



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

203091  
(11) (B2)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 01 N 47/24

(22) Přihlášeno 30 04 75  
(21) (PV 3036-75)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 02 05 74  
(466,105) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 09 83

(72)

Autor vynálezu

WALKER FRANÇOIS HARRY, MILL VALLEY a GAUGHAN EDMUND  
BERKELEY (Sp. st. a.)

(73)

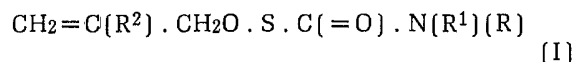
Majitel patentu

STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT (Sp. st. a.)

## (54) Herbicidní prostředek a způsob přípravy účinných látek

### 1

Předmětem vynálezu je herbicidní prostředek obsahující jako účinné látky novou skupinu aktivních sloučenin zvolených z derivátů S-(allyloxy)-thiokarbamátů obecného vzorce I



ve kterém

R a R<sup>1</sup> znamenají nezávisle na sobě alkylové skupiny s 2 až 4 uhlíkovými atomy přímého nebo rozvětveného řetězce, případně

R a R<sup>1</sup> mohou společně tvořit piperidinový kruh, nebo azacykloheptanový kruh, nebo R<sup>1</sup> je dále cyklohexylový zbytek a R<sup>2</sup> znamená vodík nebo methylovou skupinu, a způsob přípravy těchto účinných látek.

Sloučeniny podle tohoto vynálezu se dají obecně připravit oxidací S-allyl-thiokarbamátu v methylenchloridu jako rozpouštědla, malým přebytkem kyseliny m-chlorperbenzoové, nejprve při -15 °C a poté za vstupu teploty na 15 °C. Směs se pak ochladí na 5 °C a filtrací se odstraní sraženina kyseliny m-chlorbenzoové. Filtrát se promyje roztokem uhličitanu sodného k odstranění rozpouštěných kyselin, pak vodou a konečně se vysuší MgSO<sub>4</sub>. Odpařením rozpouštědla se získá allyloxy-thiokarbamát.

### 2

Další příklady osvětlí výhody tohoto vynálezu.

#### Příklad 1

Příprava allyloxy-N-cyklohexyl-N-i-propylthiokarbamátu

K 7,2 g (0,03 mol) allyl-N-cyklohexyl-N-i-propylthiokarbamátu rozpouštěnému v 30 mililitrech methylenchloridu se přidá roztok 6,3 g (0,031 mol 85%) kyseliny m-chlorperbenzoové rozpouštěné v 140 ml téhož rozpouštědla při -15 °C. Směs se ponechá stát, přičemž se zahřeje na 15 °C, a při této teplotě se míchá po dobu 45 minut. Pak se ochladí na -5 °C a filtruje. Filtrát se promyje třemi dávkami 5% roztoku uhličitanu sodného, dvakrát vodou a pak se suší. Odstraněním rozpouštědla ve vakuu se získá 6,4 g produktu ve formě žlutého olejíčka. Výtěžek je 83 % teorie. IČ-spektrum získané látky potvrzuje připisovanou strukturu.

#### Příklad 2

Příprava methallyloxy-N,N-di-i-butylthiokarbamátu

K roztoku 7,6 g (0,031 mol) methallyl-

-N,N-di-i-butylthiokarbamátu v 40 ml methylenchloridu se přidá 10,7 g (0,0525 mol) 85% kyseliny m-chlorperbenzoové v 90 ml methylenchloridu podle postupu popsaného v příkladu 1. Po proběhnutí reakce se produkt zpracuje, jak je rovněž popsáno dříve v příkladu 1. Výtěžek je 7,5 g světle-žlutého oleje, tj. 93 % teorie. IČ- a NMR-spektra souhlasí s předpokládanou strukturou.

