

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

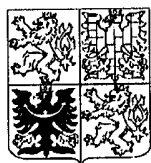
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1663-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **06. 12. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **06.12.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/352009**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 09. 97**
(Věstník č. 9/97)

(86) PCT číslo: **PCT/US95/15840**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/17829**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 D 213/69
C 07 D 213/61
C 07 D 213/64
C 07 D 213/68
A 01 N 43/30

(71) Přihlášovatel:

ZENECA LIMITED, London, GB;

(72) Původce:

Kanne David B., Corte Madera, CA, US;

(74) Zástupce:

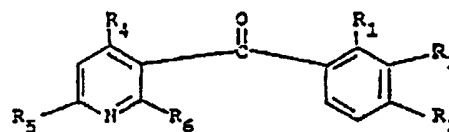
**Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
11000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**3-benzoylpyridinové deriváty, jejich pří-
prava a jejich herbicidní použití**

(57) Anotace:

Herbicidní sloučeniny mající obecný vzorec (I), ve kterém R₁ znamená atom vodíku nebo halogenu, alkylovou nebo halogenalkylovou skupinu, alkoxy skupinu nebo halogenalkoxy skupinu, alkoxyalkylovou skupinu, nitroskupinu, kyanoskupinu, thiokyanoskupinu, nebo R₇S(O)_m-; R₂ a R₃ nezávisle znamenají atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu, alkoxy skupinu nebo halogenalkoxy skupinu, alkoxyalkylovou skupinu, nitroskupinu, R₈S(O)₂O- nebo R₈S(O)_n- kyanalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylovou nebo benzylovou skupinu, NR₉R₁₀, R₁₁CO-, SO₂NR₁₂R₁₃, N(R₁₄)COR₁₅; R₄ znamená atom vodíku, atom halogenu nebo hydroxyskupinu; R₅ znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo trifluoromethylovou skupinu a R₆ znamená atom vodíku, atom halogenu nebo hydroxyskupinu, přičemž R₄ a R₆ mohou být totožné nebo rozdílné za předpokladu, že R₄ a R₆ neznamenaají oba atom vodíku; a jejich zemědělsky přijatelné soli.



CZ 1663-97 A3

3-benzoylpyridinové deriváty, jejich příprava a jejich herbicidní použití

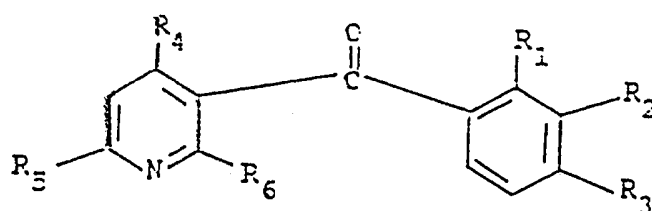
č.j.	0 4 1 2 0 4
DOŠLO	29. V. 97
UŘAD PRŮMYSLového VLASTNICTVÍ	PŘÍL.

Oblast techniky

Vynález se týká , určitých substituovaných pyridylfenylketonů, které vykazují herbicidní aktivitu.

Podstata vynálezu

Jak již bylo uvedeno, předmětem vynálezu jsou sloučeniny, u nichž bylo zjištěno, že vykazují herbicidní aktivitu, a které mají následující strukturní vzorec:



ve kterém

R_1 znamená atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku; halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku, nitroskupinu, kyanoskupinu, thiokyanoskupinu, nebo $R_7S(O)_m$ - kde m znamená 0, 1 nebo 2 a R_7 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_2 a R_3 nezávisle znamenají atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku, nitro skupinu, $R_8S(O)_2O-$ nebo $R_8S(O)_n-$ kde n znamená 0, 1 nebo 2 a R_8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylovou nebo benzylovou skupinu, NR_9R_{10} , ve které R_9 a R_{10} znamenají nezávisle atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, $R_{11}CO-$, ve které R_{11} znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, $SO_2NR_{12}R_{13}$, ve které R_{12} a R_{13} znamenají nezávisle atom vodíku, alkylovou nebo halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, $N(R_{14})COR_{15}$, ve které R_{14} a R_{15} znamenají nezávisle atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_4 znamená atom vodíku, atom halogenu nebo hydroxy skupinu;

R_5 znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo trifluoromethylovou skupinu; a

R_6 znamená atom vodíku, atom halogenu nebo hydroxy skupinu;

přičemž R_4 a R_6 mohou být totožné nebo rozdílné za předpokladu, že R_4 a R_6 neznamenaají oba atom vodíku

a pokud jak R_4 , tak R_6 znamená atom halogenu, potom mohou být tyto halogeny buď identické nebo odlišné; a jejich zemědělsky přijatelné soli.

Vynález se výhodně týká sloučenin výše uvedeného strukturního vzorce, ve kterých

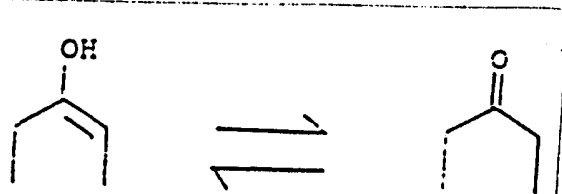
R_1 neznámá atom vodíku, přičemž nejvýhodněji znamená atom halogenu, methylovou skupinu, trifluoromethylovou skupinu, methoxyskupinu, trifluoromethoxyskupinu nebo nitroskupinu;

R_2 a R_3 znamenají nezávisle atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, trifluoromethylovou skupinu, trifluoromethoxyskupinu, nitroskupinu, $R_5S(O)_2O-$ nebo $R_5S(O)_n$, ve které n znamená 0, 1 nebo 2 a R_6 znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo chloromethylovou skupinu; alkoxykupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, nebo $SO_2NR_{12}R_{13}$; za předpokladu, že R_2 a R_3 neznámají oba atom vodíku; a

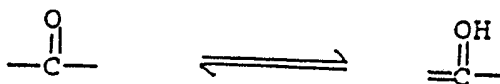
R_4 znamená hydroxyskupinu.

U jednoho výhodného provedení znamená jak R_4 tak R_6 hydroxyskupinu. U dalšího výhodného provedení znamená R_4 hydroxyskupinu a R_6 atom halogenu.

