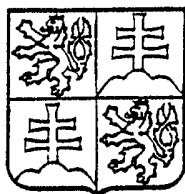


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00204-92

(13) A3

(22) 23.01.92

(32) 25.01.91

(31) 91/01660

(33) GB

(40) 12.08.92

5(51) C 07 C 317/32.
A 01 N 37/34.
31/08

(71) RHONE-POULENC AGRICULTURE LTD, Ongar, GB

(72) Cain Paul Alfred, Ongar, GB
Cramp Susan Mary, Ongar, GB

(54) 2-kyano-1,3-dionové deriváty, způsob jejich pří-
pravy a herbicidní kompozice tyto deriváty
obsahující

(57) 2-Kyano-1,3 dionové deriváty obecného vzorce I,
ve kterém R znamená případně substituovanou
alkylovou skupinu nebo případně substituovanou
cykloalkylovou skupinu, R¹ znamená atom
halogenu, 5 atom vodíku, nitro-skupinu, skupiny
-O(CH₂)_nOR, kyano-skupinu, skupinu -SR, R²
nebo alkylovou skupinu substituovanou skupinou
-OR, R³ a R⁴ znamenají atom halogenu nebo atom
vodíku, R⁵ alkylovou skupinu substituovanou
skupinou -OR, nitro-skupinu, kyano-skupinu,
skupinu -OR nebo skupinu -CO₂R, R⁶ a R⁷
znamenají případně substituovanou alkylovou
skupinu, n znamená nulu, 1 nebo 2 a m znamená
celé číslo od 1 do 3, a jejich zemědělsky
přijatelné soli odvozené od jejich enolických
tautomerických forem. Rovněž je zahrnut způsob
přípravy uvedených derivátů a herbicidní
kompozice, které tyto deriváty obsahují jako
účinné látky.

PRIL.	URAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	23. 1. 92	003828	204-92

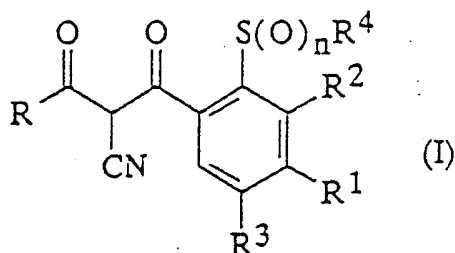
2-Kyano-1,3-dionové deriváty, způsob jejich přípravy a herbicidní kompozice tyto deriváty obsahující

Oblast techniky

Vynález se týká nových 2-kyano-1,3-dionových derivátů, způsobu jejich přípravy, kompozic, které tyto deriváty obsahují a použití těchto derivátů jako herbicidů.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu jsou 2-kyano-1,3-diony obecného vzorce I



ve kterém

R znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné, nebo cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jednou nebo více skupinami zvolenými z R^5 a jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné,

R^1 znamená atom halogenu nebo atom vodíku nebo přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je substituována skupinou $-OR^5$, nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující R^5 , nitro-skupinu, kyano-skupinu, $-SR^5$, $-OR^5$, $-O(CH_2)_mOR^5$ nebo $-CO_2R^5$,

R^2 a R^3 , které mohou být totožné nebo odlišné, každý znamená atom halogenu nebo atom vodíku nebo přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je substituována skupinou $-OR^5$, nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující R^5 , nitro-skupinu, kyano-skupinu, $-OR^5$, $-O(CH_2)_m OR^5$ nebo $-CO_2R^5$, za předpokladu, že alespoň jeden z R^2 a R^3 znamená atom vodíku,

R^4 a R^5 , které mohou být totožné nebo odlišné, každý znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné,

m znamená celé číslo od 1 do 3 a

n znamená nulu, 1 nebo 2,

za předpokladu, že když n znamená nulu, potom R^1 neznámá skupinu $-SR^5$,

jejich enolické tautomerní formy nebo zemědělsky přijatelné soli těchto enolických tautomerních forem.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou existovat v enolických tautomerních formách, které mohou poskytovat geometrické isomery okolo enolické dvojné vazby. Kromě toho mohou v některých případech obecné substituenty R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 a R^5 přispívat k optické isomerii a/nebo stereoisomerii. Všechny takové formy spadají do rozsahu vynálezu.

Pod pojmem "zemědělsky přijatelné soli" se zde rozumí soli, jejichž kationty jsou známy a akceptované v průmyslu výroby solí pro zemědělské a zahradnické použití. S výhodou jsou tyto soli rozpustné ve vodě.

Vhodné soli, tvořené sloučeninami obecného vzorce I majícími kyselý charakter, tj. vyskytujícími se v enolové tautomerní formě, s bázemi, zahrnují soli alkalických kovů (například sodné a draselné soli), soli kovů alkalických zemin (například vápenaté nebo hořečnaté soli) a amoniové soli (například soli odvozené od dioktylmethylaminu a morfolinu).

Sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu představují v některých aspektech jejich účinku určité zlepšení oproti dosud známým sloučeninám.

Výhodnou skupinu sloučenin obecného vzorce I (s ohledem na jejich herbicidní vlastnosti) tvoří ty sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

- a) R znamená například methylovou skupinu, isopropylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, cyklopropylovou skupinu nebo 1-methylcyklopropylovou skupinu a/nebo
- b) R^1 znamená atom halogenu nebo atom vodíku nebo skupinu zvolenou z $-OR^5$, například methoxylovou skupinu, ethoxylovou skupinu nebo trifluormethoxylovou skupinu, nebo R^5 , například methylovou nebo trifluormethylovou skupinu, nebo nitro-skupinu a/nebo
- c) R^2 a R^3 , které mohou být totožné nebo odlišné, každý znamená atom halogenu nebo atom vodíku, přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je substituována skupinou $-OR^5$, například methoxymethylovou skupinu, nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující R^5 , například methylovou nebo trifluormethylovou skupinu, $-OR^5$, například methoxylovou skupinu, ethoxylovou skupinu nebo isopropoxylovou skupinu, $-O(CH_2)_mOR^5$, kde m znamená 2 nebo 3, například 2-ethoxyethoxylovou skupinu nebo 2-methoxyethoxylovou skupinu, nebo $-CO_2R^5$, například karbomethoxylovou skupinu, karboethoxylovou skupinu nebo karboisopropoxylovou skupinu, za předpokladu, že alespoň jeden z R^2 a R^3 znamená atom vodíku, a/nebo
- d) R^4 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné, například isopropylovou skupinu, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu a/nebo
- e) R^5 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou

být totožné nebo odlišné, například methylovou skupinu, ethylovou skupinu, isopropylovou skupinu nebo trifluor-methylovou skupinu a

f) atom halogenu znamená atom chloru, atom bromu nebo atom fluoru.

Další výhodnou skupinu sloučenin obecného vzorce I tvoří ty sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^3 znamená atom vodíku.

Další výhodnou skupinu sloučenin obecného vzorce I tvoří ty sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

R znamená isopropylovou skupinu, cyklopropylovou skupinu nebo 1-methylcyklopropylovou skupinu,

R^1 znamená atom vodíku, atom chloru, atom bromu, trifluor-methylovou skupinu, methoxylovou skupinu nebo methylovou skupinu,

R^2 a R^3 znamená atom vodíku,

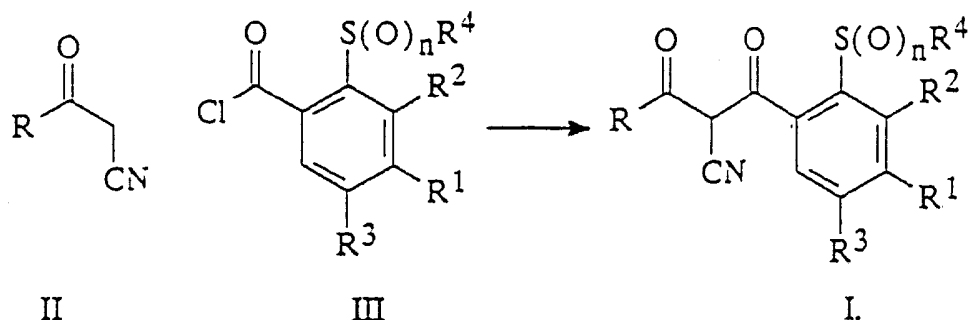
R^4 znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo isopropylovou skupinu a

n znamená 1 nebo 2.

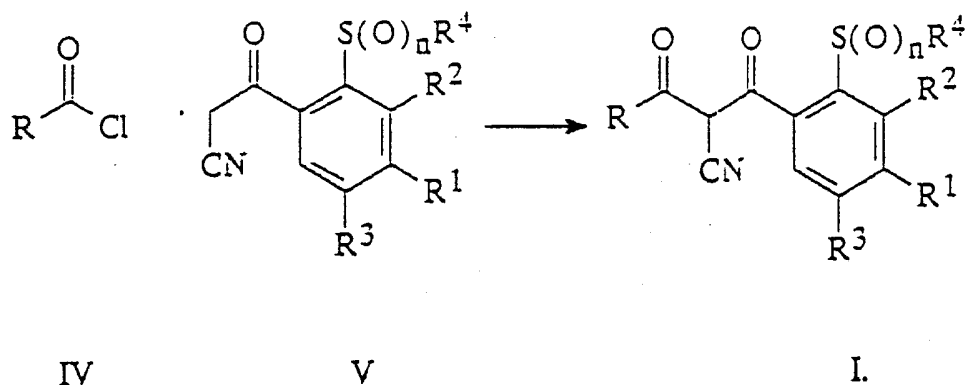
Sloučeniny obecného vzorce I mohou být připraveny způsobem, který je popsán v následující části popisu. V případě, že obecné substituenty objevující se v uvedených vzorcích nejsou specificky definovány, znamená to, že mají význam, který je v souladu s první definicí každého obecného substituentu, která je uvedena v této popisné části.

Rovněž je třeba uvést, že uvedené sledy reakčních stupňů mohou být prováděny v různých pořadích a že k získání požadovaných sloučenin může být vhodné použít vhodné ochranné skupiny.

V rámci jednoho provedení vynálezu mohou být sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém n znamená 0 nebo 2, připraveny reakcí beta-ketonitrilu obecného vzorce II s benzoylchloridem obecného vzorce III, ve kterém n znamená 0 nebo 2, podle následujícího schematu:



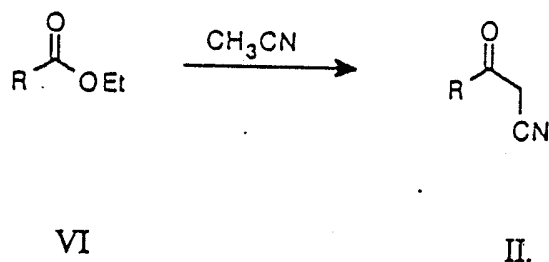
V rámci dalšího provedení vynálezu mohou být sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém n znamená 0 nebo 2, připraveny reakcí β -ketonitrilu obecného vzorce V, ve kterém n znamená 0 nebo 2, s chloridem kyseliny obecného vzorce IV podle následujícího reakčního schématu:



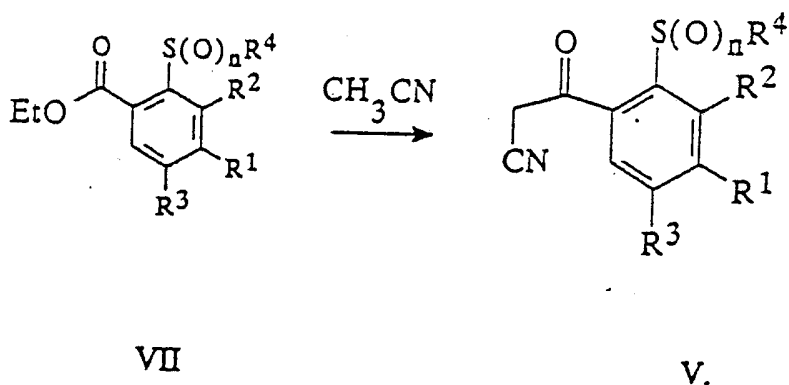
Obecně se tyto reakce s výhodou provádějí v přítomnosti báze v rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědel. Takovými vhodnými bázemi jsou hydridy, hydroxidy nebo alkoxidy nebo soli kovů (například alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, výhodně alkalických kovů), jakými jsou hydrid sodný, hydrid lithný, hydroxid sodný, hydroxid draselný nebo ethoxid hořečnatý nebo methoxid hořečnatý nebo uhličitán draselný, a organické báze, jako triethylamin. Vhodnými rozpouštědly, ve kterých se provádí uvedené reakce, jsou ethery, jako tetrahydrofuran, uhlovodíky, jako toluen, halogenované uhlovodíky, jako dichlormethan. Tyto reakce mohou být prováděny při teplo-

tě mezi 0 °C a teplotou varu použitého rozpouštědla.

Meziprodukty pro přípravu sloučenin obecného vzorce I mohou být připraveny použitím známých metod nebo modifikovaných verzí těchto známých metod. Tak například beta-ketonitrily obecného vzorce II mohou být připraveny z chloridů kyseliny obecného vzorce IV řadou metod, které jsou velmi dobře popsány v chemické literatuře. Z těchto metod lze například uvést metodu popsanou Krauss-em a kol. v *Synthesis*, 1983, 308 nebo metodu popsanou Muth-em a kol. v *J.Org.Chem.*, 1960, 25,736. Alternativně mohou být estery obecného vzorce VI uvedeny v reakci s acetonitrilem v souladu s metodou, popsanou Abramovitch-em a Hauser-em v *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 2720, za vzniku beta-ketonitrilů obecného vzorce II:



Meziproduktové beta-ketonitrily obecného vzorce V, ve kterém n znamená 0, mohou být připraveny z benzoylchloridů obecného vzorce III, ve kterém n znamená 0, nebo z ethylbenzoátů obecného vzorce VII, ve kterém n znamená 0, postupem, který je analogický s výše uvedenou přípravou beta-ketonitrilů obecného vzorce II:

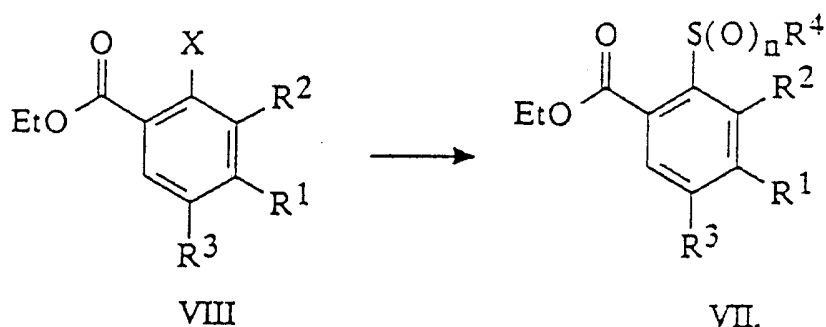


Meziproduktové chloridy kyselin obecného vzorce III nebo IV jsou buď známými sloučeninami nebo mohou být připraveny z karboxylových kyselin obecně přijatými metodami, například použitím thionylchloridu v chloroformu při zahřívání reakční směsi na teplotu varu pod zpětným chladičem.

Interkonverze sloučenin obecného vzorce I nebo meziproduktů může být provedena použitím známých metod nebo modifikovaných verzí těchto známých metod. Sloučeniny, ve kterých n znamená 1 nebo 2, mohou být připraveny oxidací sloučenin, ve kterých n znamená 0, použitím například kyseliny 3-chlorperoxybenzoové v inertním rozpouštědle, jakým je dichlormethan, při teplotě mezi -30°C a teplotou varu použitého rozpouštědla.

