



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196396

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 37/10

(22) Přihlášeno 15 11 77

(21) [PV 7515-77]

(32) [31] [33] Právo přednosti od 15 11 76
[14340/76] Švýcarsko

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 03 83

(72)

Autor vynálezu

THIELE KURT dr., AHMED QUAZI dr., ZOFINGEN,
SCHÄREN WALTER, VORDEM WALD a
MEYER JACQUES, ZOFINGEN (Švýcarsko)

(73)

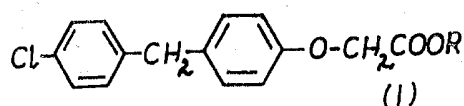
Majitel patentu

SIEGFRIED AKTIENGESELLSCHAFT, ZOFINGEN (Švýcarsko)

(54) Herbicidní prostředek

1

Předmětem vynálezu je herbicidní prostředek obsahující jako účinnou složku nejméně jednu sloučeninu obecného vzorce I



kde

R znamená atom vodíku nebo kation, zejména aminový kation nebo kation alkalického kovu či kovu alkalických zemin, kterýžto prostředek je selektivně účinný zejména proti plevelům.

Účinnou látkou je tedy kyselina 4-(4'-chlorbenzyl)-fenoxyoctová a její soli, jako je například sůl se sodíkem, dimethylaminem, diethylaminem, bezylaminem, morfolinem, piperidinem nebo ethanolaminem, diethanolaminem nebo triethanolaminem.

Vynález rovněž popisuje způsob selektivního boje proti plevelům aplikací prostředku, který obsahuje účinnou látku obecného vzorce I.

Deriváty fenoxykarboxylových kyselin, jako například kyselin 2,4-dichlor- a 2,4,5-tri-

2

chloroctových nebo kyseliny 2-methyl-4-chloroctové a jejich vyšších homologů, si již dříve získaly velký význam jak v obecném, tak i v selektivním boji proti plevelům (viz Ullmannova Encyklopedie technické chemie, sv. 15 [1964], str. 150 a další). Je však známo, že tyto „klasické“ deriváty kyseliny fenoxykarboxalové jsou účinné prakticky jen proti dvojděložným rostlinám (Dicotyledones), zatímco proti jednoděložným plevelům, jako jsou zejména trávy (Gramineae) jsou v podstatě bez účinku.

V německém uveřejňovacím spisu DOS 24 17 487 byly popsány deriváty kyselin benzylfenoxykarboxylových, které se vyznačují vynikajícím účinkem proti nežádoucím travám, avšak proti dvojděložným jsou ponejvíce neúčinné.

Nyní se překvapivě ukázalo, že deriváty kyseliny p-benzylfenoxykarboxylové obecného vzorce I, které nejsou popsány ve výše citovaném uveřejňovacím spisu, jsou výrazně účinné jak proti jednoděložným, tak i proti dvojděložným plevelům.

Až dosud provedené pokusy kromě toho ukázaly, že herbicidních prostředků podle vynálezu je možno použít jak preemergentně, tak i postemergentně.

Vynález tedy poskytuje novou selektivně účinnou látku s velmi dobrou intenzitou a

rozsahem účinku, která představuje cenný doplněk agrochemické výzbroje a v tomto smyslu zvyšuje technický pokrok.

Na důkaz intenzity účinku a selektivity se v dalším uvádí výběr výsledků srovnávacích polních pokusů. Jako srovnávaného herbicidu bylo použito methabenzthiazuronu, používaného jako standardního prostředku při pěstování obilí. Zkoušenou látkou jakož i srovnávanou látkou, po suspendování ve vodě v podobě smáčitelného prášku, byla 4. srpna 1976 ihned po vysetí kulturních plodin postřikána plevelprosta půda (polotěžký písčité jíl). K tomu bylo použito zařízení, u něhož koncentrace vstřikovaného postřiku klesá logaritmicky v závislosti na čase. Podmínky byly voleny tak, že se použité množství z počátečních 10 kg/ha aktivní látky na ošetřeném pruhu půdy snižovalo podle tohoto schéma:

vzdálenost (v metrech od začátku):

0 3 6 9 12

použitá množství (kg/ha aktivní látky):

10 6,7 4,3 2,65 165

Použitá množství vody činilo konstantně 666 litrů/ha.

Po 4 týdnech byl na uvedených pruzích půdy zjištěn počet jedinců pěti význačných druhů plevelů na 1 m² a vyjádřen v procentech účinnosti podle vzorce:

$$\frac{AK - AB}{AK} \cdot 100,$$

kde

AK znamená počet jedinců příslušného plevelu na neošetřených kontrolních parcelách a

AB znamená počet jedinců téhož plevelu na ošetřené parcele.