Vzhledem k tautomerii, mohou buď obě nebo jedna z hydroxyskupin prezentovaných substituentem R_4 nebo R_6 existovat v ketoformě, tj.:



a rovněž tak můstková karboxylová skupina může mít druhou formu:

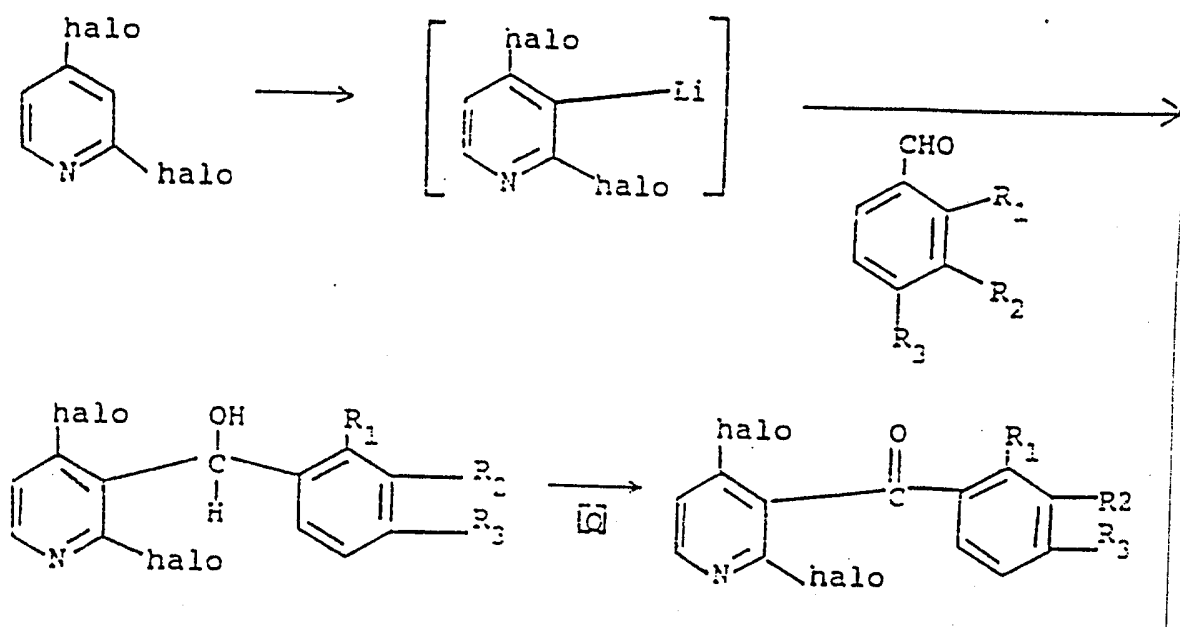


z čehož vyplývá, že sloučeniny podle vynálezu mohou mít celou řadu různých strukturních vzorců.

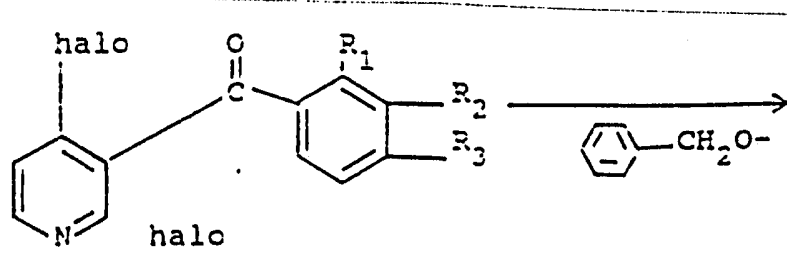
Výraz „herbicid“, jak je zde uveden, znamená sloučeninu nebo kompozici, která nepříznivým způsobem ovlivňuje nebo modifikuje růst rostlin. Výrazem „herbicidně účinné množství“, se zde rozumí libovolné množství této sloučeniny nebo kompozice, které způsobí nepříznivou modifikaci růstu rostlin. Výrazem „rostliny“ se zde rozumí klíčící semena, vyvstávající semenáče a vyvinutá vegetace včetně kořenů a nadzemních částí. Taková kontrola nebo modifikace růstu zahrnuje všechny odchylky od normálního vývoje rostlin, a spadá sem úplné zahubení rostliny, retardace růstu, defoliace, vadnutí, regulace růstu, bránění v růstu, spálení listů, zastavení růstu a pod.

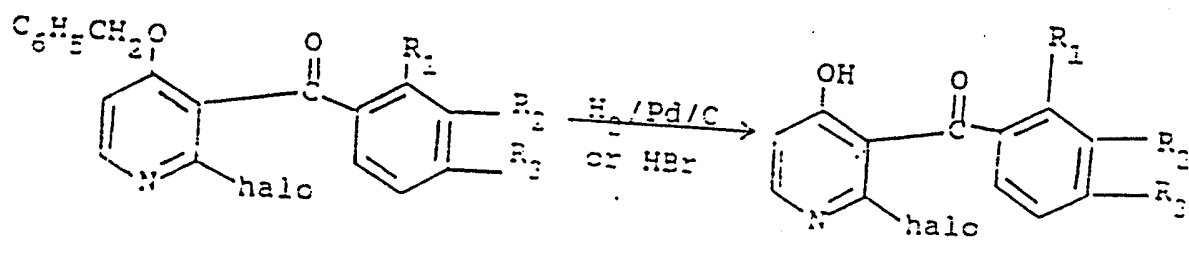
Zjistilo se, že sloučeniny podle vynálezu jsou aktivními herbicidy, a to jak preemergentními herbicidy, tak postemergentními herbicidy. Preemergentní herbicidy se aplikují před tím, než vegetační semenáče vzejdou půdy; zatímco postemergentní herbicidy se aplikují s cílem kontrolovat nebo hubit již existující vegetaci.

Sloučeniny podle vynálezu, ve kterých jak R_4 tak R_5 znamená atom halogenu, lze připravit z odpovídajících dihalogenpyridinů metalací lithiumpiisopropylamidem, lithiumtetramethylpiperidinem nebo jinou silnou bází, propláchnutím vhodným benzaldehydem za vzniku karbinolu, a následnou oxidací tohoto karbinolu na keton, například oxidem manganičitým nebo oxidem chromovým nebo pomocí Swernovy oxidace oxalylchloridem.



