxybenzamidů nechá reagovat s vhodně substituovaným halogenbenzenem za vzniku difenyletheru obecného vzorce V. Tuto reakci je možno provádět v rozpouštědle nebo ředidle inertním vůči reakčním složkám a lze ji urychlit záhřevem. Difenylether obecného vzorce V je pak možno převést na sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu některou ze dvou alternativ popsaných ve schématu B.

Podle první z těchto alternativ se na difenylether (V) působí nitračním činidlem, označeným ve schématu B symbolem NO₂⁺. Takto získaná nitrosloučenina (VI) pak působením alkansulfonylchloridu vzorce



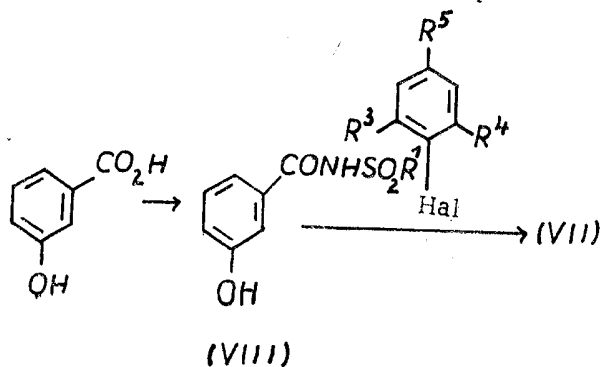
v přítomnosti akceptoru kyseliny, například pyridinu, poskytne sloučeninu obecného vzorce I podle vynálezu, v níž R¹ znamená nitroskupinu.

Podle druhé alternativy, popsané ve schématu B, se reakční stupně uvedené v první alternativě obrátí. Tak se difenylether (V) nejprve podrobí reakci s alkansulfonylchloridem vzorce

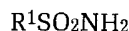


v přítomnosti akceptoru kyseliny a na takto získaný produkt vzorce VII se pak působí nitračním činidlem za vzniku sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu, v němž R² znamená nitroskupinu.

Další způsob přípravy sloučenin podle vynálezu, v nichž R² znamená nitroskupinu, ilustruje následující reakční schéma C:



Podle postupu popsáního schématem C se m-hydroxybenzoová kyselina převede na amidický derivát vzorce VIII. Tuto konverzi je možno uskutečnit převedením kyseliny standardním způsobem na m-hydroxybenzoylchlorid a reakcí tohoto m-hydroxybenzoylchloridu s příslušným alkansulfonylem vzorce

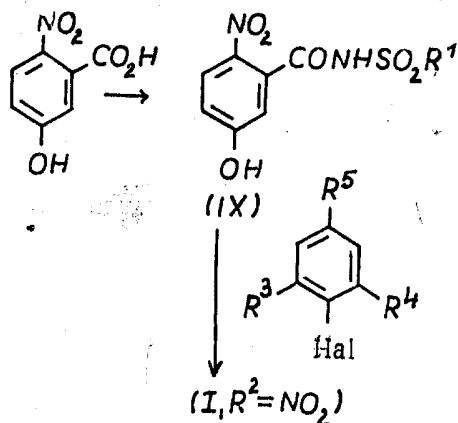


v přítomnosti akceptoru kyseliny, například pyridinu. Alternativně je možno m-hydroxybenzoovou kyselinu standardním způsobem převést na m-hydroxybenzamid a tento m-hydroxybenzamid pak podrobit reakci s příslušným alkansulfonylem vzorce

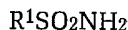


v přítomnosti akceptoru kyseliny, například pyridinu. Amidický derivát (VIII) připravený libovolnou z těchto metod se pak nechá reagovat, ve formě své kovové soli, například ve formě odpovídajícího fenoxidu sodného nebo draselného, s příslušně substituovaným halogenbenzenem, za vzniku difenyletheru (VII). Tento difenyletherový derivát lze pak převést nitrací, jako nitrací popsanou ve schématu B, na sloučeninu obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterém R^2 představuje nitroskupinu.

Další způsob přípravy sloučenin podle vynálezu, v nichž R^2 znamená nitroskupinu, popisuje následující reakční schéma D:

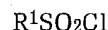


V soulase s postupem popsáním ve schématu D se 3-hydroxy-6-nitrobenzoová kyselina nejprve převede na amidický derivát vzorce IX. Tuto přeměnu je možno uskutečnit tak, že se výchozí kyselina nejprve standardním způsobem převede na odpovídající chlorid kyseliny, který se pak podrobí reakci s příslušným alkansulfonylem vzorce



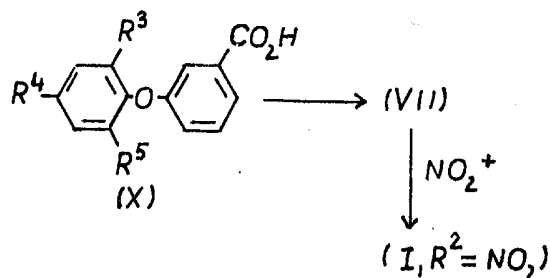
v přítomnosti akceptoru kyseliny, například pyridinu, za vzniku amidického derivátu (IX). Alternativně je možno 3-hydroxy-6-nitrobenzoovou kyselinu převést standardním

způsobem na 3-hydroxy-6-nitrobenzamid a ten pak podrobit reakci s příslušným alkansulfonylem vzorce

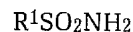


v přítomnosti akceptoru kyseliny, například pyridinu, za vzniku amidického derivátu (IX). Tento amidický derivát (IX), připravený některým z výše popsáních postupů, je pak možno ve formě příslušného fenoxidu alkalického kovu (například sodného nebo draselného) podrobit reakci s příslušně substituovaným halogenbenzenem za vzniku sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu, v němž R^2 znamená nitroskupinu. Reakci s halogenbenzenem je možno provádět v rozpouštědle nebo ředidle inertním vůči reakčním složkám a lze ji urychlit zahřevem.

Další způsob přípravy sloučenin podle vynálezu, v nichž R^2 znamená nitroskupinu, popisuje následující reakční schéma E:



V soulase s postupem popsáním ve schématu E se karboxylová kyselina vzorce X převádí na amidický derivát obecného vzorce VII, který byl uveden ve schématu B. Tento amidický derivát lze pak nitrovat postupem uvedeným ve schématu B za vzniku žádané sloučeniny podle vynálezu. Přeměnu kyseliny (X) na amidický derivát (VII) je možno uskutečnit převedením karboxylové kyseliny standardním způsobem na odpovídající chlorid kyseliny a pak reakcí tohoto chloridu kyseliny s příslušným alkansulfonylem vzorce



v přítomnosti akceptoru kyseliny, vedoucí k vzniku amidického derivátu (VII). Alternativně je možno karboxylovou kyselinu (X) převést standardním způsobem na odpovídající amid karboxylové kyseliny a tento amid pak podrobit reakci s příslušným alkansulfonylem vzorce



v přítomnosti akceptoru kyseliny, za vzniku amidického derivátu (VII).

Schématu B až E, uvedená výše, se týká přípravy sloučenin podle vynálezu, v nichž R^2 znamená nitroskupinu. Je ovšem zřejmé, že tato schémata je možno snadno aplikovat

k přípravě odpovídajících sloučenin, v nichž R^2 znamená atom halogenu.

Sloučeniny podle vynálezu, v nichž R^6 znamená methylovou skupinu, je možno připravit z odpovídajících sloučenin, v nichž R^6 představuje atom vodíku, reakcí s diazomethanem. Tak má-li se připravit sloučenina s methylovou skupinou ve významu symbolu R^6 , je možno podrobit odpovídající sloučeninu, v níž R^6 znamená atom vodíku, reakci s diazomethanem a izolovat odpovídající sloučeninu, v níž R^6 představuje methylovou skupinu. Způsoby provádění takovýchto methylačních reakcí jsou v daném oboru dobře známé.

Pokud R^6 znamená atom vodíku, mohou sloučeniny podle vynálezu v zásadě existovat v tautomerní formě, v níž není tento vodíkový atom navázán na atom dusíku, ale na atom kyslíku sousední karbonylové skupiny, což je pochopitelně spojeno s odpovídajícím novým uspořádáním chemických vazeb v molekule. Strukturní vzorce v tomto textu zahrnují tedy i příslušné tautomerní formy.

