



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

(21) PV 7430-87.R
(22) Přihlášeno 14 10 87
(30) Právo přednosti od 20 08 87 US (086 268)
(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 15 01 91

268 839

(11)

(13) B2

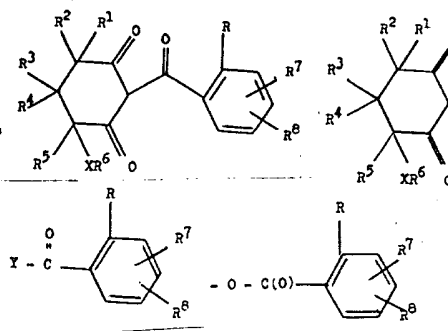
(51) Int. Cl. ⁴
C 07 C 49/792
C 07 C 49/813
C 07 C 147/ 06
A 01 N 41/ 10
A 01 N 35/ 06

(72) Autor vynálezu LEE DAVID LOUIS, MARTINEZ, CALIFORNIA
(US)
(73) Majitel patentu STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT,
CONNECTICUT
(US)

(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby
účinných látek

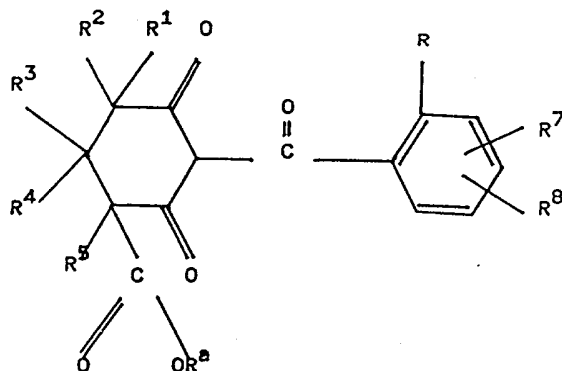
(57) Herbicidní prostředek obsahující ja-
ko účinnou látku sloučeninu obecného vzor-
ce I, kde X je oxyskupina, thioskupina,
sulfinylová nebo sulfonylová skupina, R
je halogen, C₁₋₂-alkyl, C₁₋₂-alkoxyl, di-
nebo trifluormethoxyl, nitroskupina, kya-
noskupina, C₁₋₂-halogenalkyl nebo zbytek
R^aSO_n-, kde n je 0 nebo 2 a R^a je C₁₋₂-
alkyl, di- nebo trifluormethyl, R¹ je
vodík, C₁₋₄-alkyl nebo popřípadě substi-
tuovaný fenyl, R² je vodík nebo C₁₋₄-al-
kyl, nebo R¹ a R² tvoří C₂₋₅-alkylen, R³
je vodík, C₁₋₄-alkyl nebo popřípadě sub-
stituovaný fenyl, R⁴ a R⁵ znamenají vo-
dík nebo C₁₋₄-alkyl, R⁶ je vodík, C₁₋₄-
alkyl, C₁₋₄-halogenalkyl nebo fenyl a
R⁷ a R⁸ znamenají vodík, halogen, C₁₋₄-
alkyl, C₁₋₄-alkoxyl, trifluormethoxyl,
kyanoskupinu, nitroskupinu, C₁₋₄-haloge-
nalkyl, zbytek R^bSO_n-, kde n je 0, 1 nebo
2 a R^b je popřípadě halogen- nebo kyan-
substituovaný C₁₋₄-alkyl, dále fenyl nebo

benzyl, zbytek -NR^cR^d, kde R^c a R^d zna-
menají vodík nebo C₁₋₄-alkyl, zbytek
R^eC(O)-, kde R^e je C₁₋₄-alkyl nebo C₁₋₄-
alkoxyl, zbytek -SO₂NR^cR^d nebo zbytek
-N(R^c)C(O)R^d, nebo její sól. Dále se po-
pisuje způsob výroby těchto účinných lá-
tek spočívající v reakci dionu obecného
vzorce II se substituovaným benzoylderi-
vátém obecného vzorce III, kde Y je ha-
logen, C₁₋₄-alkylkarbonyloxyskupina,
C₁₋₄-alkoxykarbonyloxyskupina nebo zby-
tek obecného vzorce IV v přítomnosti
středně silné báze a v reakci intermedi-
árního enolesteru obecného vzorce V se
středně silnou bází a zdrojem kyanido-
vých iontů.



Vynález se týká, popisuje herbicidně účinné sloučeniny, prostředků obsahujících tyto sloučeniny jako účinné látky a způsob jejich výroby.

Evropské patentové přihlášky č. 135 191, 186 118, 186 119 a 186 120 se týkají určitých herbicidně účinných sloučenin odpovídajících obecnému vzorci



ve kterém

R až R⁵, R⁷ a R⁸

R^a

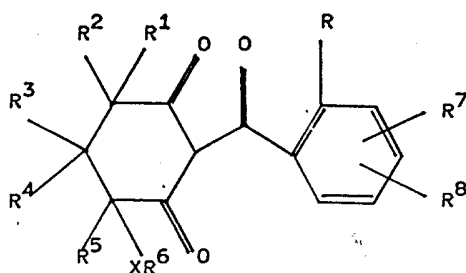
mají v podstatě níže uvedený význam a

představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Podstatou tohoto vynálezu je herbicidní prostředek obsahující herbicidně účinný 2-(2-subst.-benzoyl)-4-(subst.oxo nebo subst.thio)-1,3-cyklohexandion níže uvedeného obecného vzorce I a inertní nosič.

Polohy 5 a 6 cyklohexandionového zbytku jsou s výhodou substituovány níže definovanými skupinami, nejvýhodněji atomy vodíku nebo methylovými skupinami. Benzoylový zbytek a zbytek cyklohexandionový mohou být dále substituovány skupinami definovanými níže.

Účinnými látkami prostředku podle vynálezu jsou tedy nové sloučeniny obecného vzorce I



(I),

ve kterém

X

R

znamená oxyskupinu, thioskupinu, sulfinylovou skupinu nebo sulfonylovou skupinu,

představuje atom halogenu, s výhodou chloru a bromu, alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, výhodně skupinu methylovou, alkoxykupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, s výhodou methoxykupinu, trifluormethoxykupinu, difluormethoxykupinu, nitroskupinu, kyanoskupinu, halogenalkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, výhodně skupinu trifluormethylovou, nebo zbytek R^aSO_n-, kde n má hodnotu 0 nebo 2, s výhodou 2 a R^a zna-

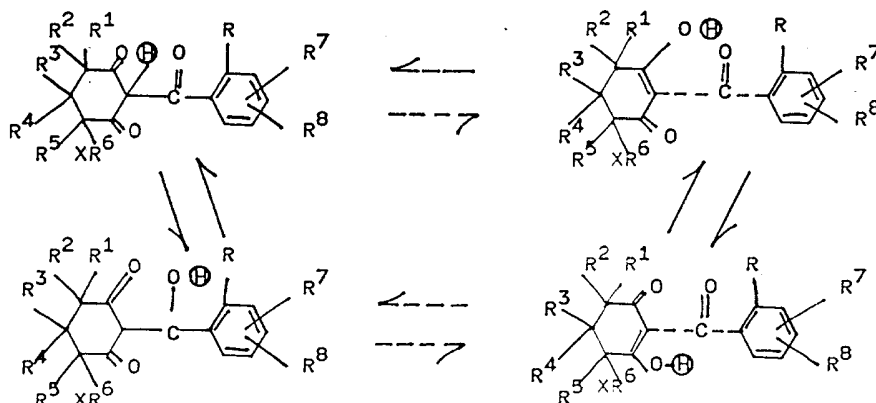
- mené alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, s výhodou skupinu methylovou, trifluormethylovou skupinu nebo difluormethylovou skupinu, přičemž s výhodou znamená R atom chloru či bromu, alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinu, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkylthioskupinu s 1 až 2 atomy uhlíku nebo alkylsulfonylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, ještě výhodněji pak atom chloru, nitroskupinu, methylovou skupinu, trifluormethylovou skupinu nebo methylsulfonylovou skupinu,
- R^1 představuje atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, s výhodou skupinu methylovou, fenylovou skupinu nebo substituovanou fenylovou skupinu,
- R^2 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, s výhodou skupinu methylovou, nebo
- R^1 a R^2
 R^3 společně tvoří alkylenovou skupinu se 2 až 5 atomy uhlíku, představuje atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, s výhodou skupinu methylovou, fenylovou skupinu nebo substituovanou fenylovou skupinu, s tím omezením, že oba symboly R^1 a R^3 neznamenají fenylovou nebo substituovanou fenylovou skupinu,
- R^4 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, s výhodou skupinu methylovou,
- R^5 představuje atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, výhodně skupinu methylovou,
- R^6 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu a
- R^7 a R^8 nezávisle na sobě znamenají vždy
- (1) atom vodíku,
 - (2) atom halogenu, s výhodou chloru, fluoru nebo bromu,
 - (3) alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, s výhodou skupinu methylovou,
 - (4) alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, s výhodou methoxykupinu,
 - (5) trifluormethoxykupinu,
 - (6) kyanoskupinu,
 - (7) nitroskupinu,
 - (8) halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, s výhodou trifluormethylovou skupinu,
 - (9) zbytek R^bSO_n- , v němž n je celé číslo o hodnotě 0, 1 nebo 2, s výhodou 2 a R^b znamená
 - (a) alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, s výhodou skupinu methylovou,
 - (b) alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, substituovanou halogenem nebo kyanoskupinou, výhodně skupinu chlormethylovou, trifluormethylovou nebo kyanmethylovou,
 - (c) fenylovou skupinu nebo
 - (d) benzylovou skupinu,
 - (10) zbytek $-NR^cR^d$, v němž R^c a R^d nezávisle na sobě znamenají vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

- (11) zbytek $R^eC(O)-$, v němž R^e znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
 (12) zbytek $-SO_2NR^cR^d$, v němž R^c a R^d mají shora uvedený význam, nebo
 (13) zbytek $-N(R^c)C(O)R^d$, v němž R^c a R^d mají shora uvedený význam.