Sloučeniny, ve kterých R_4 znamená hydroxyskupinu lze připravit z dihalogensloučenin zpracováním pomocí jednoho ekvivalentu benzyloxidu za vzniku benzyletheru, který se může následně odstranit hydrogenolyticky za použití palladia nebo pomocí nasyceného bromovodíku:





Sloučeniny , ve kterých jak R₄ tak R₅ znamená hydroxyskupinu, lze podobně připravit reakcí 2,4-dihydroxypyridinu s vhodnou kyselinou benzoovou v kyselině polyfosforečné a při zvýšených teplotách.

V následující části budou uvedeny reprezentativní příklady přípravy sloučenin podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava 2,4-difluoro-3-(3-ethoxy-2-methyl-4-methylsulfonylbenzoyl)pyridinu (sloučeniny č.4)

(a) Do roztoku 0,97 g (9,6 mmolů) diisopropylaminu v 9 ml tetrahydrofuranu (THF) se po kapkách přidalo 3,7 ml (9,1 mmolů) n-butyllithia v hexanu. Tento roztok se míchal 20 minut při teplotě -70°C, rychle ohřál na -40°C a po následné

ochlazení opět na -70°C se po kapkách přidal roztok 1,00 g (8,70 mmolů) 2,4-difluoropyridinu v 5 ml THF. Výsledná světle hnědá směs se míchala 50 minut při teplotě -70°C , načež se do této směsi po kapkách přidal roztok 2-methyl-3-ethoxy-4-(methylsulfonyl)benzaldehydu v 9 ml THF. Benzaldehyd lze připravit redukcí odpovídající kyseliny benzoové, kterou lze připravit například způsobem popsáným v patentu US č. 5,110,979. Výsledná hnědá směs se míchala pod dusíkem při teplotě -70°C 1 a 3/4 hodiny, načež se propláchl postupně 10 ml nasyceného roztoku chloridu amonného a 50 ml etheru. Organická fáze poskytla po promytí, přefiltrování a odpaření 2,65 g viskózního oranžového oleje, který se identifikoval pomocí spektroskopie jako karbinol odpovídající požadovanému produktu.

(b) Do roztoku produktu z kroku (a) (2,6 g, 7,3 mmolů) v toluenu (30 ml) se přidal oxid manganičitý (3,17 g, 36 mmolů). Tato směs se 5 hodin intenzivně vařila pod zpětným chladičem za stálého míchání a po uplynutí této doby přefiltrovala. Filtrační koláč se promyl toluenem. Po odstranění toluenu se získal oranžový olej.

Surový produkt po chromatografickém vyčištění poskytl oranžový polopevný materiál, který byl spektroskopicky identifikován jako požadovaný produkt.

Příklad 2

Příprava 3-(3-ethoxy-2-methyl-4-methylsulfonylbenzoyl)-2-fluoro-4-hydroxypyridinu (sloučenina č. 13)

(a) Do roztoku obsahujícího 245 mg (0,758 mmolů) produktu z příkladu 1 ve 3 ml THF udržovaného při teplotě -20°C pod dusíkem se po kapkách přidal roztok benzyloxidu připraveného v 0,5 ml THF ze 61,4 mg (0,564 mmolů) benzylalkoholu a 24 mg (0,597 mmolů) hydridu sodného (olejprostého). Získaná směs se nechala za stálého míchání pozvolna ohřát na pokojovou teplotu. Po dosažení pokojové teploty se tato směs smísila s 20 ml etheru, promyla, vysušila a přefiltrovala. Po odstranění rozpouštědla se získalo 255 mg oranžového oleje, který po následném chromatografickém čištění poskytl 102 mg žlutého oleje, který brzy ztuhnul. Spektroskopická analýza získaného produktu ukázala, že se jedná o požadovaný benzylovaný materiál.

(b) Produkt z kroku (a) (71 mg, 0,16 mmolů) se smísil se 14 mg 10% palladiového katalyzátoru na aktivním uhlí a 1 g dioxanu. Tato směs se protřepávala devět a půl hodiny, načež se do směsi přidalo dalších 7 mg katalyzátoru a směs se protřepávala další 2 hodiny. Po ukončení reakce se směs přefiltrovala a zbavila rozpouštědla, čímž se získalo 53,7 mg světle hnědé pevné látky, spektroskopicky identifikované jako požadovaný produkt.

Příklad 3

Příprava 3-(3-ethoxy-2-methyl-4-methylsulfonylbenzoyl)-2,4-pyridindionu (sloučenina č. 6)

(a) Do roztoku 2,21 g diisopropylaminu ve 20 ml tetrahydrofuranu THF se pod dusíkem při teplotě -65°C po

kapkách přidalo 8,3 ml 2,5 M n-butyllithia v hexanu. Získaný roztok se míchal 30 minut při teplotě -65°C a po uplynutí této doby se do roztoku přidalo 3,13 g (19,8 mmolů) dichloropyridinu v 5 ml THF. Výsledný hnědý roztok se míchal 45 minut při teplotě -70°C a následně se do něj přidal roztok 2,4 g (9,92 mmolů) 3-ethoxy-2-methyl-4-methylsulfonylbenzaldehydu v 10 ml THF. Tato směs se jednu hodinu intenzivně míchala pod dusíkem při teplotě -70°C . Po uplynutí této doby se propláchla 20 ml vody nasycené chloridem amonným. Získaný roztok se extrahoval 50 ml etheru. etherová vrstva se promyla, vysušila a po odpaření ve vakuu poskytla 5,4 g hnědého oleje. Tento materiál se ohřál na 70°C . Po odstranění zbývajících dichloropyridinu ve vakuu (1,33 Pa), zůstalo 3,57 g 2,4-dichloro-3-(1-hydroxy-3'-ethoxy-2'-methyl-4'-methylsulfonylbenzyl)pyridinu.