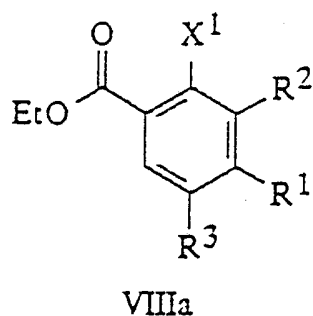
Sloučeniny, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 znamená atom halogenu, mohou být připraveny ze sloučenin, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 je nahrazen nesubstituovanou aminovou skupinou, Sandmeyero-vou reakcí. Tato reakce může být provedena za použití dusitanu sodného v přítomnosti kyseliny, jakou je kyselina chlorovodíková nebo kyselina bromovodíková a následným působením například chloridu mědného nebo bromidu mědného při teplotě z teplotního rozmezí, vymezeného okolní teplotou a teplotou 80°C . Alternativně může být diazotace provedena za použití alkylnitritu, jakým je terc.butylnitrit, v přítomnosti halogenačního činidla, jakým je chlorid mědnatý nebo bromoform, v inertní rozpouštědle, jakým je acetonitril.

Estery obecného vzorce VII, ve kterém n znamená 0, mohou být připraveny reakcí sloučenin obecného vzorce VIII, ve kterém X znamená nitro-skupinu, atom chloru nebo atom bromu, s alkylmerkaptanem (tj. $R^4\text{SH}$) v přítomnosti báze v inertním rozpouštědle:



Vhodnými bázemi jsou hydroxid sodný a uhličitan draselný, zatímco vhodnými inertními rozpouštědly jsou dimethylformamid a dimethylsulfoxid. Tato reakce může být prováděna při teplotě z teplotního rozmezí vymezeného okolní teplotou a teplotou 150 °C.

Estery obecného vzorce VII, ve kterém n znamená 0, mohou být rovněž připraveny ze sloučenin obecného vzorce VIIIa:



ve kterém X^1 znamená nesubstituovanou aminovou skupinu, působením alkylnitritu, jakým je terc.butylnitrit, a dialkylsulfidu v přítomnosti inertního rozpouštědla, například chloroformu, při teplotě z teplotního rozmezí vymezeného okolní teplotou a teplotou varu použitého rozpouštědla.

Sloučeniny, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 je nahrazen nesubstituovanou aminovou skupinou, mohou být připraveny redukcí sloučenin, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 znamená nitro skupinu, například chloridem cínatým a kyselinou chlorovodíkovou.

Sloučeniny, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 , znamená kyano-skupinu, mohou být připraveny ze sloučenin, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 znamená skupinu CO_2R^5 , hydrolýzou na odpovídající karboxylovou kyselinu, ve které R^5 je nahrazen atomem vodíku, konverzí na odpovídající halogenid kyseliny, například působením thionylchloridu, působením amoniaku za vzniku amidu a dehydratací, například oxidem fosforečným. Sloučeniny, ve kterých R^1 , R^2 nebo R^3 znamená nitro-skupinu, mohou být připraveny oxidací sloučenin, ve kterých je R^1 , R^2 nebo R^3 nahrazen nesubstituovanou aminovou skupinou, například reakcí s kyselinou trifluorperoctovou.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, které mají pouze ilustrační charakter a které nikterak neomezují vlastní rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen formulací patentových nároků.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava 2-kyano-3-cyklopropyl-1-/2-(methylsulfonyl)fenyl/-1,3 propandionu (sloučenina A)

Kyselina kyanoctová (8,5 g) se rozpustí v bezvodém tetrahydrofuranu (250 ml) umístěném pod inertní atmosférou a takto získaný roztok se ochladí na lázni pevného oxidu uhličitého a acetonu. V průběhu jedné hodiny se po kapkách přidá butyllithium (80 ml 2,5M roztoku v hexanu). Během uvedeného přídavku se interní reakční teplota udržuje pod $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reakční směs se potom míchá na lázni pevného oxidu uhličitého a acetonu po dobu jedné hodiny, načež se chladicí lázeň odstaví a reakční směs se míchá ještě další hodinu, v průběhu kteréžto doby vzroste interní teplota na $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Získaná reakční směs se potom ochladí na $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a ke směsi se potom v průběhu 20 minut po kapkách přidá cyklopropankar-

bonylchlorid (5,2 g) v tetrahydrofuranu (50 ml), přičemž se teplota reakční směsi udržuje pod -65°C . Reakční směs se takto míchá po dobu jedné hodiny, načež se nechá přes noc ohřát na okolní teplotu. Získaná směs se okyselí přidáním 2N vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové (200 ml) a potom se zředí dichlormethanem (500 ml). Vrstvy se rozdělí a vodná vrstva se extrahuje dichlormethanem. Sloučené organické vrstvy se vysuší, zfiltrují a filtrát se zbaví rozpouštědla odpařením, přičemž se získá 7,5 g oranžového oleje. Tento surový produkt se chromatografuje na silikagelu, přičemž se získá 3-cyklopropyl-3-oxopropannitril ve formě světle oranžového oleje.

Výtěžek: 4,0 g;

^1H -nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(CDCl_3)	0,9-1,3(m, 4H),
	1,9-2,1(m, 1H),
	3,66(s, 2H).

Ke směsi absolutního ethanolu (7 ml) a tetrachlormethanu (1 ml) pod inertní atmosférou se při okolní teplotě přidají horčíkové třísky (0,13 g). Získaná reakční směs se míchá. K této reakční směsi se přidá 3-cyklopropyl-3-oxopropannitril (0,54 g) v absolutním ethanolu (3 ml) a získaná suspence se intenzivně zahřívá po dobu 30 minut. Získaný žlutý roztok se odpaří k suchu. Odparek se suspenduje v bezvodém toluenu (15 ml) a získaná směs se ohřeje na teplotu 50°C . Potom se ke směsi přidá roztok 2-(methylsulfonyl)benzoylchloridu v bezvodém toluenu (5 ml). Získaná reakční směs se míchá při teplotě 50°C po dobu 30 minut, načež se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny, ochladí na okolní teplotu a ponechá přes noc v klidu. K reakční směsi se potom přidá 6N vodný roztok kyseliny chlorovodíkové (50 ml) a obě vrstvy se intenzivně míchají až do okamžiku, kdy dojde k rozpuštění pevného podílu. Vrstvy se potom oddělí a vodná vrstva se extrahuje etherem. Organické extrakty se sloučí s organickou vrstvou a extrahují nasyce-

ným vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného. Bázické extrakty se okyselí na hodnotu pH 5 přidáním koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Rezultující směs se extrahuje etherem. Etherové extrakty se sloučí, promyjí vodou, vysuší, zfiltrují a odpaří, přičemž se získá 0,5 g lepivého červeného gumovitého produktu. Tento produkt se potom chromatografuje na silikagelu, přičemž se získá 2-kyano-3-cyklopropyl-1-/2-(methylsulfonyl)fenyl/-1,3-propandion (sloučenina A) ve formě oranžového pevného produktu.

Výtěžek: 0,10 g;

teplota tání: 155 °C.

Analogickým postupem mohou být připraveny dále uvedené sloučeniny.

Sloučenina B:

1-/4-chlor-2-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-propandion, mající teplotu tání 116 °C a připravený z 3-cyklopropyl-3-oxopropannitrilu a 4-chlor-2-(methylsulfonyl)benzoylchloridu.

Sloučenina C:

2-kyano-1-cyklopropyl-3-/2-(ethylsulfonyl)fenyl/-1,3-propandion, mající teplotu tání 169 °C a připravený z 3-cyklopropyl-3-oxopropannitrilu a 2-(ethylsulfonyl)benzoylchloridu.

Sloučenina D:

2-kyano-1-cyklopropyl-3-/2-(1-methylethylsulfonyl)fenyl/-1,3-propandion, mající teplotu tání 189 °C a připravený z 3-cyklopropyl-3-oxopropannitrilu a 2-(1-methylethylsulfonyl)benzoylchloridu.

Sloučenina E:

1-/4-chlor-2-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-(1-methylcyklopropyl)-1,3-propandion, mající teplotu tání 122 °C a připravený z 3-(1-methylcyklopropyl)-3-oxopropannitrilu a 4-chlor-2-(methylsulfonyl)benzoylchlorid.

Sloučenina F:

1-/4-chlor-2-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-4-methyl-1,3-pentandion, mající teplotu tání 115,5 °C a připravený z 4-methyl-3-oxopentannitrilu a 4-chlor-2-(methylsulfonyl)benzoylchloridu.

Sloučenina G:

2-kyano-3-cyklopropyl-1-/4-methyl-2-(methylsulfonyl)fenyl/-1,3-propandion, mající teplotu tání 129,5 °C a připravený z 3-cyklopropyl-3-oxopropannitrilu a 4-methyl-2-(methylsulfonyl)benzoylchloridu.

Sloučenina H:

2-kyano-3-cyklopropyl-1-/4-methoxy-2-(methylsulfonyl)fenyl/-1,3-propandion, mající teplotu tání 151,5 °C a připravený z 3-cyklopropyl-3-oxopropannitrilu a 4-methoxy-2-(methylsulfonyl)benzoylchloridu.

Sloučenina I:

1-/4-chlor-2-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-propandion, mající teplotu tání 154,5 °C a připravený z 3-cyklopropyl-3-oxopropannitrilu a 4-chlor-2-(methylsulfonyl)benzoylchloridu.

Sloučenina J:

1-/4-brom-2-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-propandion, mající teplotu tání 159 °C a připravený z 3-cyklopropyl-3-oxopropannitrilu a 4-brom-2-(methylsulfonyl)benzoylchlorid.

Sloučenina K:

2-kyano-3-cyklopropyl-1-/2-(methylsulfonyl)-4-trifluormethylfenyl/-1,3-propandion, mající teplotu tání 107,5 °C a připravený z 3-cyklopropyl-3-oxopropannitrilu a 2-(methylsulfonyl)-4-

trifluormethylbenzoylchloridu.

Následující příklady ilustrují postupy přípravy mezi-
produktů, použitých pro přípravu sloučenin podle vynálezu
obecného vzorce I.

Příklad 1(a)

Benzoylchloridy se připraví zahříváním příslušně sub-
stituovaných kyselin benzoových s thionylchloridem na teplo-
tu varu pod zpětným chladičem po dobu tří hodin. Přebytek
thionylchloridu se odstraní odpařením a takto získané ben-
zoylchloridy se použijí přímo v následujícím reakčním stupni
bez dalšího čištění.

Příklad 2(a)

K míchané suspensi 4-brom-2-(methylsulfenyl)toluenu
(90,5 g) ve vodě se přidá manganistan draselný (316 g), při-
čemž se suspence v průběhu uvedeného přídavku zahřívá na te-
plotu varu pod zpětných chladičem. Směs se potom míchá a za-
hřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu tří hodin.
Směs se potom zfiltruje a oddělený pevný podíl se promyje
horkou vodou. Filtrát se ochladí na okolní teplotu a extrahu-
je ethylacetátem. Vodný roztok se okyselí na hodnotu pH 1,
nasytí chloridem sodným a extrahuje ethylacetátem. Organická
vrstva se promyje vodou, vysuší nad bezvodým síranem hořečna-
tým a zfiltruje. Filtrát se odpaří k suchu, přičemž se získá
kyselina 4-brom-2-(methylsulfonyl)benzoová ve formě světle-
hnědého pevného produktu.

Výtěžek: 44,6 g;

teplota tání: 220 až 220,5 °C.

Analogickým způsobem se z příslušně substituovaných
výchozích látek získá následující sloučenina:

kyselina 4-chlor-2-(methylsulfonyl)benzoová

nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(CDCl₃+DMSO-d₆):

3,34(s,3H),

7,5-7,8(m,2H),
7,9(s,1H),
8,2-8,6(šir.s,1H).

Příklad 3(a)

K ochlazenému roztoku kyseliny 2-(methylsulfenyl)-4-trifluormethylbenzoové (6,0 g) a anhydridu kyseliny octové (3,6 ml) v kyselině octové (10 °C) se přidá hydrogenperoxid (30%). Směs se nechá pomalu ohřát na okolní teplotu, načež se míchá po dobu 30 minut. Potom se směs míchá při teplotě 65 °C po dobu 3 hodin, načež se ochladí a nalije na led a extrahuje etherem. Organická vrstva se promyje vodou a vodným roztokem síranu železnatého, načež se vysuší nad bezvodým síranem hořečnatým a zfiltruje. Potom se filtrát odpaří k suchu, přičemž se získá kyselina 2-(methylsulfonyl)-4-trifluormethylbenzoová ve formě bílé pevné látky.

Výtěžek: 5,54 g;

teplota tání: 155,5-156,6 °C.

Příklad 4(a)

K roztoku kyseliny 4-methyl-2-(methylsulfenyl)benzoové (4,7 g) v methanolu se přidá roztok peroxymonosíranu draselného. Získaná směs se míchá po dobu 5 hodin, načež se ponechá v klidu přes noc při okolní teplotě. Methanol se odstraní odpařením a získaná suspence se zředí vodou a extrahuje chloroformem. Organická vrstva se vysuší nad bezvodým síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří k suchu a odparek se rozetře se směsí etheru a cyklohexanu, přičemž se získá kyselina 4-methyl-2-(methylsulfonyl)benzoová (4,4 g) ve formě krémově zbarveného pevného produktu.

Teplota tání: 174-174,5 °C.

Analogickým způsobem se s příslušně substituovaných výchozích látek získá následující sloučenina:

kyselina 4-methoxy-2-(methylsulfonyl)benzoová

Teplota tání: 180-180,5 °C.

Příklad 5(a)

K míchanému roztoku 4-brom-3-(methylsulfenyl)benzotri-fluoridu (16,4 g) v etheru se pod inertní atmosférou přidá n-butyllithium (2,5M roztok v hexanu, 25 ml), přičemž se během uvedeného přidavku udržuje teplota směsi pod -70 °C. Získaná směs se potom míchá při teplotě -70 °C po dobu dvou hodin, načež se nalije na pelety pevného oxidu uhličitého. Směs se potom míchá po dobu 10 minut, načež se k ní přidá vodný roztok kyseliny chlorovodíkové. Vrstvy se rozdělí a vodná vrstva se extrahuje etherem. Sloučené organické vrstvy se promyjí vodou, vysuší nad bezvodým síranem hořečnatým a zfiltrují. Filtrát se odpaří a odparek se rozetře s cyklohexanem a zfiltruje, přičemž se získá kyselina 2-(methylsulfenyl)-4-trifluormethylbenzoová ve formě bílého pevného produktu.

Výtěžek: 12,4 g;

nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(CDCl₃+DMSO-d₆)

2,45(s,3H),

7,2(d,1H),

7,3(s,1H),

8,0(d,1H),

10,7-11,1(šir.s,1H).

Analogickým způsobem se z příslušně substituované výchozí látky připraví následující sloučenina:

kyselina 4-methyl-2-(methylsulfenyl)benzoová;

teplota tání: 178,5-179 °C.

Příklad 6(a)

Ke směsi 5-chlor-2-methylanilinu (4 g) a dimethyldi-sulfidu (26,3 g) v chloroformu se přidá terc.butylnitrit (4 ml). Po nastartování reakce se současně přidají terc.butylnitrit (17,7 ml) a 5-chlor-2-methylanilin (16 g). Směs se potom míchá

při okolní teplotě po dobu 2 hodin, načež se ponechá přes noc v klidu. Směs se potom promyje vodou, 2M vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové a opět vodou, načež se vysuší nad bezvodým síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří k suchu, přičemž se získá 4-chlor-2-(methylsulfenyl)toluen ve formě červeného oleje.

Výtěžek: 24,6 g;

nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(CDCl₃)

2,2(s,3H),

6,85(s,2H),

7,0(s,1H).

Analogickým způsobem se z příslušně substituovaných výchozích látek získají následující sloučeniny:

4-brom-3-(methylsulfenyl)benzotrifluorid,

teplota varu: 84-88 °C (266 Pa);

4-brom-3-(methylsulfenyl)toluen,

teplota varu: 118-124 °C (931 Pa).

Příklad 7(a)

K míchanému roztoku 4-methyl-3-(methylsulfenyl)anilinu (12,8 g) v ledové kyselině octové se při teplotě 20 °C po kapkách přidá ochlazený roztok dusitanu sodného (5,8 g) v koncentrované kyselině sírové (50 ml). Získaná suspence se potom přidá ke směsi bromidu mědného (12 g), vodného roztoku kyseliny bromovodíkové (48,50%) a ledu. Směs se potom míchá při okolní teplotě po dobu 3 hodin, načež se zředí vodou a extrahuje ethylacetátem. Organická vrstva se promyje vodou, 2M vodným roztokem hydroxidu sodného, vysuší nad bezvodým síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří k suchu. Odparek se rozetře s horkým cyklohexanem a zfiltruje. Filtrát se odpaří k suchu, přičemž se získá 4-brom-2-(methylsulfenyl)toluen ve formě hnědého oleje.

Výtěžek: 8,6 g;

nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(CDCl₃)

2,15(s,3H),

2,2(s,3H),
6,5-7,1(m,3H).

Příklad 8(a)

K suspensi 2-(methylsulfenyl)-4-nitrotoluenu (36,6 g) v methanolu se pomalu přidá koncentrovaná kyselina chlorovodíková (128 ml). Ke směsi se potom za míchání a při udržování teploty směsi pod 50 °C přidá železný prášek (36 g). Směs se míchá při okolní teplotě po dobu 4 hodin. Směs se nalije do vody, neutralizuje přidáním uhličitanu sodného a zfiltruje a zbytek se extrahuje dichlormethanem. Vodná vrstva se extrahuje dichlormethanem a sloučené organické vrstvy se promyjí vodným roztokem chloridu sodného, vysuší nad bezvodým síranem hořečnatým a zfiltrují. Filtrát se odpaří k suchu a odparek se přečistí kapalinovou chromatografií na sloupci silikagelu, přičemž se jako eluční soustava použije směs ethylacetátu a n-hexanu, přičemž se získá 4-methyl-3-(methylylfenyl)anilin ve formě oranžového pevného produktu.

Výtěžek: 12,8 g;

nukleární magnetickorezonanční spektrum:

(CDCl₃

2,2(s,3H),
2,35(s,3H),
3,45(s,2H),
6,1-6,9(m,3H).

Předmětem vynálezu je rovněž způsob kontroly růstu plevelů (tj. nežádoucí vegetace) v dané lokalitě, jehož podstata spočívá v tom, že se do uvedené lokality aplikuje herbicidně účinné množství alespoň jednoho 2-kyano-1,3-dionového derivátu obecného vzorce I nebo jeho zemědělsky přijatelné soli. Pro tento účel jsou tyto 2-kyano-1,3-dionové deriváty normálně použity ve formě herbicidních kompozic (tj. v kombinaci s kompatibilními ředidly nebo nosiči a/nebo povrchově aktivními činidly vhodnými pro použití v herbicidních kompozicích).

Sloučeniny podle vynálezu obecného vzorce I vykazují

herbicidní účinnost vůči dvouděložným (tj. širokolistým) a jednoděložným (tj. travinovitým) plevelům při pre- a/nebo post-emergentní aplikaci.

Pod pojmem "preemergentní aplikace" se zde rozumí aplikace do půdy, ve které jsou přítomna semena nebo semenáče plevelů, před vzejitím plevelů nad úroveň půdy. Pod pojmem "postemergentní aplikace" se zde rozumí aplikace na vzdušné nebo obnažené části plevelů, které vzešly nad povrch půdy. Sloučeniny obecného vzorce I mohou být například použity pro kontrolu růstu

- širokolistých plevelů, mezi které patří například *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Bidens pilosa*, *Chenopodium album*, *Galium aparine*, *Ipomoea* spp., *Ipomoea purpurea*, *Sesbania exaltata*, *Sinapis arvensis*, *Solanum nigrum* a *Xanthium strumarium*,
- travinovitých plevelů, mezi které například patří *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa crus-galli*, *Eleusine indica* a *Setaria* spp., například *Setaria faberii* nebo *Setaria viridis*, a
- šáchorovitých plevelů, mezi které patří například *Cyperus esculentus*.

Aplikované množství sloučenin obecného vzorce I se mění v závislosti na charakteru plevelů, jehož růst je kontrolován, na použité kompozici, na době aplikace a na klimatických a půdních podmínkách, jakož i na povaze užitkové plodiny v případě, že se kontrola růstu plevelů provádí na ploše, na které roste užitková plodina. V případě, že se herbicidně účinná látka aplikuje na pozemek, na kterém roste užitková plodina, potom by aplikační dávka měla být dostatečná k účinné kontrole plevelů, aniž by tato dávka způsobila podstatné permanentní poškození užitkové plodiny. Berou-li se v úvahu tyto okolnosti, potom obecně poskytují dobré výsledky aplikační dávky 0,01 až 5 kg účinné látky na hektar ošetřené plochy. Je však samozřejmé, že mohou být použity vyšší nebo nižší

aplikační dávky a to v závislosti na každém konkrétním řešeném případě kontroly růstu rostlin.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být použity pro selektivní kontrolu růstu plevelů, například pro kontrolu růstu těch druhů plevelů, které již byly zmíněny výše, pre- nebo postemergentní aplikací směřovaným nebo nesměrovaným způsobem, například směřovaným nebo nesměrovaným postřikem, na lokalitu zamořenou plevellem, kterou je plocha, která je použita nebo má být použita pro kultivaci užitkových plodin, například obilovin, zejména pšenice, ječmene, ovsa, kukřice a rýže, soji, polních a zakrslých fazolí, hrachu, vojtěšky, bavlny, podzemnice olejné, lnu, cibule, mrkve, zelí, olejnatého semene, řepky, slunečnice, cukrové řepy, nebo permanentní nebo setá pastvina, před nebo po zasetí užitkové plodiny nebo po vzejití užitkové plodiny. Pro selektivní kontrolu růstu plevelu v lokalitě zamořené plevellem, kterou je plocha, která je použita nebo která má být použita pro kultivaci užitkových plodin, například výše uvedených kulturních plodin, jsou obzvláště vhodné aplikační dávky 0,01 až 4,0 kg, výhodně 0,01 až 2 kg, účinné látky na hektar ošetřené plochy.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být rovněž použity pro kontrolu růstu plevelů, zejména výše uvedených plevelů, pre- nebo postemergentní aplikací ve zbudovaných sadech nebo na jiných plochách s porostem stromů, například v lesích, lesících a parcích, a na plantážích, například na plantážích cukrové třtiny, plantážích palmy olejné a na kaučukových plantážích. Pro tento účel může být použita směřovaná nebo nesměrovaná aplikace (například směřovaný nebo nesměrovaný postřik) na plevel nebo na půdu, ve které se předpokládá růst plevelu, a to před nebo po zasazení stromů nebo rostlin v aplikačních dávkách 0,25 až 5 kg, výhodně 0,5 až 4 kg, účinné látky na hektar ošetřené plochy.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být rovněž použity pro kontrolu růstu plevelů, zejména těch plevelů, které již byly uvedeny výše, v lokalitách, které nejsou plochami s růstem užitkových plodin, avšak na kterých je růst plevelů přesto

nežádoucí.

Příklady takových lokalit, které nejsou plochami s růstem užitkových plodin, jsou letištní plochy, tovární pozemky, železniční násypy, říční břehy, závlahové nebo jiné vodní kanály, křoví, ladem ležící a nekultivovaná půda, a to zejména v případě, kdy se kontrola růstu plevelů provádí za účelem zmenšení nebezpečí vzniku a šíření požárů. V případě, že se účinné látky použijí pro tyto účely, kdy je mnohdy žádán spíše totální herbicidní účinek, potom se tyto účinné sloučeniny normálně aplikují v dávkách, které jsou vyšší než dávky, použité na plochách, na kterých rostou užitkové plodiny. Přesná aplikační dávka bude v těchto případech záviset na povaze vegetace, jejíž růst má být kontrolován a na požadovaném stupni herbicidního účinku.