Sloučeniny podle vynálezu jsou užitečné jak jako preemergentní, tak i jako postemergentní herbicidy. Preemergentní herbicidy se obvykle užívají k ošetřování půdy, v níž bude příslušná užitková rostlina pěstována, a to aplikací před setím nebo během setí, nebo po zasetí a před vzejitím užitkové rostliny. Postemergentní herbicidy se aplikují až po vzejití užitkových rostlin nad povrch půdy. Sloučeniny podle vynálezu je možno používat jako selektivní herbicidy v řadě užitkových rostlin, včetně například bavlníku, sóji, hrachu, pšenice, ječmene a rýže. Sloučeniny podle vynálezu lze rovněž používat jako totální herbicidy. Sloučeniny podle vynálezu je možno aplikovat libovolnou běžnou technikou aplikace herbicidů. Při preemergentní aplikaci je možno tyto látky aplikovat například postřikem na povrch půdy před setím nebo během setí, nebo po zasetí a před vzejitím užitkové rostliny. V některých případech, například při preemergentní aplikaci v kulturách sóji, může být výhodné zapravit sloučeniny podle vynálezu do půdy před zasetím užitkové rostliny. To je možno uskutečnit aplikací účinné látky na povrch půdy a pak účinnou látku smísit s půdou za použití diskového kultivátoru nebo zavláčením branami. Alternativně je možno použít aplikační zařízení vyvinutá k aplikaci herbicidů v pruzích pod povrch půdy.

Vynález rovněž zahrnuje způsob hubení nebo těžkého poškození nežádoucích rostlin, který se vyznačuje tím, že se na rostliny nebo na místo jejich výskytu aplikuje sloučenina shora uvedeného obecného vzorce I nebo její sůl.

Je pochopitelné, že aplikované množství sloučeniny obecného vzorce I bude záviset na řadě faktorů, jako například na používané sloučenině a na charakteru nežádoucích rostlin. Obecně platí, že jsou obvykle vhod-

né dávky pohybující se od 0,1 do 5,0 kg/ha, s výhodou od 0,25 do 1,0 kg/ha.

Jako konkrétní příklady sloučenin, které je možno použít jako selektivní herbicidy v kulturách bavlníku, je možno uvést sloučeniny č. 1, 2, 7, 9 a 17 z tabulky 1.

Jako konkrétní příklady sloučenin, které je možno použít jako selektivní herbicidy v kulturách rýže, je možno uvést sloučeniny č. 7, 8, 9 a 17 z tabulky 1.

Jako konkrétní příklady sloučenin, které je možno použít jako selektivní herbicidy v kulturách sóji, je možno uvést sloučeniny č. 1 až 16 a 18 a 21 až 24 z tabulky 1. S výhodou se účinná látka aplikuje na plochu, na níž se pěstuje nebo bude pěstovat sója, v dávce od 0,1 do 1,5 kg/ha.

Účinnou látku podle vynálezu je možno aplikovat před vzejitím nebo po vzejití užitkové rostliny. Sloučeniny podle vynálezu mají tu výhodu, že jsou schopny hubit *Cyperus rotundus* (šáchor) a kukuřici. Kukuřice se totiž může vyskytovat jako plevel v kultuře sóji pěstované na místě, které bylo dříve používáno pro pěstování kukuřice.

Sloučeniny podle vynálezu se s výhodou aplikují ve formě prostředků, v nichž je účinná látka smíšena s nosičem tvořeným pevným nebo kapalným ředidlem. Předmětem vynálezu je tudíž herbicidní prostředek vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje shora definovanou sloučeninu obecného vzorce I ve směsi s pevným nebo kapalným ředidlem. Zmíněný prostředek s výhodou rovněž obsahuje povrchově aktivní činidlo.

Pevné prostředky podle vynálezu mohou být například ve formě popraší nebo granulátů. Mezi vhodná pevná ředidla náleží například kaolin, bentonit, křemelina, dolomit, uhličitán vápenatý, mastek, práškový kysličník hořečnatý a valchařská hlínka. Mezi pevné prostředky náleží rovněž rozpustné prášky a granuláty, které mohou obsahovat sůl sloučeniny podle vynálezu ve směsi s nosičem rozpustným ve vodě nebo mohou obsahovat směs sloučeniny podle vynálezu, v níž R^6 znamená atom vodíku, s uhličitánem alkalického kovu, například s uhličitánem sodným nebo draselným. Po smíšení s vodou takovýto prostředek poskytne roztok soli sloučeniny podle vynálezu.

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

Kapalné prostředky zahrnují vodné roztoky, disperze a emulze, obsahující účinnou látku s výhodou v kombinaci s jedním nebo několika povrchově aktivními činidly. K přípravě roztoků, disperzí nebo emulzí účinných látek je možno používat vodu nebo organické kapaliny. Kapalné prostředky podle vynále-

zu mohou rovněž obsahovat jen jeden nebo několik inhibitorů koroze, jako je například laurylisochinoliniumbromid.

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

Vhodná činidla neionogenního typu zahrnují například kondenzační produkty ethylen oxidu s mastnými alkoholy, jako je oleylalkohol nebo cetylalkohol, nebo s alkylfenoly, jako je oktylphenol, nonylphenol a oktyl-kresol. Dalšími neionogenními činidly jsou parciální estery odvozené od mastných kyselin s dlouhými řetězci a anhydridů hexitolu, například sorbitolmonolaurát, kondenzační produkty zmíněných parciálních esterů s ethylenoxidem a lecithiny.

Prostředky určené k aplikaci ve formě vodných roztoků, disperzí nebo emulzí se obecně dodávají jako koncentráty obsahující velké množství účinné látky. Zmíněné koncentráty se pak před použitím ředí vodou.

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

Kromě nosičů a povrchově aktivních činidel mohou prostředky podle vynálezu k zvýšení své upotřebitelnosti obsahovat ještě různé jiné složky. Tak mohou tyto prostředky obsahovat například tlumivé soli, které udržují hodnotu pH prostředku v žádaném rozmezí, činidla proti zamrzání, například močovinu nebo propylenglykol, pomocné látky, například oleje a zvlhčovací činidla, a přísady zabraňující tvorbě nerozpustných sraženin při ředění prostředků tvrdou vodou, jako například kyselinu citrónovou a ethylendiamintetraoctovou. Vodné disperze mohou obsahovat činidla proti usazování a spékání. Popisované prostředky obvykle obsahují barvivo nebo pigment, které jim propůjčují charakteristické zbarvení. K potlačení tvorby jemných kapiček při postřiku a tím k potlačení unášení části postřikové kapaliny větrem je možno k prostředkům podle vynálezu přidávat činidla zvyšující viskozitu. Další přísady používané k různým konkrétním účelům jsou v daném oboru známy.

Koncentráty podle vynálezu mohou účelně obsahovat 10 až 85 %, s výhodou 25 až 60 % hmotnostních účinné látky. Zředěné preparáty vhodné k aplikaci mohou obsahovat

vat různá množství účinné složky, a to v závislosti na účelu použití. Zředěné preparáty vhodné pro většinu použití obvykle obsahují 0,01 až 10 %, s výhodou 0,1 až 1 % hmotnostní účinné látky.

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

Příklad 1

Tento příklad ilustruje přípravu sloučeniny č. 1 z tabulky 1.

1,58 g 5-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)-2-nitrobenzoové kyseliny se v nadbytku thionylchloridu (20 ml) 90 minut zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Nadbytek thionylchloridu se odpaří ve vakuu, olejovitý zbytek se vyjme 20 ml suchého pyridinu, přidá se 0,45 g methansulfonylamidu a směs se přes noc míchá při teplotě místnosti. Pyridin se odpaří ve vakuu, olejovitý zbytek se smísí s 2 M kyselinou chlorovodíkovou a extrahuje se dvakrát vždy 100 ml etheru. Etherické extrakty se promyjí 100 ml vody a po vysušení se odpaří ve vakuu. Pevný zbytek poskytne po překrystalování z isopropanolu 5-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)-2-nitro-N-methansulfonylbenzamid (sloučenina č. 1) o teplotě tání 201 °C.

Analogickým způsobem se za použití příslušných karboxysubstituovaných difenyletherů a příslušných sulfonylamidů namísto methansulfonylamidu připraví sloučeniny uvedené v tabulce 1, s výjimkou sloučenin č. 6, 8 a 10, jejichž příprava je popsána v příkladu 3.