(b) Do produktu z kroku (a) v 30 ml toluenu se přidaly 4 g oxidu manganatého. Tato suspenze se vařila za mechanického míchání pod zpětným chladičem a za azeotropického odstraňování vody 7 hodin, načež se přefiltrovala. Filtrační koláč se postupně promyl vodou a etherem. Po odpaření rozpouštědla ve vakuu se získalo 2,08 g 2,4-dichloro-3-(3-ethoxy-2-methyl-4-methylsulfonylbenzoyl)pyridinu ve formě hnědé polopevné látky.

(c) Do roztoku produktu z kroku (b) (0,49 g, 1,26 mmolů) v 5 ml THF se při teplotě -20°C pod dusíkem přidala suspenze benzyloxidu (3,78 mmolů) připraveného z benzylalkoholu a oleje prostého hydridu sodného ve 2 ml THF. Reakční směs se nechala ohřát na pokojovou teplotu a míchala při této teplotě několik hodin, načež se extrahovala

mezi ether a vodu. Organické vrstvy se vysušily a po odpaření poskytly 0,5 g surového produktu. Tento produkt se chromatograficky čistil na silikagelu, za použití eluátu tvořeného 25% ethylacetátem v hexanech, a poskytl 0,177 g 2,4-dibenzyloxy-3-(3-ethoxy-2-methyl-4-methylsulfonylbenzoyl)-pyridinu ve formě žlutého viskózního oleje.

(d) Do roztoku produktu z kroku (c) (0,387 g) v 8 ml dioxanu se přidalo 110 mg 10% palladia na uhlíku (typ Degussa, zvlhčený vodou). Tato směs se následně 5 hodin protřepávala, po uplynutí této doby přefiltrovala a filtrační koláč se promyl. Po odpaření rozpouštědel se získalo 260 mg 4-hydroxy-3-(3-ethoxy-2-methyl-4-methylsulfonylbenzoyl)pyrid-2-onu.

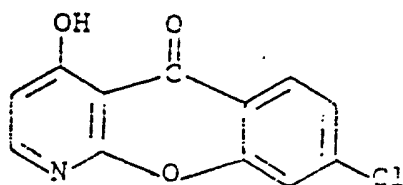
Příklad 4

Příprava 3-(2,4-dichlorobenzoyl)pyridin-2,4-dionu (sloučenina č. 1)

Tento příklad ilustruje způsob přípravy sloučeniny podle vynálezu, který zahrnuje uvedení 2,4-dihydroxypyridinu do reakce se substituovanou kyselinou benzoovou.

V baňce se smísilo 5 g (0,45 mmolu) 2,4-dihydroxypyridinu, 8,6 g (0,045 mmolu) kyseliny 2,4-dichlorobenzoové a 50 g kyseliny polyfosforečné. Tato směs se ohřála na 180°C a při této teplotě se udržovala po dobu 3 hodin. Ještě teplá směs se nalila do kádinky, a následně se zpracovala za použití ledu a methylenchloridu, čímž se získalo 0,58 g surového produktu.

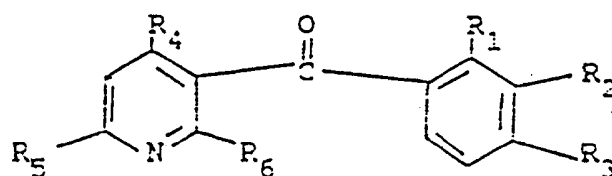
Spektroskopická analýza surového produktu ukázala přítomnost požadovaného produktu v nízkém výtěžku společně s materiálem identifikovaným jako



nebo jeho isomerem.

Tabulka I uvádí reprezentativní sloučeniny podle vynálezu připravené výše popsaným způsobem. většina sloučenin se získala ve formě olejů. Struktury získaných sloučenin se ověřily pomocí spektroskopické analýzy.

TABULKA I



Slouč. č.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
1	Cl	H	Cl	OH	H	OH
2	H	H	H	Cl	H	Cl
3	CH ₃	OC ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	Cl	H	Cl
4	CH ₃	OC ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	F	H	F
5	Cl	H	Cl	F	H	F
6	CH ₃	OC ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	OH	H	OH
7	Cl	H	Cl	H	CF ₃	OH
8	Cl	H	Cl	OH	H	Cl
9	Cl	H	Cl	OH	CH ₃	OH
10	CH ₃	OC ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	OH	H	H
11	CH ₃	OC ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	OH	H	Cl
12	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	OH	H	OH
13	CH ₃	OC ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	OH	H	F
14	CH ₃	H	SCH ₃	OH	H	OH
15	CH ₃	H	S(O)CH ₃	OH	H	OH

Testy pro určení herbicidní aktivity

U sloučenin z tabulky I se testoval herbicidní účinnost následujícím způsobem:

Určení preemergentní herbicidní aktivity

Den před ošetřením, se semena několika různých plevelů vysela do písčité zeminy obsahující pouze stopové množství organické látky. Propagační material se vysel do řádků, přičemž vždy v jednom celém řádku byla vyseta semena jednoho druhu plevelu. Pro stanovení herbicidní aktivity se použily travinové plevely *Setaria viridis* (SETVI), *Avena fatua* (AVEFA) a *Echinochloa crus-galli* (ECHCG); širokolisté plevely *Sinapis arvensis* (SINAR), *Abutilon theophrasti* (ABUTH) a *Ipomoea* související pp. (IPOSS) nebo *Ipomoea purpurea* (PHBPU). Kromě toho se vysel druh *Cyperus asculentus* (CYPES). Semena se vysela do hloubky přibližně od 1,0 do 1,5 cm a v hustotě přibližně 3 až 25 rostlin na řádek, v závislosti na jednotlivých druzích rostlin.

Odvážením 74,7 mg testovaných sloučenin do lahví a jejich následným naředěním 7 ml acetonu, který obsahoval 1% hm./hm. emulgátoru Tween 20' (polyoxyethylensorbitanmonolaurátu), jenž měl funkci povrchově aktivního činidla, a následným přidáním 7 ml deionizované vody se připravilo 14 ml roztoků testovaných sloučenin. Obsah Tweenu 20' představovalo 0,5% hm./hm. konečného rozstříkovaného objemu. Pokud to bylo zapotřebí pro rozpuštění uvedené sloučeniny, použila se rovněž další rozpouštědla, jejich obsah nepřesahoval 2 ml (15% rozstříkovaného objemu).