Pro tyto účely je zejména vhodná pre- nebo postemergentní aplikace, výhodně preemergentní aplikace, provedená směrovaným nebo nesměrovaným způsobem (například směrovaný nebo nesměrovaný postřik) v aplikačních dávkách 1 až 20 kg, výhodně 5 až 10 kg, účinné látky na hektar ošetřené plochy.

V případě použití pro kontrolu růstu plevelů preemergentní aplikací, mohou být sloučeniny obecného vzorce I inkorporovány do půdy, ve které se očekává růst plevelu. Je třeba uvést, že v případě, kdy se sloučeniny obecného vzorce I použijí pro kontrolu růstu plevelu postemergentní aplikací, tj. aplikací na vzdušné nebo obnažené části vzešlého plevelu, potom sloučeniny obecného vzorce I rovněž přichází do styku s půdou a mohou takto rovněž provádět preemergentní kontrolu v půdě později klíčících plevelů.

V případě, že je žádoucí dlouhodobá kontrola růstu plevelu, potom může být aplikace sloučenin obecného vzorce I případně opakována.

Předmětem vynálezu je rovněž kompozice vhodná pro herbicidní použití, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje jeden nebo více 2-kyano-1,3-dionových derivátů obecného vzorce I nebo jeho zemědělsky přijatelnou sůl v kombinaci s jedním

nebo více kompatibilními, herbicidně přijatelnými ředidly nebo nosiči a/nebo povrchově aktivními činidly, přičemž 2-kyano-1,3-dionový derivát nebo jeho sůl je výhodně v uvedených ředidlech nebo nosičích homogenně dispergován /uvedenými kompatibilními, herbicidně přijatelnými ředidly nebo nosiče jsou zde míněny ředidla a nosiče typu, který je akceptován jako vhodný pro přípravu herbicidních kompozic a který je kompatibilní se sloučeninami obecného vzorce I; to samé platí o povrchově aktivních činidlech/. Výraz "homogenně dispergován" zde zahrnuje kompozice, ve kterých jsou sloučeniny obecného vzorce I rozpuštěny v ostatních složkách. Výraz "herbicidní kompozice" je zde použit v širším smyslu a zahrnuje nejen kompozice, které jsou již připraveny k použití jako herbicidy, ale také koncentráty, které musí být před použitím zředěny. S výhodou tyto kompozice obsahují 0,05 až 90 % hmotnostních jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I.

Herbicidní kompozice mohou obsahovat jak ředidlo nebo nosič, tak i povrchově aktivní činidlo (například smáčecí činidlo, dispergační činidlo nebo emulgační činidlo). Povrchově aktivní činidla, která mohou být přítomna v herbicidních kompozicích podle vynálezu mohou být činidly ionogenního nebo neionogenního typu, jakými jsou například sulforicinoleáty, kvartérní amoniové deriváty, produkty na bázi kondenzátů ethylenoxidu s alkyl-apolyarylfenoly, například nonyl- nebo oktyl-fenoly, nebo estery karboxylových kyselin odvozené od anhydrosorbitolů, které byly učiněny rozpustnými etherifikací volných hydroxylových skupin kondenzací s ethylenoxidem, soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin esterů kyseliny sírové a sulfonových kyselin, například dinonyl- a dioktylnatrium-sulfosukcináty a soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin vysokomolekulárních derivátů sulfonových kyselin, například lignosulfonát sodný a draselný a alkylbenzensulfonát sodný a vápenatý.

Vhodně mohou herbicidní kompozice podle vynálezu obsahovat až 10 % hmotnostních, například 0,05 až 10 % hmotnostních, povrchově aktivního činidla, i když herbicidní kompozice

podle vynálezu mohou obsahovat i vyšší množství povrchově aktivního činidla, například až 15 % hmotnostních v případě kapalných emulgovatelných suspensních koncentrátů a až 25 % hmotnostních v případě kapalných ve vodě rozpustných koncentrátů.

Příklady vhodných pevných ředidel nebo nosičů jsou křemičitan hlinitý, talek, kalcinovaná magnésie, křemelina, fosforečnan vápenatý, práškový korek, absorpční saze a hlínky, například kaolin nebo bentonit. Pevné kompozice (které mohou mít formu popraší, granulí nebo smáčitelných prášků) se výhodně připraví rozemletím sloučenin obecného vzorce I s pevnými ředidly nebo impregnováním pevných ředidel nebo nosičů roztoky sloučenin obecného vzorce I v těkavých rozpouštědlech, odpařením rozpouštědel a případně rozemletím produktu s cílem získání prášku. Granulované formulace mohou být připraveny absorpcí sloučenin obecného vzorce I (rozpuštěných ve vhodných rozpouštědlech, která mohou být případně těkavá) na pevná ředidla nebo nosiče v granulované formě a případně odpařením rozpouštědel, nebo granulováním kompozic v práškové formě, získané výše popsaným způsobem. Pevné herbicidní kompozice, zejména smáčitelné prášky a granulované kompozice, mohou obsahovat smáčecí nebo dispergační činidlo (například výše popsaného typu), které v případě, že je pevné, může rovněž sloužit jako ředidlo nebo nosič.

Kapalné kompozice podle vynálezu mohou mít formu vodných, organických nebo vodně-organických roztoků, suspensí a emulsí, které mohou obsahovat povrchově aktivní činidlo. Vhodnými kapalnými ředidly pro zabudování do uvedených kapalných kompozic jsou voda, glykoly, tetrahydrofurfurylalkohol, acetofenon, cyklohexanon, isoforon, toluen, xylen, minerální, živočišné a rostlinné oleje a lehké aromatické a naftenické frakce ropy (a směsi těchto ředidel). Povrchově aktivními činidly, které mohou být přítomné v uvedených kapalných kompozicích, mohou být iontové nebo neionogenní povrchově aktivní činidla (například výše popsaného typu), přičemž v případě, že jsou kapalná, mohou rovněž sloužit jako ředidla nebo nosiče.

Prášky, dispergovatelné granuláty a kapalné kompozice ve formě koncentrátů mohou být zředěny vodou nebo jinými vhodnými ředidly, například minerálními nebo rostlinnými oleji, zejména v případě kapalných koncentrátů, ve kterých je olej ředidlem nebo nosičem, přičemž se tímto zředěním získají kompozice připravené k bezprostřednímu použití.

Je-li to žádoucí, mohou být kapalné kompozice obsahující sloučeninu obecného vzorce I použity ve formě samoemulgujících koncentrátů obsahujících účinné látky rozpuštěné v emulgačních činidlech nebo rozpouštědlech obsahujících emulgační činidla, která jsou kompatibilní s účinnými látkami, přičemž se pouhým přidáním vody k takovým koncentrátům získají kompozice připravené k použití.

Kapalné koncentráty, ve kterých je ředidlem nebo nosičem olej, mohou být použity bez dalšího ředění za použití elektrostatické rozprašovací techniky.

Herbicidní kompozice podle vynálezu mohou rovněž obsahovat v případě, že je to žádoucí, konvenční přísady, jakými jsou adhesiva, ochranné koloidy, zahušťovadla, penetrační činidla, stabilizátory, sekvestrační činidla, antisedimentační činidla, kolorační činidla a inhibitory koroze. Tyto přísady mohou rovněž sloužit jako nosiče nebo ředidla.

Pokud není výslovně uvedeno jinak, jsou všechny procentické obsahy uvedené v následující části popisu hmotnostními procentickými obsahy.