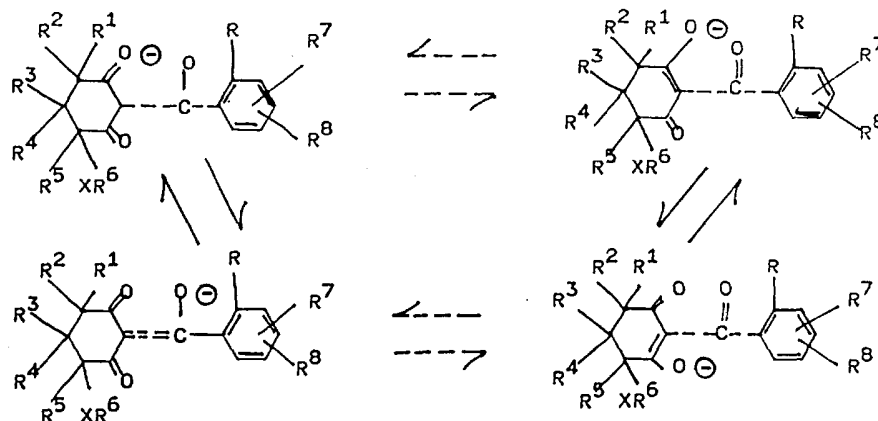
Substituent R^7 je s výhodou navázán v poloze 3. Ještě výhodněji pak R^7 představuje atom vodíku, chloru či fluoru, trifluormethylovou skupinu, kyanoskupinu, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo thioalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nejvýhodněji pak atom vodíku. Substituent R^8 je s výhodou navázán v poloze 4 a představuje zejména atom halogenu, kyanoskupinu, trifluormethylovou skupinu nebo zbytek R^bSO_2 , kde R^b znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, výhodně skupinu methylovou, nebo halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, výhodně skupinu chlor-methylovou, difluormethylovou nebo trifluormethylovou.

Výraz "alkylová skupina s 1 až 4 atomy uhlíku" zahrnuje skupinu methylovou, ethylovou, n-propylovou, isopropylovou, n-butylovou, sek.butylovou, isobutylovou a terc.butylovou. Výrazem "halogen" se označují chlor, brom, jod a fluor. Výraz "alkoxy skupina s 1 až 4 atomy uhlíku" zahrnuje methoxy skupinu, ethoxy skupinu, n-propoxy skupinu, isopropoxy skupinu, n-butoxy skupinu, sek.butoxy skupinu, isobutoxy skupinu a terc.butoxy skupinu. Výrazem "halogenalkylová skupina s 1 až 4 atomy uhlíku" se míní alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku definované výše, v nichž je jeden nebo několik vodíkových atomů nahrazeno chlorem, bromem, jodem nebo fluorem.

Vzhledem k tautomerii se mohou sloučeniny podle vynálezu vyskytovat ve čtyřech formách odpovídajících následujícím strukturním vzorcům, v nichž R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 a X mají shora uvedený význam.



Zakroužkované protony v každém z těchto čtyř tautomerů jsou značně labilní. Tyto protony jsou kyselé a lze je odštěpit reakcí s bází za vzniku solí obsahujících anionty odpovídající některé z následujících čtyř rezonančních forem, v nichž R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 a X mají shora uvedený význam.



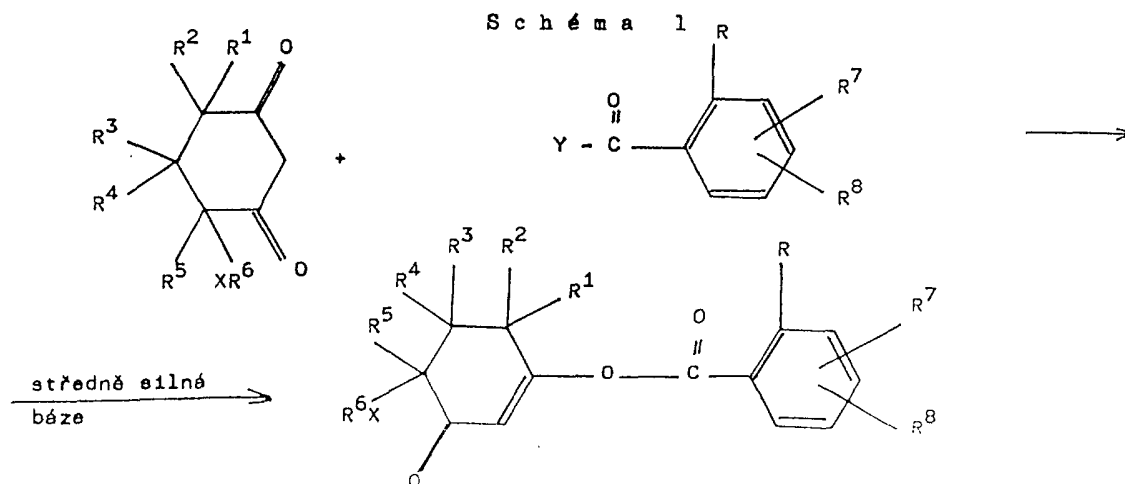
Jako příklady kationtů obsažených v těchto bázích lze uvést anorganické kationty, jako kationty odvozené od alkalických kovů, například lithia, sodíku a draslíku, od kovů alkalických zemin, například vápníku a hořčíku, dále amonný kationt a organické kationty, jako substituované amoniové, sulfoniové, sulfoxoniové nebo fosfoniové kationty, kde substituenty jsou alifatické nebo aromatické skupiny.

Pokud jde o soli sloučenin obecného vzorce I je zřejmé, že mezi aniontem a kationtem budou existovat různé stupně asociace, a to v závislosti na charakteru kationtu. V některých případech, v přítomnosti vhodného kationtu, jako kationtu odvozeného od mědi, může sůl existovat v chelatované formě.

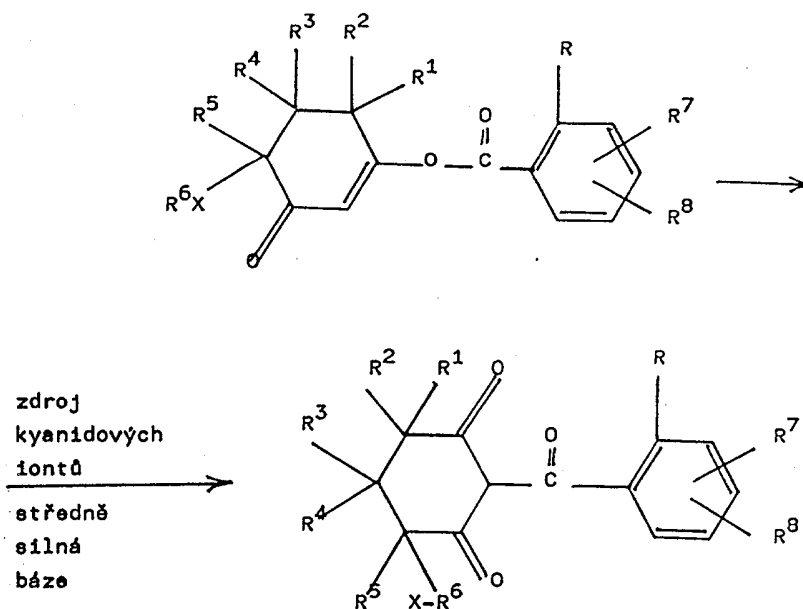
Sloučeniny obecného vzorce I a jejich soli jsou účinnými herbicidy obecného typu, tzn., že jsou herbicidně účinné proti široké paletě různých druhů rostlin. Vynález popisuje rovněž způsob hubení nežádoucí vegetace, spočívající v aplikaci herbicidně účinného množství shora popsaných sloučenin nebo jejich solí na místo, kde se má nežádoucí vegetace vyhubit.

Sloučeniny obecného vzorce I je možno připravit následujícím obecným dvoustupňovým nebo v případě potřeby třístupňovým způsobem.

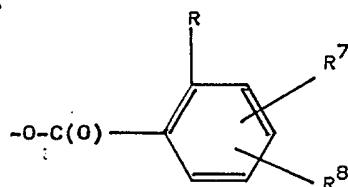
Tento postup spočívá v přípravě enolesterového meziprojektu, jak je uvedeno v následujícím reakčním schématu 1. Finální produkt se pak získá přesmykem tohoto enolesteru, jak popisuje reakční schéma 2, nebo popřípadě následující oxidací produktu získaného ve druhém stupni, jak popisuje reakční schéma 3.