Postřik povrchu půdy se provedl uvnitř uzavřené lineární postřikové stolice pomocí sady trysek 30,5 cm nad úrovní půdy. Postřiková stolice se nastavila tak, aby přiváděla 748 l/ha a aplikovala 0,5 kg/ha až 4 kg/ha. Po ošetření se rostliny umístily do skleníku a zavlažovaly sprchováním seshora. Prostředí skleníku poskytovalo rostlinám přirozené i umělé osvětlení (pomocí halogenových lamp) 14 hodin denně. Denní a noční teploty se udržovaly na hodnotách 29°C resp. 21°C.

Míra regulace plevelu se vyhodnotila a zaznamenala 17 až 21 dní po ošetření jako procentická kontrola plevelu ve srovnání s růstem stejně starých rostlin stejného druhu v neošetřené kontrolní skupině. Procentickou kontrolou se rozumí celkové poškození rostlin způsobené všemi faktory, včetně inhibovaného vzejití, zastavení růstu, znetvoření (malformace), chlorózy a dalších typů poškození rostlin. Procentická kontrola je vyjádřena v rozmezí od 0% do 100%, přičemž 0% znamená, že se neprojevil žádný účinek a růst odpovídal neošetřené kontrole, a 100% znamená úplné zahubení. Výsledky těchto preemergentních testů jsou shrnuty v níže uvedené tabulce II. Pomlčka označuje, že se při této úrovni aplikace testy neprováděly.

Určení postemergentní herbicidní aktivity

Příprava půdy a vysetí semen se provedlo stejným způsobem jako v případě určování preemergentní účinnosti. Postemergentní testovací plochy se umístily do skleníku, kde se vytvořilo stejné prostředí jako v případě preemergentních

testů, a zavlažovaly sprchováním seshora. Aplikace testované sloučeniny se provedla po 10 až 12 dnech růstu (nebo ve vhodném růstovém stádiu). Travinovité plevely se postříkaly zmíněnou testovanou sloučeninou ve stádiu, kdy měly 3 až 4 listy, a širokolisté ve stádiu, kdy měly 1 až 2 listy. Plevelový druh *Cyperus asculentus* byl při aplikaci 5 až 7 cm vysoký.

Rostliny se postříkaly z výšky 30,5 cm nad listovým stejným roztokem jako v případě preemergentních testů. Aplikovaným množstvím bylo 0,5 kg/ha a 4 kg/ha. Ošetřené rostliny se následně vrátily do skleníku a denně zavlažovaly bez toho, že by se jim smáčely listy. Míra regulace plevelu se vyhodnotila a zaznamenala 17 až 21 dní po ošetření jako procentická kontrola plevelu ve srovnání s růstem stejně starých rostlin stejného druhu v neošetřené kontrolní skupině. Procentická kontrola se vyjádřila ve stejném rozmezí jako při určování preemergentní aktivity. Výsledky těchto preemergentních testů jsou shrnuty v níže uvedené tabulce III. Pomlčka označuje, že se při této úrovni aplikace testy neprováděly

TABULKA II - preemergentní testování

Sloučenina č.	Množství (kg/ha)	AVEFA	ECHCG	SETVI	ABUTH	PHBPU	IPOSS	SINAR	CYPES
1	1,5	70	95	98	100	60	-	100	85
2	4,0	0	75	60	10	0	-	100	5
3	1,2	20	20	90	0	10	-	0	0
4	4,0	60	100	90	100	70	-	100	85
5	4,0	0	0	10	75	-	10	40	5
6	0,5	95	100	100	100	-	85	100	90
7	4,0	30	70	90	50	-	5	5	0
8	4,0	0	0	0	0	-	0	0	0
9	1,5	60	95	100	100	-	40	85	60
10	0,75	0	0	0	100	-	40	25	5
11	1,6	0	0	0	80	-	5	0	0
12	0,82	70	0	85	100	-	90	95	90
13	1,0	90	100	100	100	-	95	100	95
14	1,0	10	100	100	100	-	95	50	80
15	1,0	95	100	80	100	-	60	25	98

TABULKA III - postemergentní testování

Sloučenina č.	Množství (kg/ha)	AVEFA	ECHCG	SETVI	ABUTH	PHEPU	IPOSS	SINAR	CYPES
1	1,5	95	90	90	85	95	-	100	60
2	4,0	0	0	0	10	5	-	30	0
3	1,2	0	0	10	30	25	-	0	0
4	4,0	60	95	80	100	85	-	100	85
5	4,0	0	5	10	75	-	50	100	10
6	0,5	100	100	100	100	-	98	100	100
7	4,0	10	30	40	90	-	90	100	5
8	4,0	5	100	15	0	-	15	100	5
9	1,5	40	90	80	100	-	50	100	70
10	0,75	0	0	0	90	-	75	60	5
11	1,6	0	75	5	70	-	5	15	20
12	0,82	98	98	90	100	-	98	100	90
13	1,0	40	100	60	100	-	100	100	90
14	1,0	90	100	70	100	-	95	90	85
15	1,0	80	100	95	100	-	90	100	80

Výše uvedené výsledky ilustrují preemergentní a postemergentní účinnost sloučenin podle vynálezu proti zvoleným druhým plevelům.

V praxi lze jako herbicid použít čistou sloučeninu. Nicméně zpravidla se tyto sloučeninyřed aplikací nejprve formulují s jedním nebo několika inertními nosiči nebo ředidly vhodnými pro herbicidní použití.

Kompozice nebo formulace obsahující sloučeninu, jak je zde popsána, mohou existovat v celé řadě pevných nebo kapalných forem. Příkladem kapalných forem jsou emulgovatelné koncentráty, roztékavé přípravky a pasty. Tyto kompozice mohou obsahovat kromě účinné sloučeniny nebo sloučenin různé nosiče nebo ředidla; povrchově aktivní činidla (zvhčovací činidla, dispergační činidla a/nebo emulgační činidla); rozpouštědla (vodu nebo organická rozpouštědla, jako například aromatická rozpouštědla nebo chlorovaná alifatická rozpouštědla); adheziva; zahušťovadla; pojiva; protipěnicí činidla; a další zde zmíněné látky. Pevnými nosiči nebo ředidly obsaženými v těchto kompozicích nebo formulacích mohou být například mleté přírodní minerály, jako například kaolín, alumina, uhličitan vápenatý, silika, křemelina, jíla, atd.; mleté syntetické materiály, jako například různé křemičitany a hlinitokřemičitany a mleté rostlinné produkty, například stromová kůra, kukuřičný šrot, piliny, celulózový prášek a pod.