Příklad 2

Tento příklad ilustruje způsob přípravy sloučeniny č. 1 z tabulky 1 alternativním postupem, než jaký je popsán v příkladu 1.

20,5 g 3-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)-benzoové kyseliny se vyjme 50 ml thionylchloridu a směs se 2 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Nadbytek thionylchloridu se odpaří za sníženého tlaku, zbylý chlorid kyseliny se za míchání ochladí ve směsi ledu a chloridu sodného a přidá se k němu 50 ml suchého ochlazeného pyridinu. Po 5 minutách se přidá 6,4 g methansulfonylamidu a po jeho rozpuštění se chladicí lázeň odstraní a směs se nechá reagovat přes noc při teplotě místnosti. Pyridin se odpaří za sníženého tlaku, odparek se promyje vodou a rozpustí se v ethylacetátu. Roztok se promyje 2M kyselinou chlorovodíkovou a vodou, vysuší se a odpaří. Zbytek o hmotnosti 22 g poskytne po překrystalování ze směsi ethylacetátu a petroletheru (teplota varu 60 až 80 °C) 3-(2-chlor-4-trifluormethyl)-N-

-methansulfonylbenzamid o teplotě tání 173 až 174 °C.

1,6 g takto připraveného benzamidového derivátu se za míchání a chlazení na 0 °C ve směsi ledu a chloridu sodného vnese do směsi 6,4 ml koncentrované kyseliny sírové a 4 mililitrů dichlorethanu. Po 5 minutách se během 15 minut po částech přidá 0,51 g dusičnanu draselného. Směs se míchá ještě 45 minut při teplotě 0 °C a pak se nechá přes noc stát při teplotě -18 °C. Reakční směs se vylíje do 60 ml vody s ledem a extrahuje se ethylacetátem. Ethylacetátový extrakt se promyje vodou a po vysušení se odpaří. Zbytek poskytné po dvojnásobném překrystalování ze směsi ethylacetátu a petroletheru (teplota varu 60 až 80 °C) 1,0 g sloučeniny č. 1, identifikované porovnáním teploty tání a spektrálních charakteristik se sloučeninou vyrobenou v příkladu 1.

Příklad 3

Tento příklad ilustruje přípravu sloučenin č. 6, 8 a 10 z tabulky 1.

1,8 g sloučeniny č. 1 v 50 ml diethyletheru, obsahujícího malé množství methanolu, se ochladí na 0 °C a za chlazení se přidává etherový roztok diazomethanu tak dlouho, až žluté zabarvení roztoku po přidání nemizí. Výsledný roztok se nechá přes noc stát při teplotě místnosti, načež se nadbytek diazomethanu zruší přidáním kapky ledové kyseliny octové. Rozpouštědlo se odpaří, olejovitý zbytek se vyjme ethylacetátem, roztok se promyje roztokem kyselého uhlíčitanu sodného a vodou, vysuší se a odpaří se na olejovitý odparek, který se extrahuje vroucím petroletherem (teplota varu 60 až 80 °C). Z ochlazených extraktů se vyloučí olejovitý materiál, který se rozpustí v minimálním množství diethyletheru a roztok se nechá stát. Vyloučený bílý pevný produkt se odfiltruje a vysuší, čímž se získá 0,5 g sloučeniny č. 6.

Sloučeniny č. 8 a 10 se připraví analogickým postupem za použití diazomethanu a sloučenin č. 7, respektive 9 jako výchozích látek.

Příklad 4

Tento příklad ilustruje přípravu 2-chlor-5-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)benzoové kyseliny.

Do roztoku 5 g 3-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)benzoové kyseliny ve 30 ml ledové kyseliny octové se za zahřívání k varu pod zpětným chladičem během 5 hodin uvádí chlor. Výsledný roztok se nechá 2 dny stát při teplotě místnosti, načež se vylíje do 500 mililitrů studené vody, přičemž se vyloučí špinavě bílý pryskyřičnatý materiál. Tento materiál se extrahuje ethylacetátem, extrakt se vysuší a odpaří. Hnědý olejovitý odparek

se rozpustí v roztoku kyselého uhlíčitanu sodného a výsledný roztok se extrahuje ethylacetátem. Vodný roztok se okyselí kyselinou chlorovodíkovou, roztok se oddekantuje od vysráženého pryskyřičnatého produktu a tento pryskyřičnatý produkt se vyjme vroucím hexanem. Hexanový roztok se zfiltruje a nechá se zchladnout, čímž se získá 1,0 g žádané 2-chlor-5-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)benzoové kyseliny ve formě krystalů o teplotě tání 103 až 104 °C. Tato kyselina se používá jako výchozí materiál pro přípravu sloučenin č. 7 a 8.

Příklad 5

Tento příklad ilustruje přípravu 2-brom-5-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)benzoové kyseliny.

K 10 g methyl-3-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)benzoátu v 50 ml ledové kyseliny octové se za zahřívání k varu pod zpětným chladičem přikape během 1 hodiny 19,4 g bromu. Směs se ještě 4 hodiny vaří pod zpětným chladičem, načež se k ní přidá dalších 20 g bromu a výsledná směs se ještě dalších 8 hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Kyselina octová a nadbytek bromu se odpaří, zbytek se vyjme vodou a kyselým uhlíčitanem sodným se pH upraví na hodnotu 7. Roztok se extrahuje etherem a pak se okyselí. Bílý pryskyřičnatý produkt, který se přitom vyloučí, se extrahuje dichlormethanem. Dichlormethanový roztok se vysuší a odpaří se na bílý pevný produkt identifikovaný jako 2-brom-5-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)benzoová kyselina. 8 g této kyseliny se 2,5 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem v 80 ml thionylchloridu, načež se nadbytek thionylchloridu odpaří. K zbytku se při teplotě 10 °C přidá roztok 0,6 g sodíku ve 40 ml methanolu a směs se 1 hodinu zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Rozpouštědlo se odpaří a zbytek se protřepe s vodou a etherem. Destilací etherového roztoku se získá 5,2 g žádaného methylesteru o teplotě varu 152 až 154 °C/13 Pa.

Zásaditou hydrolýzou tohoto esteru se získá karboxylová kyselina potřebná jako výchozí materiál pro přípravu sloučenin č. 9 a 10 z tabulky 1.

Příklad 6

Tento příklad ilustruje přípravu 3-(4-trifluormethylfenoxy)benzoové kyseliny.

K roztoku 6,9 g hydroxidu draselného ve 30 ml suchého methanolu se za míchání po částech přidá 6,9 g 3-hydroxybenzoové kyseliny. Po skončeném přidávání se směs nechá reagovat 15 minut při teplotě místnosti, načež se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku. Zbytek se rozpustí ve 30 ml dimethylsulfoxidu a k roztoku se přidá nejprve 2,5 g bezvodého uhlíčitanu draselného a pak se

k němu za míchání přikape 9,03 g p-chlor-benzotrifluoridu v 10 ml dimethylsulfoxidu. Směs se za míchání 20 hodin zahřívá na 115 stupňů Celsia, pak se ochladí, vylije se do vody, vodná směs se dvakrát extrahuje ethylacetátem, načež se vodný roztok okyselí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na pH 2. Vyloučený pevný produkt se vysuší, promyje se petroletherem (teplota varu 40 až 60 °C) a překrystaluje se ze směsi toluenu a petroletheru. Získá se 6,6 g žádané 3-(4-trifluormethylfenoxi)benzoové kyseliny o teplotě tání 140 až 142 °C, která se používá jako výchozí materiál pro přípravu sloučeniny č. 14 z tabulky 1.

Příklad 7

Tento příklad ilustruje přípravu 5-(2-kyan-4-trifluormethylfenoxi)benzoové kyseliny, používané jako výchozí materiál pro přípravu sloučeniny č. 15 z tabulky 1, a 2-nitro-5-(2-kyan-4-trifluormethylfenoxi)benzoové kyseliny, používané jako výchozí materiál pro přípravu sloučeniny č. 16 z tabulky 1.