S c h é m a 2



Ve shora uvedených reakčních schématech mají symboly R až R⁸ a X výraz "středně silná báze" shora, resp. dále uvedený význam a Y představuje atom halogenu, výhodně chloru, alkylkarbonyloxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, alkoxykarbonyloxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo zbytek obecného vzorce



v němž R, R⁷ a R⁸ mají shora uvedený význam. Jako středně silná báze se s výhodou používá trialkylamin obsahující v každé alkylové části 1 až 6 atomů uhlíku, uhličitán alkalického kovu nebo fosforečnan alkalického kovu.

Reakce podle schématu 2 se provádí v přítomnosti katalytického množství zdroje kyanidových aniontů nebo/a kyanovodíku, společně s molárním nadbytkem, pokud jde o enolester, středně silné báze.

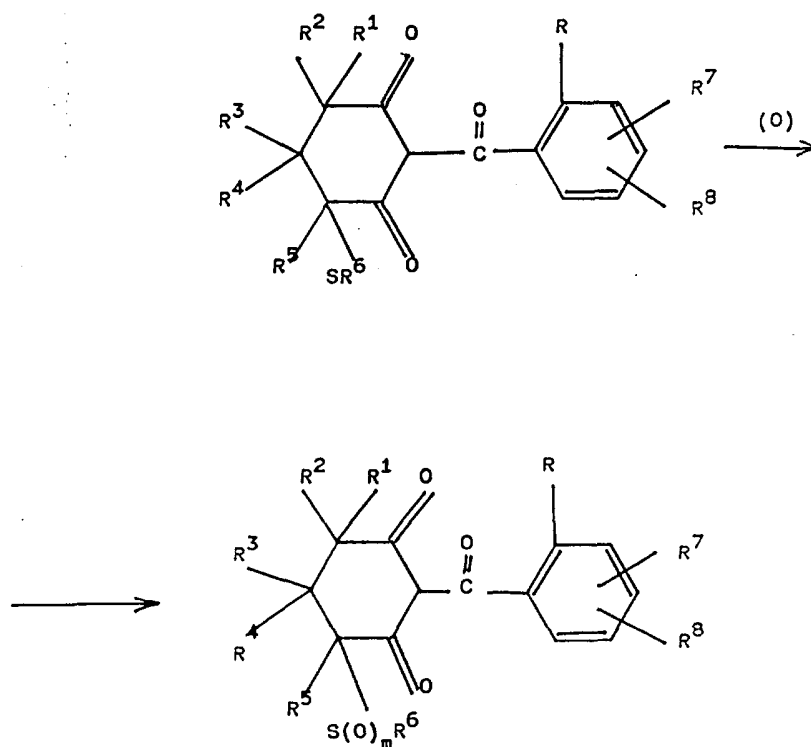
Obě reakce lze provádět jako separátní stupně s izolací enolesteru před provedením reakce podle schématu 2 (tato izolace se provádí běžnými technikami), nebo přidáním zdroje kyanidových iontů do reakční směsi po přípravě enolesteru, nebo také jednostupňově přidáním zdroje kyanidových iontů již na začátku reakce podle schématu 1.

Při práci podle reakčního schématu 1 se obecně používají molární množství dienu a substituovaného benzoylderivátu, spolu s molárním množstvím nebo nadbytkem báze. Obě reakční složky se smísí v organickém rozpouštědle, jako v methylenchloridu, toluenu, ethylacetátu nebo dimethylformamidu. Báze nebo benzoylová reakční složka se do reakční směsi s výhodou přidává za chlazení. Výsledná směs se pak míchá při teplotě 0 až 50 °C až do prakticky úplného ukončení reakce.

Při práci podle reakčního schématu 2 se obecně 1 mol enolesterového meziproductu nechá reagovat s 1 až 4 mol středně silné báze, výhodně zhruba se 2 mol středně silné báze a s cca 0,01 mol až 0,5 mol nebo více, výhodně zhruba s 0,01 až 0,1 mol zdroje kyanidových iontů. Směs se při teplotě pod 50 °C, s výhodou při teplotě zhruba od 20 do 40 °C, míchá v reakční nádobě až do prakticky úplného ukončení přesmyku, načež se žádaný produkt izoluje běžnými technikami.

Určité sloučeniny obecného vzorce I lze alternativně připravit postupem podle následujícího reakčního schématu 3, v němž R až R⁸ mají shora uvedený význam, m je číslo o hodnotě 1 nebo 2 a (O) znamená oxidační činidlo, jako peroctovou nebo m-chlorperbenzoovou kyselinu.

S c h é m a 3



Při práci podle reakčního schématu 3 se obecně postupuje tak, že se substituovaná thiosloučenina rozpustí v methylenchloridu, po částech se přidá oxidační činidlo, jako m-chlorperbenzoová kyselina (1,1 nebo 2,2 ekvivalentu) a reakční směs se 1 až 8 hodin míchá. Produkt je možno izolovat běžnými metodami.

Výrazem "zdroj kyanidových iontů" se míní látka nebo látky, které za podmínek přesmyku jsou tvořeny nebo z nichž se uvolňuje kyanovodík nebo/a kyanidové anionty.

Výhodnými zdroji kyanidových iontů jsou kyanidy alkalických kovů, jako kyanid sodný a draselný, kyanhydriny methyl-alkylketonů s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových částech, jako jsou kyanhydriny acetonu nebo methyl-isobutylketonu, kyanhydrin benzaldehydu, kyanhydriny alifatických aldehydů se 2 až 5 atomy uhlíku, jako kyanhydrin acetaldehydu, kyanhydrin propionaldehydu apod., kyanhydrin cyklohexanonu, laktonitril, kyanid zinečnatý, di- a tri- (nižší) alkylsilylkyanidy, zejména dimethyl- a tri- methylsilylkyanid, kyanid železotodraselný a samotný kyanovodík. Za nejvýhodnější se považuje kyanovodík, protože je levný a při jeho použití probíhá reakce relativně rychle. Výhodným zdrojem kyanidových iontů ve skupině kyanhydrinů je kyanhydrin acetonu.

Zdroj kyanidových iontů se používá v množství zhruba do 50 % molárních, vztaženo na enolether. K dosažení přijatelné rychlosti reakce při teplotě okolo 40 °C při práci v malém měřítku je možno zdroj kyanidových iontů použít i v tak malém množství, jako je zhruba 1 % molární. Reakce prováděné ve větším měřítku dávají reprodukovatelnější výsledky při použití vyšších množství katalyzátoru pohybujících se okolo 2 % molárních. S výhodou se používá obecně cca 1 až 10 % molárních zdroje kyanidových iontů.

Shora popsany postup se uskutečňuje za použití molárního nadbytku, vztaženo na enolester, středně silné báze. Výrazem "středně silná báze" se míní látka působící jako báze, jejíž síla nebo bázecká účinnost leží mezi účinností silných bází, jako jsou hydroxidy (které by mohly vést k hydrolýze enolesteru) a slabých bází, jako je N,N-dimethylanilin (který by dostatečně účinně nefungoval). Mezi středně silné báze vhodné k danému účelu náleží jak organické báze, například trialkylaminy, jako triethylamin, tak anorganické báze, jako uhličitany a fosforečnany alkalických kovů. Mezi vhodné anorganické báze náleží uhličitany draselný a terciární fosforečnan sodný.

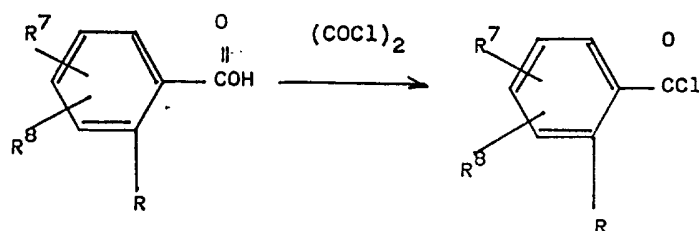
Báze se používá v množství pohybujícím se zhruba od 1 do 4 mol na každý mol enolesteru, zhruba okolo 2 mol na každý mol enolesteru.

Pokud se jako zdroj kyanidových iontů používá kyanid alkalického kovu, zejména kyanid draselný, je možno reakční směsi přidávat katalyzátor fázového přenosu. Zvláště vhodnými katalyzátory fázového přenosu jsou crown-ethery.

Při práci způsobem podle vynálezu je možno používat řadu různých rozpouštědel, a to v závislosti na charakteru halogenidu kyseliny nebo acylovaného produktu. Výhodným rozpouštědlem pro popisovanou reakci je 1,2-dichlorethan. Mezi další rozpouštědla, která je možno používat s přihlédnutím k povaze reakčních složek nebo produktů, náleží toluen, acetonitril, methylenchlorid, ethylacetát, dimethylformamid a methyl-isobutylketon.

Přesmyk je obecně možno provádět při teplotě zhruba do 50 °C, a to v závislosti na charakteru reakčních složek a použitého zdroje kyanidových iontů.

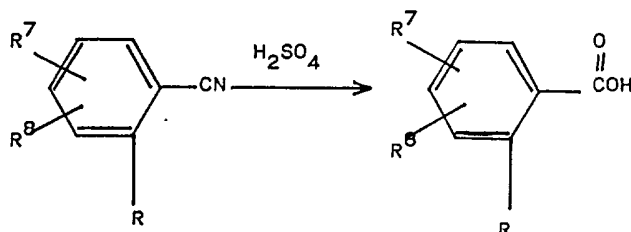
Shora popsané substituované benzoylchloridy je možno připravovat z odpovídajících substituovaných benzoových kyselin postupem, který je popsán v Reagents for Organic Synthesis, sv. I, L. F. Fieser a M. Fieser, str. 767 - 769 (1967). Tento postup je možno popsat následujícím reakčním schématem, v němž R, R⁷ a R⁸ mají shora uvedený význam.