Při výrobě pevných kompozic se účinné složky smísí s výše zmíněnými pevnými nosiči nebo ředidly a směs se rozeře na vhodnou velikost zrna. Granule lze vyrobit

rozpuštěním účinné složky v organickém rozpouštědle a aplikováním této směsi, například rozprašováním, na absorpční granulovaný inertní materiál, například siliku. Při zabudovávání sloučeniny do pevných částic lze použít adheziva, která napomohou tomuto zabudování. Pelety nebo granule lze vyrobit vytlačováním s vhodnými nosiči a pojivy.

Smáčitelné prášky, roztékavé přípravky a pasty lze získat smísením a rozemletím účinné sloučeniny s jedním nebo s několika dispergačními činidly a/nebo pevnými nosiči nebo ředidly. Do směsi mohou být rovněž zahrnuta zvlhčovací činidla a/nebo dispergační činidla, například ligniny, methylcelulóza, deriváty naftalensulfonové kyseliny, sulfáty mastných alkoholů a různé typy solí mastných kyselin a alkalických kovů a kovů alkalických zemin.

Emulgovatelné koncentráty se zpravidla získají rozpuštěním účinné sloučeniny v organickém rozpouštědle, například butanolu, cyklohexanonu, xylenech nebo aromatických uhlovodících s vyšší teplotou varu. Pro získání suspenzí nebo emulzí ve vodě se zpravidla rovněž přidávají smáčecí činidla.

Tyto kompozice mohou být rovněž použity ve formě mikrokapslí. Mikrokapsle tvoří zcela uzavřené nebo zapouzdřené kapičky nebo granule obsahující účinnou sloučeninu uzavřenou uvnitř inertní porézní membrány, která umožňuje unikání zapouzdřeného materiálu do okolního prostředí kontrolovanou rychlostí.

Použitelné zapouzdřující materiály zahrnují přírodní a syntetické pryže nebo latexy, celulózové materiály, styrenbutadienové kopolymery, polyakrylonitrily, polyakryláty, polyestery, polyamidy, polyurethany a škrobové xanthogenany.

Pokud se bude sloučenina aplikovat pomocí různých rozprašovacích zařízení, například rozprašovací letecké techniky, ve formě jemně rozptýlené tekutiny, je možné použít rovněž vysoce koncentrované kapalně kompozice obsahující přibližně až 95% hmotnosti aktivní sloučeniny, nebo v případě, že sloučenina existuje v kapalně formě, dokonce účinnou sloučeninu samotnou. Nicméně různé typy kompozic, které lze použít pro aplikaci těchto sloučenin, budou obsahovat různá množství sloučeniny, přičemž tato množství budou záviset zejména na typu kompozice a použití, k němuž jsou kompozice určeny.

Kompozice mohou zpravidla obsahovat 0,1 až 95% účinné sloučeniny, výhodněji 0,5 až 90%. Některé typické kompozice budou obsahovat následující množství účinné sloučeniny: smáčitelné prášky, roztékavé přípravky a pasty - 20 až 90% účinné sloučeniny; olejové suspenze, emulze, roztoky a emulgovatelné koncentráty - 5 až 90% účinné sloučeniny; vodné suspenze - 10 až 50% účinné sloučeniny; popraše a prášky - 1 až 25% účinné sloučeniny; granule a pelety - 1 až 20% účinné sloučeniny.

Rychlost aplikace účinné sloučeniny na místo se bude nastavovat v závislosti na účinnosti sloučeniny a/nebo kompozice a povaze semen a rostlin, jejichž růst

má být kontrolován a bude se pohybovat přibližně od 0,06 do 56 kg/ha).

Kompozice obsahující jednu nebo několik popsaných účinných sloučenin v herbicidně účinném množství lze aplikovat na rostlinu nebo místo, na kterém má být růst kontrolován, libovolným běžným způsobem. Takže prášky a různé kapalné kompozice obsahující účinnou sloučeninu lze aplikovat pomocí práškových rozprašovačů, ramenových a ručních rozstřikovačů a rozstřikovacích rozprašovačů, nebo je lze aplikovat pomocí letadel ve formě mlhy nebo spreje. Pokud se použije poslední způsob, lze dosáhnout požadovaných výsledků i při velmi nízkých aplikačních dávkách. Při modifikování nebo kontrole růstu klíčících semen nebo objevujících se semenáčků by se měly kapalné kompozice aplikovat na půdu běžnými způsoby a distribuovat do hloubky 1,25 cm pod půdní povrch. Kompozice se nemusí mísit s půdními částicemi, ale může se aplikovat pouze na povrch půdy sprchováním.

Kompozice zahrnující účinné sloučeniny lze rovněž aplikovat přidáním do zavlažovacích vod, které jsou přiváděny na pole, jež má být ošetřeno. Tento způsob aplikace umožňuje pronikat sloučeninám do půdy spolu s absorbovanou vodou.

PŘÍKLADY TYPICKÝCH KOMPOZIC

Oleje

Složka

Hmotnost

Účinná sloučenina	1
Olejové rozpouštědlo-těžká aromastická ropná frakce	<u>99</u>
Celkem	100

Emulgovatelný koncentrát

Účinná sloučenina	50
Kerosen	45
Emulgační činidlo (směs ethoxylátovaných polyetherů s dlouhým řetězcem a sukfonátů s dlouhým řetězcem)	<u>5</u>
Celkem	100

Emulgovatelný koncentrát

Účinná sloučenina	90
Kerosen	5
Emulgační činidlo (směs ethoxylátovaných polyetherů s dlouhým řetězcem a sukfonátů s dlouhým řetězcem)	<u>5</u>
Celkem	100

Popraše a/nebo prášky

<u>Složka</u>	<u>hm. %</u>	<u>hm. %</u>	<u>hm. %</u>
Účinná složka	0,5	50,0	90,0
Práškový attapulgitový jíl	93,5	44,0	4,0
Nátrium ligninsulfonát	5,0	5,0	5,0
Nátrium dioktysulfosukcinát	<u>1,0</u>	<u>1,0</u>	<u>1,0</u>
Celkem	100	100	100