Výhodnými herbicidními kompozicemi podle vynálezu jsou :

- vodné suspensní koncentráty, které obsahují 10 až 70 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 2 až 10 % povrchově aktivního činidla, 0,1 až 5 % zahušťovadla a 15 až 87,9 % vody,
- smáčitelné prášky, které obsahují 10 až 90 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 2 až 10 % povrchově aktivního činidla a 8 až 88 % pevného ředidla nebo nosiče,

- rozpustné prášky, které obsahují 10 až 90 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 2 až 40 % uhličitanu sodného a 0 až 88 % pevného ředidla,
- kapalně ve vodě rozpustné koncentráty, které obsahují 5 až 50 %, například 10 až 30 %, jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 5 až 25 % povrchově aktivního činidla a 25 až 90 %, například 45 až 85 %, s vodou mísitelného rozpouštědla, například dimethylformamidu, nebo směsi s vodou mísitelného rozpouštědla a vody,
- kapalně emulgovatelné suspensní koncentráty, které obsahují 10 až 70 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 5 až 15 % povrchově aktivního činidla, 0,1 až 5 % zahušťovadla a 10 až 84,9 % organického rozpouštědla,
- granulované kompozice, které obsahují 1 až 90 %, například 2 až 10 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 0,5 až 7 %, například 0,5 až 2 % povrchově aktivního činidla a 3 až 98,5 %, například 88 až 97,5 % granulovaného nosiče, a
- emulgovatelné koncentráty, které obsahují 0,05 až 90 %, výhodně 1 až 60 %, jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 0,01 až 10 %, výhodně 1 až 10 %, povrchově aktivního činidla a 9,99 až 99,94 %, výhodně 39 až 98,99 %, organického rozpouštědla.

Herbicidní kompozice podle vynálezu mohou rovněž obsahovat sloučeniny obecného vzorce I v kombinaci, výhodně v homogenně dispergované formě, s jednou nebo více pesticidně účinnými sloučeninami a případně s jedním nebo více kompatibilními pesticidně přijatelnými ředidly nebo nosiči, povrchově aktivními činidly a konvenčními přísadami, které již byly popsány výše.

Příklady dalších pesticidně účinných sloučenin, které mohou být zahrnuty (nebo použity společně) do herbicidních

kompozic podle vynálezu, zahrnují herbicidy, například za účelem zvětšení spektra plevelových druhů, jejichž růst může být takto kontrolován, například:

alachlor, tj. 2-chlor-2,6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilid, atrazin, tj. 2-chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin,

bromoxynil, tj. 3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitril,

chlortoluron, tj. N'-(3-chlor-4-methylfenyl)-N,N-dimethylmočovina,

cyanazin, tj. 2-chlor-4-(1-kyano-1-methylethylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin,

2,4-D, tj. kyselina 2,4-dichlorfenoxycetová,

dicamba, tj. kyselina 3,6-dichlor-2-methoxybenzoová,

difenzoquat, tj. 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliové soli,

flampropmethyl, tj. methyl-N-2-(N-benzoyl-3-chlor-4-fluoranolino)propionát,

fluometuron, tj. N'-(3-trifluormethylfenyl)-N,N-dimethylmočovina,

isoproturon, tj. N'-(4-isopropylfenyl)-N,N-dimethylmočovina,

nicosulfuron, tj. 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylkarbamoylsulfamoyl)-N,N-dimethylnikotinamid,

insekticidy, například syntetické pyrethroidy, například permethrin a cypermethrin, a

fungicidy, například karbamáty, například methyl-N-(1-butylkarbamoylbenzimidazol-2-yl)karbamát, a triazoly, například 1-(4-chlorfenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon.

Pesticidně účinné sloučeniny a další biologicky účinné látky, které mohou být zahrnuty (nebo použity společně) do herbicidních kompozic podle vynálezu, jejichž příklady byly uvedeny výše a které jsou kyselinami, mohou být případně použity ve formě konvenčních derivátů, jakými jsou například soli alkalických kovů, soli odvozené od aminů a estery.

Předmětem vynálezu je rovněž výrobek obsahující alespoň jeden z 2-kyano-1,3-dionových derivátů obecného vzorce I

nebo jeho zemědělsky přijatelnousůl, nebo výhodně herbicidní kompozici, jak byla popsána výše, a výhodně herbicidní koncentrát, který musí být před použitím zředěn, obsahující alespoň jeden z 2-kyano-1,3-dionových derivátů obecného vzorce I v zásobníku pro výše uvedený derivát nebo deriváty obecného vzorce I nebo uvedenou herbicidní kompozici a instrukce, fyzicky spojené s výše uvedeným zásobníkem a uvádějící způsob, jakým má být výše uvedený derivát nebo deriváty obecného vzorce I nebo herbicidní kompozice, obsažené v zásobníku, použity pro kontrolu růstu plevelů. Uvedený zásobník bude normálním zásobníkem, který se konvenčně používá pro skladování chemických látek, které jsou při okolní teplotě pevné, a herbicidních kompozic, zejména ve formě koncentrátů, a bude tvořen například konzervou z kovového plechu, která může být uvnitř pokryta vrstvou laku, nebo z plastických hmot, nebo lahví ze skla nebo z plastických hmot, nebo v případě, kdy obsah zásobníku je v pevném stavu a je například tvořen granulovanou herbicidní kompozicí, krabicí například z lepenky, umělé hmoty nebo kovového plechu, nebo pytlem.

Zásobníky budou mít dostatečný obsah k tomu, aby pojmu-ly množství 2-kyano-1,3-dionového derivátu nebo herbicidní kompozice postačující k ošetření alespoň asi 40 arů pozemku, provedeného za účelem kontroly růstu plevelu na tomto pozemku, přičemž obsah zásobníku nebude přesahovat velikost, která je ještě vhodná pro přijatelnou manipulaci s uvedeným zásobníkem. Uvedené instrukce budou fyzicky spojeny se zásobníkem, přičemž mohou být přímo natišteny na zásobníku nebo na etiketě anebo mohou být uvedeny na štítku, který je připevněn k zásobníku. Instrukce budou podávat informace o obsahu zásobníku a o tom, že obsah zásobníku má být po případném zředění použit pro kontrolu růstu plevelu v aplikačních dávkách 0,01 až 20 kg účinné látky na hektar plochy určené k ošetření výše popsaným způsobem.

Následující příklady ilustrují herbicidní kompozice podle vynálezu.

Příklad C1

Smáčitelný prášek se připraví z následujících složek:

- účinná látka (sloučenina A): 50 % hmotnosti,
- kondenzát nonylfenolu a ethylenoxidu obsahující 9 molů ethylenoxidu na mol fenolu: 5 % hmotnosti,
- oxid křemičitý s mikro-jemnou velikostí částí: 5 % hmotnosti,
- syntetický magnesiumsilikátový nosič: 40 % hmotnosti,

přičemž se postupuje tak, že se kondenzát nonylfenolu a ethylenoxidu absorbuje na oxid křemičitý, načež se přimísí ostatní složky a směs se společně semele v kladivovém mlýnu za vzniku smáčitelného prášku.

Obdobným způsobem mohou být připraveny i další smáčitelné prášky nahražením 2-kyano-1,3-dionu (sloučenina A) jinými sloučeninami obecného vzorce I.

Příklad C2

Vodný suspenzní koncentrát se připraví z následujících složek:

- účinná látka (sloučenina A): 50 % hmotn./obj.,
- kondenzát nonylfenolu a ethylenoxidu obsahující 9 molů ethylenoxidu na mol nonylfenolu: 1 % hmotn./obj.,
- sodná sůl polykarboxylové kyseliny: 0,2 % hmotn./obj.,
- ethylenglykol: 5 % hmotn./obj.,
- polysacharidové zahušťovadlo na bázi xanthanové gumy: 0,15 % hmotn./obj.,
- voda, doplnit na objem 100 %,

přičemž se postupuje tak, že se všechny složky důkladně promísí a společně melou v kulovém mlýnu po dobu 24 hodin.

Stejným způsobem mohou být připraveny i další obdobné vodné koncentráty nahražením 2-kyano-1,3-dionu (sloučenina A) jinými sloučeninami obecného vzorce I.

Při dále uvedených herbicidních aplikacích byly použity reprezentativní sloučeniny obecného vzorce I.