Substituované benzoové kyseliny lze připravovat velkou řadou obecných metod, jak je popsáno v The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters, ed. S. Patai, J. Wiley and Sons, New York N. Y. (1969) a Survey of Organic Synthesis, C. A. Buehler a D. F. Pearson, J. Wiley and Sons, (1970).

V následující části jsou uvedeny tři reprezentativní příklady metod popsanych ve shora uvedených publikacích.

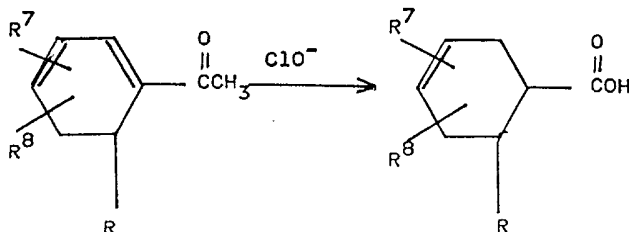
a)



Ve vzorcích uvedených v tomto schématu mají, R, R⁷ a R⁸ shora uvedený význam.

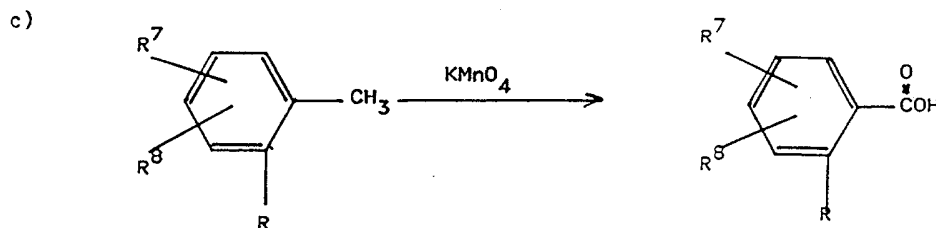
Při reakci a) se postupuje tak, že se substituovaný benzonitril ve vodné kyselině sírové několik hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Reakční směs se pak ochladí a reakční produkt se izoluje běžným způsobem.

b)



Ve vzorcích uvedených v tomto schématu mají, R , R^7 a R^8 shora uvedený význam.

Při reakci b) se postupuje tak, že se substituovaný acetofenon ve vodném roztoku chlornanu několik hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem, načež se reakční směs ochladí a produkt se izoluje běžným způsobem.



Ve vzorcích uvedených v tomto schématu mají R , R^7 a R^8 shora uvedený význam.

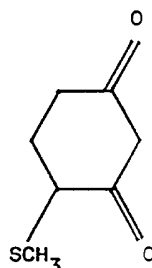
Při reakci c) se postupuje tak, že se substituovaný toluen ve vodném roztoku manganistanu draselného několik hodin zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Reakční roztok se pak zfiltruje a reakční produkt se izoluje běžným způsobem.

Substituované 1,3-cyklohexandiony lze připravit postupy popsány v Modern Synthetic Reactions, druhé vydání, kap. 9, H. O. House, W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, CA (1972).

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

P ř í k l a d 1

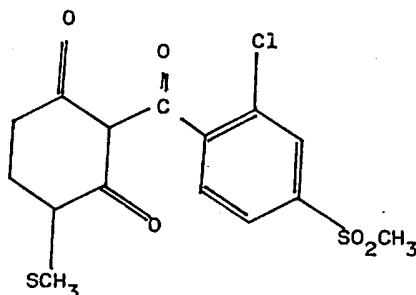
4-methylthiocyklohexan-1,3-dion



Ve 100 ml toluenu se rozpustí 25 g (0,24 mol) 1-(methylthio)-2-propanonu, 24 g (0,24 mol) ethyl-akrylátu a 2 ml 40% (hmotnostní %) roztoku benzyltrimethylamonium-methoxidu v methanolu. K výslednému roztoku se takovou rychlostí, aby se teplota udržela pod 35 °C, přikape 77,8 g (0,36 mol) 25% (hmotnostní %) roztoku methoxidu sodného v methanolu. Reakční směs se ještě 2 hodiny míchá při teplotě místnosti, pak se vylíje do 200 ml vody s ledem a extrahuje se 100 ml etheru. Vodná fáze se okyslí 2N kyselinou chlorovodíkovou a extrahuje se etherem. Etherická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a po filtraci se zahustí ve vakuu. Získá se 23,1 g olejovitého materiálu, která se rozpustí ve 100 ml benzenu a nechá se krystalovat. Z roztoku se pomalu vyloučí 9,8 g žádaného produktu ve formě voskovitých krystalů.

P ř í k l a d 2

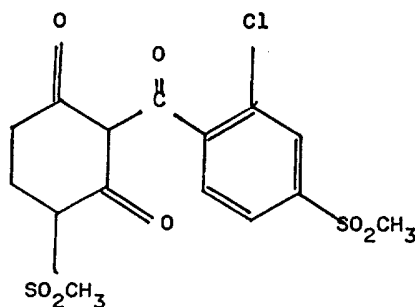
2-(2-chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-4-methylthiocyklohexan-1,3-dion



V 75 ml methylenchloridu se při teplotě místnosti rozpustí 4,4 g (28 mmol) 4-methylthiocyklohexan-1,3-dionu a 7,1 g (28 mmol) 2-chlor-4-methylsulfonylbenzoylchloridu. Za chlazení se pomalu přidá 5,6 g (56 mmol) triethylaminu, reakční směs se 5 hodin míchá při teplotě místnosti a pak se vylije do 2N kyseliny chlorovodíkové. Vodná fáze se odloží, organická fáze se vysuší síranem hořečnatým a odpaří se ve vakuu. Získaný intermediární enolester se rozpustí v 75 ml acetonitrilu a k roztoku se v jediné dávce přidá 5,6 g (56 mmol) triethylaminu a pak 0,8 g (10 mmol) kyanhydrinu acetonu. Reakční směs se 1 hodinu míchá při teplotě místnosti a pak se roztřepe mezi 100 ml 1N kyseliny chlorovodíkové a 200 ml ethyletheru. Etherická vrstva se promyje vodou a nechá se stát, přičemž z ní vykristaluje produkt. Po filtraci se získá 3,6 g žádaného produktu o teplotě tání 146 až 149 °C.

P ř í k l a d 3

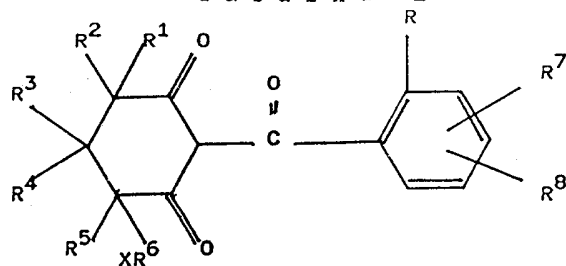
2-(2-chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-4-methylsulfonylcyklohexan-1,3-dion



Ve 20 ml methylenchloridu se rozpustí 1,9 g (5 mmol) 2-(2-chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-4-methylthiocyklohexan-1,3-dionu a k roztoku se za míchání při teplotě místnosti během 10 minut po částech přidá 2,0 g (10 mmol) 85% m-chlorperbenzové kyseliny. Reakční směs se 2 hodiny míchá při teplotě místnosti a pak se v ledu ochladí na 5 °C. Vysrážená m-chlorbenzová kyselina se odfiltruje a filtrát se zahustí ve vakuu. Získají se 2 g žádaného produktu ve formě červenohnědě zbarvené pevné látky o teplotě tání 175 až 180 °C.

V následující tabulce jsou uvedeny některé vybrané sloučeniny, které lze připravit shora popsaným způsobem. Každá z těchto sloučenin je označena číslem, pod nímž se uvádí v následujícím textu.

T a b u l k a I



sloučenina číslo	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	R ⁶	R ⁷	R ⁸	teplota tání (°C)
1	NO ₂	H	H	H	H	H	O	C ₆ H ₅	H	H	olej
2	NO ₂	H	H	H	H	H	S	C ₆ H ₅	H	H	olej
3	NO ₂	H	H	H	H	H	S	CH ₃	H	4-Cl	vosk
4	NO ₂	H	H	H	H	H	S	C ₂ H ₅	H	4-Cl	olej
5 ^{a)}	Cl	H	H	H	H	H	S	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	146-149
6	NO ₂	H	H	H	H	H	SO ₂	CH ₃	H	4-Cl	vosk
7	Cl	H	H	H	H	H	S	C ₂ H ₅	H	4-SO ₂ CH ₃	olej
8	NO ₂	H	H	H	H	H	SO ₂	C ₂ H ₅	H	4-Cl	vosk
9 ^{b)}	Cl	H	H	H	H	H	SO ₂	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	175-180
10	NO ₂	H	H	H	H	H	S	C ₂ H ₅	H	4-CH ₃	olej
11	Cl	H	H	H	H	H	SO ₂	C ₂ H ₅	H	4-SO ₂ CH ₃	vosk
12	NO ₂	H	H	H	H	H	SO ₂	C ₂ H ₅	H	4-CF ₃	polotuhá látko
13	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	H	H	97-101
14	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	SO ₂	CH ₃	H	H	175-179
15	NO ₂	H	H	H	H	H	S	CH ₃	H	H	
16	NO ₂	H	H	H	H	H	S	CH ₃	H	4-CF ₃	
17	CH ₃	H	H	H	H	H	S	CH ₃	H	4-SO ₂ C ₂ H ₅	
18	Cl	H	H	H	H	H	S	CH ₃	H	4-Cl	
19	CF ₃	H	H	H	H	H	S	CH ₃	H	H	
20	Cl	H	H	H	H	H	S	CH ₃	3-OC ₂ H ₅	4-SO ₂ C ₂ H ₅	
21	CH ₃	H	H	H	H	H	SO ₂	CH ₃	H	4-SO ₂ C ₂ H ₅	
22	Cl	H	H	H	H	H	SO ₂	CH ₃	H	4-Cl	
23	CF ₃	H	H	H	H	H	SO ₂	CH ₃	H	H	
24	Cl	H	H	H	H	H	SO ₂	CH ₃	3-OC ₂ H ₅	4-SO ₂ C ₂ H ₅	
25	NO ₂	H	H	H	H	H	S	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	olej
26	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	H	4-CF ₃	169-172

sloučenina číslo	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	R ⁶	R ⁷	R ⁸	teplota tání (°C)
27	Cl	H	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	3-OC ₂ H ₅	4-SO ₂ C ₂ H ₅	vosk
28	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	SO	CH ₃	H	4-CF ₃	144-146
29	Cl	H	H	H	H	CH ₃	SO ₂	CH ₃	3-OC ₂ H ₅	4-SO ₂ C ₂ H ₅	olej
30	Cl	H	H	H	H	CH ₃	SO	CH ₃	3-OC ₂ H ₅	4-SO ₂ C ₂ H ₅	vosk
31	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	153-159
32	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	SO ₂	CH ₃	H	4-CF ₃	187-190
33	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	SO	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	olej
34	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	SO ₂	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	olej
35	NO ₂	H	H	H	H	H	O	CH ₃	H	H	olej
36	Cl	H	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	123-126
37	Cl	H	H	H	H	CH ₃	SO ₂	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	209-213
38	Cl	H	H	H	H	CH ₃	SO	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	olej
39	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	H	S	CH ₃	H	H	olej
40	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	H	SO ₂	CH ₃	H	H	olej
41	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	H	4-Cl	176-179
42	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	SO ₂	CH ₃	H	4-Cl	173-177
43	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	SO	CH ₃	H	4-Cl	146-149
44	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	SO	CH ₃	H	H	121-124
45	NO ₂	H	H	H	H	H	SO ₂	CH ₃	H	4-CF ₃	olej
46	NO ₂	H	H	H	H	H	SO	CH ₃	H	4-CF ₃	olej
47	NO ₂	CH ₃	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	H	H	olej
48	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	S	CH ₃	H	H	olej
49	NO ₂	SCH ₃	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	H	H	olej
50	NO ₂	CH ₃	H	H	H	CH ₃	SO	CH ₃	H	H	olej
51	NO ₂	CH ₃	H	H	H	CH ₃	SO ₂	CH ₃	H	H	134-138
52	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	SO	CH ₃	H	H	olej
53	NO ₂	CH ₃	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	H	4-Cl	95-98
54	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	SO ₂	CH ₃	H	H	198-201
55	NO ₂	SO ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₃	SO ₂	CH ₃	H	H	sklovitá látka
56	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	S	CH ₃	H	4-Cl	olej
57	NO ₂	SCH ₃	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	H	4-Cl	olej
58	NO ₂	CH ₃	H	H	H	CH ₃	SO ₂	CH ₃	H	4-Cl	119-123
59	NO ₂	CH ₃	H	H	H	CH ₃	SO	CH ₃	H	4-Cl	olej
60	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	SO	CH ₃	H	4-Cl	olej

sloučenina číslo	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	R ⁶	R ⁷	R ⁸	teplota tání (°C)
61	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	SO ₂	CH ₃	H	4-Cl	134-139
62	NO ₂	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	H	SO ₂	CH ₃	H	4-Cl	olej
63	Cl	CH ₃	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	140-144
64	Cl	CH ₃	H	H	H	CH ₃	SO ₂	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	159-164
65	Cl	CH ₃	H	H	H	CH ₃	SO	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	olej
66	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	H	S	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	olej
67	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	H	SO ₂	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	olej
68	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	H	SO	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	olej
69	Cl	SCH ₃	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	olej
70	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	S	CH ₃	H	4-CF ₃	olej
71	Cl	H	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	3-Cl	4-SCH ₃	112-115
72	Cl	H	H	H	H	CH ₃	SO ₂	CH ₃	3-Cl	4-SO ₂ CH ₃	olej
73	NO ₂	CH ₃	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	H	4-CF ₃	89-92
74	NO ₂	CH ₃	H	H	H	CH ₃	SO ₂	CH ₃	H	4-CF ₃	olej
75	NO ₂	SCH ₃	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	H	4-CF ₃	olej
76	Cl	H	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	H	4-SCH ₃	94-98
77	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	O	H	H	H	polotuhá látká
78	Cl	H	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	3-Cl	4-SC ₂ H ₅	96-99
79	Cl	H	H	H	H	CO ₂ CH ₃	O	CH ₃	H	4-SO ₂ CH ₃	olej
80	Cl	H	H	H	H	CH ₃	S	CH ₃	3-Cl	4-SO ₂ C ₂ H ₅	139-142
81	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	S	CH ₂ Cl	H	4-CF ₃	124-126
82	Cl	H	H	H	H	CH ₃	S	CH ₂ Cl	3-Cl	4-SO ₂ C ₂ H ₅	160-163
83	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	S	CH ₂ Cl	H	H	115-117
84	Cl	H	H	H	H	CH ₃	S	CH ₂ Cl	3-OC ₂ H ₅	4-SO ₂ C ₂ H ₅	107-111
85	Cl	CH ₃	H	H	H	CH ₃	S	CH ₂ Cl	H	4-SO ₂ CH ₃	polotuhá látká
86	Cl	H	H	H	H	CH ₃	SO ₂	CH ₃	3-Cl	4-SO ₂ C ₂ H ₅	190-193
87	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	H	S	CH ₃	3-OC ₂ H ₅	4-SO ₂ C ₂ H ₅	olej
88	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	H	SO ₂	CH ₃	3-OC ₂ H ₅	4-SO ₂ C ₂ H ₅	olej
89 ^{c)}	NO ₂	H	H	H	H	H	S	CH ₃	H	4-CF ₃	olej
90 ^{d)}	NO ₂	H	H	H	H	H	S	CH ₃	H	4-CF ₃	olej
91 ^{e)}	NO ₂	H	H	H	H	H	S	CH ₃	H	4-CF ₃	190-195
92	Cl	CH ₃	H	H	H	H	S	CH ₃	3-OC ₂ H ₅	4-SO ₂ C ₂ H ₅	olej
93	Cl	CH ₃	H	H	H	H	SO ₂	CH ₃	3-OC ₂ H ₅	4-SO ₂ C ₂ H ₅	olej

- Legenda:
- a) produkt připraven v příkladu 2
 - b) produkt připraven v příkladu 3
 - c) sůl s triethylaminem
 - d) sodná sůl
 - e) měďnatý chelát

Screeningové testy herbicidního účinku

Jak již bylo výše uvedeno, jsou sloučeniny vyrobené shora popsaným postupem fyto-toxické a lze je s úspěchem používat k hubení různých druhů rostlin. Vybrané sloučeniny podle výsledku byly následujícími způsobem testovány jako herbicidy.

Test preemergetního herbicidního účinku

Jeden den před ošetřením se do hlinitopísčité půdy do řádků uspořádaných napříč ploché misky zasijí semena sedmi různých druhů plevelů. Každý druh se sije vždy do jednoho řádku. Vysévají se semena následujících pokusných rostlin:

bér zelený (*Setaria viridis*) (FT)
ježatka kuří noha (*Echinochloa crus galli*) (WG)
oves hluchý (*Avena fatua*) (WO)
povíjnice (*Ipomoea lacunosa*) (AMG)
abutilon (*Abutilon theophrasti*) (VL)
bříkev sítinovitá (*Brassica juncea*) (MD)
šáchor (*Cyperus esculentus*) (YNG)

Vysévá se dostatečné množství semen tak, aby po vzejití bylo v každém řádku zhruba 20 až 40 klíčících rostlin (v závislosti na velikosti rostlin).

Za použití analytických vah se na kousek pergaminového papíru naváží 600 mg testované sloučeniny, papír i se sloučeninou se vloží do širokohrdlé banky o objemu 60 ml a testovaná látka se rozpustí ve 45 ml acetonu nebo jiného vhodného rozpouštědla. 18 ml tohoto roztoku se přenese do širokohrdlé banky o objemu 60 ml a zředí se 22 ml směsí vody a acetonu (19 : 1) s obsahem polyoxyethylensorbitan-monolaurátu jako emulgátoru v takovém množství, aby finální roztok obsahoval 0,5 % obj. tohoto emulgátoru. Osetá miska se pak na postřikovém stole postříká výsledným roztokem v množství odpovídajícím 748 litrům/ha. Aplikační dávka testované sloučeniny činí 4,48 kg/ha.

Po ošetření se misky umístí do skleníku s teplotou 21 až 27 °C, kde se podle potřeby zalévají. Za dva týdny po ošetření se srovnáním se stavem stejně starých neošetřených kontrolních rostlin zjistí stupeň poškození nebo vyhubení pokusných rostlin. Stav každého druhu pokusné rostliny se vyhodnocuje za použití stupnice od 0 do 100 %, kde 0 % znamená žádné poškození a 100 % úplné zničení rostliny

Výsledky tohoto testu jsou uvedeny v následující tabulce II.

T a b u l k a II

Herbicidní účinnost při preemergentní aplikaci (aplikační dávka 4,48 kg/ha)

sloučenina číslo	FT	WG	WO	AMG	VL	MD	YND
1	30	20	10	30	100	90	80
2	20	30	10	0	100	100	0
3	100	100	100	100	100	100	80
4	100	100	100	100	100	100	80
5	100	100	30	100	100	100	80
6	100	100	100	100	100	100	80
7	90	100	90	85	100	100	80
8	100	100	100	95	100	100	80
9	100	100	95	80	100	100	70
10	100	100	100	100	100	100	80
11	100	100	20	50	100	100	40
12	100	100	100	100	100	100	0
13	100	100	100	60	100	100	30
14	100	100	100	90	100	100	80
15	100	100	100	100	100	100	80
16	100	100	100	100	100	100	80
17	100	100	90	80	100	100	30
18	100	100	100	100	100	100	80
19	100	100	100	80	100	100	30
20	100	100	100	100	100	100	80
21	100	100	10	70	100	85	40
22	100	100	100	100	100	100	80
23	100	95	100	60	100	100	50
24	100	100	100	100	100	100	80
25	90	90	10	40	100	100	80
26	100	100	100	100	100	100	80
27	100	100	100	100	100	100	80
28	100	100	100	85	100	100	80
29	100	100	100	100	100	100	80
30	100	100	100	100	100	100	90
31	100	100	20	100	100	100	80
32	100	100	100	90	100	100	90
33	100	90	50	20	100	100	80

sloučenina číslo	FT	WG	WO	AMG	VL	MD	YND
34	50	50	0	40	100	100	30
35	100	80	50	40	100	100	80
36	100	100	40	100	100	100	80
37	100	100	90	100	100	100	80
38	100	100	50	100	100	100	80
39	100	70	30	0	80	80	0
40	0	0	10	0	80	100	0
41	100	100	100	100	100	100	80
42	100	100	100	10	100	100	80
43	100	100	100	100	100	100	80
44	100	100	100	60	100	100	40
45	100	100	100	100	100	100	85
46	100	100	100	100	100	100	85
47	100	100	100	40	100	100	80
48	100	100	100	20	100	100	30
49	100	0	0	0	0	0	0
50	100	100	100	80	100	100	80
51	100	100	100	80	100	100	80
52	100	85	90	10	100	95	10
53	100	100	100	100	100	100	80
54	100	100	100	80	100	100	80
55	0	0	0	0	0	0	0
56	100	100	100	80	100	100	80
57	60	80	60	20	100	100	20
58	100	100	100	90	100	100	80
59	100	100	100	90	100	100	80
60	100	100	100	95	100	100	80
61	100	100	100	100	100	100	80
62	100	30	100	30	100	100	75
63	100	100	100	100	100	100	80
64	100	100	100	100	100	100	80
65	100	100	100	100	100	100	80
66	100	100	95	100	100	100	80

sloučenina číslo	FT	WG	WO	AMG	VL	MD	YNG
67	100	100	100	100	100	100	70
68	100	100	10	70	100	100	30
69	100	0	0	0	100	80	0
70	100	100	100	100	100	100	80
71	100	100	100	100	100	100	80
72	100	100	100	100	100	100	80
73	100	100	100	100	100	100	80
74	100	100	100	100	100	100	80
75	0	0	0	0	80	90	0
76	100	100	95	100	100	100	80
77	100	100	100	100	100	100	80
78	100	100	100	100	100	100	80
79	100	100	50	100	100	100	80
80	100	100	100	100	100	100	80
81	100	100	100	100	100	100	80
82	100	100	70	80	100	100	70
83	100	90	90	20	100	100	30
84	100	100	100	100	100	100	80
85	100	100	85	100	100	100	80
86	100	100	100	100	100	100	80
87	100	100	95	90	100	100	0
88	100	100	100	100	100	100	50
89	100	100	100	90	100	100	80
90	100	100	100	100	100	100	80
91	100	100	80	40	100	100	10
92	100	100	100	100	100	100	80
93	100	100	100	100	100	100	80

Test postemergentního herbicidního účinku

Tento test se provádí stejným způsobem jako předcházející test preemergentní herbicidní účinnosti, pouze s tím rozdílem, že se semena sedmi různých druhů plevelů zajistí 10 až 12 dnů před ošetřením. Rovněž zálivka ošetřených misek se provádí tak, aby voda smáčela povrch půdy a ne listy vzešlých rostlin.

Výsledky testu postemergentního herbicidního účinku jsou uvedeny v následující tabulce III.

T a b u l k a III

Herbicidní účinnost při postemergentní aplikaci
(aplikační dávka 4,48 kg/ha)

sloučenina číslo	FT	WG	WO	AMG	VL	MD	YNG
1	10	20	0	20	60	30	30
2	100	50	20	75	100	100	10
3	100	100	80	80	90	100	60
4	100	85	90	90	90	100	70
5	80	85	80	90	100	100	70
6	100	80	80	90	95	100	70
7	80	80	80	80	80	100	30
8	100	85	80	80	100	100	30
9	100	90	100	80	100	100	40
10	100	100	85	85	90	100	30
11	85	95	100	90	100	100	10
12	100	100	100	100	100	100	90
13	100	100	100	100	100	100	30
14	100	90	100	90	100	100	30
15	100	100	100	85	95	90	10
16	100	90	85	95	95	100	60
17	90	85	75	60	80	60	0
18	70	80	20	95	95	100	0
19	50	30	30	90	80	20	0
20	100	100	90	90	85	100	10
21	100	100	100	90	60	60	0
22	85	100	80	95	95	85	60
23	20	20	20	60	90	85	10
24	100	90	85	95	95	85	30

sloučenina číslo	FT	WG	WO	AMG	VL	MD	YNG
25	60	75	0	80	80	80	30
26	60	80	80	80	80	95	30
27	100	90	85	100	95	100	60
28	95	80	80	80	80	100	60
29	95	85	20	90	90	90	30
30	100	85	80	80	85	100	30
31	90	80	20	85	90	85	30
32	95	85	90	90	90	85	30
33	0	75	10	60	85	100	20
34	0	60	0	40	80	80	0
35	80	80	80	60	10	100	80
36	100	100	100	100	100	100	80
37	100	10	100	85	10	100	40
38	100	100	100	100	100	100	50
39	100	50	80	90	100	100	10
40	10	10	10	0	0	85	0
41	100	100	100	100	100	100	80
42	100	100	100	100	100	100	90
43	100	100	100	100	100	100	80
44	100	100	100	100	100	100	30
45	100	100	100	100	100	100	90
46	100	100	100	100	100	100	85
47	100	100	100	100	100	100	70
48	100	100	100	100	100	100	30
49	10	0	10	0	0	0	0
50	100	100	100	100	100	100	80
51	100	100	100	100	100	100	80
52	100	90	100	80	100	100	10
53	100	100	100	100	100	100	80
54	100	100	100	100	100	100	80
55	0	0	0	0	0	0	0
56	100	100	100	100	100	100	70
57	60	50	80	20	20	50	0

sloučenina číslo	FT	WG	WO	AMG	VL	MD	YNG
58	100	100	100	100	100	100	90
59	100	100	100	100	100	100	90
60	100	100	90	100	100	100	30
61	100	100	100	100	100	100	90
62	100	10	80	30	80	50	0
63	100	100	95	90	100	100	70
64	100	100	100	100	100	100	30
65	100	100	100	100	100	100	60
66	100	100	100	100	100	100	30
67	100	100	100	100	100	100	0
68	70	100	80	100	100	100	20
69	0	20	0	20	80	80	0
70	80	100	90	100	100	100	30
71	95	100	95	100	100	100	30
72	100	100	95	80	100	100	0
73	100	100	100	100	100	100	100
74	100	100	100	100	100	100	100
75	0	0	0	0	100	100	0
76	100	100	100	100	100	100	90
77	100	100	100	100	100	100	70
78	100	100	100	100	100	100	20
79	100	100	90	100	100	100	30
80	95	90	90	100	90	100	20
81	100	100	100	100	100	100	100
82	100	100	90	100	100	100	70
83	100	100	100	40	100	100	30
84	100	100	100	100	100	100	80
85	100	100	100	100	100	100	80
86	100	100	100	100	100	100	80
87	50	100	50	90	90	100	0
88	100	90	95	100	100	100	30
89	20	80	80	80	100	100	30
90	100	100	80	100	100	100	70
91	0	50	10	40	60	80	0
92	100	100	100	100	100	100	70
93	85	90	85	80	80	100	10

Sloučeniny obecného vzorce I a jejich soli jsou užitečné jako herbicidy a lze je aplikovat v různých koncentracích různými cestami. V praxi se sloučeniny obecného vzorce I a jejich soli zpracovávají na herbicidní prostředky tak, že se v herbicidně účinných množstvích mísí s nosiči a pomocnými látkami normálně používanými pro usnadnění dispergování účinných látek pro aplikace v zemědělství, přičemž je vždy třeba mít na zřeteli, že aplikační forma a aplikační metoda mohou ovlivnit účinnost aktivních látek při dané aplikaci. Tak je možno zmíněné herbicidně účinné sloučeniny a jejich soli upravovat na granule s poměrně velkými částicemi, na smáčitelné prášky, emulgovatelné koncentráty, popraše, suspenzní koncentráty, roztoky nebo na libovolné jiné známé typy prostředků, a to v závislosti na žádaném způsobu aplikace. Shora uvedené prostředky mohou obsahovat již zhruba od 0,5 % až do cca 95 % hmotnostních nebo více účinné složky. Herbicidně účinné množství závisí na charakteru semen nebo rostlin, které se mají potírat a aplikační dávky se pohybují zhruba od 0,011 do 11,2 kg/ha, s výhodou zhruba od 0,022 do 4,5 kg/ha.

Smáčitelné prášky jsou ve formě jemných částic, které se snadno dispergují ve vodě nebo jiných disperzních prostředcích. V konečné podobě se smáčitelný prášek aplikuje na půdu buď jako suchý prášek nebo jako disperze ve vodě nebo jiné kapalině. Typickými nosiči pro přípravu smáčitelných prášků jsou například valchařská hlínka, kaolinické hlínky, různé modifikace oxidu křemičitého a jiná snadno smáčitelná organická nebo anorganická ředidla. Smáčitelné prášky se normálně připravují tak, aby obsahovaly zhruba od 5 do 95 % účinné složky a obvykle rovněž obsahují malé množství smáčedla, dispergátoru nebo emulgátoru k usnadnění smáčení a dispergování.

Emulgovatelnými koncentráty jsou homogenní kapalně prostředky dispergovatelné ve vodě nebo jiných disperzních prostředcích, kteréžto prostředky mohou obsahovat buď pouze účinnou látku nebo její sůl spolu s kapalným nebo pevným emulgátorem, nebo mohou rovněž obsahovat kapalnou nosič, jako xylen, vyšší aromatické frakce ropy, isofofon a jiná netěkavá organická rozpouštědla. Pro aplikace jako herbicidy se tyto koncentráty dispergují ve vodě nebo jiném kapalném nosiči a na ošetřovaný povrch se normálně aplikují postřikem. Obsah základní účinné složky se může pohybovat v širokých mezích v závislosti na tom, jakým způsobem bude prostředek aplikován, obecně se však obsah účinné látky pohybuje v rozmezí zhruba od 0,5 do 95 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost herbicidního prostředku.

Granulované preparáty, v nichž je účinná látka nanášena na relativně velkých částicích, se na plochu, na níž se má hubit vegetace, obvykle aplikují bez ředění. Mezi typické nosiče pro přípravu granulovaných prostředků náleží písek, valchařská hlínka, attapulgitová hlínka, benzonické hlínky, montmorillonitické hlínky, vermiculit, perlit a jiné organické nebo anorganické materiály, které buď absorbují, nebo které je možno povlékat účinnou složku. Granulované prostředky se normálně vyrábějí tak, aby obsahovaly zhruba 5 až 25 % účinné složky, která rovněž může obsahovat povrchově aktivní činidla, jako vyšší aromatické frakce ropy, kerosen nebo jiné ropné frakce, nebo rostlinné oleje, nebo/a zahušňovadla, jako dextriny, klovatinu nebo syntetické pryskyřice.

Mezi typická smáčedla, dispergátory a emulgátory používané v agrochemických prostředcích náleží například alkyl- a alkylarylsulfonáty a -sulfáty a jejich soli, vícemocné alkoholy, polyethoxylované alkoholy, estery a aminy mastné řady, a další

typy povrchově aktivních činidel, z nichž četné jsou komerčně dostupné. Povrchové aktivní činidlo, pokud se používá, je v herbicidním prostředku normálně obsaženo v množství od 0,1 do 15 % hmotnostních.

Při aplikaci do půdy jsou vhodné zejména popraše, což jsou volně tekoucí směsi účinné složky s jemně rozmělněnými pevnými materiály, jako mastkem, hlinkami, moučkami a jinými organickými a anorganickými pevnými látkami, které slouží jako dispergátory a nosiče účinné látky.

K specifickým účelům se používají pasty, což jsou homogenní suspenze jemně rozmělněné pevné účinné látky v kapalném nosiči, jako je voda nebo olej. Tyto prostředky normálně obsahují zhruba 5 až 95 % hmotnostních účinné látky a k usnadnění dispergování mohou rovněž obsahovat malé množství smáčedla, dispergátoru nebo emulgátoru. Pro aplikaci se pasty normálně ředí a na ošetřovaný povrch se aplikují jako postřik.

Mezi další vhodné prostředky pro herbicidní aplikace náleží jednoduché roztoky účinné látky v dispergačním prostředí, v němž je tato látka v žádané koncentraci úplně rozpustná, jako je aceton, alkylované naftaleny, xylen a jiná organická rozpouštědla. Používat lze rovněž tlakové spreje, typicky aerosoly, v nichž je účinná látka v jemně rozmělněné formě rozprašována v důsledku odpařování nízkovroucího kapalného nosiče, jako některého freonu.

Fytotoxické prostředky podle vynálezu lze na rostliny aplikovat běžným způsobem. Tak popraše a kapalné preparáty lze na rostliny aplikovat za použití tlakových poprašovačů, pásových a ručních postřikovačů a rosičů. Zmíněné prostředky lze rovněž aplikovat z letadel ve formě popraše nebo postřiku, jakož i metodami používajícími ultrazvukových objemů, protože sloučeniny podle vynálezu jsou účinné již ve velmi nízkých dávkách. Jako typický příklad způsobu modifikace nebo potlačení růstu klíčících semen nebo vzešlých klíčících rostlin je možno uvést aplikaci práškových a kapalných preparátů do půdy, za použití běžných metod, a zapravení preparátu do půdy do hloubky alespoň 1,2 cm pod povrch půdy. Není nezbytně nutné herbicidní prostředky s půdními částicemi mechanicky mísit, takže zmíněné prostředky lze rovněž aplikovat pouhým postřikem nebo poházením na povrch půdy. Fytotoxické prostředky lze rovněž aplikovat přidáním do vody sloužící k závlahám ošetřovaných ploch. Tento způsob aplikace umožňuje proniknutí prostředků do půdy, která tuto závlahovou vodu absorbuje. Popraše, granuláty nebo kapalné prostředky aplikované na povrch půdy lze pod povrch půdy zapravit běžným způsobem, jako za použití diskového kultivátoru, bran nebo jiných zařízení.

V následující části jsou popsány příklady herbicidních prostředků obsahujících účinné látky podle vynálezu. Herbicidně účinné sloučeniny uvedené v těchto příkladech lze rovněž nahradit solemi těchto herbicidních látek.

Emulgovatelné koncentráty

Obecný předpis

<u>složka</u>	<u>obsah (%)</u>
herbicidně účinná látka	5 - 55
povrchově aktivní činidlo (činidla)	5 - 25
rozpouštědlo (rozpouštědla)	20 - 90
	100 %

Konkrétní předpis

<u>složka</u>	<u>obsah (%)</u>
herbicidně účinná látka	24
vhodná směs v oleji rozpustných sulfonátů a polyoxyethylenetherů	10
polární rozpouštědlo	27
ropný uhlovodík	39
	100 %

Smáčitelné prášky

Obecný předpis

<u>složka</u>	<u>obsah (%)</u>
herbicidně účinná látka	3 - 90
smáčedlo	0,5 - 2
dispergátor	1 - 8
ředidlo (ředidla)	8,5 - 87
	100 %

Konkrétní předpis

<u>složka</u>	<u>obsah (%)</u>
herbicidně účinná látka	80
natrium-dialkylnaftalensulfonát	0,5
natriumsulfonát	7
attapelgitová hlínka	12,5
	100 %

Vytlačované granuláty

obecný předpis

<u>složka</u>	<u>obsah (%)</u>
herbicidně účinná látka	1 - 20
pojídlo	0 - 10
ředidlo (ředidla)	70 - 99
	100 %

Konkrétní předpis

<u>složka</u>	<u>obsah (%)</u>
herbicidně účinná látka	10
lignisulfonát	5
uhličitan vápenatý	85
	100 %

Suspenzní koncentráty

Obecný předpis

<u>složka</u>	<u>obsah (%)</u>
herbicidně účinná látka	20 - 70
povrchově aktivní činidlo (činidla)	1 - 10
suspendační činidlo (činidla)	0,05 - 1
neumrzoucí přísada	1 - 10
antimikrobiální činidlo	1 - 10
protipěnová přísada	0,1 - 1
rozpuštědlo	7,95 - 77,85
	100 %

Konkrétní předpis

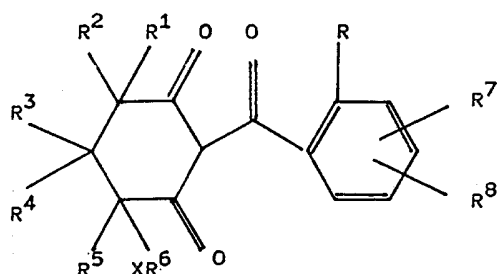
<u>složka</u>	<u>obsah (%)</u>
herbicidně účinná látka	45
polyoxyethylenether	5
attagel	0,05
propylenglykol	10
1,2-benzisothiazolin-2-on	0,03
silikonové činidlo proti pění	0,02
voda	39,9
	100 %

Používají-li se v herbicidních prostředcích podle vynálezu jako účinné složky soli, doporučuje se používat ty soli, které jsou zemědělsky upotřebitelné.