Kompozice podle vynálezu mohou obsahovat kromě jedné nebo několika účinných sloučenin podle vynálezu

rovněž jednu nebo několik sloučenin, které sice nejsou podle vynálezu, ale rovněž vykazují biologickou účinnost, například pesticidní činidla, jakými jsou herbicidy, fungicidy, insekticidy, akaricidy, neboli prostředky na hubení roztočů, nematocidy, baktericidní prostředky a regulátory rostlinného růstu. Takové kompozice mohou rovněž obsahovat půdní dezinfekční prostředky nebo vykuřovací pesticidy a hnojiva, takže je možné poskytnout víceúčelové kompozice obsahující jednu nebo několik zde popsaných sloučenin a případně další pesticidy a hnojiva, která jsou určena pro aplikaci na jedno určité místo určení. V souladu s tím další provedení vynálezu poskytuje herbicidní kompozici obsahující směs alespoň jedné herbicidní sloučeniny obecného vzorce (I), která zde byla definována, s alespoň jedním herbicidem.

Dalším herbicidem může být libovolný herbicid, odlišný od herbicidu obecného vzorce I podle vynálezu. Zpravidla bude tímto herbicidem sloučenina, která bude mít v příslušné aplikaci komplementární účinek.

Mezi komplementární herbicidy spadají například:

A. Benzo-2,1,3-thiodiazin-4-on-2,2-dioxidy, například bentazon;

B. Hormonální herbicidy, zejména fenoxysulfonové kyseliny, například MCPA, MCPA-thioethyl, dichlorprop, 2,4,5-T, MCPB, 2,4-D, 2,4-B, mecoprop, trichlopyr, fluroxypyr, clopyralid s jejich deriváty (např. soli, estery a amidy);

C. 1,3-dimethylpyrazolové deriváty, jako například pyrazoxyfen, pyrazolát a benzofenap;

D. Dinitrofenoly a jejich deriváty (např. acetáty, jako DNOC, dinoterb, dinoseb a jejich estery, dinosebacetát;

E. dinitroanilinové herbicidy, jako například dinitramin, trifluralin, ethalfluranil, pendimethalin; a oryzalin;

F. arylmočovinné herbicidy, jako například diuron, flumeturon, metoxyron, neburon, isoproturon, chlorotoluron, chloroxuron, linuron, monolinuron, chlorobromuron, daimuron a methabenzthiazuron;

G. Fenylkarbamoyloxyfenylkarbamáty, například fenmedipham a desmedipham;

H. 2-fenylpyridazin-3-ony, například chloridazon a norflurazon;

I. Uracilové herbicidy, například lenacil, bromacil a terbacil;

J. Triazinové herbicidy, například atrazin, simazin, aziprotryn, cyanazin, prometryn, dimethametryn, simetrym a terbutryn;

K. Fosforothioátové herbicidy, například piperophos, bensulid a butamifos;

L. Thiolkarbamátové herbicidy, například cycloat, vernolat, molinát, thiobenkarb, butylát*, EPTC*, triallát, diallát, ethylesprokarb, thiocarbazil, pyridát a dimepiperát;

[* Tyto sloučeniny jsou výhodně použity v kombinaci s antidotou, například 2,2-dichloro-N-di-2-propenylacetamid (dichloromid).]

M. 1,2,4-triazin-5-onových herbicidů, jako například metamitron a metribuzin;

N. Herbicidy na bázi kyseliny benzoové, například 2,3,6-TBA, dicamba a chloramben;

O. Anilinové herbicidy, jako například pretilachlor, butachlor, odpovídající alachlor, odpovídající propachlor, propanil, metazachlor, metolachlor, acetochlor a dimethachlor;

P. Dihalobenzonitrilové herbicidy, jako například dichlobenil, bromoxynil a ioxynil;

Q. Halogenalkanové herbicidy, například dalapon, TCA a jejich soli;

R. difenyletherové herbicidy, jako lactofen, fluroglykofen nebo jejich soli nebo estery, nitrofen, bifenox, acifluorfen a jejich soli a estery, oxyfluorfen a fomesafen; chlornitrofen a chlomethoxyfen;

S. Fenoxifyenoxypropionátové herbicidy, například diklofop a jeho estery, například methylester, fluazifop a jeho estery, haloxyfop a jeho estery, chizalofof a jeho estery a fenoxaprop a jeho estery, například ethylester;

T. Triketonové a cyklohexandionové herbicidy, například alloxymid a jeho soli, sulcotrion, sethoxydim, cycloxydim, tralkoxydim a clethodim;

U. Sulfonylmočovinové herbicidy, například chlorosulfuron, sulfometuron, metsulfuron a jeho estery; benzsulfuron a jeho estery, například methylester, DPX-M6313, chlorimuron a jeho estery, zejména ethylester, pirimisulfuron a jeho estery, například methylester, DPX-LS300 a pyrazosulfuron;

V. Imidazolidinonové herbicidy, například imazachin, imazamethabenz, imazapyr a jeho isopropylamoniové soli, a imazethapyr;

W. Arylanilidové herbicidy, například flamprop a jeho estery, benzoylprop-ethyl, diflufenikan;

X. Aminokyselinové herbicidy, například glyfosát a glufosinát a jejich soli a estery, sulfosát a bilanafos;

Y. Organoarsenikové herbicidy, například MSMA;

Z. Herbicidní amidové deriváty, například napropamid, propyzamid, karbetamid, tebutam, bromobutid, isoxaben, naproanilid, difenamid a naptalem;

AA. různorodé herbicidy zahrnující ethofumesát, cínmethylin, difenzoquat a jeho soli, například methylsulfátovou sůl, klomazon, oxadiazon, bromofenoxim, barban, tridifan (v poměru 3:1) fluorochloridon, chinchlorak a mefanacet;

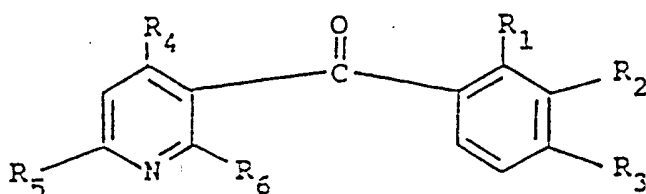
BB. Příklady použitelných kontaktních herbicidů zahrnují bipyridylové herbicidy, například ty, ve kterých je účinnou entitou paraquat, a ty, ve kterých je účinnou entitou diquat.