### Příklad 3

Příprava S-allyloxy-N-ethyl-N-butylthiokarbamátu

K 10,1 g (0,050 mol) S-allyl-N-ethyl-N-butylthiokarbamátu rozpuštěnému v 20 ml me-

thylenchloridu se přidá 10,7 g (0,0525 mol) 85% kyseliny m-chlorperbenzoové po pěti stejných dávkách. Výchozí směs thiokarbamátu v methylenchloridu se zpočátku ochladí na  $-15^{\circ}\text{C}$  lázní pozůstávající z isopropylalkoholu a suchého ledu. K dokončení reakce se produkt zpracuje způsobem, který byl popsán dříve v příkladu 1. Získalo se 9,3 g látky ve formě oleje  $n_D^{20}$  1,4858 s výtěžkem 9,3 g. IČ-spektrum prokázalo, že připravená látka má připisovanou strukturu.

Další obdobné sloučeniny se připraví analogickým způsobem vycházejícím z vhodných surovin, jak bylo popsáno v předešlých řádcích. Další tabulka uvádí typické sloučeniny představované tímto vynálezem. Sloučeniny mají čísla, která je identifikují v popisu.

Tabulka I

| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^2) \cdot \text{CH}_2\text{OSC}(=\text{O}) \cdot \text{N}(\text{R}^1)(\text{R})$ |                                                                                        |                                         |                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------|
| Číslo sloučeniny                                                                                               | R                                                                                      | R <sup>1</sup>                          | R <sup>2</sup>   |
| 1                                                                                                              | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                                        | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>         | -CH <sub>3</sub> |
| 2                                                                                                              | —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> — |                                         | -H               |
| 3                                                                                                              | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                                         | -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>          | -H               |
| 4                                                                                                              | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                                         | -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>          | -H               |
| 5                                                                                                              | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                                         | -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (cykl.) | -H               |
| 6                                                                                                              | —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> — |                                         | -CH <sub>3</sub> |
| 7                                                                                                              | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                                        | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>          | -CH <sub>3</sub> |
| 8                                                                                                              | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                                        | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>         | -H               |
| 9                                                                                                              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                                          | -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (cykl.) | -CH <sub>3</sub> |
| 10                                                                                                             | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                                        | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>         | -H               |
| 11                                                                                                             | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                                        | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>         | -CH <sub>3</sub> |
| 12                                                                                                             | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                                        | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>          | -CH <sub>3</sub> |
| 13                                                                                                             | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                                        | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>         | -CH <sub>3</sub> |
| 14                                                                                                             | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                                        | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>         | -CH <sub>3</sub> |
| 15                                                                                                             | sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                                     | sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>      | -H               |
| 16                                                                                                             | sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                                     | sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>      | -CH <sub>3</sub> |
| 17                                                                                                             | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                                        | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>         | -CH <sub>3</sub> |
| 18                                                                                                             | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                                        | -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (cykl.) | -H               |
| 19                                                                                                             | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                                        | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (cykl.)  | -CH <sub>3</sub> |

### Herbicidní prověřovací zkoušky

Jak již bylo řečeno, nové sloučeniny zde popsané jsou fyto toxickými látkami a jsou použitelné a cenné při regulaci růstu různých druhů rostlin. Sloučeniny podle vynálezu byly odzkoušeny jako herbicidy následujícím způsobem.

#### Preemergentní herbicidní prověřovací zkouška

Na hladkém odvažovacím papíře je naváženo na analytických vahách 20 mg sloučeniny, která má být odzkoušena. Papír se sloučeninou se dá do širokohlavé baňky obsahující 30 ml a k rozpuštění sloučeniny se přidá 3 ml acetonu obsahujícího 1 % povrchově aktivního činidla Tween 20<sup>R</sup> (polyoxy-ethylen sorbitan monolaurát). Není-li látka rozpustná v acetonu, použije se místo to-

ho jiného rozpouštědla, např. vody, alkoholu nebo dimethylformamidu (DMF). V případě použití DMF se přidá jen 0,5 ml nebo i méně k rozpuštění sloučeniny a pak se doplní na objem 3 ml jiným rozpouštědlem. Roztokem 3 ml se rovnoměrně postříká půda, která je uložena v ploché podložce z pěnového polystyrenu, a to po jednom dni, kdy byla zasázena semena plevelu do půdy. K postřiku se použije atomizéru DeVilbiss č. 152 při tlaku stlačeného vzduchu 34,5 kPa. Použité množství činí 8,8 kg/ha a objem postřiku je 1358 l/ha.