(a) Příprava 3-(2-kyan-4-trifluormethylfenoxi)benzoové kyseliny

Směs 27,6 g 3-hydroxybenzoové kyseliny, 41,1 g 4-chlor-3-kyanbenzotrifluoridu a 55,2 gramů bezvodého uhličitánu draselného v 500 ml suchého dimethylformamidu se 7,5 hodiny míchá při teplotě 100 °C a pak se nechá 65 hodin stát při teplotě místnosti. Rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku, zbytek se vyjme vodou a okyselí se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Vyloučený pevný produkt se promyje vodou, rozpustí se v etheru, roztok se vysuší a zahustí. Vyloučený bezbarvý pevný produkt poskytne po překrystalování 24,0 g derivátu kyseliny benzoové tajícího při 224 až 226 °C.

(b) Příprava 5-(2-kyan-4-trifluormethylfenoxi)-2-nitrobenzoové kyseliny

K směsi 25 ml 1,2-dichlorethanu a 40 ml koncentrované kyseliny sírové se za míchání při 0 °C přidá po částech 9,22 g produktu připraveného v odstavci (a). K směsi se pak za míchání při 0 °C během 15 minut přidá po částech 3,13 g dusičnanu draselného, výsledná směs se 30 minut míchá při 0 °C, pak se nechá ohřát na teplotu místnosti a vylije se do 200 ml vody s ledem. Vodná směs se míchá až do roztátí ledu, načež se odsaje. Pevný produkt, který se vyloučí po odpaření dichlorethanu, se promyje vodou a vyjme se etherem. Etherický roztok se vyčerpá aktivním uhlím, vysuší se a přidá se k němu petrolether (teplota varu 40 až 60 °C). Vyloučený pevný produkt je podle identifikace tvořen žádaným derivátem kyseliny benzoové, tajícím při 190 až 192 °. Výtěžek činí 7,8 g.

Příklad 8

Tento příklad ilustruje přípravu 5-(2,4-dichlorfenoxi)-2-nitrobenzoové kyseliny, používané jako výchozí materiál pro přípravu sloučeniny č. 17 z tabulky 1.

55,0 g známého methyl-2-nitro-5-(2,4-dichlorfenoxi)benzoátu se 4 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem s 2M roztokem hydroxidu sodného. Výsledný čirý roztok se ochladí a okyselí se kyselinou chlorovodíkovou, přičemž se vyloučí žlutý pryskyřičný produkt, který po míchání zkrystaluje. Po překrystalování tohoto pevného materiálu z toluenu se získá 30,2 g žádaného derivátu kyseliny benzoové, tajícího při 167,5 až 169,5 stupňů.

Příklad 9

Tento příklad ilustruje přípravu 3-(2,4-dichlorfenoxi)benzoové kyseliny.

(a) Příprava 3-(2-chlor-4-nitrofenoxi)benzoové kyseliny

Směs 5 g 3-hydroxybenzoové kyseliny, 50 mililitrů dimethylformamidu, 7 g 3,4-dichlor-nitrobenzenu a 10 g bezvodého uhličitánu draselného se 14 hodin zahřívá za míchání na 100 °. Rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku, odparek se vnese do vody a okyselí se 2M kyselinou chlorovodíkovou. Vyloučený žlutý pevný produkt poskytne po překrystalování z toluenu 8,0 g žádaného derivátu kyseliny benzoové, o teplotě tání 172 až 173 stupňů.

(b) Příprava hydrochloridu 3-(4-amino-2-chlorfenoxi)benzoové kyseliny

Ke směsi 20 g 3-(2-chlor-4-nitrofenoxi)benzoové kyseliny a 40 g granulovaného cínu se za udržování teploty na 10 až 15 ° přikape 200 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Po skončeném přidávání se směs 45 minut zahřívá na 60 °, načež se k ní přidá 100 ml ethanolu a v zahřívání se pokračuje ještě 2 hodiny.

Výsledná směs se nechá zchladnout, vyloučený pevný produkt se odfiltruje a po vysušení se extrahuje horkým methanolem. Po odpaření methanolického extraktu se získá 19,5 g hydrochloridu 3-(4-amino-2-chlorfenoxi)benzoové kyseliny, tajícího za rozkladu při 228 až 232 °.

(c) Příprava 3-(2,4-dichlorfenoxi)benzoové kyseliny

10 g produktu připraveného v odstavci (b) se rozpustí ve 150 ml dimethylformamidu, roztok se ochladí na 5 až 10 ° a za udržování teploty 10 až 15 ° se k němu přikape 40 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. K směsi se pak za chlazení na 5 ° za míchání během 30 minut přikape 5,2

gramu dusitanu sodného ve 20 ml vody. Takto získaný produkt se za udržování teploty na 10° přikape k roztoku 19 g chloridu měďného ve 150 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, přičemž vznikne hustá zeleně zbarvená suspenze.

Po skončeném přidávání se směs nechá přes noc stát a pak se 30 minut zahřívá na 60°. Bílý pevný produkt se odfiltruje a po vysušení a překrystalování z benzínu (teplota varu 100 až 120°) poskytne 5,1 g 3-(2,4-dichlorfenoxy)benzoové kyseliny o teplotě tání 143 až 144°. Tato sloučenina se používá jako výchozí materiál pro přípravu sloučeniny č. 19 z tabulky 1.

Příklad 10

Tento příklad ilustruje přípravu 2-brom-5-(2,4-dichlorfenoxy)benzoové kyseliny, používané jako výchozí materiál pro přípravu sloučeniny č. 20 z tabulky 1.

(a) Příprava hydrochloridu 2-amino-5-(2,4-dichlorfenoxy)benzoové kyseliny

K směsi 10 g 5-(2,4-dichlorfenoxy)-2-nitrobenzoové kyseliny a 20 g granulovaného cínu se za chlazení na 10 až 15° přikape 100 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Směs se 1 hodinu zahřívá na 60 až 70 stupňů, načež se k ní přidá 100 ml ethanolu a výsledná směs se další 2 hodiny zahřívá na 60 až 70°. Vyloučená sraženina se odfiltruje a po překrystalování z ethanolu poskytne 3,8 g žádaného hydrochloridu tajícího za rozkladu při 166 až 168°.

(b) Příprava 2-brom-5-(2,4-dichlorfenoxy)benzoové kyseliny

Roztok 3,8 g produktu připraveného v odstavci (a) ve 100 ml dimethylformamidu se ochladí na 5° a přidá se k němu 50 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. K vzniklému roztoku se za chlazení na 5 až 10° přikape za míchání roztok 2,0 g dusitanu sodného v 10 ml vody a výsledný roztok se přikape k 75 ml vroucí 48% bromovodíkové kyseliny obsahující 7 g bromidu měďného. Po skončení přidávání se reakční směs 15 minut míchá, načež se nechá zchladnout na teplotu místnosti, zředí se vodou a extrahuje se teherem. Z etherických extraktů se získá olejovitý produkt, který stáním ztuhne a po překrystalování z benzínu (teplota varu 100 až 120°) poskytne 1,0 g žádané bromkyseliny o teplotě tání 132 až 133°.

Příklad 11

Tento příklad ilustruje přípravu sloučeniny č. 21 z tabulky 1.

(a) Příprava ethyl-2-nitro-5-(2,4,6-trichlorfenoxy)benzoátu

12,0 g 2,4,6-trichlorfenolu a 44 g bezvodého uhličitanu draselného se v 60 ml dimethylformamidu 90 minut zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Směs se nechá přes noc vychladnout, načež se polovina dimethylformamidu oddestiluje. Zbýlý roztok se zahřeje na 150 až 160° a přidá se k němu 13,3 g ethyl-5-chlor-2-nitrobenzoát. Výsledná směs se 8 hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem, načež se dimethylformamid odpaří za sníženého tlaku a zbytek se protřepe s 250 ml vody a 250 ml etheru. Etherická vrstva se oddělí, promyje se vodou a po vysušení se odpaří. Olejovitý zbytek se podrobí destilaci. Frakce o hmotnosti 9,9 g, vroucí při 190°/13 Pa, tvořená podle identifikace žádaným esterem, se odebere.

(b) Příprava 2-nitro-5-(2,4,6-trichlorfenoxy)benzoové kyseliny

8,86 g produktu připraveného v odstavci (a) v 50 ml ethanolu se 4 hodiny zahřívá na 60 až 70° s roztokem 0,8 g hydroxidu sodného v 10 ml vody. Směs se ochladí, ethanol se odpaří za sníženého tlaku, zbytek se zředí vodou na objem 100 ml a okyselí se koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na pH 2. Vyloučený pevný materiál se odfiltruje a po překrystalování z toluenu poskytne 4,26 g žádaného derivátu kyseliny benzoové, tající při 192 až 192,5°.

