



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

- (22) Přihlášeno 28 05 85  
(21) PV 3823-85  
(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 05 84  
(2612/84-8) Švýcarsko  
  
(40) Zveřejněno 16 04 87  
(45) Vydáno 15 07 88

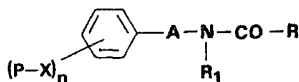
(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

A 01 N 25/32  
A 01 N 37/18

- (72) Autor vynálezu MARTIN HENRY dr., BASILEJ (Švýcarsko)  
(73) Majitel patentu CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Prostředek k ochraně kulturních rostlin a způsob výroby účinných látek

Prostředek k ochraně kulturních rostlin před fytotoxickým účinkem herbicidně účinných chloracetanilidů, vyznačující se tím, že obsahuje jako antagonizující účinnou látku 10 až 90 % alespoň jednoho derivátu acylamidu obecného vzorce I



(I).

Předložený vynález se týká prostředku k ochraně užitkových rostlin, zvláště kukuřice, prosa, obilovin, rýže, avšak také sóji, řepky a dalších, před fytotoxickým účinkem herbicidně účinných chloracetanilidů, který obsahuje jako účinnou látku antagonistující herbicid derivát acylamidu. Předložený vynález se rovněž týká způsobu výroby derivátů acylamidu.

Je známo, že herbicidy z nejrůznějších skupin látek, jako jsou triaziny, deriváty močoviny, karbamáty, thiolkarbamáty, halogenacetanilidy, halogenfenoxycetové kyseliny atd. při aplikaci v účinné dávce poškozují čas od času vedle plevelů, které mají hubit, v určité míře také kulturní rostliny. Ve vyšších dávkách (předávkovaně) se herbicidy aplikují často nechtěně a náhodně, jestliže se okrajové zóny překrývají nebo když se špatně odhadne účinná šířka postřikovače.

Stejně tak mohou klimatické poměry nebo vlastnost půdy způsobit, že množství herbicidu doporučené pro normální podmínky působí jako množství předávkované. Při snášenlivosti herbicidu může hrát roli také kvalita osiva. K odstranění tohoto problému byly již navrženy různé látky, které jsou schopné, specificky antagonistovat škodlivý účinek herbicidu na kulturní rostlinu, tj. chránit kulturní rostlinu, aniž by přitom znatelně ovlivňovaly herbicidní účinek vůči plevelům, které hubí.

Přitom se ukázalo, že navržené protilátky působí pokud jde o kulturní rostliny, tak i pokud jde o herbicid samotný a popřípadě také v závislosti na způsobu aplikace často velmi specificky podle typu, tzn., že určitá protilátka se často hodí jen pro určitou kulturní rostlinu a pro několik málo skupin herbicidně účinných látek.

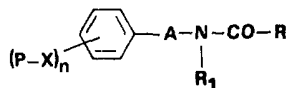
Přímé preemergentní nebo postemergentní ošetření obilovin a kukuřice protilátkami jako antagonisty thiokarbamatů a dalších skupin herbicidů na obdělávané ploše se popisuje v německých zveřejněných spisech 2 141 586 a 2 218 097, jakož i v americkém patentovém spisu 3 867 444.

Podle německého zveřejněného spisu 2 402 983 se mohou rostliny kukuřice účinně chránit před poškozením chloracetanilidy tím, že se jako protilátka přivádí do půdy N-disubstituovaný dichloracetamid. Takovéto sloučeniny se používají podle amerického patentového spisu 4 137 070 také jako antidota v případě herbicidně účinných thiokarbamatů nebo podle DE-OS 2 828 265 a 2 828 293 jako antidota herbicidně účinných acetanilidů.

Nyní bylo zjištěno, že skupina derivátů acylamidu se překvapivě vynikajícím způsobem hodí k ochraně kulturních rostlin před škodlivým účinkem agrochemikálií, jako například prostředků k ochraně rostlin, zejména herbicidů. Tyto deriváty acylamidu se tudíž v další části popisu a definice předmětu vynálezu označují jako "protijedy", "antidota" nebo jako "protilátky".

Předmětem předloženého vynálezu je prostředek k ochraně kultur užitkových rostlin, zvláště kukuřice, prosa, obilovin, rýže, avšak také sóji, řepky a dalších před fytotoxickým účinkem herbicidů, které se musí používat k ochraně kultur před zaplevelením, aby se dosáhlo zlepšeného výnosu. Jako herbicidy přicházejí v úvahu různé herbicidy, zejména halogenacetanilidy, které se používají v těchto kulturách.

Deriváty acylamidu, tj. halogenacylované fenylalkylaminy, které jsou vhodné k ochraně kulturních rostlin vůči škodlivému účinku herbicidně účinných chloracetanilidů, odpovídají obecnému vzorci I



(I)

v němž

- A znamená přímý nebo rozvětvený alkylenový můstek s 1 až 4 atomy uhlíku,
- P znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu celkem se 2 až 6 atomy uhlíku, dialkoxyalkylovou skupinu celkem se 2 až 6 atomy uhlíku, 1,3-dioxolan-2-ylalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části,
- P-X znamená také halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- n znamená číslo 1 až 3,
- R znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo halogenalkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku,
- R<sub>1</sub> znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, tetrahydrofuryl-2-alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v alkylové části, alkoxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové i alkoxylové části, 1,3-dioxolan-2-ylalkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v alkylové části nebo alkoxykarbonylamidový zbytek s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části,
- X znamená atom kyslíku nebo atomy síry.

Halogenem samotným v definicích, jakož i halogenem jako části halogenalkoxyskupiny, halogenalkylové skupiny nebo halogenalkenylové skupiny se rozumí fluor, chlor, brom a jod, výhodně však fluor, chlor a brom, zejména však brom.

V definicích se alkylovou skupinou rozumí podle uvedeného počtu atomů uhlíku přímá nebo rozvětvená alkylová skupina, jako je například methylová skupina, ethylová skupina, n-propylová skupina, isopropylová skupina nebo isomerní butylové skupiny, pentylové skupiny nebo hexylové skupiny.

Alkoxykupinou se rozumí podle uvedeného počtu atomů uhlíku methoxyskupina, ethoxyskupina, n-propyloxyskupina, isopropyloxyskupina nebo isomerní butyloxyskupiny, pentyloxyskupiny nebo hexyloxyskupiny, zejména však methoxyskupina, ethoxyskupina nebo isopropyloxyskupina.

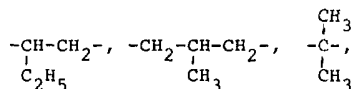
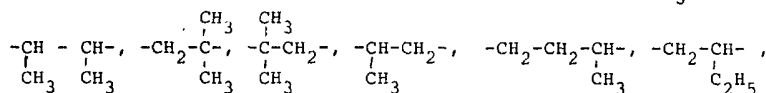
Jako příklady alkenylových skupin nebo halogenalkenylových skupin lze uvést vinylovou skupinu, allylovou skupinu, methallylovou skupinu, butenylovou skupinu, chlorvinylovou skupinu, butenylovou skupinu, chlorvinylovou skupinu, dichlorvinylovou skupinu, trichlorvinylovou skupinu, 2,3,3-trifluor-1-propenylovou skupinu nebo 2,3-dichlorpropenylovou skupinu.

Alkoxyalkylové skupiny jsou představovány methoxymethylovou skupinou, ethoxymethylovou skupinou, methoxyethylovou skupinou a ethoxyethylovou skupinou, propoxyethylovou skupinou, isopropoxyethylovou skupinou, butoxyethylovou skupinou, allyloxyethylovou skupinou, zejména však methoxyethylovou skupinou.

Halogenalkylová skupina jako substituent, jako halogenalkoxyskupiny nebo halogenalkylthioskupiny, znamená zpravidla chlormethylovou skupinu, fluormethylovou skupinu, difluormethylovou skupinu, trichlormethylovou skupinu, 2-chlorethylovou skupinu, 2,2,2-trifluorethylovou skupinu, 1,1,2,2-tetrafluorethylovou skupinu, pentafluorethylovou skupinu, 1,1,2-trifluor-2-chlorethylovou skupinu, 2,2,2-trifluor-1,1-dichlorethylovou skupinu, pentachlorethylovou skupinu, 2-chlorpropylovou skupinu, 1,1,2,3,3,3-hexafluorpropylovou skupinu, 3,3,3-trichlorpropylovou skupinu, 2,2,2-trichlorethylovou skupinu, 1-chlorethylovou skupinu, zejména však chlormethylovou skupinu, dichlormethylovou skupinu, trichlormethylovou skupinu a 1-chlorethylovou skupinu.

Vzhledem k účinku jakožto antagonisté herbicidů jsou významné ty deriváty acylamidu obecného vzorce I, v němž

- a) X znamená atom kyslíku,  
 b) P znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku; 2,2-dialkoxyalkylovou skupinu s celkem 2 až 6 atomy uhlíku nebo 1,3-dioxolan-2-ylalkylovou skupinu,  
 c) n znamená číslo 1 nebo 2,  
 e) X-P znamená trifluormethylovou skupinu,  
 f) A znamená můstkový člen  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-$ ,  $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-$ ,



- g) R<sub>1</sub> znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové i alkoxylové části, tetrahydrofurfurylovou skupinu nebo skupinu  $-\text{NH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  
 h) R znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.

Z účinných látek podskupiny b) jsou výhodné ty, ve kterých P znamená alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, 1,3-dioxolan-2-ylmethylovou skupinu a 2,2-dimethoxyethylou skupinu a z účinných látek podskupiny f) jsou výhodné ty, ve kterých A znamená skupinu  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  nebo  $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-$

a z podskupiny g) jsou výhodné ty sloučeniny, ve kterých R<sub>1</sub> znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku.

Zcela zvláště pozoruhodnou skupinu účinných látek představují ty sloučeniny, ve kterých X znamená atom kyslíku, p znamená methylovou nebo ethylovou skupinu, n znamená číslo 1 až 3, X-P znamená trifluormethylovou skupinu, A znamená skupinu  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-$

a R<sub>1</sub> znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, isobutylovou skupinu, sek.butylovou skupinu a allylovou skupinu a methoxyiminoethylou skupinu a R<sub>1</sub> znamená také dihalogenalkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku.

Jako výhodné jednotlivé sloučeniny lze uvést:

N-(3,4-dimethoxyfenylethyl)-N-isopropyldichloracetamid,

N-(3,4-dimethoxyfenylethyl)-N-isopropylchloracetamid,

N-(3,4-dimethoxyfenylethyl)-N-sek.butyldichloracetamid,

N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-isopropyldichloracetamid,

N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-n-propyldichloracetamid,

N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-(2-methoxyethyl)dichloracetamid,

N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-isopropyl-(2-chlorpropionyl)amid,

N-4-methoxybenzyl-N-isopropyldichloracetamid,  
N-4-trifluormethylbenzyl-N-isopropyldichloracetamid,  
N-(4-ethoxy-3-methoxybenzyl)-N-isopropyldichloracetamid,  
N-(3,4,5-trimethoxybenzyl)-N-isopropyldichloracetamid,  
N-[2-(4-methoxyfenyl)-2-methyl]ethyl-N-isopropyldichloracetamid,  
N-(3-methoxybenzyl)-N-isopropyldichloracetamid,  
N-(2-methoxybenzyl)-N-isopropyldichloracetamid,  
N-(2,4-dimethoxybenzyl)-N-isopropyldichloracetamid,  
N-(2,5-dimethoxybenzyl)-N-isopropyldichloracetamid,  
N-(2,3-dimethoxybenzyl)-N-isopropyldichloracetamid,  
N-(3,5-dimethoxybenzyl)-N-isopropyldichloracetamid,  
N-[2-(4-methoxyfenyl)-1-methyl]ethylchloracetamid,  
N-(4-methoxyfenyl)-N-(2,2-dimethoxyethyl)dichloracetamid,  
N-(4-methoxybenzyl)-N-ethylchloracetamid,  
N-(4-trifluorbenzyl)chloracetamid,  
N-(4-methoxybenzyl)-N-allyloxyiminoethylchloracetamid,  
N-(4-methoxybenzyl)-N-ethoxyiminoethylchloracetamid,  
N-(4-methoxybenzyl)-N-methoxyiminoethylchloracetamid,  
N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-sek.bütyldichloracetamid,  
N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-isobütyldichloracetamid,  
N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-allyldichloracetamid,  
N-(4-methoxybenzyl)dichloracetamid,  
N-(3,4,5-trimethoxyfenylethyl)-N-isopropyldichloracetamid,  
N-[4-(1,3-dioxolan-2-ylmethoxy)benzyl]dichloracetamid,  
N-[4-(1,3-dioxolan-2-ylmethoxy)benzyl]-N-isopropyldichloracetamid,  
N<sub>1</sub>-(3,4-dimethoxybenzyl)-N<sub>1</sub>-dichloracetyl-N<sub>2</sub>-ethoxykarbonylhydrazid,  
N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-methoxyiminoethylchloracetamid.

Sloučeniny vzorce I jsou novými sloučeninami s výjimkou N-(4-methoxybenzyl)dichloracetamidu, který je znám z amerického patentového spisu 4 208 203. Tato sloučenina se tam mezi jinými uvádí jako účinná látka k ochraně kultur kukuřice před fyto toxickým účinkem herbicidů ze skupiny thiolkarbamátů.

Dále je N-(3,4-methylenedioxybenzyl)dichloracetamid a N-benzyl-N-isopropylidichloracetamid uváděn jako účinná látka k ochraně kulturních rostlin proti herbicidům ze skupiny thiolkarbamátů v americkém patentovém spisu 4 137 000 a k ochraně proti herbicidům chloracetanilidového typu v americkém patentovém spisu 4 124 376.

Překvapivě a nepředpokladatelně bylo nyní zjištěno, že sloučeniny vzorce I, jakož i N-(4-methoxybenzyl)dichloracetamid chrání také kultury čiroku a kukuřice před fyto toxickým účinkem herbicidů chloracetanilidového typu.

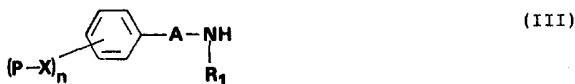
Acylamidy obecného vzorce I se vyrábějí tím, že se nechá reagovat acylhalogenid obecného vzorce II



v němž

Q znamená chlor nebo brom nebo skupinu OCOR, kde R má význam uvedený pod vzorcem I,

v inertním organickém rozpouštědle, v přítomnosti alespoň ekvimolárního množství činidla vázajícího kyselinu, s aminem obecného vzorce III



v němž

A, n, P, X a R<sub>1</sub> mají význam uvedený pod vzorcem I.

Tato reakce se provádí účelně v rozpouštědle, které je za reakčních podmínek inertní, při atmosférickém tlaku. Jako rozpouštědla se hodí například alifatické nebo aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen, xyleny, cyklohexan, petrolether, halogenované uhlovodíky, jako chlorbenzen, methylenchlorid, ethylenchlorid, chloroform, ethery a etherické sloučeniny, jako diethylether, diisopropylether, terc.butylmethylether, dimethoxyethan, dioxan, tetrahydrofuran, anisol, ketony, jako aceton, methylethylketon, estery, jako ethylacetát, butylacetát a směsi takových rozpouštědel navzájem.

Jako činidla, která vážou kyselinu, se používají zejména terciární aminy, jako trimethylamin, triethylamin, chinuklidin, 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan, 1,5-diazabicyklo[4,3,0]non-5-en nebo 1,5-diazabicyklo[5,4,0]undec-7-en. Používat se však mohou také anorganické báze, jako hydridy, jako hydrid sodný nebo hydrid vápenatý, hydroxidy, jako hydroxid sodný a hydroxid draselný, uhličitany, jako uhličitan sodný a uhličitan draselný nebo hydrogenuhličitany, jako hydrogenuhličitan draselný a hydrogenuhličitan sodný.

Výchozí sloučeniny obecného vzorce II jsou známé.

Výchozí sloučeniny obecného vzorce III jsou částečně známé, popřípadě se mohou vyrábět podle známých metod. Dílem se používají jako farmaka fenylalkyl- popřípadě alkoxy- nebo dialkoxyfenylalkylaminové řady nebo jako meziprodukty při jejich výrobě a používají se k ovlivňování vegetativního nervového systému.

V EP-A 98 953 jsou uvedeny některé z následujících aminů vzorce III:

2-(4-methoxyfenyl)-3-methylbutylamin,  
1,3-dimethyl-3-methoxyfenylbutylamin,  
1-methoxyfenylethylamin,  
3-methoxyfenyl-2-methylpropylamin,  
3-methoxyfenylpentylamin,  
2-methoxyfenyl-1-methylethylamin,  
2,3,4-trimethoxyfenylethylamin,  
3,4-dimethoxybenzylamin,  
N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-isopropylamin,  
N-(4-methoxybenzyl)-N-dimethoxymethylamin,  
N-(4-methoxybenzyl)-N-ethylamin,  
3-(4-methoxyfenyl)-3-methylpropylamin,  
N-(4-ethoxy-3-methoxybenzyl)-N-isopropylamin,  
N-(3-chlor-4-methoxybenzyl)-N-isopropylamin,  
N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-n-propylamin,  
N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-(2-methoxyethyl)amin,  
N-(1,1-dimethyl-4-methoxybenzyl)-N-isopropylamin,  
1,1-dimethyl-4-methoxybenzylamin,  
N-(4-trifluormethylbenzyl)-N-isopropylamin,  
N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-sek.butylamin,  
N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-allylamin,  
N-(3,4-dimethoxy-1-methylbenzyl)-N-isopropylamin,  
3,4-dimethoxy-1-methylbenzylamin,  
4-(1,3-dioxolan-2-ylmethoxy)benzylamin,  
N-(4-methoxybenzyl)-N-ethylamin,

N-(1-methyl-2-m-trifluormethylfenylethyl)-N-ethylamin.

Dále se v J. Am. Chem. Soc. 95, 4438 (1973), jakož i v Tetrahedron Letters 1978, 52 25 popisují některé z následujících dalších aminů vzorce III:

3,4-dimethoxystyrylamin,

N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N'-ethoxykarbonylhydrazid,

N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-ethoxykarbonylmethylamin,

3-methoxy-4,5-methylendioxybenzylamin,

N-[2-(4-methoxyfenyl)-1-methyl]-N-methylamin,

N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-tetrahydrofurfurylamin,

L-kyan-4-methoxybenzylamin,

N-isopropyl-N-[2-(4-methoxyfenyl)-1-methyl]amin,

4-methoxy-1-trifluormethylbenzylamin,

N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-(alfa, alfa, alfa-trifluorisopropyl)amin,

N-(4-methoxy-1-methylbenzyl)-N-isopropylamin,

N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-(1-kyanethyl)amin,

2-(3,4-dimethoxyfenyl)-2-methylpropylamin,

2,2-difluor-2-[4-trifluormethoxyfenyl]ethylamin,

N-(3,4-dimethoxyfenylethyl)-N-isopropylamin,

N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-(alfa-chlorisopropyl)amin,

N-(4-diethoxyethoxybenzyl)-N-n-propylamin,

N-(4-diethoxyethoxybenzyl)-N-isopropylamin,

N-(4-dimethoxyethoxybenzyl)-N-allylamin,

N-[3-(4-methoxyfenyl)-1-methylpropyl]-N-isopropylamin,

N-[3-(3,4-dimethoxyfenyl)-1-methylpropyl]-N-isopropylamin,

N-[4-(1,3-dioxolan-2-ylmethoxy)fenyl]-N-isopropylamin,

2-(3,4-dimethoxyfenyl)-2-fluormethylidenethylamin.

Další způsob výroby halogenacylfenylalkylaminů obecného vzorce I, v němž  $R_1$  má jiný význam než atom vodíku, spočívá v tom, že se nechá reagovat sekundární amin obecného vzorce IIIa'



Pokud můstek A znamená methylenovou skupinu, pak se jedná o benzylaminy, jejichž výroba je dalekosáhle známá a spočívá například v hydrogenaci benzonitrilů substituovaných ve fenylovém jádře v soulase s významy symbolů n, P a X.

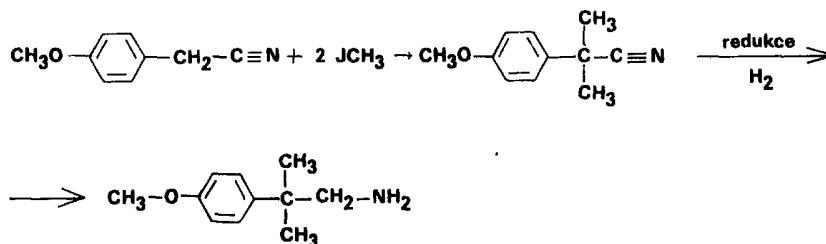
Katalytickou redukcí acetofenonoximů substituovaných ve fenylovém jádře odpovídajícím způsobem, se dospěje k alfa-methylsubstituovaným benzylaminům a katalytickou hydrogenací příslušně substituovaných alfa,alfa,alfa-trifluoracetofenonoximů se dospěje k benzylaminům substituovaným v alfa-poloze trifluormethylovou skupinou.

Další benzylaminy substituované v alfa-poloze se dají připravit adicí příslušně substituovaného benzoylderiváty na amin a zahříváním reakčních složek v přítomnosti mravenčí kyseliny, formamidu a mravenčanu amonného v přítomnosti katalytického množství Lewisovy kyseliny (srov. R. Leuckart Ber. 22, 1409 a 1851).