Den předcházející pokusu je lepenková podložka délky 17,8 cm, šířky 12,7 cm a hloubky 7 cm palců naplněna do hloubky 5 cm jílovitou písčitou půdou. Do jednotlivých řad se zasadí semena sedmi různých plevelových druhů při umístění jednoho druhu v řadě napříč šířky podložky. Semena se pokryjí půdou tak, že jsou zasázena v hloubce 1,3 cm. Jde o semena prstovky krvavé

[*Digitaria sanguinalis*], bérů sivého [*Setaria glauca*], ježatky kuří noha [*Echinochla crusgalli*], ovsu setého [*Avena sativa*], laskavce srstnatého [*Amaranthus retroflexus*], brukve sítinovitě [*Brassica juncea*] a šťovíku kadeřavého [*Rumex crispus*]. Semena jsou zasazena bohatě, aby vzniklo 20 až 50 rostlinek na řadu po objevení se na povrchu, což je odvislé od velikosti rostlin.

Po postřikání se podložky dají do skleníku při teplotě 21 až 29 °C a zalévají se postřikem. Po dvouapůl týdnech po postřiku se porovná stupeň poškození anebo se zkontroluje porovnáním s neošetřenými kontrolními rostlinami téhož vzrůstu. Rozsah poškození v rozmezí od 0 do 100 % se pro každý druh zaneše v procentech, přičemž 0 % znamená nulové poškození a 100 % představuje úplné zničení.

Postemergentní herbicidní prověřovací zkouška

Do lepenkových podložek se zasadí, po-

dobně jak o tom byla řeč v předchozích řádcích, pro preemergentní prověrku, semena šesti druhů rostlin zahrnuje v to prstovku krvavou, oves setý, šťovík kadeřavý a fazol obecný [*Phaseolus vulgaris*]. Půdy se dají do skleníku při 21 až 29 °C a denně se zalévají postřikem. Přibližně 8 až 12 dnů po zasazení, když se zcela rozvinuly do prvních listů bobové rostliny a začaly se prvně právě tvořit trojlisty, rostliny byly postřikány. Postřik se připravil odvážením 20 mg testované sloučeniny, jejím rozpuštěním v 5 ml acetonu obsahujícího 1 % povrchově aktivního prostředku Tween 20<sup>R</sup> a přidáním 5 ml vody. Roztok je rozprášen na listy za použití atomizéru DeVilbiss č. 152 při tlaku vzduchu 34,5 kPa. Objem spreje je 4 522 l/ha, jeho koncentrace 0,2 a množství 9 kg/ha. Míra poškození se zaznamená po dvouapůl týdnech po postřiku. Způsob ohodnocení je týž, jak bylo popsáno dříve u preemergentního testu.

Výsledky těchto zkoušek jsou zachyceny v tabulce II.

Tabulka II

Herbicidní účinnost — třídící výsledky

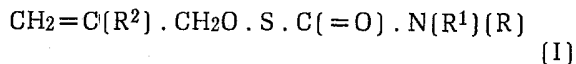
| Sloučenina číslo | % kontrola při 9 kg/ha |               |
|------------------|------------------------|---------------|
|                  | Preemergence           | Postemergence |
| 1                | 91                     | 63            |
| 2                | 54                     | 0             |
| 3                | 99,4                   | 37            |
| 4                | 99                     | 18            |
| 5                | 87                     | 33            |
| 6                | 82                     | 23            |
| 7                | 90                     | 20            |
| 8                | 99,7                   | 48            |
| 9                | 99                     | 13            |
| 10               | 100                    | 51            |
| 11               | 100                    | 42            |
| 12               | 96                     | 40            |
| 13               | 99                     | 43            |
| 14               | 22                     | 26            |
| 15               | 35                     | 14            |
| 16               | 50                     | 35            |
| 17               | 68                     | 32            |
| 18               | 54                     | 27            |
| 19               | 53                     | 37            |