(c) Příprava sloučeniny č. 21

1,5 g produktu připraveného v odstavci (b) se 9 hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem s 10 ml thionylchloridu, načež se nadbytek thionylchloridu odpaří za sníženého tlaku. Zbytek se vyjme 20 ml pyridinu, 7 hodin se míchá s 0,7 g methansulfonylamidu a výsledný roztok se nechá 2 dny stát. Pyridin se odpaří za sníženého tlaku, olejovitý zbytek se smísí s 50 ml 2M kyseliny chlorovodíkové a roztok se extrahuje etherem. Etherický roztok se promyje 100 ml vody a po vysušení se odpaří. Pevný odparek poskytne po překrystalování z toluenu 1,05 g 2-nitro-5-(2,4,6-trichlorfenoxy)-N-methansulfonylbenzamidů o teplotě tání 227,5 stupňů.

Příklad 12

Tento příklad ilustruje přípravu 2-nitro-5-(2,4,6-tribromfenoxy)benzoové kyseliny, používané jako výchozí materiál pro přípravu sloučeniny č. 22 z tabulky 1.

(a) Příprava ethyl-2-nitro-5-(2,4,6-tribromfenoxy)benzoátu

10 g ethyl-5-chlor-2-nitrobenzoátu a 14,6 gramu 2,4,6-tribromfenolu se spolu s 6,1 g uhličitanu sodného v dimethylformamidu 17 hodin zahřívá za míchání na 130°. Po přidání dalších 6,1 g uhličitanu sodného se

směs zahřívá k varu pod zpětným chladičem ještě 38 hodin, načež se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku a odparek se protřepe s vodou a dichlormethanem. Dichlormethanová fáze se vysuší a odpaří, zbytek se vyjme etherem, etherický roztok se promyje vodou a po vysušení se odpaří. Olejovitý zbytek se podrobí destilaci, při které se odebere frakce o hmotnosti 2,14 g, vroucí při 202 až 210 °/13 Pa.

(b) Příprava 2-nitro-5-(2,4,6-tribrom-fenoxy)benzoové kyseliny

4,9 g esteru připraveného výše v odstavci (a) se v 50 ml ethanolu 4 hodiny míchá při teplotě 60 až 70 ° s roztokem 0,4 g hydroxidu sodného v 5 ml vody. Rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku, zbytek se vyjme vodou a 5 minut se zahřívá za míchání na 60 °. Výsledný roztok se ochladí, okyslí se kyselinou chlorovodíkovou na pH 2 a extrahuje se 200 ml etheru. Z etherických extraktů se získá olejovitý materiál, který se rozpustí v roztoku uhličitanu draselného a vzniklý roztok se extrahuje dichlormethanem. Vodný roztok se po okyselení extrahuje etherem. Z etherických extraktů se získá olejovitý produkt, který po překrystalování ze směsi toluenu a benzínu poskytne 1,86 g žádané kyseliny o teplotě tání 162 až 169,5 °.

Příklad 13

Tento příklad ilustruje herbicidní vlastnosti sloučenin podle vynálezu (sloučeniny z tabulky 1).

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/l povrchově aktivního činidla na bázi sorbitanmonolaurátu („Span” 80) a 78,2 g/l povrchově aktivního činidla na bázi kondenzačního produktu sorbitanmonolaurátu s 20 mol ethylenoxidu („Twen” 20), vodou na objem 500 ml. Směs účinné látky a emulze se protřepe se skleněnými korálky a zředí se vodou na objem 40 ml.

Takto připraveným postřikovým preparátem se v množství odpovídajícím 1000 litrům na hektar postřikají mladé rostliny v květináčích (postemergentní test). Druhy pokusných rostlin jsou uvedeny v tabulce 2. 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 0–20% poškození a 5 představuje úplné zničení.

Provádí se rovněž test účinnosti při preemergentní aplikaci.

Při testu herbicidní účinnosti při preemergentní aplikaci se semena pokusných rostlin položí na povrch půdy ve fibrových miskách a postřikají se účinným prostředkem v množství odpovídajícím 1000 litrům na hektar. Semena se pak pokryjí další půdou. Za 3 týdny po postřiku se stav klíčících rostlin v ošetřených miskách srovná se stavem rostlin v neošetřených kontrolních miskách a za pomoci shora uvedené stupnice 0 až 5 se vyhodnotí stupeň poškození.

Výsledky dosažené při shora uvedených testech jsou shrnuty v následující tabulce 2. 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	= <i>Senecio vulgaris</i> (starček obyčejný)
Ip	= <i>Ipomoea purpurea</i> (povijnice)
Am	= <i>Amaranthus retroflexus</i> (laskavec ohnutý)
Pi	= <i>Polygonum aviculare</i> (rdesno ptačí)
Ca	= <i>Chenopodium album</i> (merlík bílý)
Po	= <i>Portulaca oleracea</i> (šrucha zelná)
Xs	= <i>Xanthium spinosum</i> (řepeň)
Ab	= <i>Abutilon theophrastii</i> (abutilon)
Cv	= <i>Convolvulus arvensis</i> (svlačec rolní)
Ov/Av	= oves setý a oves hluchý (<i>Avena fatua</i>) oves hluchý se používá při postemergentním testu, oves setý při testu preemergentním
Dg	= <i>Digitaria sanguinalis</i> (rosička krvavá)
Pu	= <i>Poa annua</i> (lipnice roční)
St	= <i>Setaria viridis</i> (bér zelený)
Ec	= <i>Echinochloa crus-galli</i> (ježatka kuří noha)
Sh	= <i>Sorghum halepense</i> (čirok halepský)
Ag	= <i>Agropyron repens</i> (pýr plazivý)
Cn	= <i>Cyperus rotundus</i> (šáchor)

Tabulka 2

Slova-apliko- čení-vaná na dávka kace čís. (kg/ha)	Způsob	Pokusné rostliny															Cv	Ov/Av	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn		
		Řc	Ř	Ba	SO	Ku	Op	Rý	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xs	Ab											
1	0,25	5	5	2	0	4	4	3	5	2	5	5	5	5	5	4	1	5	5	1	4	4	5	0	4	0	4
1	1,0	5	5	4	1	4	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	0	4	4	5	0	4	0	4
1	5,0	5	5	4	0	5	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	5	5	4	0	4	0
2	0,2	5	5	4	2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	3	0
2	1,0	1	5	0	0	1	2	0	0	4	0	3	4	5	5	4	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
3	0,2	5	5	2	0	0	0	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3
3	1,0	2	5	1	0	0	0	0	5	4	0	1	5	5	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	5,0	5	5	1	1	1	1	1	5	5	5	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	1
4	0,25	5	5	3	0	4	2	0	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	2
4	1,0	4	5	4	1	1	1	1	5	3	5	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
4	5,0	5	5	4	1	3	2	1	5	4	5	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
5	0,2	5	5	4	2	0	0	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
5	1,0	0	0	1	1	0	0	0	2	0	5	0	0	1	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	5,0	3	4	1	1	1	0	0	5	4	5	1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
6	0,2	1	5	2	0	1	1	1	4	0	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
6	1,0	4	4	1	2	1	1	1	4	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
6	5,0	5	5	2	2	2	2	2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0

Slou-apliko- čení-vaná na dávka kace čís. (kg/ha)	Způsob apli- kace	Řc	Ř	Ba	SO	Ku	Op	Rý	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xs	Ab	Cv	Ov/Av	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn	
7	0,25	Pre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
7	1,0	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
7	5,0	Pre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
7	5,0	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
8	0,2	Pre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
8	0,2	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
8	1,0	Pre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
8	5,0	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
9	0,25	Pre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
9	0,25	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
9	1,0	Pre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
9	1,0	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
11	2,0	Pre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
13	2,0	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
14	1,0	Pre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
14	5,0	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
15	0,2	Pre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
15	0,2	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
15	1,0	Pre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
15	1,0	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
15	5,0	Pre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
15	5,0	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
17	0,5	Pre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
17	0,5	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
17	1,0	Pre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
17	1,0	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0
17	5,0	Pre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	0	4	0	2	3	3	0	0