V závěru je třeba uvést, že výše popsané příklady provedení vynálezu mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezuji rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

PŘÍL. PRŮMYSLU VLASTNICTVÍ	č.j.	1663-94
	041204	
	DOŠLO	
	29. V. 97	

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Sloučenina mající následující strukturní vzorec:



ve kterém

R_1 znamená atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku; halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku, nitroskupinu, kyanoskupinu, thiokyanoskupinu, nebo $R_7S(O)_m$ - kde m znamená 0, 1 nebo 2 a R_7 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_2 a R_3 nezávisle znamenají atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku, nitroskupinu, $R_8S(O)_2O$ - nebo $R_8S(O)_n$ - kde n znamená 0, 1 nebo 2 a R_8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoalkylovou skupinu s 1 až 4

atomy uhlíku, fenylovou nebo benzylovou skupinu, NR_9R_{10} , ve které R_9 a R_{10} znamenají nezávisle atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, $\text{R}_{11}\text{CO}-$, ve které R_{11} znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, $\text{SO}_2\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$, ve které R_{12} a R_{13} znamenají nezávisle atom vodíku, alkylovou nebo halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, $\text{N}(\text{R}_{14})\text{COR}_{15}$, ve které R_{14} a R_{15} znamenají nezávisle atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_4 znamená atom vodíku, atom halogenu nebo hydroxyskupinu;

R_5 znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo trifluoromethylovou skupinu; a

R_6 znamená atom vodíku, atom halogenu nebo hydroxyskupinu;

přičemž R_4 a R_6 mohou být totožné nebo rozdílné za předpokladu, že R_4 a R_6 neznamenaají oba atom vodíku a pokud jak R_4 , tak R_6 znamená atom halogenu, potom mohou být tyto halogeny buď identické nebo odlišné;

a jejich zemědělsky přijatelné soli.

2. Sloučenina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m , že R_1 neznamená atom vodíku.

3. Sloučenina podle nároku 1, vyznačená tím, že R_4 znamená hydroxyskupinu a R_6 znamená atom halogenu.

4. sloučenina podle nároku 3, vyznačená tím, že R_1 znamená methylovou skupinu, halogen, trifluoromethylovou skupinu, methoxyskupinu, trifluoromethoxyskupinu nebo nitroskupinu; a R_2 a R_3 znamenají nezávisle atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, trifluoromethylovou skupinu, trifluoromethoxyskupinu, nitroskupinu, $R_8S(O)_2O-$ nebo $R_8S(O)_n$, ve kterých R_8 znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo chloromethylovou skupinu a n znamená 0,1 nebo 2, alkoxyalkylovou skupinu nebo $SO_2NR_{12}R_{13}$; za předpokladu, že R_2 a R_3 neznamení současně atom vodíku.

5. Sloučenina podle nároku 1, vyznačená tím, že jak R_4 tak R_6 znamenají hydroxyskupinu.

6. Sloučenina podle nároku 5, vyznačená tím, že R_1 znamená methylovou skupinu, halogen, trifluoromethylovou skupinu, methoxyskupinu, trifluoromethoxyskupinu nebo nitroskupinu; a R_2 a R_3 znamenají nezávisle atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, trifluoromethylovou skupinu, trifluoromethoxyskupinu, nitroskupinu, $R_8S(O)_2O-$ nebo $R_8S(O)_n$, ve kterých R_8 znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo chloromethylovou skupinu a n znamená 0,1 nebo 2, alkoxyalkylovou skupinu nebo

$\text{SO}_2\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$; za předpokladu, že R_2 a R_3 neznamenaají současně atom vodíku.

7. Sloučenina podle nároku 1, vyznačená tím, že jak R_4 tak R_6 znamená atom halogenu.

8. Sloučenina podle nároku 1, vyznačená tím, že jak R_1 tak R_3 znamená atom chloroskupinu, jak R_2 tak R_5 znamená atom vodíku a jak R_4 tak R_6 znamená hydroxyskupinu.

9. Sloučenina podle nároku 1, vyznačená tím, že R_1 znamená methylovou skupinu, R_2 znamená ethoxyskupinu, R_3 znamená methylsulfonylovou skupinu a R_5 znamená atom vodíku.

10. Sloučenina podle nároku 9, vyznačená tím, že jak R_4 tak R_6 znamená atom fluoroskupinu.

11. Sloučenina podle nároku 9, vyznačená tím, že jak R_4 tak R_6 znamená hydroxyskupinu.

12. Sloučenina podle nároku 9, vyznačená tím, že R_4 znamená hydroxyskupinu a R_6 znamená fluoroskupinu.

13. Sloučenina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m , že R_1 znamená methylovou skupinu, jak R_2 tak R_5 znamená atom vodíku, R_3 znamená methylsulfonylovou skupinu a jak R_4 tak R_6 znamenají hydroxyskupinu.

14. Sloučenina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m , že R_1 znamená methylovou skupinu, jak R_2 tak R_5 znamená atom vodíku, R_3 znamená methylthioskupinu a jak R_4 tak R_6 znamenají hydroxyskupinu.

15. Sloučenina podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m , že R_1 znamená methylovou skupinu, jak R_2 tak R_5 znamená atom vodíku, R_3 znamená methylsulfinylovou skupinu a jak R_4 tak R_6 znamenají hydroxyskupinu.

16. Herbicidní kompozice, v y z n a č e n á t í m , že zahrnuje:

- (a) herbicidně účinné množství sloučeniny podle nároku 1 a
- (b) zemědělsky přijatelné ředidlo nebo nosič.

17. Způsob regulace nežádoucí vegetace, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje aplikaci herbicidně účinného množství sloučeniny podle nároku 1 na zmíněnou vegetaci nebo na místo, kde má být vegetace regulována.

Zastupuje: