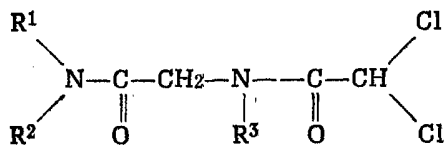
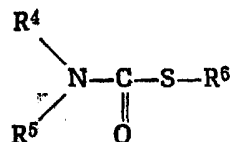


POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

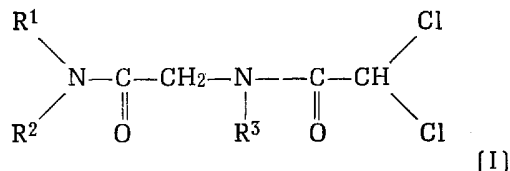
(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 47/10
A 01 N 37/18

ÉSZAKMAGYARORSZÁGI VEGYIMŰVEK, SAJÓBÁBONY (MLR)



Tento vynález se týká herbicidního prostředku, obsahujícího jako herbicidně účinnou látku thiolkarbamát, společně s protijedově účinnou látkou, představovanou N-(dichloracetyl)glycinamidy.

Nové N-(dichloracetyl)glycinamidy mají obecný vzorec I

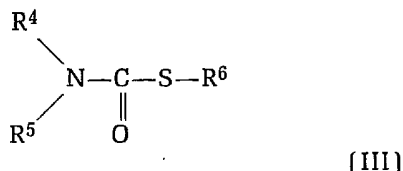


kde

R¹ a R² znamenají na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s 2 až 10 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 nebo 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, fenylovou skupinu jednou nebo dvakrát substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku, halogenfenylovou skupinu nebo dohromady hexamethylenovou skupinu, a když R¹ je atom vodíku, má R² jiný význam než fenyl nebo substituovaný fenyl,

R³ znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu s 2 až 5 atomy uhlíku.

Proti nežádoucímu plevelu, zvláště proti jednoklíčkovým plevelným rostlinám se při ochraně rostlin používá již dlouho v široké míře thiolkarbamátových sloučenin obecného vzorce III



kde

R⁴ a R⁵ znamenají na sobě nezávisle alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 3 až 8 atomy C nebo spolu dohromady hexamethylenovou skupinu vytvářející se sousedícím atomem dusíku kruh,

R⁶ znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku.

Z těchto thiolkarbamátů se v praxi používá nejvíce těchto sloučenin:

N,N-diisobutyl-S-ethylthiolkarbamát (Butylate),
N,N-di-(n-propyl)-S-ethylthiolkarbamát (EPTC),
N,N-di-(n-propyl)-S-(n-propyl)thiolkarbamát (Vernolat),
N,N-diethyl-S-ethylthiolkarbamát (Etiolat),
N-ethyl-N-butyl-S-ethylthiolkarbamát (Pebulat),
N-ethyl-N-cyklohexyl-S-ethylthiolkarbamát (Cycloat) a
N,N-hexamethylen-S-ethylthiolkarbamát (Molinat).

Thiolkarbamátové sloučeniny obecného vzorce III při používání v množství potřebném pro zničení jednoklíčkových plevelných rostlin poškozují rovněž chráněné kulturní rostliny. Tyto fytotoxické vlastnosti omezují možnosti použití, popřípadě umožňují použití jen v dávkách, které neškodí kulturním rostlinám a snižují tak účinnost těchto herbicidních látek.

Před přibližně dvaceti lety objevil Hoffmann, že existují sloučeniny (deriváty anhydridu 1,8-naftoové kyseliny), které snižují toto fytotoxické působení a při společném použití s herbicidně účinnými látkami kompenzují jejich jedovaté působení na kulturní rostliny. Sloučeniny s takovým působením se nazývají antidoty, neboli látky s opačným působením neboli protijedy, tedy protijedově účinné látky.

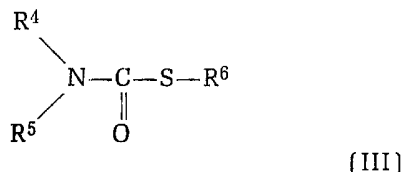
Od té doby byly objeveny a patentovány další četné takové sloučeniny, působící jako protijedy. V maďarském patentovém spise č. 168 977 se popisují oxazolidinové a thiazolidinové deriváty jakožto protijedy; v maďarském patentovém spise číslo 170 214 se jako protijedy doporučují látky na bázi thiazolidinsulfoxidu a thiazolidinsulfonu. Sulfidy se jakožto protijedy používá podle maďarského patentového spisu číslo 173 755. Rovněž oxazolidinové deriváty jsou jako protijedy doporučovány v maďarském patentovém spise číslo 176 867. V maďarském patentovém spise číslo 179 643 se popisují N-(benzoylsulfonyl)karbamáty, v maďarském patentovém spise číslo 180 069 N-(benzoylsulfonyl)thiakarbamát a v maďarském patentovém spise číslo 180 068 2,3-dibrompropionamidové deriváty jakožto protijedy.

Protijedy na bázi dichloracetamidových sloučenin popisují maďarské patentové spisy číslo 176 458 a 176 784. V maďarských patentových spisech číslo 176 669, 176 796, 178 892, 178 883, 178 985, 179 092 a 179 093 se popisuje působení derivátů dikarboxylových kyselin jakožto protijedů.

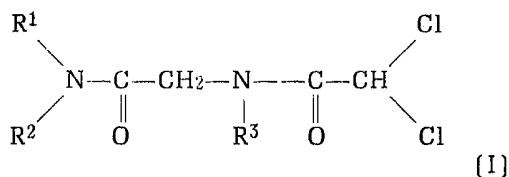
Velký počet protijedů známých ze stavu techniky však dokládá, že přes usilovný výzkum se dosud nepodařilo nalézt sloučeninu, kterou by kulturní rostliny mohly být ochráněny před škodlivým působením jednotlivých herbicidně účinných látek. Relativním dokladem nevyřešení tohoto problému je také, že není jednotný názor na biochemické procesy probíhající při přísadě protijedů a na mechanismus působení takových sloučenin v organismu rostliny. Škodlivé působení herbicidně účinných látek je také nejrůzněji ovlivňováno paralelně působícími faktory (jako je například teplota, vlhkost půdy, hodnota pH půdy) a fyzikálními vlastnostmi herbicidních prostředků (například tlak par, rozpustnost ve vodě).

Nyní se zjistilo, že nové N-substituované, popřípadě N'-substituované N-(dichloracetyl)glycinamidy obecného vzorce I kompenzují fytotoxické působení herbicidně účinných látek obecného vzorce III.

Předmětem tohoto vynálezu je herbicidní prostředek, který obsahuje 5 až 90 % hmotnostních thiolkarbamátu obecného vzorce III

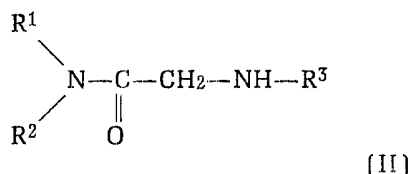


kde R^4 , R^5 a R^6 mají výše uvedený význam, a 0,4 až 26 hmotnostních protijedově účinné látky obecného vzorce I,



kde R^1 , R^2 a R^3 mají výše uvedený význam.

Způsob výroby protijedově účinných látek, tedy N-substituovaných, popřípadě N'-substituovaných N-(dichloracetyl)glycinamidů obecného vzorce I, kde R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedený význam, spočívá v tom, že se nechává reagovat N-substituovaný, popřípadě N'-substituovaný glycinamid obecného vzorce II



kde R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedený význam, v přítomnosti akceptoru kyseliny a popřípadě v přítomnosti rozpouštědla, s dichloracetylchloridem.

Způsob výroby protijedově účinných látek je předmětem našeho československého patentu č. AO 217 938. V tomto patentu jsou také uvedeny detailní údaje o podmínkách používaných při výrobě takových protijedově účinných látek, stejně jako je doložena řada konkrétních příkladů provedení způsobu.

Herbicidní prostředky podle vynálezu jsou s výhodou ve formě emulzních koncentrátů, smáčitelných prášků, granulátů, vodných nebo olejových suspenzí. Výrobu herbicidních prostředků obsahujících protijedově účinných látek, stejně jako je doložena řada konkrétních příkladů provedení způsobu.

Příklad 1

Rozpustí se 0,5 dílu hmotnostních účinné látky, sloučeniny obecného vzorce I, kde R^1 je fenyl, R^2 je vodík a R^3 je allyl (t. t. 109 až 111,5 °C), ve směsi z 8 dílů hmotnost-

ních xylenu a 3,5 dílu hmotnostních dichlor-methanu. Do tohoto roztoku se přidá 80 dílů hmotnostních herbicidně účinné látky EPTC [N,N-di-(n-propyl)-S-ethylthiolkarbamát] a 8 dílů hmotnostních emulgátorové směsi sestávající z vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny a alkylfenolpolyglykoetheru. Roztok se homogenizuje po dobu 15 minut a pak se zfiltruje. Emulzní koncentrát obsahuje 80,5 % hmotnostních účinné látky. Po dvou hodinách je stálý, po 24 hodinách vykazuje minimální reverzibilní změny.

Příklad 2

Rozpustí se 2 díly hmotnostní účinné látky, sloučeniny obecného vzorce I, kde R^1 a R^2 značí ethyl a R^3 je allyl (t. t. 93 až 95,5 °C), ve směsi sestávající ze 7 dílů hmotnostních dimethylformamidu. Do roztoku se přidá 78 dílů hmotnostních herbicidně účinné látky N,N-diisobutyl-S-ethylthiolkarbamát a 6 dílů hmotnostních směsi sestávající z vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny a alkylfenolpolyglykoetheru. Směs se homogenizuje po dobu 20 minut a pak se zfiltruje. Emulzní koncentrát obsahuje 80 % hmotnostních účinné látky. Emulze je po dvou hodinách stálá, po 24 hodinách vykazuje minimální reverzibilní změny.

Příklad 3

Rozpustí se 20 dílů hmotnostních účinné látky, sloučeniny obecného vzorce I, kde R^1 a R^2 značí allyl a R^3 je methyl (t. t. 81 až 82,5 °C), ve směsi sestávající z 6 dílů hmotnostních xylenu a z 6 dílů hmotnostních isoformu. Do tohoto roztoku se přidá 60 dílů hmotnostních Vernolátu [N,N-di-(n-propyl)-S-(n-propyl)thiolkarbamát] a 8 dílů hmotnostních emulgátorové směsi sestávající z vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny a alkylfenolpolyglykoetheru. Po homogenizaci se roztok zfiltruje. Emulzní koncentrát obsahuje 80 % hmotnostních účinné látky. Po dvou hodinách je produkt nezměněn, po 24 hodinách vykazuje minimální reverzibilní změny.

Příklad 4

Rozpustí se 0,4 % hmotnostních sloučeniny obecného vzorce I, kde R^1 a R^3 značí allyl a R^2 je vodík ($n_D^{20} = 1,5250$) (dále označována jako účinná látka A), v 13,6 dílech hmotnostních petroleje. Do roztoku se přidá 80 % hmotnostních herbicidně účinné látky EPTC a 6 dílů hmotnostních směsi emulgátorů sestávající z Evemulu A a Evemulu B. Směs se homogenizuje v laboratorním míšiči po dobu 15 minut a pak se filtruje skládaným filtrem. Emulzní koncentrát obsahuje 80,4 % hmotnostních účinné látky.

Příklad 5

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 4, použije se však místo 80 dílů hmotnostních EPTC 80 dílů hmotnostních Vernolátu.

Příklad 6

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 4, použije se však jakožto herbicidně účinné látky 80 dílů hmotnostních Butylátu.

Příklad 7

Rozpustí se 0,9 dílů hmotnostních účinné látky A v 3,1 dílu hmotnostního petroleje. Do roztoku se přidá 90 dílů hmotnostních EPTC a 6 dílů hmotnostních směsi emulgátorů Evemul A a Evemul B. Roztok se pak míchá po dobu 15 minut a pak se filtruje skládaným filtrem. Získaný emulzní koncentrát má obsah účinné látky 90,9 % hmotnostních.

Příklad 8

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 7, jako herbicidně účinné látky se však použije 90 dílů hmotnostních Vernolátu.

Příklad 9

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 7, jako herbicidně účinné látky se však použije 90 dílů hmotnostních Butylátu.

Příklad 10

Rozpustí se 1,6 dílu hmotnostního účinné látky A v 12,4 dílu hmotnostního xylenu. Do roztoku se přidá 80 dílů hmotnostních EPCT a 6 dílů hmotnostních emulgátorové směsi sestávající z Evemulu A a Evemulu B. Roztok se míchá po dobu 15 minut a pak se zfiltruje. Získaný emulzní koncentrát má hmotnostní obsah účinné látky 81,6 %.

Příklad 11

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 10, jako herbicidně účinné látky se však použije 80 dílů hmotnostních Vernolátu.

Příklad 12

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 10, jako herbicidně účinné látky se však použije 80 dílů hmotnostních Butylátu.

Příklad 13

Rozpustí se 3 díly hmotnostní účinné látky A v 16 dílech hmotnostních xylenu. Za míchání se přidá roztok 75 dílů hmotnostních EPTC a 6 dílů hmotnostních směsi Eve-

mulu A a Evemulu B. Směs se homogenizuje po dobu 15 až 20 minut a pak se filtruje. Emulzní koncentrát obsahuje 78 % hmotnostních účinné látky.

Příklad 14

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 13, jako herbicidně účinné látky se však používá 75 dílů hmotnostních Vernolátu.

Příklad 15

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 13, jako herbicidně účinné látky se však použije 75 dílů hmotnostních Butylátu.

Příklad 16

Rozpustí se 6 dílů hmotnostních účinné látky A ve směsi sestávající z 6,5 dílu hmotnostního xylenu a 6,5 dílu hmotnostního methylenchloridu. Za míchání se přidá roztok 75 dílů hmotnostních EPTC a 6 dílů hmotnostních směsi Evemulu A a Evemulu B. Roztok se homogenizuje a pak se zfiltruje. Emulzní koncentrát obsahuje 81 % hmotnostních účinných látek.

Příklad 17

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 16, jako herbicidně účinné látky se však použije 75 dílů hmotnostních Vernolátu.

Příklad 18

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 16, jako herbicidně účinné látky se však použije 75 dílů hmotnostních Butylátu.

Příklad 19

Rozpustí se 11,2 dílu hmotnostního účinné látky A ve směsi sestávající z 5,4 dílů hmotnostních xylenu a 5,4 dílu hmotnostního methylenchloridu. Do roztoku se přidá 70 dílů hmotnostních EPTC a 8 dílů hmotnostních emulgátorové směsi sestávající z Evemulu A a z Evemulu B. Roztok se míchá po dobu 15 minut a pak se zfiltruje skládaným filtrem. Emulzní koncentrát obsahuje 81,2 % hmotnostního účinných látek.

Příklad 20

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 19, jako herbicidně účinné látky se však použije 70 dílů hmotnostních Vernolátu.

Příklad 21

Postupuje se stejně, jako je popsáno v pří-

ladu 19, jako herbicidně účinné látky se však použije 70 dílů hmotnostních Butylátu.

Příklad 22

Rozpustí se 19,2 dílu hmotnostního účinné látky A ve směsi sestávající z 6,4 dílu hmotnostního xylenu a 6,4 dílu hmotnostního isoformu. Za míchání se přidá do roztoku 60 dílů hmotnostních EPTC a 8 dílů hmotnostních emulgátorové směsi z Evemulu A a z Evemulu B. Směs se míchá ještě po dobu 15 až 20 minut a pak se zfiltruje. Emulzní koncentrát obsahuje 79,2 % hmotnostního účinných látek.

Příklad 23

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 22, jako herbicidně účinné látky se však použije 60 dílů hmotnostních Vernolátu.

Příklad 24

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 22, jako herbicidně účinné látky se však použije 60 dílů hmotnostních Butylátu.

Příklad 25

Rozpustí se 25,6 dílu hmotnostního účinné látky A ve směsi sestávající z 14,4 dílu hmotnostního xylenu a 10 dílů hmotnostních dimethylformamidu. Do roztoku se přidá 40 dílů hmotnostních EPTC a 10 dílů hmotnostních emulgátorové směsi sestávající z Evemulu A a z Evemulu B. Roztok se homogenizuje mícháním a pak se zfiltruje. Emulzní koncentrát obsahuje 65,6 % hmotnostního účinných látek.

Příklad 26

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 25, jako herbicidního prostředku se však použije 40 dílů hmotnostních Vernolátu.

Příklad 27

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 25, jako herbicidně účinné látky se však použije 40 dílů hmotnostních Butylátu.

Příklad 28

Rozpustí se 25 dílů hmotnostních účinné látky A v 64 dílech hmotnostních petroleje. Do roztoku se přidá 5 dílů hmotnostních EPTC a 6 dílů hmotnostních směsi sestávající z Evemulu A a z Evemulu B. Roztok se míchá po dobu 15 minut a pak se zfiltruje skládaným filtrem. Emulzní koncentrát obsahuje 30 % hmotnostních účinné látky.

Příklad 29

Rozpustí se 0,4 dílu hmotnostního účinné látky, sloučeniny obecného vzorce I, kde R^1 je fenyl, R^2 je ethyl a R^3 je sek.-butyl (n_p^{20} rovná se 1,5373), v 4,6 dílu hmotnostního xylenu. Do roztoku se přidá za míchání 90 dílů hmotnostních EPTC a 6 dílů hmotnostních směsi z Evemulu A a Evemulu B. Směs se míchá po dobu 15 až 20 minut a pak se zfiltruje. Emulzní koncentrát obsahuje 5 % hmotnostních účinné látky.

Příklad 30

Rozpustí se 0,5 dílu hmotnostního účinné látky, sloučeniny obecného vzorce I, kde R^1 je fenyl, R^2 je methyl a R^3 je isopropyl ($t. t. = 101$ až $102^\circ C$), v rozpouštědlové směsi sestávající z 62 dílů hmotnostních xylenu a z 26 dílů hmotnostních dichlormethanu. Za míchání se rozpustí 5 dílů hmotnostních Etiolátu (N,N-diethyl-S-ethylthiolkarbamát), 4 díly hmotnostní Tensiofixu AS a 2 díly hmotnostní Tensiofixu IS. Směs se míchá po dobu 15 minut v laboratorním míšiči a pak se zfiltruje skládaným filtrem. Emulzní koncentrát obsahuje 5,5 % hmotnostních účinné látky.

Ve shora uvedených příkladech se používá těchto emulgátorů:

Evemul A: směs alkylpolyglykoletheru a alkylarylsulfonátu,

Evemul B: směs alkylarylpolyglykoletheru a alkylarylsulfonátu.

Nyní se zjistilo, že sloučeniny obecného vzorce I chrání obzvláště kukuřici před škodlivým působením thiolkarbamátů obecného vzorce III. K objasnění vztahu mezi velikostí dávky a mezi působením provedené zkoušky ukázaly, že sloučeniny obecného vzorce I ovlivňují významně zlepšení v dávce 0,5 až 64 % (se zřetelem na použitou herbicidně účinnou látku považovanou za 100 %). Následující příklady popisují biologické působení.

Příklad 31

Provádějí se zkušební řady v pěstovatelských nádobách o ploše $1,13 \text{ dm}^2$ vždy čtyřikrát opakovaně. Bedničky se naplní 400 g na vzduchu usušené, sítem o velikosti ok 2 mm prosáté luční půdy o obsahu humusu 1,4 % a o hodnotě pH 7,5. (Půda podle Arany: 61). Do těchto bedniček se vysejí zkušební rostliny: kukuřice MVTC 596 (Zea mays), 15 zrnek na bedničku; bér zelený (Setaria viridis) 0,5 g na bedničku. Pak se semena pokryjí 200 g půdy a nakonec se postřikáním chemicky ošetří. Používané množství chemického postřiku se přepočítává na hektar. K přípravě postřikové suspenze se použije 20 ml vody.

Po chemickém ošetření se do bedniček

doplní 100 g půdy a zalijí se až do 65 % kapacity příjmu vody. Po dobu pěstování se denním zaléváním udržuje konstantní vlhkost.

Prostřednictvím vysokotlaké rtuťové výbojky (HgMI/D 400 W) se ozařuje denně po dobu 14 hodin. Střední denní teplota se udržuje na 25 °C (minimum 23 °C, maximum 27 °C Celsia). Pro vyhodnocení zkoušek se používá neošetřené kontroly.

Aby bylo možné provnání se známými protijedy, používá se jako srovnávací látky v praxi rozšířeně používané sloučeniny R-25 788 [N,N-diallyl-2,2-dichloracetamid]. Hodnocení se provádí desátý den po ošetření měřením délky výhonků a vyhodnocováním morfologických změn.

Pro hodnocení morfologických změn se používá této hodnotící stupnice:

- 100 % zdravá kukuřice
87 % mírné stočení listů, mírná deformace
75 % střední stočení stonku, střední deformace listů
50 % dokonalá deformace, ustání růstu rostliny a ustání vývoje rostliny.

Jako jednoklíčkový vysetý plevel používá se bér zelený je vždy působením herbicidního prostředku v přítomnosti protijedu zničen, to znamená, že na něj chránící působení protijedově účinné látky obecného vzorce I nepůsobí.

V tabulce I jsou vždy uvedeny délky výhonků a vzhled rostlin ve srovnání s neošetřenými rostlinami kontrolními. Ošetření se provádí EPTC v množství 5,6 l/ha, přičemž se do herbicidního prostředku přidává buď 8 %, nebo 16 % příslušné protijedově působící účinné látky.

TABULKA I

Ošetření sloučeninou			T. t. (°C) nebo n _D ²⁰	Délka výhonku, %		Vzhled kukuřice, vyjádřený v %	
R ¹	R ²	R ³		8 %	16 %	8 %	16 %
EPTC 72 EC				35		50	
EPTC + R25788				95 a, b		98 a, b	
fenyl	ethyl	methyl	99 až 100	56 b	78 b	70 b	80 b
fenyl	ethyl	ethyl	56 až 58	49 b	69 b	65 b	80 b
fenyl	ethyl	n-propyl	94 až 95,5	33	37	55	55
fenyl	ethyl	iso-propyl	109 až 110,5	29	29	55	55
fenyl	ethyl	allyl	83 až 86	45	58 b	65 b	70 b
fenyl	ethyl	n-butyl	1,525 6	29	36	50	50
fenyl	ethyl	sek.-butyl	1,537 3	31	24	55	50
fenyl	ethyl	iso-butyl	118 až 119,5	29	29	50	55
fenyl	ethyl	terc.-butyl	100 až 101	31	29	50	55
allyl	allyl	methyl	81 až 82,5	38	53 b	60	65 b
allyl	allyl	ethyl	87 až 89,5	39	48	55	60
allyl	allyl	allyl	50 až 51	34	66 b	63 b	50
ethyl	ethyl	allyl	93 až 95,5	85 b	93 a, b	85 b	99 a, b
iso-butyl	iso-butyl	ethyl	75 až 76,5	33	48	55	65 b
methyl	methyl	n-propyl	76 až 79	33	44	50	57
methyl	methyl	iso-propyl	98,5 až 100	27	30	52	53
methyl	methyl	allyl	105 až 112	37	32	55	80 b
methyl	methyl	ethyl	101,5 až 103	32	40	55	54
ethyl	ethyl	n-propyl	49 až 52	80 b	80 b	88 b	88 a, b
ethyl	ethyl	iso-propyl	89 až 92	53 b	58 b	69 b	55
ethyl	ethyl	ethyl	112 až 113,5	25	36	53	65 b
cyklohexyl	ethyl	ethyl	86—88,5	29	21	50	55
fenyl	vodík	ethyl	128,5—131	81 b	83 b	86 b	92 a, b
allyl	vodík	allyl	1,525 0	92 a, b	100 a, b	100 a, b	99 a, b
n-propyl	n-propyl	allyl	52—54	46 b	65 b	66 b	76 b
cyklohexyl	vodík	allyl	1,519 8	77 b	94 a, b	92 a, b	99 a, b
fenyl	vodík	allyl	109—111,5	76 b	92 a, b	80 b	99 a, b
2,6-dimethyl-fenyl	vodík	ethyl	1,529 0	55 b	54 b	64 b	69 b
2,6-diethyl-fenyl	vodík	ethyl	1,525 2	52 b	60 b	64 b	64 b
	hexamethylen	ethyl	1 522 9	38	48	56	69 b
3-chlorfenyl	H	ethyl	1,531 7	42	38	64 b	50

Ošetření sloučeninou			T. t. (°C) nebo n_D^{20}	Délka výhonku, %		Vzhled kukuřice, vyjádřený v %	
R ¹	R ²	R ³		8 %	16 %	8 %	16 %
ethyl	ethyl	n-butyl	65—66	42	42	57	59
ethyl	ethyl	iso-butyl	59,5—62,5	38	45	50	54
ethyl	ethyl	sek.-butyl	93—94	31	30	52	53
ethyl	ethyl	terc.-butyl	128—129	33	29	50	50
fenyl	methyl	ethyl	62 až 66	74 b	77 b	97 a, b	99 a, b
fenyl	methyl	n-propyl	97 až 98,5	46 b	62 b	55	82 b
fenyl	methyl	allyl	102 až 103	60 b	85 b	90 a, b	97 a, b
fenyl	iso-propyl	ethyl	85 až 86	31	28	50	50
fenyl	iso-propyl	allyl	79 až 82	32	31	50	50
methyl	vodík	methyl	36 až 40	87 b	90 a, b	100 a, b	100 a, b
ethyl	vodík	ethyl	79 až 82,5	83 b	81 b	100 a, b	97 a, b
n-propyl	vodík	n-propyl	1,501 0	88 b	78 b	98 a, b	99 a, b
iso-propyl	vodík	iso-propyl	132 až 133	47 b	48	81 b	87 a, b
n-butyl	vodík	n-butyl	1,495 0	57 b	65 b	63 b	55
sek.-butyl	vodík	sek.-butyl	73 až 76	55 b	41	67 b	57
benzyl	vodík	benzyl	82 až 84	34	40	50	50
n-propyl	n-propyl	allyl	1,502 0	43 b	75 b	59	94 a, b
fenyl	methyl	methyl	146 až 147,5	95 a, b	96 a, b	73 b	79 b
fenyl	methyl	iso-propyl	101 až 102	40	42	64 b	50
2,6-dimethyl-fenyl	vodík	methyl	154 až 155	41	45	61	55
2,6-dimethyl-fenyl	vodík	allyl	190 až 192	35	41	50	57
2,6-diethyl-fenyl	vodík	methyl	158 až 160	30	35	58	51
2,6-diethyl-fenyl	vodík	allyl	118 až 121	31	38	62 b	65 b
allyl	vodík	n-butyl	54 až 56	35	36	60	55
allyl	vodík	isobutyl	60 až 63	32	38	64 b	70 b
allyl	vodík	iso-propyl	61 až 62,5	56 b	68 b	65 b	75 b
allyl	vodík	n-propyl	1,511 2	94 a, b	98 a, b	80 b	100 a, b
allyl	vodík	ethyl	80 až 83	95 a, b	89 a, b	88 a, b	100 a, b
				10,6	13,3	11,7	13,9

a v porovnání s neošetřenou kontrolou žádné podstatnější odchylky (s 95% jistotou)

b v porovnání s ošetřením EPTC bez protijedu význačné odchylky (s 95% jistotou).

Příklad 32

Dávka a působení

Za použití účinné látky A bylo zkoumáno působení sloučeniny obecného vzorce I v různých dávkách. Zkoušky prováděny způsobem podle příkladu 31, přičemž se používá stříkáním použitelných emulzí podle příkladů 4 až 30. Pro srovnání byly provedeny také zkoušky s EPTC, Vernolátem, Butylátem, Ethiolátem, jakožto účinnými složkami herbicidních prostředků bez obsahu proti-

jedu a zkoušky s herbicidními prostředky obsahujícími uvedené herbicidně účinné látky a známý protijed R 25 788. Při hodnocení byla měřena délka výhonků a hodnoceny morfologické změny. Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulkách uvedených dále.

Symbody „a“ a „b“ v tabulkách mají vždy tento význam:

a účinná látka A

b protijed R 25 788.

Kukuřice se ošetřila EPTC v množství 5,6 l/ha a s účinnou látkou A v uvedeném množství, popřípadě protijedem R 25 788.

TABULKA II

Protijed l/ha	%	Délka výhonku kukuřice			Morfologické změny		
		a	b	$\Delta a-b$	a	b	$\Delta a-b$
0,028	0,5	104	83	+ 21	98	83	+ 15
0,056	1,0	102	85	+ 17	97	85	+ 12
0,112	2,0	96	98	- 2	98	99	- 1
0,224	4,0	95	98	- 3	98	98	0
0,448	8,0	97	99	- 2	96	100	- 4
0,896	16,0	92	87	+ 5	100	95	+ 5
1,792	32,0	90	80	+ 10	100	97	+ 3
2,584	64,0	78	85	- 7	98	95	+ 3

SD_{5%} = 16,3 % mezi libovolnými kombinacemi

SD_{5%} = 13,8 % mezi libovolnými kombinacemi

délka výhonků kukuřice ošetřené EPTC
bez protijedu
52 %

vzhledy kukuřice ošetřené EPTC
bez protijedu
63 %

Obdobným způsobem se použilo Butylátu v množství 6,0 l/ha, dále Butylátu s účinnou látkou A nebo s R 25 788. Výsledky jsou uv

edeny v tabulce III (hodnoty v procentech se zřetelem na neošetřenou kontrolu).

TABULKA III

Protijed l/ha	%	Délka výhonku kukuřice			Vzhled		
		a	b	$\Delta a-b$	a	b	$\Delta a-b$
0,03	0,5	105	88	+ 17	97	85	+ 12
0,06	1,0	102	81	+ 21	97	84	+ 13
0,12	2,0	96	90	+ 6	98	97	+ 1
0,24	4,0	96	98	- 2	98	100	- 2
0,48	8,0	93	94	- 1	99	99	0
0,96	16,0	81	90	- 9	94	99	- 5
1,92	32,0	82	74	+ 8	99	92	+ 7
3,84	64,0	82	72	+ 10	94	98	- 4

SD_{5%} = 14,5 % mezi libovolnými kombinacemi

SD_{5%} = 11,7 % mezi libovolnými kombinacemi

délka výhonků kukuřice ošetřené Butylátem
bez protijedu
77,6 % (se zřetelem na % kontroly)

vzhled kukuřice (se zřetelem na % kontroly) ošetřené Butylátem bez protijedu
85 %

Stejná zkouška opakována s Vernolátem použitým v množství 4,0 l/ha. Výsledky jsou uvedeny v tabulce IV.

TABULKA IV

Protijed l/ha	%	Délka výhonku kukuřice			Vzhled		
		a	b	$\Delta a-b$	a	b	$\Delta a-b$
0,02	0,5	96	84	+ 12	97	92	+ 5
0,04	1,0	98	86	+ 13	100	96	+ 4
0,08	2,0	96	92	+ 4	100	99	+ 1
0,16	4,0	96	104	- 8	99	100	- 1
0,32	8,0	99	95	+ 4	98	100	- 2
0,64	16,0	93	87	+ 6	100	99	+ 1
1,28	32,0	90	88	+ 2	98	100	- 2
2,56	64,0	90	89	+ 1	89	96	- 7

SD_{5%} = 11,5% mezi libovolnými kombinacemi

SD_{5%} = 12,7 % mezi libovolnými kombinacemi

délka výhonků (bez protijedu)
76 %

vzhled (bez protijedu)
80 %

Stejná zkouška opakována s Ethiolátem, použitým v množství 8,0 l/ha. Výsledky jsou uvedeny v tabulce V.

TABULKA V

Protijed l/ha	%	Délka výhonku kukuřice			a	Vzhled	
		b	a	$\Delta a-b$		b	$\Delta a-b$
0,02	0,25	92	95	+ 3	100	100	0
0,04	0,5	102	94	— 8	100	100	0
0,08	1,0	109	102	— 7	100	100	0
0,16	2,0	110	112	+ 2	100	100	0
0,32	4,0	96	109	+ 13	100	97	+ 3
0,64	8,0	91	106	+ 15	100	100	0
1,28	16,0	89	96	+ 7	100	100	0
2,56	32,0	94	96	+ 2	100	100	0
5,12	64,0	106	86	— 20	100	100	0

SD_{5%} = 11 % mezi libovolnými kombinacemi

délka výhonků (bez protijedu)
67 %

SD_{5%} = 15 % mezi libovolnými kombinacemi

vzhled (bez protijedu)
77 %

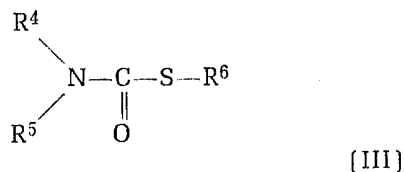
Z hodnot v tabulkách je zřejmé, že účinné látky obecného vzorce I jsou zvláště v oboru dávkování 0,5 až 2,0 % výhodnější než známé a v široké míře používané prostředky R 25 788. Při vyšších dávkách nebyl v rámci statistických zkoušek dokázán žádný rozdíl mezi oběma protijedy. Při použití

v množství 4 až 16 % zůstala kukuřice zdravá, bez jakýchkoliv symptomů.

Účinné látky obecného vzorce I podporují selektivitu thiolkarbamátů. Fytotoxické působení těchto sloučenin se neprojevuje, přičemž herbicidní působení těchto herbicidních sloučenin zůstává zachováno.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

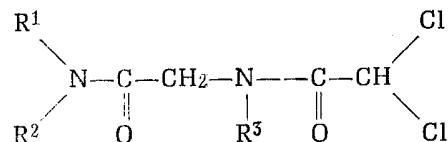
Herbicidní prostředek obsahující jako herbicidně účinnou látku thiolkarbamáty a protijedově účinnou látku, vyznačující se tím, že obsahuje 5 až 90 % hmotnostních thiolkarbamátu obecného vzorce III



kde

R⁴ a R⁵ znamenají na sobě nezávisle alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 3 až 8 atomy uhlíku nebo spolu dohromady hexamethylenovou skupinu vytvářející se sousedícím atomem dusíku kruh,

R⁶ znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, a 0,4 až 26 % hmotnostních protijedově účinné látky obecného vzorce I,



(I)

kde

R¹ a R² znamenají na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s 2 až 10 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 nebo 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, fenylovou skupinu jednou nebo dvakrát substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku, halogenfenylovou skupinu nebo dohromady hexamethylenovou skupinu, a když R¹ je atom vodíku, má R² jiný význam než fenylový nebo substituovaný fenyl,

R³ znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu s 2 až 5 atomy uhlíku.