Slou-apliko- čeni-vaná na dávka kace čís. (kg/ha)	Způsob apli-	Rc	R	Ba	SO	Ku	Op	Rý	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xs	Ab	Cv	Ov/Av	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn
18	0,5	Pre	2	4	0	0	0	0	0	0	3	0	3	3	0	1	—	0	0	0	0	0	0	0	0
18	1,0	Post	2	2	0	0	0	0	0	4	—	0	3	4	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
18	5,0	Post	2	5	4	0	0	0	0	4	—	0	3	4	4	—	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	5,0	Pre	5	5	0	1	0	0	0	—	5	—	5	5	—	3	4	5	—	3	—	0	2	3	1
19	5,0	Post	1	5	3	4	0	0	0	5	—	0	4	0	—	4	5	—	0	0	0	0	0	0	1
20	0,25	Pre	1	5	3	0	0	0	0	0	2	—	0	2	—	2	4	—	0	0	0	0	0	0	0
20	1,0	Post	0	5	0	1	0	0	0	0	5	—	0	0	—	3	—	0	0	0	0	0	0	0	0
20	5,0	Pre	1	5	4	0	0	0	0	5	—	0	4	5	—	4	5	—	0	0	0	0	0	0	1
20	5,0	Post	2	5	3	2	1	0	0	5	—	—	5	5	—	5	—	0	0	0	0	0	0	0	4
21	0,20	Pre	4	5	4	2	1	0	0	5	—	—	4	5	—	5	—	0	1	0	0	2	0	0	0
21	1,0	Post	0	4	0	0	0	0	0	4	—	4	3	5	—	2	4	—	0	0	0	0	0	0	0
21	5,0	Pre	3	5	0	2	0	0	0	5	—	4	5	5	—	4	—	0	0	0	0	0	0	0	2
22	5	Post	5	5	4	0	1	0	0	5	—	5	4	5	—	5	—	0	0	0	0	0	0	0	1
23	5	Pre	3	5	3	2	1	0	0	5	—	4	5	5	—	3	—	0	0	0	0	0	0	0	1
24	1	Post	3	5	4	1	1	0	0	5	—	4	5	5	—	4	—	0	0	0	0	0	0	0	0
26	5	Pre	4	5	1	3	0	0	0	5	—	5	5	5	—	4	—	0	0	0	0	0	0	0	—
27	2,5	Post	5	5	1	2	1	0	0	5	—	5	5	5	—	4	—	0	0	0	0	0	0	0	—
28	5	Pre	5	5	1	2	0	0	0	5	—	5	5	5	—	4	—	0	0	0	0	0	0	0	—
29	5	Post	5	5	1	4	2	0	0	5	—	5	5	5	—	4	—	0	0	0	0	0	0	0	—
30	5	Pre	5	5	1	—	0	0	0	5	—	5	5	5	—	4	—	0	0	0	0	0	0	0	—
		Post	5	5	1	4	4	0	0	5	—	5	5	5	—	4	—	0	0	0	0	0	0	0	—

Slou- apliko- čení- vaná na dávka kace čís. [kg/ha]	Způsob apli- kace	Řc	Ř	Ba	SO	Ku	Op	Rý	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xs	Ab	Cv	Ov/Av	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn
31	1,0	Pre	0	0	0	0	0	0	0	0	5	4	0	4	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
32	2,0	Post	3	0	1	1	0	0	3	0	2	—	3	2	0	2	—	0	0	0	0	0	0	0	0
33	2,0	Pre	5	1	1	2	0	—	5	0	5	5	4	5	2	3	4	1	1	0	0	0	1	1	0
34	0,2	Post	5	0	0	4	4	0	5	5	0	0	5	5	0	—	5	5	0	0	0	0	0	0	0
35	4,0	Pre	0	0	0	0	0	0	2	4	5	1	4	5	0	5	3	0	0	0	0	0	0	0	0
36	5,0	Post	1	3	5	0	0	0	3	5	3	—	2	5	2	2	—	0	0	0	0	0	0	0	0
37	5,0	Pre	5	5	2	4	5	4	5	5	—	5	5	5	5	5	5	4	5	3	4	5	5	4	4
38	4,0	Post	4	5	1	4	2	4	5	0	5	4	3	4	2	4	—	3	5	0	0	5	2	2	0
39	1,0	Pre	5	3	0	4	4	3	5	5	—	5	4	5	5	5	5	4	4	0	2	4	5	4	0
40	1,0	Post	4	5	2	2	2	1	5	0	5	—	5	4	3	4	—	4	4	1	0	5	4	0	0
41	1,0	Pre	1	5	0	0	0	0	4	—	5	2	4	5	0	3	5	0	0	3	0	0	0	0	0
42	1,0	Post	2	5	0	4	0	0	—	5	4	2	4	5	2	4	—	0	0	0	0	0	0	0	0
44	1,0	Pre	1	5	2	5	5	0	2	4	5	5	5	5	1	5	3	1	4	2	5	0	5	1	1
45	1,0	Post	5	5	4	4	5	4	5	4	5	5	4	5	5	5	5	4	4	4	5	3	5	4	4
46	1,0	Pre	5	5	2	4	5	4	5	5	5	5	—	5	5	5	5	4	1	1	4	4	5	4	1
47	5,0	Post	4	5	0	4	0	0	3	1	5	4	5	5	4	2	5	4	1	1	5	4	5	2	0
48	5,0	Pre	4	4	0	0	1	0	0	0	3	1	—	0	0	4	1	5	1	0	0	3	2	0	0
		Post	2	3	5	1	0	0	1	5	5	3	—	5	2	3	—	5	1	0	0	1	0	0	0

Slou- čení- na čís.	apli- vaná dávka (kg/ha)	Způsob apli- kace	Řc	Ř	Ba	SO	Ku	Op	Rý	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xs	Ab	Cv	Ov/Av	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn	
49	1,25	Pre	5	5	0	0	4	4	3	5	1	5	—	—	5	5	3	4	—	2	4	1	4	4	4	1	0
		Post	4	5	4	1	4	3	1	5	5	5	—	4	5	5	4	5	4	0	0	5	5	5	1	3	
50	1,0	Pre	5	4	0	0	4	2	3	5	0	4	3	4	4	1	4	—	0	0	0	4	4	4	1	0	
		Post	5	5	3	3	3	2	0	5	4	5	4	4	5	4	3	4	1	2	2	5	4	5	0	1	
51	1,0	Pre	5	4	0	0	0	0	0	5	1	4	4	4	5	2	4	—	0	0	0	0	0	0	0	0	
		Post	4	5	4	1	3	1	0	5	4	5	4	4	5	4	4	4	1	3	2	3	2	3	1	1	

Příklad 14

Tento příklad dále ilustruje herbicidní vlastnosti sloučenin podle vynálezu. Testy se provádějí jako v příkladu 13, používá se však jiná skupina pokusných rostlin. Test účinnosti při postemergentní aplikaci se poněkud liší od testu popsaného v příkladu 13, a to v tom směru, že se semena zasijí do půdy v miskách a před postřikem se přikryjí vrstvou půdy o tloušťce několika milimetrů, zatímco v předcházejícím testu byla postříkána přímo semena.

Testované sloučeniny se upravují na příslušné prostředky analogickým způsobem jako v příkladu 13, s tím rozdílem, že se namísto methylcyklohexanového roztoku povrchově aktivních činidel uvedených v příkladu 13 použije činidlo na bázi kondenzačního produktu nonylfenolu s propylenoxidem a ethylenoxidem (Synperonic NPE 1800) a povrchově aktivní činidlo na bázi kondenzačního produktu sorbitantrioleátu s 20 mol ethylenoxidu (Tween 85). Poškození rostlin se udává za pomoci stupnice 0 až 9, kde 0

znamená 0—10 % poškození rostliny a 9 předstává 90—100% poškození. Vyhodnocení se provádí za 26 dnů po postřiku.

Dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 3. Pokusné rostliny jsou v tabulce označovány zkratkami s následujícími významy:

Op = ozimá pšenice

Jn = ječmen

Hr = 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)

Ga = Galium aparine (svízel přitula)

Sm = Stellaria media (ptačinec žabinec)

Ca = Chenopodium album (merlík bílý)

Pi = Polygonum aviculare (rdesno ptačí)

Ma = Matricaria inodora (heřmánek nevonný)

Sp = Sinapis alba (hořčice bílá)

Tabulka 3

sloučenina číslo	apli- kovaná dávka (kg/ha)	způsob aplikace	Op	Jn	Hr	Ř	Řc	Sa	Av	Pokusné rostliny				Ca	Pi	Ma	Sp
7	0,25	Post	0	4	2	9	9	9	1	3	2	3	6	8	7	9	9
	0,5	Post	3	2	6	9	9	9	1	4	3	4	8	8	8	9	9
	1,0	Post	6	9	7	9	9	9	3	5	5	5	9	9	9	9	8
7	0,25	Pre	0	1	1	9	9	9	0	1	3	1	5	9	—	9	8
	0,5	Pre	4	3	1	9	9	9	0	1	4	1	7	9	—	9	9
	1,0	Pre	7	4	7	9	9	9	6	4	8	4	9	9	—	9	9
9	0,25	Post	1	1	4	9	5	9	1	2	2	2	2	9	8	9	9
	0,5	Post	2	2	5	9	9	9	0	3	3	2	7	9	9	9	9
	1,0	Post	5	6	6	9	9	9	1	6	5	4	9	9	9	9	9
9	0,25	Pre	0	1	1	7	9	9	0	1	3	2	2	9	—	9	9
	0,5	Pre	0	1	0	9	9	9	1	4	4	3	6	9	—	9	8
	1,0	Pre	7	5	0	9	9	9	2	6	7	3	9	9	—	9	9
17	0,25	Post	0	1	1	9	0	7	0	0	0	0	—	7	1	8	7
	0,5	Post	0	0	0	9	0	9	0	—	0	0	—	8	1	7	9
	1,0	Post	0	0	0	9	0	9	0	—	0	0	—	9	2	9	9
17	0,25	Pre	0	0	0	9	1	8	0	—	—	—	1	3	7	9	2
	0,5	Pre	1	0	1	9	5	9	0	—	—	—	4	6	8	9	5
	1,0	Pre	1	0	0	9	9	9	1	—	—	—	6	7	9	9	7

Příklad 15

Tento příklad ilustruje prostředek podle vynálezu ve formě dispergovatelného prášku.

Prostředek se připraví tak, že se níže uvedené složky společně rozemelou na jemně rozmělněný prášek:

složka	% hmotnostní
sloučennina č. 1	50
Vanisperse CB	5
Aerosol OTB	2
Kaolin GT-Y	do 100 %

Příklad 16

Tento příklad ilustruje prostředek podle vynálezu ve formě rozpustného prášku.

Prostředek se připraví tak, že se níže uvedené složky společně rozemelou v uvedených poměrech:

složka	% hmotnostní
sloučenina č. 1	50
uhličitan sodný	do 100 %

Rozpustný prášek je možno upravit na rozpustný granulát tak, že se k prášku přidá voda, směs se promísí do pastovité konzistence a pasta se protlačí sítím o vhodné velikosti ok, čímž se získají granule, které po chvíli stání ztuhnou.

Tento prostředek může popřípadě rovněž obsahovat povrchově aktivní činidlo, jako například kondenzační produkt p-nonylfenolu se 7 až 8 mol ethylenoxidu.

Příklad 17

Tento příklad ilustruje prostředek podle vynálezu ve formě vodné disperze. Tato vodná disperze se připraví společným rozemletím následujících složek:

složka	procenta hmotnostní
sloučenina č. 1	50
Synperonic NP 13	1,25
Polyfon H	5
voda	do 100 %

Příklad 18

Tento příklad ilustruje prostředek podle vynálezu ve formě vodného roztoku. Vodný roztok se připraví smísením následujících složek:

složka	množství (g/litr)
sloučenina č. 1	200
5% roztok uhličitanu sodného	484
voda	do 1 litru

Je-li to žádoucí, může tento prostředek obsahovat povrchově aktivní činidlo.

Příklad 19

Tento příklad ilustruje prostředek podle vynálezu ve formě nevodného roztoku. Prostředek se připravuje smísením následujících složek:

složka	množství (g/litr)
sloučenina č. 1	350
triethanolamin	40
Synperonic A20	17
Cyklohexanon	do 1 litru

Příklad 20

Tento příklad ilustruje prostředek podle vynálezu ve formě emulgovatelného koncentrátu. Prostředek se připraví smísením následujících složek v uvedených poměrech:

složka	množství (g/litr)
sloučenina č. 7	250
Armeen 12D	105
Synperonic NPE1800	50
Aromasol	do 1 litru

Příklad 21

Tento příklad ilustruje prostředek podle vynálezu ve formě nevodné disperze. Prostředek se připraví tak, že se za vlhka rozemelou následující složky v uvedených poměrech:

složka	množství (g/litr)
sloučenina č. 7	250
Triton B1956	50
Isopar L	do 1 litru

Tento prostředek je možno používat k postřiku tzv. ULV-postupem (ultra-low volume).

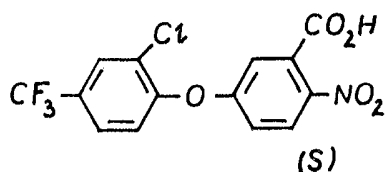
Obchodní názvy a ochranné známky různých činidel, používané v předcházejících příkladech, představují následující preparáty:

Vanisperse CB =	lignosulfonát sodný
Aerosol OT-B =	dioktylsulfosukcinát sodný
Synperonic NP13 =	kondenzační produkt p-nonylfenolu se 13 mol ethylenoxidu
Polyfon H =	lignosulfonát sodný
Synperonic A20 =	směs alkoholů se 13 až 15 atomy uhlíku, s přímými nebo rozvětvenými řetězci, kondenzovaná s 20 mol ethylenoxidu
Armeen 12D =	primární amin s 12 atomy uhlíku

Synperonic NPE 1800 = blokový kopolymer
nonylphenolu, propy-
lenoxidu a ethylen-
oxidu
Triton B 1956 = 70% roztok modifi-
kované glycerinfat-
látové pryskyřice v
1,2-dichlorethanu
Isopar L = směs rozvětvených
nasycených alifatic-
kých uhlovodíků

Příklad 22

Tento příklad ilustruje selektivní herbicid-
ní vlastnosti sloučenin č. 1 a 2 z tabulky 1,
ve srovnání s účinností srovnávací látky ní-
že uvedeného vzorce S.



Tato srovnávací látka představuje komerč-
ní herbicid známý pod obecným názvem „aci-
fluorfen“.

Testy herbicidní účinnosti se provádějí ná-
sledujícím způsobem.

Pro účely testu se sloučeniny upravují tak,
že se příslušné množství účinné látky smísí
s 5 ml emulze připravené zředěním 160 ml
methylcyklohexanového roztoku, obsahující-
ho 21,8 g/l povrchově aktivního činidla na
bázi sorbitanmonolaurátu („Span“ 80) a 78,2
gramů/l povrchově aktivního činidla na bázi
kondenzačního produktu sorbitanmonolau-
rátu s 20 mol ethylenoxidu („Tween“ 20),
vodou na objem 500 ml. Směs účinné látky a
emulze se protřepe se skleněnými korálky a
zředí se vodou na objem 40 ml.

Takto připraveným postřikovým prepará-
tem se v množství odpovídajícím 1000 lit-
rům na hektar postřikají mladé rostliny v
květináčích (postemergentní test). Druhy po-
kusných rostlin jsou uvedeny v tabulce 4. Za
14 dnů po postřiku se srovnáním s neošetře-
nými rostlinami zjistí stupeň poškození o-
šetřených rostlin, a to za pomoci stupnice 0
až 5, kde 0 znamená 0–20 % poškození a 5
představuje úplné zničení.

Provádí se rovněž test účinnosti při pree-
mergentní aplikaci.

Při testu herbicidní účinnosti při preemer-
gentní aplikaci se semena pokusných rost-
lin položí na povrch půdy ve fibrových mis-
kách a postřikají se účinným prostředkem v
množství odpovídajícím 1000 litrům na hek-
tar. Semena se pak pokryjí další půdou. Za
3 týdny po postřiku se stav klíčících rostlin
v ošetřených miskách srovná se stavem rost-
lin v neošetřených kontrolních miskách a
za pomoci shora uvedené stupnice 0 až 5 se
vyhodnotí stupeň poškození.