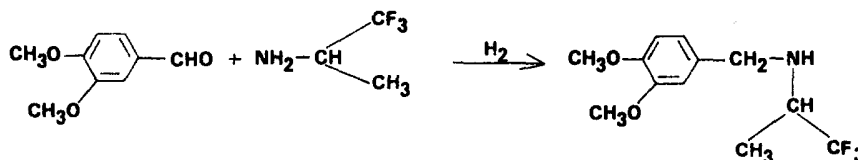
Odbouráním amidů alfa,alfa-fenyloctové kyseliny, příslušně substituovaných v alfa-poloze a ve fenylovém jádře, působením halogenanu alkalického kovu ve vodném prostředí při asi 70 °C je možno amid fenyloctové kyseliny dekarboxylovat na odpovídající benzylamin (srov. A. W. Hotmann, Ber. 18 (1985) 2734).

Hydrogenací benzylkyanidů substituovaných ve fenylovém jádře v soulase s významy symbolů n, P a X, se dají připravit příslušně substituované primární fenylethylaminy. Tak například vzniká z 3-trifluormethoxybenzylchloridu (známý z DE-OS 3 228 728) a kyanidu alkalického kovu 3-trifluormethoxyfenylethylmin.

Pokud je benzylkyanid substituován v alfa-poloze jedním nebo dvěma alkylovými zbytky, vznikají příslušně substituované 2-aryl-2-alkylethylaminy, popřípadě 2-aryl-2,2-dialkylethylaminy, jak znázorňuje například následující rovnice:

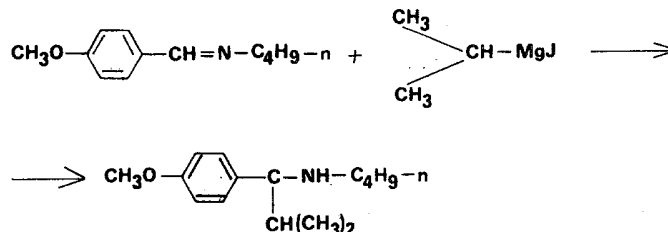


Halogenacylovat se mohou také sekundární aminy. Ty se mohou snadno vyrábět o sobě známými postupy, například reakcí příslušně substituovaného aromatického aldehydu s primárním aminem a následující hydrogenací. Kondenzací 3,4-dimethoxybenzaldehydu a 1-methyl-2,2,2-trifluorethylaminu a následující hydrogenací vzniká N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-(1-methyl-2,2,2-trifluorethyl)amin podle následujícího reakčního schématu:

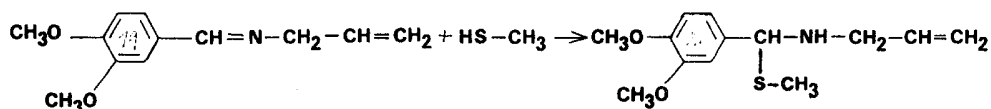


Při použití odpovídajícího 2,2,2-trifluorethylaminu vznikne N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-(2,2,2-trifluorethyl)amin [srov. DE-OS 3 218 201].

Schiffovy báze jsou vhodnými základními látkami pro výrobu dalších sekundárních aminů. Tak vzniká například z 4-methoxybenzylidenbutylaminu a isopropylmagnesiumjodidu podle následující rovnice: (viz Naturwissenschaften 48 (1961) 129)

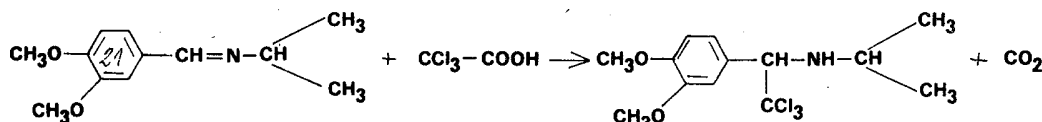


Jako další příklad výroby aminů vzorce III lze uvést adici allylmerkaptanů na Schiffovy báze, například 3,4-dimethoxybenzylidenallylaminu a methylmerkaptanu podle následujícího reakčního schématu:

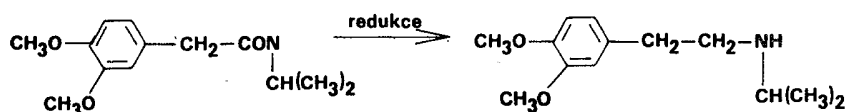


(srov. přihlášku EP 93 610).

Stejně tak se získá reakcí Schiffových bází s trichloroctovou kyselinou podle následující rovnice například N-(alfa-trichlormethylbenzyl)-N-isopropylamin:

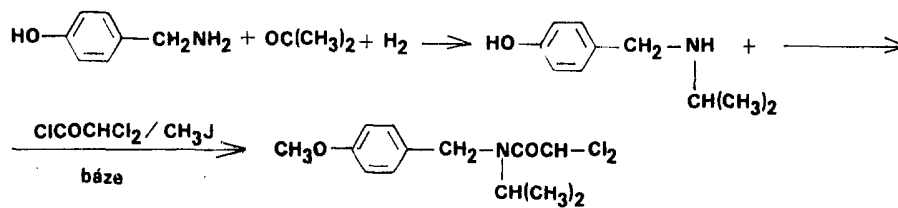


Vhodnou redukcí alkylamidů fenylactové kyseliny substituovaných odpovídajícím způsobem ve fenylovém jádře, například N-isopropylamidu 3,4-dimethoxyfenylactové kyseliny lithiualuminiumhydridem popřípadě boranem vznikají další fenylalkylaminy vzorce III

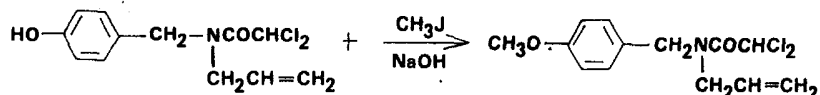


(srov. také DE-OS 1 959 898).

Hydrogenační kondenzací 4-hydroxybenzylaminu (vyrobeného podle C. A. 60 (1964) 1627a) s fenolem, formaldehydem a amoniakem v acetonu se získá v 92% výtěžku 4-hydroxy-N-isopropylbenzylamin, který se dichloracetyluje známou metodou a poté se může methylovat, podle následujícího schématu:

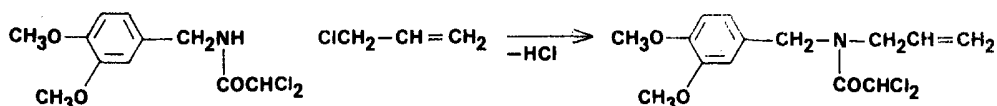


Následující alkylací volné hydroxylové skupiny na fenylovém jádře lze nechat reagovat například 4-hydroxy-N-allylbenzylidichloramid za vzniku účinné látky vzorce I.

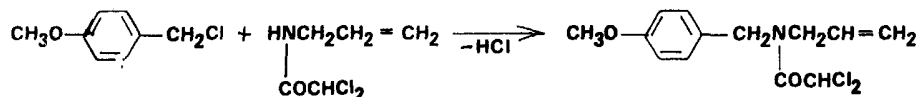


p-allylaminomethylfenol se dá snadno připravit podle Z. Heterocycl. Chem. 8 (1971), 605 až 610.

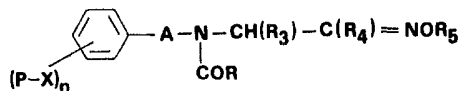
Použije-li se N-(3,4-dimethoxybenzyl)dichloracetamidu a allylchloridu jako výchozích látek, pak lze průběh reakce postupem podle vynálezu znázornit následujícím reakčním schématem:



Použije-li se jako výchozích látek N-allyl-N-dichloracetamidu a 4-methoxybenzylchloridu, pak reakce postupem podle vynálezu probíhá podle následujícího reakčního schématu:

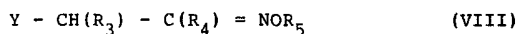


K výrobě substituovaných N-benzyl-N-alkoxyiminoethylidichloracetamidů obecného vzorce V



(V)





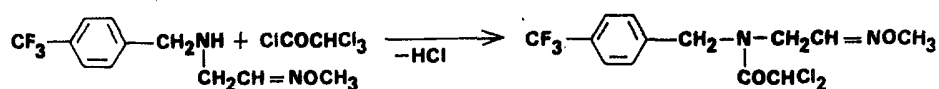
v němž

$R_3$ ,  $R_4$  a  $R_5$  mají význam uvedený pod vzorcem I a

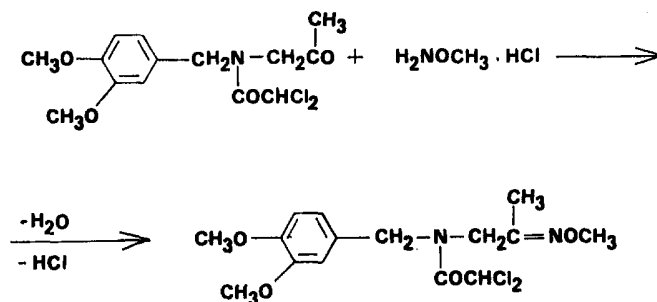
Y znamená tosylovou skupinu nebo methylsulfonylovou skupinu nebo atom halogenu.

Reakce se provádí v přítomnosti inertního rozpouštědla nebo ředidla a popřípadě činidla, které váže kyselinu.

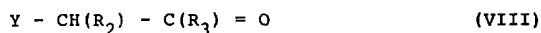
Použije-li se pro tuto reakci chloridu dichloroacetic kyseliny a 4-trifluormethylbenzyl-2'-methoxyiminoethylaminu jako výchozích látek, pak lze reakci znázornit následujícím reakčním schématem:



Použije-li se jako výchozích látek N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-(2-oxopropyl)dichloroacetamidu a O-methylhydroxylaminu, pak reakce podle vynálezu probíhá podle následující rovnice:



Sloučeniny obecného vzorce VII se dají připravit jednoduchým způsobem tak, že se nechá reagovat keton nebo aldehyd obecného vzorce VIII



v němž

$R_2$  a  $R_3$  mají význam uvedený pod vzorcem I a

Y znamená tosylovou skupinu nebo methylsulfonylovou skupinu nebo atom halogenu,

s hydroxylaminem popřípadě s O-alkylhydroxylamin-hydrochloridem obecného vzorce IX

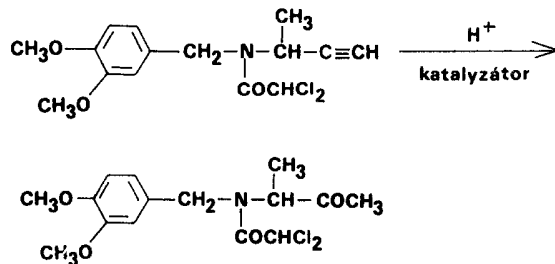


v němž

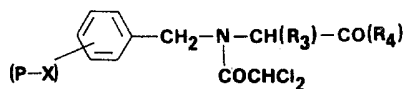
$R_4$  má význam uvedený pod vzorcem I.

Tyto reakce se provádí v inertním rozpouštědle nebo ředidle, v přítomnosti činidla, které váže kyselinu.

N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-(1'-methylkarbonyleth-1-yl)dichloracetamid se dá připravit jednoduchým způsobem tím, že se N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-(1'-methylpropinyl)dichloracetamid nechá reagovat v kyselém prostředí v přítomnosti katalyzátoru s vodou, v soulase s následujícím reakčním schématem:



Halogenacylaminy obecného vzorce VII

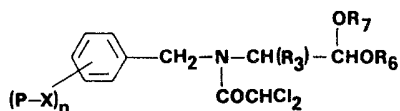


(VII)

v němž

$n$ ,  $P$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  a  $X$  mají význam uvedený pod vzorcem I,

se dají připravit přes odpovídající acetaly obecného vzorce XI



(XI)

v němž

$n$ ,  $P$ ,  $R_3$  a  $X$  mají význam uvedený pod vzorcem I a

$R_6$  a  $R_7$  znamenají alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo společně znamenají ethylenový nebo propylenový můstek,

tím, že se odštěpí acetalové skupiny v inertním rozpouštědle nebo ředidle v přítomnosti kyselého katalyzátoru.

Jako kyselý katalyzátor přichází v úvahu například kyselina sírová nebo kyselina chlorovodíková.

Protilátky či antidota vzorce I se podle účelu použití využívají k předběžnému ošetřování osiva kulturní rostliny (moření semene nebo semenáčků) nebo se přidávají do půdy před nebo po zasetí osiva. Může se však aplikovat také samotná nebo společně s herbicidem před nebo po vzejití rostlin.

Ošetřování rostliny nebo osiva antidotem se může tudíž zásadně provádět nezávisle na časovém období aplikace fytotoxické chemikálie. Ošetřování rostliny se však může provádět také současnou aplikací fytotoxické chemikálie a protijedu (tankmix). Preemergentní ošetřování zahrnuje jak ošetřování obdělaných ploch před setím (ppi = pre plant incorporation) tak i ošetřování osetých, avšak ještě nevzrostlých obdělaných ploch.

Používané množství protijedu v poměru k herbicidu se dalekosáhle řídí způsobem použití. Při ošetřování polních pozemků, při kterém se herbicid a protijed aplikují buď současně (tankmix) nebo odděleně, činí poměr protijedu k herbicidu v rozsahu od 1:100 do 5:1.

Zpravidla se plného ochranného účinku dosáhne při vzájemném poměru protijedu k herbicidu od 1:5 až 1:50. Při moření semen a podobně prováděných ochranných opatřeních je však zapotřebí daleko menšího množství protijedu ve srovnání s množstvím herbicidu, které se později aplikuje na 1 ha obdělané plochy.

Obecně je při moření semen zapotřebí 0,1 až 10 g protijedu. Zpravidla se pomocí 0,1 až 5 g protijedu na 1 kg semen dosáhne plného ochranného účinku. Má-li se protijed aplikovat krátce před setím tím, že se použije při botnání semen, pak se účelně používá roztoků protijedu, které obsahují účinnou látku v koncentraci od 1 do 10 000 ppm. Zpravidla se plného ochranného účinku dosáhne při koncentracích protijedu od 100 do 1 000 ppm.

Mezi protektivními opatřeními, jako je moření semen a ošetření semenáčků protijedem vzorce I, a možným pozdějším ošetřením polního pozemku agrochemikáliemi, je zpravidla delší časový interval. Předem ošetřené osivo a rostlinstvo může přijít později v zemědělství, v zahradnictví a v lesním hospodářství do styku s různými chemikáliemi.

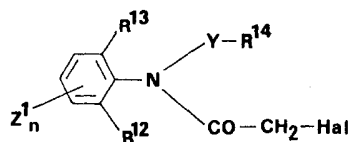
Předložený vynález se tudíž týká také protektivních prostředků pro kulturní rostliny, které obsahují jako účinnou látku protijed vzorce I společně s obvyklými nosnými látkami. Takovéto prostředky mohou popřípadě navíc obsahovat ty agrochemikálie, před jejichž vlivem se má kulturní rostlina chránit.

Jako kulturní rostliny přicházejí v rámci předloženého vynálezu v úvahu všechny rostliny, které produkují v libovolné formě látky, které se sklízí, jako jsou semena, kořeny, stonky, hlízy, listy, květy, dále zásobní látky, jako oleje, cukr, škrob, bílkoviny atd. a pro tento účel se pěstují.

K těmto rostlinám náleží například veškeré druhy obilovin, jako je pšenice, žito, ječmen a oves, a vedle nich především rýže, kulturní druhy prosa, kukuřice, bavlník, cukrová řepa, cukrová třtina, sója, boby a hrách.

Protijed se může používat všude tam, kde se má chránit kulturní rostlina shora uvedeného typu před škodlivým účinkem agrochemikálie. Přitom přicházejí v úvahu jako agrochemikálie především herbicidy z nejrůznějších skupin látek, zejména však halogenacetanilidy.

Halogenacetanilidy, jejichž škodlivý účinek vůči kulturním rostlinám je možno potlačit pomocí derivátů acylamidu vzorce I, jsou již známy ve velkém počtu. Takovéto halogenacetanilidy je možno vyjádřit následujícím obecným vzorcem IV:



(IV).

V tomto vzorci mají obecné symboly následující významy:

Hal znamená halogen, zejména chlor nebo brom,

$R^{12}$  a  $R^{13}$  znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, nižší alkylovou skupinu, alkoxy skupinu, alkylthioskupinu, halogenalkylovou skupinu, alkoxyalkylovou skupinu nebo alkylthioalkylovou skupinu,

$Z^1$  znamená atom vodíku, atom halogenu, nižší alkylovou skupinu, alkoxy skupinu, alkylthioskupinu, halogenalkylovou skupinu, alkoxyalkylovou skupinu nebo alkylthioalkylovou, přičemž shora uvedené zbytky  $Z^1$  jsou výhodně v poloze 3 vzhledem k atomu dusíku,

n znamená číslo 0 až 3,

Y znamená alkylenovou skupinu, zejména methylenovou skupinu, 1,1- a 1,2-ethylenovou skupinu, přičemž 1,2-ethylenová skupina je popřípadě substituována 1 až 2 nižšími alkylovými skupinami, a

$R^{14}$  znamená nižší alkoxy skupinu, hydroxykarbonylovou skupinu, alkoxykarbonylovou skupinu, karbamoylovou skupinu, N-alkylkarbamoylovou skupinu, N,N-dialkylkarbamoylovou skupinu, kyanoskupinu, popřípadě substituovanou heterocyklickou skupinu obsahující dusík, popřípadě substituovanou benzoylovou skupinu, popřípadě substituovanou 1,3,4-oxadiazol-2-ylovou skupinu, 1,3,4-thiadiazol-2-ylovou skupinu, 1,3,4-triazol-3-ylovou skupinu nebo 1,3,4-triazol-1-ylovou skupinu.

Jako jednotlivé zástupce takovýchto halogenacetanilidů lze uvést například:

N-ethoxymethyl-N-chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin,

N-chloracetyl-N-methoxymethyl-2,6-diethylanilin,

N-chloracetyl-N-(2-methoxyethyl)-2,6-dimethylanilin,

N-(2-allyloxyethyl)-N-chloracetyl-2,6-dimethylanilin,

N-chloracetyl-N-(2-n-propoxyethyl)-2,6-dimethylanilin,

N-chloracetyl-N-(2-isopropoxyethyl)-2,6-dimethylanilin,

N-chloracetyl-N-(2-methoxyethyl)-2-ethyl-6-methylanilin,

N-chloracetyl-N-(methoxyethyl)-2,6-diethylanilin,

N-(2-ethoxyethyl)-N-chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin,

N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2-methylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2,6-dimethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2,6-diethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2-ethyl-6-methylanilin,  
N-(2-ethoxyethyl)-N-chloracetyl-2,6-diethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-n-propoxyethyl)-2-ethyl-6-methylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-n-propoxyethyl)-2,6-diethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-isopropoxyethyl)-2-ethyl-6-methylanilin,  
N-ethyloxykarbonylmethyl-N-chloracetyl-2,6-dimethylanilin,  
N-ethoxykarbonylmethyl-N-chloracetyl-2,6-diethylanilin,  
N-chloracetyl-N-methoxykarbonylmethyl-2,6-dimethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2,2-diethoxyethyl)-2,6-dimethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2,3-dimethylanilin,  
N-(2-ethoxyethyl)-N-chloracetyl-2-methylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-methoxyethyl)-2-methylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-methoxy-2-methylethyl)-2,6-dimethylanilin,  
N-(2-ethoxy-2-methylethyl)-N-chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin,  
N-chloracetyl-N-(1-ethyl-2-methoxyethyl)-2,6-dimethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-methoxyethyl)-2-methoxy-6-methylanilin,  
N-n-butoxymethyl-N-chloracetyl-2-terc.butylanilin,  
N-(2-ethoxyethyl-1-methylethyl)-2,6-dimethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-methoxyethyl)-2-chlor-6-methylanilin,  
N-(2-ethoxyethyl)-N-chloracetyl-2-chlor-6-methylanilin,  
N-(3-ethoxyethyl)-N-chloracetyl-2,3,6-trimethylanilin,  
N-chloracetyl-1-(2-methoxyethyl)-2,3,6-trimethylanilin,  
N-chloracetyl-N-kyanmethyl-2,6-dimethylanilin,  
N-but-3-in-1-yl-N-chloracetylanilin,  
N-chloracetyl-N-propargyl-2-ethyl-6-methylanilin,

N-chloracetyl-N-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-2-ethyl-6-methylanilin,  
N-chloracetyl-N-(1,3-dioxan-2-ylmethyl)-2-ethyl-6-methylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-furanylmethyl)-2,6-dimethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-furanylmethyl)-2-ethyl-6-methylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-tetrahydrofuranylmethyl)-2,6-dimethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(N-propargylkarbamoylmethyl)-2,6-dimethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(N,N-dimethylkarbamoylmethyl)-2,6-dimethylanilin,  
N-(n-butoxymethyl)-N-chloracetyl-2,6-diethylanilin,  
N-(2-n-butoxyethyl)-N-chloracetyl-2,6-diethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1,2-dimethylethyl)-2,6-dimethylanilin,  
N-chloracetyl-N-isopropyl-2,3-dimethylanilin,  
N-chloracetyl-N-isopropyl-2-chloranilin,  
N-chloracetyl-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-ethyl-6-methylanilin,  
N-chloracetyl-N-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2,6-diethylanilin,  
N-benzoylmethyl-N-chloracetyl-2,6-dimethylanilin,  
N-benzoylmethyl-N-chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin,  
N-chloracetyl-N-(5-methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-2,6-diethylanilin,  
N-chloracetyl-N-(5-methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-2-ethyl-6-methylanilin,  
N-chloracetyl-N-(5-methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-2-terc.butylanilin,  
N-chloracetyl-N-(4-chlorbenzoylmethyl)-2,6-dimethylanilin a  
N-chloracetyl-N-(1-methyl-5-methylthio-1,3,4-triazol-2-ylmethyl)-2,6-diethylanilin.