Sloučeniny podle vynálezu se dají používat v jakékoli vhodné formě. Lze je proto přeměnit na emulgovatelné kapaliny, emulgovatelné koncentráty, kapaliny, smáčecí

prášky, prášky, granuláty nebo jinou vhodnou formu a použít ji na půdu ke kontrole nežádoucí vegetace.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje derivát S-(allyloxy)-thiokarbamátu obecného vzorce I



v němž

R a R<sup>1</sup> znamenají nezávisle na sobě alkylové skupiny s 2 až 4 uhlíkovými atomy, přímého nebo rozvětveného řetězce, případně

R a R<sup>1</sup> tvoří společně s dusíkovým atomem piperidinový nebo azacykloheptanový kruh nebo

R<sup>1</sup> je dále cyklohexylový zbytek a R<sup>2</sup> znamená vodík nebo methylskupinu.

2. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R a R<sup>1</sup> jsou n-propylové zbytky a R<sup>2</sup> je methyl.

3. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R a R<sup>1</sup> tvoří společně s dusíkovým atomem piperidinový kruh a R<sup>2</sup> je vodík.

4. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R a R<sup>1</sup> jsou n-propylové zbytky a R<sup>2</sup> je vodík.

5. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R je ethylový zbytek, R<sup>1</sup> je n-butylový zbytek a R<sup>2</sup> je vodík.

6. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R je ethylový zbytek, R<sup>1</sup> je cyklohexylový zbytek a R<sup>2</sup> je vodík.

7. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R a R<sup>1</sup> tvoří společně s dusíkovým atomem azacykloheptanový zbytek a R<sup>2</sup> je methyl.

8. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R je n-butylový zbytek, R<sup>1</sup> je ethylový zbytek a R<sup>2</sup> je methyl.

9. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R je i-propylový zbytek, R<sup>1</sup> je n-propylový zbytek a R<sup>2</sup> je vodík.

10. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R je i-propylový zbytek, R<sup>1</sup> je cyklohexylový zbytek a R<sup>2</sup> je methyl.

11. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R a R<sup>1</sup> jsou i-butylové zbytky a R<sup>2</sup> je vodík.

12. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R je i-propylový zbytek, R<sup>1</sup> je n-propylový zbytek a R<sup>2</sup> je methyl.

13. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R je i-butylový zbytek, R<sup>1</sup> je ethylový zbytek a R<sup>2</sup> je methyl.

14. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R a R<sup>1</sup> jsou i-butylové zbytky a R<sup>2</sup> je methyl.

15. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R a R<sup>1</sup> jsou i-propylové zbytky a R<sup>2</sup> je vodík.

16. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R a R<sup>1</sup> jsou sek.butylové zbytky a R<sup>2</sup> je vodík.

17. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R a R<sup>1</sup> jsou sek.butylové zbytky a R<sup>2</sup> je methyl.

18. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R a R<sup>1</sup> jsou i-propylové zbytky a R<sup>2</sup> je methyl.

19. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R je i-propylový zbytek, R<sup>1</sup> je cyklohexylový zbytek a R<sup>2</sup> je methyl.

20. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R<sup>1</sup> je i-propylový zbytek, R<sup>2</sup> je cyklohexylový zbytek a R<sup>2</sup> je vodík.

21. Způsob přípravy účinných látek podle bodů 1 až 20, vyznačující se tím, že se S-allyl-thiokarbamáty oxidují v methylenchloridu jako rozpouštědle při teplotě v rozmezí od -15 do +15 °C přebytkem kyseliny m-chlorperbenzoové za vzniku S-allyloxy-thiokarbamatů.

## **OPRAVENKA**

**popisu vynálezu k patentu č. 203 091**

V popisu vynálezu k patentu č. 203 091 má být v záhlaví u autora vynálezu:

Místo: „... GAUGHAN EDMUND BERKELEY ...“

Správně: „... GAUGHAN EDMUND JEREMIAH, BERKELEY ...“

**ÚRAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY**

---