Výsledky dosažené při shora uvedených
testech jsou shrnuty v následující tabulce 4.
Pomlčka (—) znamená, že v daném pří-
padě nebyl test prováděn. Preemergentní ap-
likace se označuje zkratkou „Pre“, postemer-
gentní aplikace zkratkou „Post“. Pokusné
rostliny jsou označovány stejnými symboly
jako v příkladu 13.

V další tabulce 5 jsou uvedeny další vý-
sledky testů při preemergentní aplikaci tes-
tovaných látek. Tyto výsledky byly zjišťová-
ny po 6 týdnech a jsou uváděny za pomoci
stupnice 0 až 10, kde 0 znamená žádný úči-
nek a 10 představuje zničení rostlin. I v ta-
bulce 5 jsou pokusné rostliny označovány
stejnými zkratkami jako v příkladu 13.

Z uvedených výsledků je zřejmé, že slou-
čenina č. 1 vykazuje vyšší účinek než srov-
návací látka S, a to zejména proti *Cyperus*
rotundus a kukuřici (při preemergentní ap-
likaci).

Tabulka 4

slou- čení- na čís.	apliko- vaná dávka (kg/ha)	způ- sob apli- kace	Pokusné rostliny																Cv	Ov/Av	Dg	Pu	St	Ec	Sh	Ag	Cn		
			Řc	Ř	Ba	So	Ku	Op	Rý	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xs	Ab												
S	0,125	Pre	4	4	2	1	0	3	2	5	0	5	3	4	5	—	4	—	3	4	2	4	4	3	4	1	1	0	—
S	0,25	Post	4	4	4	3	3	1	2	5	5	5	4	4	—	5	4	5	2	5	4	4	5	5	5	1	1	0	—
S	0,5	Pre	5	5	1	2	0	3	2	4	1	5	5	4	5	—	4	4	3	4	5	2	4	5	5	1	1	0	—
1	0,25	Post	4	5	3	1	4	4	3	5	5	5	4	4	5	—	5	5	4	4	4	4	4	5	5	2	2	1	—
1	1,0	Pre	5	5	2	0	4	4	4	5	2	5	5	5	—	5	5	1	5	0	5	4	5	5	5	0	0	4	—
1	5,0	Post	5	5	3	1	5	4	3	5	5	5	5	5	5	—	5	5	4	4	5	4	5	5	5	3	3	4	—
2	0,25	Pre	5	5	4	0	5	5	5	5	—	5	5	5	—	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	0	0	5	—
2	5,0	Post	5	5	4	2	5	5	5	5	3	5	5	5	5	—	5	5	5	5	5	4	5	5	5	3	3	0	—
2	0,25	Pre	5	5	4	0	0	0	0	5	—	5	5	5	—	5	2	0	0	1	1	4	4	5	5	0	0	0	—
2	5,0	Post	4	5	4	1	2	2	0	5	—	5	3	5	—	5	4	0	5	3	2	4	4	3	4	0	2	2	—
2	5,0	Pre	5	5	4	1	2	1	2	5	—	5	5	5	—	5	5	0	0	2	2	4	4	3	4	0	2	2	—
2	5,0	Post	5	5	4	2	3	0	2	5	—	5	5	5	—	5	5	0	0	2	2	4	4	3	4	0	2	2	—

Tabulka 5

Slou- čeni- na čís.	apliko- vaná dávka (kg/ha)	Pokusné rostliny																Sh	Ag	Cn					
		Řc	Ř	Ba	So	Ku	Op	Rý	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xs	Ab	Cv				Ov/Av	Dg	Pu	St	Ec
1	0,25	10	10	0	0	0	9	6	10	0	10	—	7	10	—	—	—	8	9	0	9	2	10	2	1
	0,5	10	10	5	1	1	7	7	10	10	10	—	7	10	—	6	—	9	10	0	10	9	10	2	2
	0,25	10	10	4	0	10	10	6	10	4	10	—	10	10	—	10	—	1	10	0	10	9	10	1	9
	1,0	10	10	7	0	10	10	9	10	10	10	—	10	10	—	10	—	10	10	4	10	10	10	5	9
	5,0	10	10	10	0	10	10	10	10	10	10	—	10	10	—	10	—	10	10	9	10	10	10	9	9

Příklad 23

Tento příklad ilustruje účinnost různých solí sloučeniny č. 1 z tabulky 1. Testované soli se označují písmeny A až H, s následujícími významy:

zkratka	sůl
A	sodná
B	draselná
C	vápenatá
D	amonná
E	isopropylamoniová
F	dodecylamoniová
G	triethanolamoniová
H	oktadecylamoniová

Pro účely testu se soli aplikují ve vodném roztoku obsahujícím 0,1 % povrchově aktivního činidla Agral 90. Agral 90 je obchodní označení roztoku povrchově aktivního činidla skládajícího se z 90 % kondenzačního produktu nonylfenolu se 7 až 8 molekulvalenty ethylenoxidu, a z 10 % ethanolu. Shora při-

pravenými roztoky se v dávce odpovídající 200 litrům postřiku na hektar a 0,5 kg účinné látky na hektar postřikají rostliny pěstované v květináčích ve skleníku. Jako pokusné rostliny se používají následující druhy:

Euphorbia heterophylla (Eu)
Xanthium spinosum (Xa)
Datura stramonium (Ds)
Xanthium spinosum (Xa)
Cyperus difformis (Cd)

V době ošetření je Cyperus difformis vysoký 10 až 18 cm. Ostatní pokusné rostliny jsou ve stadiu 3 až 7 pravých listů. Poškození pokusných rostlin se vyhodnocuje za 12 dnů po postřiku porovnáním se stavem kontrolních rostlin neošetřených postřikem.

Poškození se hodnotí za pomoci stupnice 0 až 9, kde 0 znamená poškození ve výši 0 až 10 % a 9 představuje 90–100% poškození.

Dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 6.

Tabulka 6

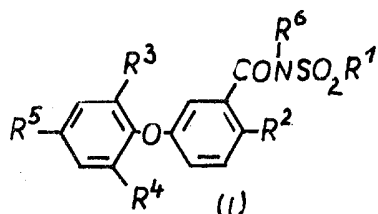
sůl	Pokusné rostliny				
	Eu	Ab	Ds	Xa	Cd
A	7	9	9	9	8
B	7	7	9	9	8
C	7	9	9	9	8
D	7	9	9	9	9
E	7	9	9	9	8
F	7	9	9	9	8
G	8	8	9	9	9
H	7	7	9	9	8

Z uvedených výsledků vyplývá, že všechny soli jsou jako herbicidy vysoce účinné, přičemž mezi účinnostmi různých solí buď ne-

jsou vůbec žádné, nebo jsou jen nepatrné rozdíly.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

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



ve kterém

R¹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinu nebo benzylovou skupinu,

R² představuje atom vodíku, fluoru, chloru, bromu nebo jodu nebo nitroskupinu,

R³ znamená atom vodíku, fluoru, chloru,

bromu nebo jodu, methylovou skupinu, trifluormethylovou skupinu nebo kyanoskupinu,

R⁴ představuje atom vodíku, fluoru, chloru nebo bromu nebo methylovou skupinu,

R⁵ znamená atom fluoru, chloru nebo bromu nebo trifluormethylovou skupinu,

R⁶ představuje atom vodíku nebo methylovou skupinu,

nebo jeho tautomer, nebo sůl některé z těchto sloučenin, ve směsi s nosičem tvořeným pevným nebo kapalným ředidlem.

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

R¹ znamená methylovou skupinu,

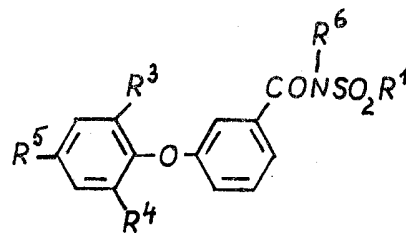
R² představuje nitroskupinu,

R³ znamená atom chloru,

R⁴ představuje atom vodíku,

R^5 znamená trifluormethylovou skupinu a R^6 představuje atom vodíku.

3. Způsob výroby účinných látek obecného vzorce I podle bodu 1, v nichž R^2 znamená nitroskupinu nebo atom fluoru, chloru, bromu nebo jodu, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce



ve kterém

R^1 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 mají shora uvedený význam, nechá reagovat s nitračním nebo halogenačním činidlem.