Další halogenacetanilidy, jejichž škodlivý účinek na kulturní rostliny lze potlačit pomocí nových derivátů acylamidu vzorce I, jsou uvedeny v publikaci R. Weglera, *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, sv. 8, str. 90 až 93 a str. 322 až 327.

Předložený vynález se rovněž týká způsobu selektivního hubení plevelů v porostech kulturních rostlin, přičemž se porosty kulturních rostlin, části kulturních rostlin nebo obdělávané plochy pro kulturní rostliny ošetřují herbicidem a sloučeninou vzorce I nebo prostředkem, který obsahuje tuto kombinaci.

Prostředky obsahující kombinaci herbicidu a protijedu tvoří rovněž součást předloženého vynálezu.

Plevely, které se hubí, mohou být představovány jak jednoděložnými tak i dvojděložnými plevely.

Pro použití sloučenin vzorce I nebo prostředků, které je obsahují, k ochraně kulturních rostlin proti škodlivým účinkům agrochemikálií přicházejí v úvahu různé metody a techniky, jako například následující:

i) Moření semene:

a) Moření semen účinnou látkou ve formě smáčitelného prášku protřepáváním v nádobě až do rovnoměrného rozptýlení na povrchu semen (moření za sucha). Používá se přitom asi 10 až 500 g účinné látky vzorce I (40 g až 2 kg smáčitelného prášku) na 100 kg osiva.

b) Moření semen emulzním koncentrátem účinné látky vzorce I podle metody a) (moření za mokra).

c) Moření ponořováním osiva do suspence s obsahem 50 až 3 200 ppm účinné látky vzorce I po dobu 1 až 72 hodin a popřípadě následující sušení semen (moření ponořováním).

Moření osiva nebo ošetřování naklíčených semen jsou přirozeně výhodnými způsoby aplikace, protože ošetření účinnou látkou je zcela zaměřeno na příslušnou kulturu. Používá se zpravidla 10 g až 500 g, výhodně 50 až 250 g účinné látky na 100 kg osiva, přičemž vždy podle metodiky, která umožňuje přidavek dalších účinných látek nebo mikroživin, je možno se od uvedených mezních koncentrací odchýlit směrem nahoru i dolů (opakované moření).

ii) Aplikace ze směsi připravené v zásobní nádrži (tankmix)

Používá se kapalných přípravků směsi protijedu a herbicidu (vzájemný poměr mezi 10:1 a 1:30), přičemž aplikované množství herbicidu činí 0,1 až 10 kg na 1 ha. Takováto směs připravená v zásobní nádrži se výhodně aplikuje před setím nebo bezprostředně po zasetí nebo 5 až 10 cm hluboko do ještě neosetých řádků v půdě.

iii) Aplikace do seťových řádků

Protijed se aplikuje ve formě emulzního koncentrátu, smáčitelného prášku nebo granulátu do odkrytého seťového řádku a potom se po zakrytí seťového řádku aplikuje obvyklým způsobem preemergentně herbicid.

iv) Kontrolované odevzdávání účinné látky:

Účinná látka v roztoku se nanese na granulovaný nosič (minerální) nebo na polymerovaný granulát (močovinoformaldehydový) a nechá se vyschnout. Popřípadě lze nanést povlak (obalovaný granulát), který umožňuje odevzdávat účinnou látku v dávkách po určité časové období.

Sloučeniny vzorce I se používají v nezměněné formě nebo výhodně společně s pomocnými přípravky, které se používají při výrobě takovýchto prostředků, a zpracovávají se tudíž například na emulzní koncentráty, přímo rozstřikovatelné roztoky nebo na roztoky, které se dále ještě ředí, zředěné emulze, smáčitelné prášky, rozpustné prášky, popraše, granuláty, také enkapsulované například v polymerních látkách známým způsobem.

Odpovídajícím způsobem se rovněž volí způsoby aplikace, jako postřik, zamlžování, poprašování, posypávání nebo zalévání, stejně tak jako typ prostředku v soulase s požadovanými cíly a danými poměry.

Prostředky, tj. prostředky obsahující účinnou látku vzorce I a popřípadě pevnou nebo kapalnou přísadu, aplikační formy nebo koncentráty se vyrábějí známým způsobem, například důkladným smícháním nebo/a rozemletím účinných látek s plnidly, tj. například s rozpouštědly, pevnými nosnými látkami, a popřípadě povrchově aktivními sloučeninami (tensidy).

Jako rozpouštědla mohou přicházet v úvahu aromatické uhlovodíky, výhodně frakce obsahující 8 až 12 atomů uhlíku, jako jsou například směsi xylenů nebo substituované naftaleny, estery kyseliny ftalové jako dibutylftalát nebo dioktylftalát, alifatické uhlovodíky, alkoholy a glykoly, jakož i jejich ethery a estery, jako ethanol, ethylenglykol, ethylenglykolmonomethyl-ether nebo ethylenglykolmonoethylether, ketony, jako cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako N-methyl-2-pyrrolidon, dimethylsulfoxid nebo dimethylformamidu, jakož i popřípadě epoxidované rostlinné oleje, jako epoxidovaný kokosový olej nebo sojový olej, nebo voda.

Jako pevné nosné látky, například pro popraše a dispergovatelné prášky, se používají zpravidla přírodní kamenné moučky, jako vápenec, mastek, kaolin, montmorillonit nebo attapulgit. Ke zlepšení fyzikálních vlastností se mohou přidávat také vysoce disperzní kyselina. křemičitá nebo vysoce disperzní savé polymery.

Jako zrněné, adsorptivní nosné látky granulátů přicházejí v úvahu poresní typy, jako například pemza, cihlová drť, sepiolit nebo bentonit, jako nesorptivní nosné materiály například vápenec nebo písek.

Kromě toho se může používat velký počet předem granulovaných materiálů anorganického nebo organického původu, jako zejména dolomit nebo rozmělněné zbytky rostlin.

Jako povrchově aktivní sloučeniny přicházejí v úvahu podle druhu zpracovávané účinné látky vzorce I neionogenní, kationaktivní nebo/a anionaktivní tensidy s dobrými emulgačními, dispergačními a smáčecími vlastnostmi. Tensidy se rozumí také směsi tensidů.

Vhodnými anionickými tensidy mohou být jak tzv. ve vodě rozpustná mýdla, tak i ve vodě rozpustné syntetické povrchově aktivní sloučeniny.

Jako mýdla lze uvést soli vyšších mastných kyselin (s 10 až 22 atomy uhlíku) s alkalickými kovy, s kovy alkalických zemin nebo odpovídající popřípadě substituované amonné soli, jako jsou například sodné nebo draselné soli olejové kyseliny nebo stearové kyseliny nebo směsi přírodních mastných kyselin, které se získávají například z kokosového oleje nebo z oleje získaného z loje. Uvést nutno dále také soli mastných kyselin s methyltaurinem.

Častěji se však používají tzv. syntetické tensidy, zejména mastné sulfonáty, mastné sulfáty, sulfonované deriváty benzimidazolu nebo alkylarylsulfonáty.

Mastné sulfonáty nebo mastné sulfáty se vyskytují zpravidla jako soli s alkalickými kovy, s kovy alkalických zemin nebo popřípadě jako substituované amoniové soli a obsahují alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku, přičemž alkyl zahrnuje také alkylovou část acylových zbytků, jako je například sodná nebo vápenatá sůl ligninsulfonové kyseliny, esteru dodecylsírové kyseliny nebo směs sulfatovaných mastných alkoholů vyrobená z přírodních mastných kyselin.

Sem patří také soli esterů sírové kyseliny a sulfonových kyselin aduktů mastných alkoholů s ethylenoxidem. Sulfonované deriváty benzimidazolu obsahují výhodně 2 sulfoskupiny a zbytek mastné kyseliny s 8 až 22 atomy uhlíku.

Alkylarylsulfonáty jsou představovány například sodnými, vápenatými nebo triethanolamoniiovými solemi dodecylbenzensulfonové kyseliny, dibutylnaftalensulfonové kyseliny nebo kondenzačního produktu naftalensulfonové kyseliny a formaldehydu.

V úvahu přicházejí dále také odpovídající fosfáty, jako například soli esteru fosforečné kyseliny aduktu p-nonylfenolu s ethylenoxidem (4 až 14).

Jako neionogenní tensidy přicházejí v úvahu především deriváty polyglykoetherů alifatických nebo cykloalifatických alkoholů, nasycených nebo nenasycených mastných kyselin a alkylfenolů, které mohou obsahovat 3 až 30 glykoetherových skupin a 8 až 20 atomů uhlíku ve zbytku (alifatického) uhlovodíku a 6 až 18 atomů uhlíku v alkylovém zbytku alkylfenolů.

Dalšími vhodnými neionogenními tensidy jsou ve vodě rozpustné adukty polyethylenoxidu s polypropylenglykolem, ethylendiaminopolypropylenglykolem a alkylpolypropylenglykolem s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylovém řetězci, obsahující 20 až 250 ethylenglykol-etherových skupin a 10 až 1 000 propylenglykoetherových skupin. Uvedené sloučeniny obsahují obvykle na jednu jednotku propylenglykolu jednu až 5 jednotek ethylenglykolu.

Jako příklady neionogenních tensidů lze uvést nonylfenolpolyethoxyethanol, polyglykol-ethery ricinového oleje, adukty polypropylenu a polyethylenoxidu, tributylfenoxypolyethoxyethanol, polyethylenglykol a oktylfenoxypolyethoxyethanol.

Dále přicházejí v úvahu také estery mastných kyselin odvozené od polyoxyethylensorbitanu, jako je polyoxyethylensorbitan-trioleát.

U kationických tensidů se jedná především o kvarterní amoniové soli, které obsahují jako substituenty na atomu dusíku alespoň jeden alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku a které obsahují jako další substituenty nižší, popřípadě halogenované alkylové zbytky, benzylové zbytky nebo nižší hydroxyalkylové zbytky.

Tyto soli se vyskytují výhodně ve formě halogenidů, methylsulfátů nebo ethylsulfátů a jako příklad lze uvést například stearyltrimethylmoniumchlorid nebo benzyl-di-(2-chlor-ethyl)ethylamoniumbromid.

Tensidy upotřebitelné při výrobě takovýchto prostředků podle vynálezu jsou popsány kromě jiného v následujících publikacích:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ringwood, New Jersey, 1981; H. Stache "Tensid Taschenbuch", 2. vydání C. Hanser, Verlag, München, Wien, 1981; M. a J. Ash, "Encyclopedia of Surfatants" Vol: I-III, Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1980/81.

Tyto prostředky obsahují zpravidla 0,1 až 95 %, zejména 0,1 až 80 % účinné látky vzorce I, 1 až 99,9 % pevné nebo kapalné přísady a 0 až 25 %, zejména 0,1 až 25 % tensidu.

V další části jsou uvedeny příklady výhodných prostředků podle vynálezu. Uváděná procenta představují procenta hmotnostní.