V tabulce 1 jsou uvedeny číselné hodnoty výsledků, získaných takto se třemi různými množstvími použité kyseliny 4-(4'-chlorbenzyl)fenyloctové (sloupec A) a komerčního prostředku na bázi methabenzthiazuronu (sloupec B). V tabulce jsou dále uvedeny údaje o snášenlivosti uvedených látek třemi kulturními plodinami se posuzuje podle stupnice, navržené Evropskou radou pro výzkum plevelů (EWRC) V této stupnici znamená hodnota 1, že zcela chybí škodlivé příznaky, zatímco hodnotou 9 se označuje úplné poškození; v praxi je hranice snášenlivosti v rozmezí 4 až 5.

Tabulka 1

Použitá množství

Účinek na druhy plevelů (%):

	2,65 kg/ha		4,3 kg/ha		6,7 kg/ha	
	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)
kokoška pastuší tobolka	84	95	96	99	100	100
merlík bílý	83	87	100	94	100	98
hluchavka nachová	89	0	91	73	97	80
heřmánek pravý	70	88	90	100	100	100
ptačinec žabinec	83	100	100	100	100	100

snášenlivost kulturními plodinami (hodnota stupnice Evropské rady) pro výzkum plevelů (EWRC):

fazol	1	1	1	1	1	1
ječmen	1	1	1	1	2	5
kukuřice	1	1	1	1	1	1

Druhé, pozdější ohodnocení (8 týdnů po ošetření) vede k analogickým výsledkům. I při ošetření v době, kdy jsou plevely a kulturní rostliny ve stádiu 2 až 4 listů, se dosáhne kladných výsledků. To znamená, že herbicidy podle vynálezu se vyznačují kromě svého reziduálního účinku i významným kontaktním účinkem.

Z dalších pokusů vyplývá nápadná účinnost kyseliny 4-(4'-chlorbenzyl)fenyloctové proti plevelům, náležejícím do skupiny trav (Gramineae), totiž proti ježatce kuří noze, lipnici a ovsu hluchému.

Na důkaz účinnosti proti ovsu hluchému jsou níže uvedeny ještě výsledky srovná-

vacích pokusů ve skleníku. Jako srovnávacího prostředku bylo v tomto případě použito nejnovějšího standardního herbicidu (diclofomethylu). Rostliny, určené k ošetření, byly pěstovány v hrncích při teplotě 20 až 21 °C, a ošetření bylo provedeno ve stádiu 2 až 4 listů, tj. v době, kdy rostliny byly 10 až 12 cm vysoké. Ve všech případech činilo množství vody 1000 litrů/hektar.

Účinnost byla posouzena podle stupnice Evropské rady pro výzkum plevelů (EWRC). V tabulce 2 jsou uvedeny výsledky vyhodnocení při různých použitých množstvích (kg/ha aktivní látky) po různých dobách půso-

bení, totiž 7, 14 a 21 dnů pošetření. Ve sloupci (A) jsou vždy uvedeny výsledky, dosažené použitím kyseliny 4-(4'-chlorbenzyl)-

fenoxyoctové podle vynálezu a ve sloupci (C) výsledky, dosažené použitím srovnávaného prostředku.

Tabulka 2

Vyhodnocení po:

Použité množství:

	1 kg/ha		2 kg/ha		4 kg/ha		8 kg/ha	
	(A)	(C)	(A)	(C)	(A)	(C)	(A)	(C)
7 dnech	3	2	4	3	5	5	5	5
14 dnech	4	4	6	5	9	7	9	6
21 dnech	4	4	8	5	9	8	9	8

Strukturní vzorec kyseliny 4-(4'-chlorbenzyl)fenoxyoctové byl v patentové literatuře již uveden (belgický patentový spis 151 969; německý uveřejňovací spis 24 61 069). Je tam jmenována jako člen třídy látek, která přichází v úvahu pro farmaceutické účely, totiž jako látka snižující hladinu tuků v krvi. Že tato jediná sloučenina z této třídy látek má zvláštní vhodnost pro boj proti plevelům, není z uvedených publikací však nijak možno odvodit. Nízká hodnota akutní toxicity $DL_{50} = 2700$ mg/kg na myši p. o., uvedená v citované literatuře, může být naproti tomu považována za další výhodu i pro použití této látky jako herbicidu.

Výroba kyseliny 4-(4'-chlorbenzyl)fenoxyoctové a jejích solí není v citované literatuře popsána; může se však provádět podobnými metodami, jak jsou tam popsány pro jiné deriváty kyseliny 4-benzylfenoxyoctové, nebo jinými, odborníkům známými způsoby. Tak je možno kyselinu 4-(4'-chlorbenzyl)fenoxyoctovou připravit například hydrolýzou některého jejího funkčního derivátu a/nebo předchůdce takového derivátu, například 4-(4'-chlorbenzyl)fenoxyacetonitrilu. Další přístup k této sloučenině vede přes reakci 4-(4'-chlorbenzyl)fenolu s formaldehydem v přítomnosti vícekrát halogenovaného derivátu methanu, například chloroformu, a v přítomnosti silné zásady, například hydroxidu sodného. V podstatě nejjednodušší metodou je kondenzace 4-(4'-chlorbenzyl)fenolu s kyselinou halogenoctovou. V dalším je popsán příklad provedení tohoto postupu.

Příklad

Příprava kyseliny 4-(4'-chlorbenzyl)fenoxyoctové

Směs 136,0 g (0,62 molu) 4'-chlor-4-hydroxydifenylmethanu-[p'-(chlorbenzyl)-fenolu], 59,0 g (0,62 molu) chlorooctové kyseliny a 57,6 g (1,44 molu) hydroxidu sodného v 600 ml vody se míchá po 6 hodin v atmosféře dusíku při teplotě varu rozpouštědla. Výsledný čirý roztok, v němž se stáním při teplotě místnosti vylučuje krystalická sraženina, se kyselé 5 N kyselinou chlorovodíkovou a pak se kvantitativně extrahuje etherem. Spojené extrakty se za sníženého

tlaku odpaří do sucha. Na zbytek se působí 10% roztokem kyselého uhličitanu sodného, pak se reakční směs zfiltruje a několikrát promyje etherem k odstranění nezureagovaného výchozího fenolu. Poté se produkt znovu okyslí 5 N kyselinou chlorovodíkovou a extrahuje etherem. Etherový roztok se promyje vodou, vysuší bezvodým síranem hořečnatým a odpaří za sníženého tlaku. Překrystalováním z acetonu se získá 87,2 g bílých krystalů o teplotě tání v rozmezí 131 až 133 °C. [Výtěžek vypočtený na základě zpět získaného výchozího fenolu činí 86 %].

Analýza pro $C_{15}H_{13}ClO_3$ (276,7)

vypočteno:

65,10 % C, 4,73 % H, 12,81 % Cl,

nalezeno:

65,00 % C, 4,66 % H, 13,11 % Cl.

Pro soli s aminy byly zjištěny tyto teploty tání:

benzylaminová sůl	156 až 157 °C
diethylaminová sůl	110 až 114 °C
morfolinová sůl	126 až 128 °C
piperidinová sůl	100 až 101 °C

Prostředky podle vynálezu mohou být formovány libovolným způsobem, například jako smáčitelné prášky, granulát, mikrogranulát, roztokový koncentrát, flowable (vodní disperzní koncentrát) nebo koncentrát o velmi malém objemu v olejovém prostředí a mohou obsahovat obvyklé tuhé nebo kapalné nosiče a přísady, odpovídající příslušnému přípravku nebo formě použití, to jest zejména rozpouštědla, dispergátory, smáčedla, adhezní prostředky a pojiva. Poměr podílu účinné látky k celkovému množství přísad může kolísat podle typu přípravku popřípadě použití ve velmi širokém rozsahu, který je možno přibližně vyjádřit jako 1 : 20 až 20 : 1.

Smáčitelný prášek může být sestaven například takto:

50 % hmotnostních kyseliny 4-(4'-chlorbenzyl)fenoxyoctové

2,5 % hmotnostního smáčedla (komerční alkylarylsulfonát)

5 % hmotnostních dispergátoru (komerční kondenzační produkt sodné soli kyseliny fenol-sulfonové)

12,5 % hmotnostního plniva (kyselina křemičitá)

30 % hmotnostních plniva (kaolin)

Pro použití proti plevelům se smáčitelný prášek suspenduje v požadovaném množství vody a získanou suspenzi se postříká příslušná plocha v množství výhodně 5 až 15 kilogramů prostředku na 1 hektar.

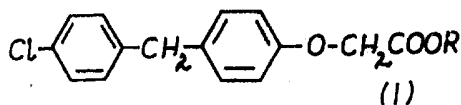
Herbicidy popřípadě prostředky podle vynálezu přicházejí v úvahu pro rozmanitá použití na všech úsecích zemědělství, například při pěstování obilí, zeleniny apod.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje nejméně jednu účinnou látku obecného vzorce I

kde

R znamená atom vodíku nebo kation.



2. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje nejméně jednu účinnou látku obecného vzorce I, kde R znamená kation alkalického kovu, kovu alkalických zemin nebo aminový kation.