Fytotoxické prostředky podle vynálezu mohou rovněž obsahovat další přísady, jako například hnojiva, další herbicidy a další pesticidy, které se používají samy jako pomocné látky nebo v kombinaci s libovolnými výše popsanými pomocnými látkami. Mezi minerální hnojiva, použitelná ke kombinování s účinnými složkami náležejí například dusičnan amonný, močovina a superfosfát.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 2-(2-subst.benzoyl)-4-(subst.oxy nebo subst.thio)-1,3-cyklohexandion obecného vzorce I



(I),

ve kterém

- | | |
|---------------|--|
| X | znamená oxyskupinu, thioskupinu, sulfinylovou skupinu nebo sulfonylovou skupinu, |
| R | představuje atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, trifluormethoxyskupinu, difluormethoxyskupinu, nitroskupinu, kyanoskupinu, halogenalkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku nebo zbytek R^aSO_n- , kde n má hodnotu 0 nebo 2 a R^a znamená alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinu nebo difluormethylovou skupinu, |
| R^1 | představuje atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo substituovanou fenylovou skupinu, |
| R^2 | znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo |
| R^1 a R^2 | společně tvoří alkylenovou skupinu se 2 až 5 atomy uhlíku, |
| R^3 | představuje atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo substituovanou fenylovou skupinu s tím omezením, že R^1 a R^3 neznamenaají oba fenylovou nebo substituovanou fenylovou skupinu, |
| R^4 | znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, |
| R^5 | představuje atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, |
| R^6 | znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu a |

R^7 a R^8

nezávisle na sobě znamenají vždy

- (1) atom vodíku,
- (2) atom halogenu,
- (3) alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- (4) alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- (5) trifluormethoxyskupinu,
- (6) kyanoskupinu,
- (7) nitroskupinu,
- (8) halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- (9) zbytek R^bSO_n- , v němž n je celé číslo o hodnotě 0, 1 nebo 2 a R^b znamená
 - (a) alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
 - (b) alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, substituovanou halogenem nebo kyanoskupinou,
 - (c) fenylovou skupinu nebo
 - (d) benzylovou skupinu,
- (10) zbytek $-NR^cR^d$, v němž R^c a R^d nezávisle na sobě znamenají vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- (11) zbytek $R^cC(O)-$, v němž R^c znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- (12) zbytek $-SO_2NR^cR^d$, v němž R^c a R^d mají shora uvedený význam, nebo
- (13) zbytek $-N(R^c)C(O)R^d$, v němž R^c a R^d mají shora uvedený význam.

nebo jeho sůl, a inertiální nosič.

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

R znamená atom chloru nebo bromu, methylovou skupinu, methoxyskupinu, nitroskupinu, trifluormethylovou skupinu nebo methylsulfonylovou skupinu,

$R^1, R^2, R^3,$
 R^4 a R^5
 R^6

představují vždy atom vodíku nebo methylovou skupinu,

znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu,

 R^7 a R^8

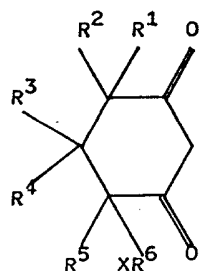
nezávisle na sobě znamenají vždy

- (1) atom vodíku,
- (2) atom halogenu,
- (3) alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- (4) alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- (5) trifluormethoxyskupinu,
- (6) kyanoskupinu,
- (7) nitroskupinu,
- (8) halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

- (9) zbytek R^bSO_n- , v němž n má hodnotu 0, 1 nebo 2 a R^b znamená
- (a) alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
 - (b) alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, substituovanou halogenem nebo kyanoskupinou,
 - (c) fenyllovou skupinu nebo
 - (d) benzylovou skupinu,
- (10) zbytek $-NR^cR^d$, kde R^c a R^d nezávisle na sobě znamenají vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- (11) zbytek $R^eC(O)-$, kde R^e představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- (12) zbytek $SO_2NR^cR^d$, kde R^c a R^d mají shora uvedený význam nebo
- (13) zbytek $-N(R^c)C(O)R^d$, kde R^c a R^d mají shora uvedený význam.

3. Prostředek podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém R^7 a R^8 nezávisle na sobě znamenají vždy atom vodíku, chloru, fluoru či bromu, methylovou skupinu, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, trifluormethoxykupinu, kyanoskupinu, nitroskupinu, trifluormethylovou skupinu, zbytek R^bSO_n- , kde n má hodnotu 0 nebo 2 a R^b znamená methylovou chlormethylovou, trifluormethylovou, ethylovou nebo n-propylovou skupinu, zbytek $R^eC(O)-$, kde R^e znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo zbytek $SO_2NR^cR^d$, kde R^c a R^d mají shora uvedený význam a zbývající obecné symboly mají význam jako v bodu 3, přičemž zbytek R^7 je navázán v poloze 3 a zbytek R^8 v poloze 4.

4. Způsob výroby účinných látek obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačující se tím, že na dion obecného vzorce II

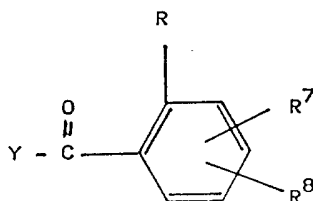


(II),

ve kterém

R^1 až R^6 a X mají shora uvedený význam,

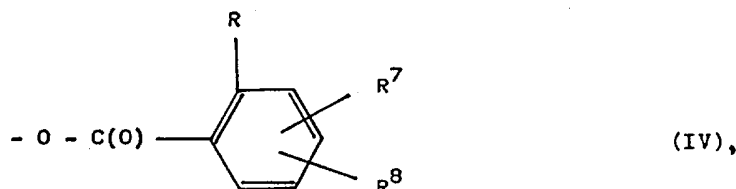
nechá reagovat se substituovaným benzoylderivátem obecného vzorce III



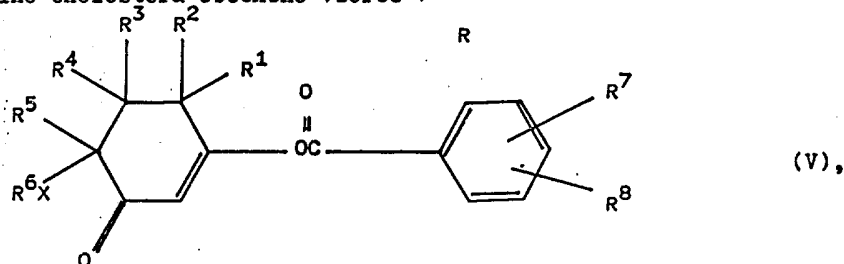
(III),

ve kterém
R, R⁷ a R⁸
Y

mají shora uvedený význam a představuje atom halogenu, alkylkarbonyloxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, alkoxykarbonyloxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části nebo zbytek obecného vzorce IV



příčemž R, R⁷ a R⁸ v této části molekuly jsou shodné s odpovídajícími zbytky ve shora uvedeném benzoylderivátu, v organickém rozpouštědle, jako v methylenchloridu, toluenu, ethylacetátu nebo dimethylformamidu, v přítomnosti alespoň 1 mol středně silné báze, za vzniku intermediárního enolesteru obecného vzorce V



ve kterém

R až R⁸ a X

mají shora uvedený význam,

který se pak při teplotě pod 50 °C, s výhodou 20 až 40 °C, podrobí reakci s 1 až 4 mol středně silné báze a 0,01 až 0,5 mol nebo více zdroje kyanidových iontů, za vzniku sloučeniny obecného vzorce I.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že se použije výchozí látka obecného vzorce III, v němž Y znamená atom halogenu a zbývající obecné symboly mají shora uvedený význam, jako středně silná báze se použije trialkylamin obsahující v každé alkylové části 1 až 6 atomů uhlíku, pyridin, uhličitán alkalického kovu nebo fosforečnan alkalického kovu a jako zdroj kyanidových iontů kyanid alkalického kovu, kyanhydrin methyl-alkylketonu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, kyanhydrin benzaldehydu nebo alifatického aldehydu se 2 až 5 atomy uhlíku, kyanhydrin cyklohexanonu, kyanid zinečnatý, trialkylsilylkyanid obsahující nižší alkylové skupiny nebo kyanovodík.
6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že se použije výchozí látka obecného vzorce III, v němž Y znamená atom chloru a zbývající obecné symboly mají shora uvedený význam, jako středně silná báze se použije trialkylamin s 1 až 6 atomy uhlíku v každé alkylové části, pyridin, uhličitán sodný nebo fosforečnan sodný a jako zdroj kyanidových iontů kyanid draselný, kyanhydrin acetonu nebo kyanovodík.