#### Emulgovatelný koncentrát:

|                              |                                |
|------------------------------|--------------------------------|
| účinná látka                 | 1 až 20 %, výhodně 5 až 10 %   |
| povrchově aktivní prostředek | 5 až 30 %, výhodně 10 až 20 %  |
| kapalný nosič                | 50 až 94 %, výhodně 70 až 85 % |

#### Popraš:

|              |                                    |
|--------------|------------------------------------|
| účinná látka | 0,1 až 10 %, výhodně 0,1 až 1 %    |
| pevný nosič  | 99,9 až 90 %, výhodně 99,0 až 99 % |

#### Suspenní koncentrát:

|                              |                                |
|------------------------------|--------------------------------|
| účinná látka                 | 5 až 75 %, výhodně 10 až 50 %  |
| voda                         | 94 až 25 %, výhodně 90 až 30 % |
| povrchově aktivní prostředek | 1 až 40 %, výhodně 2 až 30 %   |

## Smáčitelný prášek:

|                              |                                |
|------------------------------|--------------------------------|
| účinná látka                 | 0,5 až 90 %, výhodně 1 až 80 % |
| povrchově aktivní prostředek | 0,5 až 20 %, výhodně 1 až 15 % |
| pevná nosná látka            | 5 až 95 %, výhodně 15 až 90 %  |

## Granulát:

|              |                                  |
|--------------|----------------------------------|
| účinná látka | 0,5 až 30 %, výhodně 3 až 15 %   |
| pevný nosič  | 99,5 až 70 %, výhodně 97 až 85 % |

Zatímco jako obchodní přípravky jsou výhodné spíše koncentrované prostředky, používá konečný spotřebitel zpravidla zředěných prostředků. Aplikační formy se mohou ředit až do koncentrace 0,001 % účinné látky. Aplikované množství činí zpravidla 0,01 až 10 kg účinné látky na 1 ha, výhodně 0,025 až 5 kg účinné látky na 1 ha.

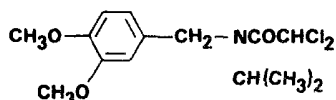
Uvedené prostředky mohou obsahovat také další přísady, jako stabilizátory, prostředky proti pění, regulátory viskozity, pojidla, adheziva, jakož i hnojiva nebo další účinné látky k dosažení speciálních účinků.

Následující příklady předložený vynález, blíže ilustrují, jeho rozsah však v žádném směru neomezují.

Příklady ilustrující způsob výroby účinných látek:

## P ř í k l a d 1

Výroba N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-isopropylidichloracetamidu



Do čtyřhrdlé baňky o obsahu 750 ml se předloží 126 g N-(3,4-dimethoxybenzyl)-N-isopropylaminu (připraveného hydrogenační kondenzací 3,4-dimethoxybenzaldehydu s isopropylaminem, teplota varu 77,5 až 78,5 °C/3 Pa) a 250 ml toluenu a obsah se míchá tak dlouho až se amin rozpustí.

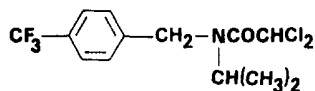
Potom se přidá 120 g 20% hydroxidu sodného a za chlazení baňky v lázni tvořené alkoholem a pevným oxidem uhličitým se směs míchá až k dosažení teploty reakčního roztoku -10 až -15 °C. Potom se do míchaného roztoku aminu pozvolna přidá roztok 89 g chloridu dichloroctové kyseliny ve 100 ml toluenu. Přitom se ihned vysráží bílá sraženina.

Poté, kdy byl přidán veškerý roztok, což trvá asi 1 1/2 hodiny, se chladicí lázeň odstraní a reakční směs se dále míchá až k dosažení teploty místnosti. Poté se směs vylíje na směs ledu a vody a organická fáze se extrahuje v dělicí nálevce toluenem.

Toluenové fáze se spojí, vždy dvakrát se promyje 1N roztokem chlorovodíkové kyseliny a vodou, vysuší se a odpaří se. Zbude 176 g (91,7 % teorie) sloučeniny uvedené v názvu ve formě světlého viskózního oleje s indexem lomu  $n_D^{20} = 1,5495$ , který konečně ztuhne. Teplota tání 69 až 72 °C.

## P ř í k l a d 2

Výroba N-(4-trifluormethylbenzyl)-N-isopropyldichloracetamidu



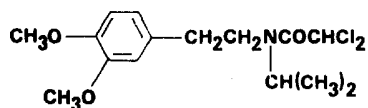
Do sulfonační baňky se předloží roztok 21,7 g N-(4-trifluormethylbenzyl)-N-isopropylaminu a za míchání se k němu přidá 20 ml 20% vodného roztoku hydroxidu sodného. Reakční směs se potom za chlazení v lázni tvořené směsí alkoholu a pevného oxidu uhličitého ochladí na teplotu -10 až -15 °C a potom se k ní pozvolna přikape 14,7 g dichloroacetylchloridu. Asi po 1/2 hodině, když byl veškerý dichloroacetylchlorid přikapán, se chladicí lázeň odstraní a reakční směs se ještě dále míchá po dobu 2 hodin při teplotě místnosti. Potom se reakční směs vylije na směs ledu a vody a organická fáze se extrahuje toluenem.

Toluenové fáze se spojí a promyje se nejdříve ve zředěném roztoku hydroxidu sodného, potom zředěným roztokem chlorovodíkové kyseliny a konečně dvakrát vodou, vysuší se síranem sodným a zahustí se na rotační odparce. Získá se světlý olej, který brzo ztuhne.

Získaná hmota se roztírá s hexanem a potom se získaný produkt odfiltruje. Takto se získá 21,7 g krystalické sloučeniny uvedené v názvu, která taje při 92 až 93 °C.

## P ř í k l a d 3

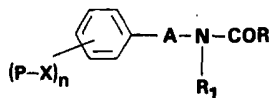
Výroba N-(3,4-dimethoxyfenylethyl)-N-isopropyldichloracetamidu



Do sulfonační baňky se předloží roztok 22,3 g N-(3,4-dimethoxyfenylethyl)-N-isopropylaminu. Potom se za míchání přidá k tomuto roztoku 20 ml 20% vodného roztoku hydroxidu sodného. Reakční směs se pak ochladí na chladicí lázni na teplotu -10 až -15 °C a k takto ochlazené reakční směsi se pak za míchání pozvolna přikape 14,7 g dichloroacetylchloridu v 10 ml toluenu. Po přidání veškerého dichloroacetylchloridu se chladicí lázeň odstraní a reakční směs se dále míchá po dobu 2 hodin při teplotě místnosti.

Potom se reakční směs vylije na směs ledu a vody, provede se extrakce toluenem a spojené organické fáze se promyje vždy jedenkrát zředěným roztokem hydroxidu sodného, zředěnou chlorovodíkovou kyselinou a potom dvakrát vodou, vysuší se síranem sodným a odpaří se na rotační odparce. Takto se získá 28,4 g sloučeniny uvedené v názvu ve formě viskózního oleje.

Analogickým způsobem jako ve shora uvedených příkladech se rovněž vyrobí následující sloučeniny:



| Příklad<br>číslo | (P-X) <sub>n</sub>                    | A                                    | R <sub>1</sub>                                    | R                    | Fyzikální data                  |
|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---|----------------------|---------------------------------|
| 1                | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>  | CH <sub>2</sub>                      | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | CHCl <sub>2</sub>    | t.t. 69 až 72 °C<br>(příklad 1) |
| 2                | 4-CF <sub>3</sub>                     | CH <sub>2</sub>                      | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | CHCl <sub>2</sub>    | t.t. 82 až 83 °C<br>(příklad 2) |
| 3                | 3,4 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>        | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | CHCl <sub>2</sub>    | hustý olej<br>(příklad 3)       |
| 4                | 4-CH <sub>3</sub> O                   | CH <sub>2</sub>                      | H   | CHCl <sub>2</sub>    | t.t. 105 až 107 °C              |
| 5                | 4-CH <sub>3</sub> O                   | CH <sub>2</sub>                      | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | CHCl <sub>2</sub>    | t.v. 151 až 155 °C/<br>/8 Pa    |
| 6                | 4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO | CH <sub>2</sub>                      | H   | CHCl                 | t.t. 80 až 82 °C                |
| 7                | 4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO | CH <sub>2</sub>                      | H   | CH <sub>2</sub> Cl   | t.t. 67 až 68 °C                |
| 8                | 4-(1,4-dioxolan-<br>-2-ylmethoxy)     | CH <sub>2</sub>                      | H   | CHCl <sub>2</sub>    | t.t. 145 až 148 °C              |
| 9                | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>  | CH <sub>2</sub>                      | H   | CH <sub>2</sub> Cl   | t.t. 117 až 118 °C              |
| 10               | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>  | CH <sub>2</sub>                      | H   | CHCl <sub>2</sub>    | t.t. 110 až 112 °C              |
| 11               | 4-CH <sub>3</sub> O                   | CH(CH <sub>3</sub> )                 | H   | CH <sub>2</sub> Cl   | t.t. 55 až 58 °C                |
| 12               | 4-CH <sub>3</sub> O                   | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) | H   | CH <sub>2</sub> Cl   | t.t. 82 až 84 °C                |
| 13               | 4-CH <sub>3</sub> O                   | CH <sub>2</sub>                      | 1,4-dioxolan-<br>-2-ylmethyl                      | CHCl <sub>2</sub>    | olej                            |
| 14               | 4-CH <sub>3</sub> O                   | CH <sub>2</sub>                      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                     | CHCl <sub>2</sub>    | olej                            |
| 15               | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>  | CH <sub>2</sub>                      | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | CHCl-CH <sub>3</sub> | olej                            |
| 16               | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>        | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | CH <sub>2</sub> Cl   | olej                            |
| 17               | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>  | CH <sub>2</sub>                      | CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CHCl <sub>5</sub>    | olej                            |
| 18               | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>  | CH <sub>2</sub>                      | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n                  | CHCl <sub>2</sub>    | olej                            |
| 19               | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>  | CH <sub>2</sub>                      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>    | CHCl <sub>2</sub>    | t.t. 80 až 81 °C                |
| 25               | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>  | CH(CH <sub>3</sub> )                 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | CHCl <sub>2</sub>    | olej                            |
| 26               | 4-CF <sub>3</sub>                     | CH <sub>2</sub>                      | H   | CH <sub>2</sub> Cl   | t.t. 95 až 97 °C                |
| 27               | 4-CF <sub>3</sub>                     | CH <sub>2</sub>                      | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | CH <sub>2</sub> Cl   | olej                            |
| 32               | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>  | CH <sub>2</sub>                      | NH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>               | CHCl <sub>2</sub>    | t.t. 80 až 83 °C                |
| 33               | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>  | CH <sub>2</sub>                      | tetrahydro-<br>furan-2-yl                         | CHCl <sub>2</sub>    | t.t. 84 až 86 °C                |

pokračování tabulky

Příklad

| číslo | (P-X) <sub>n</sub>                     | A                                      | R <sub>1</sub>                                     | R                 | Fyzikální data     |
|-------|--|--|--|-------------------|--------------------|
| 34    | 4-(1,3-dioxolan<br>-2-ylmethoxy)       | CH <sub>2</sub>                        | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                  | CHCl <sub>2</sub> | olej               |
| 44    | 3-CH <sub>3</sub> O                    | CH <sub>2</sub>                        | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                  | CHCl <sub>2</sub> | olej               |
| 45    | 2-CH <sub>3</sub> O                    | CH <sub>2</sub>                        | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                  | CHCl <sub>2</sub> | t.t. 81 až 82 °C   |
| 46    | 2,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub>                        | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                  | CHCl <sub>2</sub> | t.t. 117 až 118 °C |
| 47    | 2,5 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub>                        | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                  | CHCl <sub>2</sub> | olej               |
| 48    | 2,3 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub>                        | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                  | CHCl <sub>2</sub> | olej               |
| 49    | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub>                        | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | CHCl <sub>2</sub> | olej               |
| 50    | 4-CH <sub>3</sub> O                    | CH <sub>2</sub>                        | CH <sub>2</sub> CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CHCl <sub>2</sub> | olej               |
| 51    | 3,4,5 (CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub>                        | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                  | CHCl <sub>2</sub> | olej               |
| 55    | 2,5 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) H |  | CHCl <sub>2</sub> |                    |
| 59    | 4-CH <sub>3</sub> O                    | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> )   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                  | CHCl <sub>2</sub> | olej               |
| 60    | 2,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub>                        | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n                   | CHCl <sub>2</sub> | olej               |

Příklady ilustrující složení a přípravu prostředků pro účinné látky vzorce I nebo pro směsi těchto účinných látek s herbicidy:

P ř í k l a d 4

Smáčitelný prášek

|  | a)   | b)   | c)     |
|--|------|------|--------|
| účinná látka vzorce I nebo<br>směs s herbicidem              | 20 % | 60 % | 0,5 %  |
| natriumligninsulfonát  | 5 %  | 5 %  | 5 %    |
| natriumlaurylsulfát  | 3 %  | -    | -      |
| natriumdiisobutylnaftalen-<br>sulfonát                       | -    | 6 %  | 6 %    |
| oktylfenolpolyethylenglykoether<br>(7 až 8 mol ethylenoxidu) | -    | 2 %  | 2 %    |
| vysocedisperzní kyselina křemičitá                           | 5 %  | 27 % | 27 %   |
| kaolin   | 67 % | -    | -      |
| chlorid sodný  | -    | -    | 59,5 % |

Účinná látka se dobře promísí s přísadami a získaná směs se dobře rozemele ve vhodném mlýnu. Získá se smáčitelný prášek, který se dá ředit vodou na suspenze každé požadované koncentrace.

## P ř í k l a d 5

## Emulzní koncentrát

|  | a)   | b)   |
|--|------|------|
| účinná látka vzorce I nebo<br>směs s herbicidem                      | 10 % | 1 %  |
| oktylfenolpolyethylenglykol-<br>ether (4 až 5 mol ethylen-<br>oxidu) | 3 %  | 3 %  |
| vápenatá sůl dodecylbenzen-<br>sulfonové kyseliny                    | 3 %  | 3 %  |
| polyglykolether ricinového oleje<br>(36 mol ethylenoxidu)            | 4 %  | 4 %  |
| cyklohexanon   | 30 % | 10 % |
| směs xylenů  | 50 % | 79 % |

Z tohoto koncentrátu se mohou ředěním vodou vyrábět emulze každé požadované koncentrace.

## P ř í k l a d 6

## Popraš

|   | a)     | b)   |
|---|--------|------|
| účinná látka vzorce I nebo<br>směs s herbicidem | 0,1 %  | 1 %  |
| mastek  | 99,9 % | -    |
| kaolin  | -      | 99 % |

Přímo upotřebitelná popraš se získá tím, že se účinná látka smísí s nosnou látkou a získaná směs se rozele na vhodném mlýnu.

## P ř í k l a d 7

## Granulát získaný vytlačováním

|   | a)   | b)   |
|---|------|------|
| účinná látka vzorce I nebo<br>směs s herbicidem | 10 % | 1 %  |
| natriumligninsulfonát                           | 2 %  | 2 %  |
| karboxymethylcelulóza                           | 1 %  | 1 %  |
| kaolin  | 87 % | 96 % |

Účinná látka se smísí s přísadami, směs se rozele a zvlhčí se vodou. Takto připravená směs se zpracovává na vytlačovacím stroji a vytlačený produkt se pak suší v proudu vzduchu.

## P ř í k l a d 8

## Obalovaný granulát

|  |      |
|--|------|
| účinná látka vzorce I nebo<br>směs s herbicidem  | 3 %  |
| polyethylenglykol (molekulová hmot-<br>nost 200) | 3 %  |
| kaolin   | 94 % |

V mísicím stroji se na kaolin zvlhčený polyethylenglykolem rovnoměrně nanese jemně rozemletá účinná látka. Tímto způsobem se získá neprášivý obalovaný granulát.

## P ř í k l a d 9

## Suspenzní koncentrát

|  | a)    | b)    |
|--|-------|-------|
| účinná látka vzorce I nebo<br>směs s herbicidem                | 40 %  | 5 %   |
| ethylenglykol  | 10 %  | 10 %  |
| nonylfenolpolyethylenglykol-<br>ether<br>(15 mol ethylenoxidu) | 6 %   | 1 %   |
| natriumligninsulfonát  | 10 %  | 5 %   |
| karboxymethylcelulóza  | 1 %   | 1 %   |
| 37% vodný roztok formaldehydu                                  | 0,2 % | 0,2 % |
| silikonový olej ve formě<br>75% vodné emulze                   | 0,8 % | 0,8 % |
| voda   | 32 %  | 77 %  |

Jemně rozemletá účinná látka se důkladně smísí s přísadami. Takto se získá suspenzní koncentrát, ze kterého se mohou ředěním vodou vyrábět suspenze každé požadované koncentrace.

## P ř í k l a d 10

## Roztok soli

|   |      |
|---|------|
| účinná látka vzorce I nebo<br>směs s herbicidem             | 5 %  |
| isopropylamin   | 1 %  |
| oktylfenolpolyethylenglykol-<br>ether (78 mol ethylenoxidu) | 3 %  |
| voda  | 91 % |

## Příklady ilustrující biologickou účinnost:

Schopnost sloučenin vzorce I chránit kulturní rostliny před fytotoxickým účinkem silných herbicidů je možno ilustrovat následujícím příkladem. Při popisu pokusu se sloučeniny vzorce I označují jako protijedy nebo protilátky (antidota).

## P ř í k l a d 11

Pokus ilustrující použití herbicidu a protijedu v kukuřici (herbicid a protijed se aplikují společně ve formě směsi připravené v zásobní nádrži při preemergentním ošetření)

Kontejnery z plastické hmoty (25 cm dlouhé, 17 cm široké a 12 cm vysoké) se naplní písčitou jílovitou půdou a do půdy se zasejí semena kukuřice druhu LG 5. Po zakrytí semen se na povrch půdy postřikem aplikuje látka testovaná jako protijed společně s herbicidem ve formě zředěného roztoku připraveného předtím v zásobní nádrži.

21 den po aplikaci se vyhodnotí ochranný účinek protijedu v procentech. Ke srovnání slouží přitom rostliny, které byly ošetřeny samotným herbicidem (žádný ochranný účinek) jakož i zcela neošetřené kontrolní rostliny (100% ochranný účinek).

Testovaný herbicid:

N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2-ethyl-6-methylanilid  
(Metolachlor)

| Protijed<br>sloučenina<br>číslo | Aplikované<br>množství<br>(kg/ha) | Herbicid<br>aplikované<br>(kg/ha) | Relativní<br>ochranný<br>účinek v % |
|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 1                               | 1                                 | 4                                 | 75                                  |
| 2                               | 1                                 | 4                                 | 75                                  |
| 3                               | 1                                 | 4                                 | 75                                  |
| 4                               | 1                                 | 4                                 | 75                                  |
| 5                               | 1                                 | 4                                 | 75                                  |
| 8                               | 1                                 | 4                                 | 63                                  |
| 12                              | 1                                 | 4                                 | 75                                  |
| 14                              | 1                                 | 4                                 | 60                                  |
| 15                              | 1                                 | 4                                 | 38                                  |
| 16                              | 1                                 | 4                                 | 38                                  |
| 17                              | 1                                 | 4                                 | 75                                  |
| 18                              | 1                                 | 4                                 | 63                                  |
| 19                              | 1                                 | 4                                 | 50                                  |
| 26                              | 1                                 | 4                                 | 63                                  |
| 32                              | 1                                 | 4                                 | 63                                  |
| 34                              | 1                                 | 4                                 | 63                                  |
| 37                              | 1                                 | 4                                 | 50                                  |
| 44                              | 1                                 | 4                                 | 50                                  |
| 45                              | 1                                 | 4                                 | 50                                  |
| 46                              | 1                                 | 4                                 | 63                                  |
| 49                              | 1                                 | 4                                 | 63                                  |
| 50                              | 1                                 | 4                                 | 63                                  |
| 51                              | 1                                 | 4                                 | 75                                  |
| 58                              | 1                                 | 4                                 | 75                                  |

#### P ř í k l a d 12

Pokus ilustrující použití protijedu a herbicidu v čiroku při preemergentním ošetření (aplikace protijedu se provádí mořením semen)

Semena čiroku druhu Funk G 522 se nasypou spolu s látkou, která se testuje jako protijed, do skleněné baňky. Semena a protijed se třepáním a otáčením skleněné baňky dobře promísí. Potom se takto namožená semena zasejí do půdou naplněného kontejneru z plastické hmoty (plocha půdy 25 x 17 cm, výška vrstvy půdy 12 cm). Semena se zakryjí slabou vrstvou půdy. Potom se postřikem aplikuje vodná emulze herbicidu v požadovaném aplikovaném množství. Stav rostlin se hodnotí 21 den po ošetření a ochranný účinek protijedu se vyjádří v procentech.

Ke srovnání přitom slouží rostliny, které byly ošetřeny pouze herbicidem (žádný ochranný účinek) jakož i neošetřené kontrolní rostliny (normální růst = 100% ochranný účinek).

Testovaný herbicid:

N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2-ethyl-6-methylanilid  
(Metolachlor)

| sloučenina<br>číslo | Protijed<br>aplikované<br>množství<br>(kg/ha) | Herbicid<br>aplikované<br>množství<br>(kg/ha) | Relativní<br>ochranný<br>účinek v % |
|---------------------|---|---|-------------------------------------|
| 2                   | 0,5   | 2   | 38                                  |
| 15                  | 0,5   | 2   | 38                                  |
| 16                  | 0,5   | 2   | 38                                  |

#### P ř í k l a d 13

Za účelem stanovení ochranného účinku se testují herbicidy na bázi chloracetanilidů v předávkovaném množství samotné a společně se sloučeninami, které se testují jako antidota, na rostlinách kukuřice a na rostlinách prosa. Aplikace antidota a herbicidu se provádí preemergentně ve formě směsi připravené v zásobní nádobě bezprostředně před aplikací.

##### 1. Pokus s rostlinami kukuřice

Semena kukuřice druhu L 65 se zasejí do květináčů z plastické hmoty (horní průměr květináče 11 cm), které obsahují 0,5 litru písčité jílovité půdy. Pokus se provádí ve skleníku. Po překrytí semen vrstvou půdy se aplikují na povrch půdy látky, které se testují jako protijed společně s herbicidem ve formě směsi připravené v zásobní nádrži. 21 den po aplikaci se zhodnotí ochranný účinek antidota v procentech. Ke srovnání slouží přitom rostliny, které byly ošetřeny samotným herbicidem (žádný ochranný účinek), jakož i zcela neošetřené kontrolní rostliny (100% růst).

Jako herbicidů se používá:

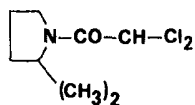
2-chlor-6'-ethyl-N-(2"-methoxy-1"-methylethyl)acet-o-toluididu (Metolachlor).

Jako antidota byly testovány následující sloučeniny:

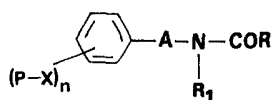
A N,N-diallyldichloracetamid (známý z DE-OS 2 218 079)

B N,N-dichloracetyl-2,2-dimethyl-1,3-oxazolidin (známý z DE-OS 2 218 074).

Sloučenina vzorce



jakož i následující sloučeniny podle vynálezu:



| Sloučenina<br>číslo | (P-X) <sub>n</sub>                     | A   | R <sub>1</sub>   | R                               |
|---------------------|--|---|--|---------------------------------|
| 1                   | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub>                                   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                | CHCl <sub>2</sub>               |
| 2                   | 3-CF <sub>3</sub>                      | CH <sub>2</sub>                                   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                | CHCl <sub>2</sub>               |
| 3                   | 3,4 (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                | CHCl <sub>2</sub>               |
| 4                   | 4-CH <sub>3</sub> O                    | CH <sub>2</sub>                                   | H  | CHCl <sub>2</sub>               |
| 5                   | 4-CH <sub>3</sub> O                    | CH <sub>2</sub>                                   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                | CHCl <sub>2</sub>               |
| 8                   | 4-(1,3-dioxolan-<br>-2-ylmethoxy)      | CH <sub>2</sub>                                   | H  | CHCl <sub>2</sub>               |
| 12                  | 4-CH <sub>3</sub> O                    | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H  | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
| 14                  | 4-CH <sub>3</sub> O                    | CH <sub>2</sub>                                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                    | CHCl <sub>2</sub>               |
| 15                  | 3,4 (CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub>                                   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                | CHCl-CH <sub>3</sub>            |
| 16                  | 3,4 (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                | CH <sub>2</sub> Cl              |
| 18                  | 3,4 (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub>                                   | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                  | CHCl <sub>2</sub>               |
| 19                  | 3,4 (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub>                                   | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                 | CHCl <sub>2</sub>               |
| 26                  | 4-CF <sub>3</sub>                      | CH <sub>2</sub>                                   | H  | CH <sub>2</sub> Cl              |
| 32                  | 3,4 (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub>                                   | NH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                              | CHCl <sub>2</sub>               |
| 34                  | 4-1,3-dioxolan-<br>-2-ylmethoxy        | CH <sub>2</sub>                                   | tetrahydro-<br>furan-2-yl  | CHCl <sub>2</sub>               |
| 37                  | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub>                                   | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | CHCl <sub>2</sub>               |
| 44                  | 3-CH <sub>3</sub> O                    | CH <sub>2</sub>                                   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                | CHCl <sub>2</sub>               |
| 45                  | 2-CH <sub>3</sub> O                    | CH <sub>2</sub>                                   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                | CHCl <sub>2</sub>               |
| 46                  | 2,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub>                                   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                | CHCl <sub>2</sub>               |
| 49                  | 3,4 (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>   | CH <sub>2</sub>                                   | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                | CHCl <sub>2</sub>               |
| 50                  | 4-CH <sub>3</sub> O                    | CH <sub>2</sub>                                   | CH <sub>2</sub> CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | CHCl <sub>2</sub>               |
| 51                  | 3,4,5 (CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub>                                   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                | CHCl <sub>2</sub>               |
| 58                  | 3-CH <sub>3</sub> O                    | CH <sub>2</sub>                                   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                | CHCl <sub>2</sub>               |

Výsledky testu jsou shrnuty v následující tabulce:

| Protijed<br>sloučenina č. | Použité<br>množství<br>kg/ha | Herbucid<br>použité<br>množství<br>kg/ha | Relativní<br>ochranný<br>účinek |
|---------------------------|------------------------------|--|---------------------------------|
| 1                         | 1                            | 4  | 75 %                            |
| 2                         | 1                            | 4  | 75 %                            |
| 3                         | 1                            | 4  | 75 %                            |
| 4                         | 1                            | 4  | 75 %                            |
| 5                         | 1                            | 4  | 75 %                            |
| 8                         | 1                            | 4  | 63 %                            |
| 12                        | 1                            | 4  | 75 %                            |
| 14                        | 1                            | 4  | 60 %                            |
| 15                        | 1                            | 4  | 38 %                            |
| 16                        | 1                            | 4  | 38 %                            |
| 17                        | 1                            | 4  | 75 %                            |
| 18                        | 1                            | 4  | 63 %                            |

## 2. Pokus s rostlinami prosa

Květináče (horní průměr 6 cm) se naplní písčnou jílovitou půdou a do půdy se zasejí semena prosa (*Sorghum hybridum*) druhu G 522. Po přikrytí semen vrstvou půdy se na povrch půdy postříkem aplikuje látka testovaná jako antidotum společně s herbicidem ve formě zředěného roztoku připraveného v zásobní nádrži.

14 dnů po aplikaci herbicidů se vyhodnotí ochranný účinek antidota v procentech. Ke srovnání slouží přítom rostliny, které byly ošetřeny samotným herbicidem (žádný ochranný účinek), jakož i zcela neošetřené kontrolní rostliny (100% růst). Výsledky testů jsou shrnuty v níže uvedených tabulkách.

| Protijed<br>sloučení-<br>na č. | Použité<br>množství<br>kg/ha | Herbucid<br>použité<br>množství<br>kg/ha | Ochranný<br>účinek<br>(%) |
|--------------------------------|------------------------------|--|---------------------------|
| 2                              | 0,5                          | 2  | 38                        |
| 15                             | 0,5                          | 2  | 38                        |
| 16                             | 0,5                          | 2  | 38                        |
| A                              | 4                            | 2  | 0                         |
| A                              | 2                            | 2  | 0                         |
| A                              | k                            | 2  | 0                         |
| A                              | 0,5                          | 2  | 0                         |
| B                              | 4                            | 2  | 0                         |
| B                              | 2                            | 2  | 0                         |
| B                              | 1                            | 2  | 0                         |
| A                              | 0,5                          | 2  | 0                         |

| Protijed<br>sloučení-<br>na č. | Použitá<br>množství<br>kg/ha | Herbicid<br>použitá<br>množství<br>kg/ha | Relativní<br>ochranný<br>účinek<br>(%) |
|--------------------------------|------------------------------|--|--|
| 19                             | 1                            | 4  | 50                                     |
| 26                             | 1                            | 4  | 63                                     |
| 32                             | 1                            | 4  | 63                                     |
| 34                             | 1                            | 4  | 63                                     |
| 37                             | 1                            | 4  | 50                                     |
| 44                             | 1                            | 4  | 50                                     |
| 45                             | 1                            | 4  | 50                                     |
| 46                             | 1                            | 4  | 63                                     |
| 49                             | 1                            | 4  | 63                                     |
| 50                             | 1                            | 4  | 63                                     |
| 51                             | 1                            | 4  | 75                                     |
| 58                             | 1                            | 4  | 75                                     |
| A                              | 4                            | 4  | 62,5                                   |
| A                              | 2                            | 4  | 50                                     |
| A                              | 1                            | 4  | 50                                     |
| B                              | 4                            | 4  | 50                                     |
| B                              | 2                            | 4  | 0                                      |
| B                              | 1                            | 1  | 0                                      |

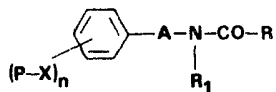
## Závěr:

Při pokusu s rostlinami kukuřice bylo možno zjistit za použití dílem nepatrných aplikovaných množství acylamidů vzorce I jako antidota podobně dobrý a dílem lepší ochranný účinek než při použití známého N,N-diallyldichloracetamidu a N-dichloracetyl-2,2-dimethyl-1,3-oxazolidinu.

Při pokusu s rostlinami prosa bylo možno zjistit za použití acylamidů vzorce I jako antidota ochranný účinek, čehož nebylo dosaženo při použití známých antidot.

## P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Prostředek k ochraně kulturních rostlin před fytotoxickým účinkem herbicidně účinných chloracetanilidů, vyznačující se tím, že vedle 10 až 90 % směsi inertních přísad sestávajících z nosných látek tensidů a plnidel obsahuje jako antagonizující účinnou látku 10 až 90 % alespoň jednoho derivátu acylamidu obecného vzorce I



(I)

v němž

- A znamená přímý nebo rozvětvený alkylenový můstek s 1 až 4 atomy uhlíku,
- P znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu celkem se 2 až 6 atomy uhlíku, dialkoxyalkylovou skupinu celkem se 2 až 6 atomy uhlíku, 1,3-dioxolan-2-ylalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části,
- P-X znamená také halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- n znamená číslo 1 až 3,
- R znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo halogenalkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku,
- R<sub>1</sub> znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, tetrahydrofuryl-2-alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v alkylové části, alkoxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové i alkoxylové části, 1,3-dioxolan-2-ylalkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku v alkylové části nebo alkoxykarbonylamidový zbytek s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části,
- X znamená atom kyslíku nebo atomy síry,

s výjimkou p-methoxybenzylidichloracetamidu.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako antagonizující účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž X znamená atom kyslíku a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 1.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako antagonizující účinnou látku obsahuje alespoň jeden derivát acylamidu obecného vzorce I, v němž R znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo halogenalkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 1.

4. Prostředek podle bodu 3, vyznačující se tím, že jako antagonizující účinnou látku obsahuje alespoň jeden derivát acylamidu obecného vzorce I, v němž R znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 1.

5. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako antagonizující účinnou látku obsahuje alespoň jeden derivát acylamidu obecného vzorce I, v němž n znamená číslo 1, 2 nebo 3 a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 1.

6. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako antagonizující účinnou látku obsahuje alespoň jeden derivát acylamidu obecného vzorce I, v němž P-X znamená methoxyskupinu v poloze 4 a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 1.

7. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako antagonizující účinnou látku obsahuje alespoň jeden derivát acylamidu obecného vzorce I, v němž P-X znamená 3,4-dimethoxyskupinu a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 1.

8. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako antagonizující účinnou látku obsahuje alespoň jeden derivát acylamidu obecného vzorce I, v němž P-X znamená trifluormethylou skupinu a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 1.