Způsob použití herbicidních sloučenin:

Herbicidní účinnost

Příslušná množství sloučenin, použitých k ošetření rostlin, byla rozpuštěna v acetonu za vzniku roztoků, které jsou ekvivalentní aplikační dávce 4000 g sloučenin, použitých k ošetření rostlin, na hektar (g/ha). Tyto roztoky byly aplikovány v množství 260 litrů postřikové kapaliny na hektar.

a) Kontrola růstu plevelu preemergentní aplikací

Semena (plevelu nebo užitkové plodiny) byla zaseta do kořenáčů s hlinitopísčitou půdou a testované sloučeniny byly aplikovány na povrch půdy výše popsaným způsobem.

b) Kontrola růstu plevelu postemergentní aplikací

Plevelové druhy byly ponechány růst až do okamžiku, kdy byly schopné podrobit se postřiku roztoky sloučenin podle vynálezu. Jednotlivé druhy byly podrobeny uvedenému postřiku v následujících růstových stádiích:

1) širokolisté plevely:

Abutilon theophrasti:	stádium 1. až 2. listu
Amaranthus retroflexus:	stádium 1. až 2. listu
Galium aparine:	stádium 1. až 2. přeslenu
Sinapis arvensis:	stádium 2. listu
Ipomea purpurea:	stádium 1. a 2. listu
Xanthium strumarium:	stádium druhého listu;

2) travnaté plevely:

Alopecurus myosuroides:	stádium 2. listu
Avena fatua:	stádium 1. až 2. listu

Echinochloa crus-galli: stádium 2. až 3. listu

Setaria viridis: stádium 2. až 3. listu;

3) šáchorovité plevelle:

Cyperus esculentus: stádium 3. listu.

c) Snášlivost herbicidně účinných látek užitkovými plodinami

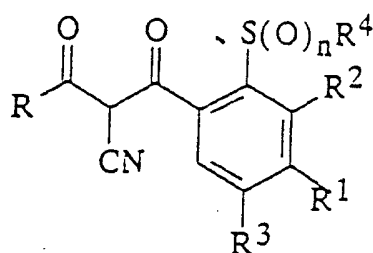
Sloučeniny podle vynálezu byly aplikovány preemergentně jako v odstavci a) nebo postemergentně (ve stádiu 3 listu) na následující užitkové plodiny: pšenice, kukuřice, rýže, sója a bavlna. Pro každý rostlinný druh a pro každý typ aplikace byl vyčleněn jeden kořenáč, který nebyl postřiku podroben vůbec a jeden kořenáč, který byl podroben postřiku pouze samotným acetonem. Tyto kořenáče sloužily jako kontrolní pokusy. Po uvedené aplikaci byly kořenáče přeloženy do skleníku, ve kterém byly zavlažovány shora. 17 až 20 dnů po postřiku bylo provedeno vizuální vyhodnocení fytotoxicity. Výsledky kontroly růstu plevelů byly vyjádřeny jako procentické omezení růstu plevelů až vyhubení plevelů ve srovnání se stavem plevelů, nacházejících se v kontrolních kořenáčích. Snášlivost účinných látek užitkovými plodinami byla vyjádřena jako procentické poškození užitkových plodin.

Reprezentativní sloučeniny podle vynálezu vykazují při aplikační dávce 4 kg/ha nebo nižší herbicidní účinnost vůči jednomu nebo více výše uvedených druhů plevelů; tyto sloučeniny rovněž vykazují selektivitu pro jeden nebo více výše uvedených druhů užitkových plodin.

P A T E N T O V É

N Á R O K Y

1. 2-Kyano-1,3-dionové deriváty obecného vzorce I



I

ve kterém

R znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné, nebo cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jednou nebo více skupinami zvolenými z R^5 a jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné,

R^1 znamená atom halogenů nebo atom vodíku nebo přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je substituována skupinou $-OR^5$, nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující R^5 , nitro-skupinu, kyano-skupinu, $-SR^5$, $-OR^5$, $-O(CH_2)_mOR^5$ nebo $-CO_2R^5$,

R^2 a R^3 , které mohou být totožné nebo odlišné, každý znamená atom halogenu nebo atom vodíku nebo přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je substituována skupinou $-OR^5$, nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující R^5 , nitro-skupinu,

kyano-skupinu, $-\text{OR}^5$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{OR}^5$ nebo $-\text{CO}_2\text{R}^5$, za předpokladu, že alespoň jeden z R^2 a R^3 znamená atom vodíku,

R^4 a R^5 , které mohou být totožné nebo odlišné, každý znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné,

m znamená celé číslo od 1 do 3 a

n znamená nulu, 1 nebo 2,

za předpokladu, že když n znamená nulu, potom R^1 neznámá skupinu $-\text{SR}^5$,

jejich enolické tautomerní formy nebo zemědělsky přijatelné soli těchto enolických tautomerních forem.

2. Sloučenina podle nároku 1 obecného vzorce I, ve kterém

a) R^1 znamená atom halogenu nebo atom vodíku nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující $-\text{OR}^5$, R^5 a nitro-skupinu a/nebo

b) R^2 a R^3 , které mohou být totožné nebo odlišné, každý znamená atom halogenu nebo atom vodíku, přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je substituována skupinou $-\text{OR}^5$, nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující R^5 , $-\text{OR}^5$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{OR}^5$, kde m znamená 2 nebo 3, a $-\text{CO}_2\text{R}^5$, za předpokladu, že alespoň jeden z R^2 a R^3 znamená atom vodíku, a/nebo

c) R^4 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné, a/nebo

d) R^5 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo více atomy halogenů, které mohou být totožné nebo odlišné, a

e) atom halogenu znamená atom chloru, atom bromu nebo atom fluoru.

3. Sloučenina podle nároku 1 nebo 2 obecného vzorce I, ve kterém

- a) R znamená methylovou skupinu, isopropylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, cyklopropylovou skupinu nebo 1-methylcyklopropylovou skupinu a/nebo
- b) R^1 znamená atom halogenu nebo atom vodíku nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující methoxylovou skupinu, ethoxylovou skupinu, trifluormethoxylovou skupinu, methylovou skupinu, trifluormethylovou skupinu a nitro-skupinu, a/nebo
- c) R^2 a R^3 , které mohou být totožné nebo odlišné, každý znamená atom halogenu nebo atom vodíku, methoxymethylovou skupinu, methylovou skupinu, trifluormethylovou skupinu, methoxylovou skupinu, ethoxylovou skupinu, isopropoxylovou skupinu, 2-ethoxyethoxylovou skupinu, 2-methoxyethoxylovou skupinu, karbomethoxylovou skupinu, karboethoxylovou skupinu nebo karboisopropoxylovou skupinu, a/nebo
- d) R^4 znamená isopropylovou skupinu, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu, a/nebo
- e) R^5 znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu, isopropylovou skupinu nebo trifluormethylovou skupinu.

4. Sloučenina podle nároku 1, 2 nebo 3 obecného vzorce I, ve kterém R^3 znamená atom vodíku.

5. Sloučenina podle některého z nároků 1 až 4 obecného vzorce I, ve kterém

- R znamená isopropylovou skupinu, cyklopropylovou skupinu, nebo 1-methylcyklopropylovou skupinu,
- R^1 znamená atom vodíku, atom chloru, atom bromu, trifluormethylovou skupinu, methoxylovou skupinu nebo methylovou skupinu,

R^2 a R^3 každý znamená atom vodíku,
 R^4 znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo
isopropylovou skupinu a
 n znamená nulu, 1 nebo 2.

6. Sloučenina podle nároku 1, kterou je

2-kyano-3-cyklopropyl-1-/2-(methylsulfonyl)fenyl/-1,3-propan-
dion,

1-/4-chlor-2-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-
propandion,

2-kyano-1-cyklopropyl-3-/2-(ethylsulfonyl)fenyl/-1,3-propan-
dion,

2-kyano-1-cyklopropyl-3-/2-(1-methylethylsulfonyl)fenyl/-1,3-
propandion,

1-/4-chlor-2-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-(1-methylcyklo-
propyl)-1,3-propandion,

1-/4-chlor-2-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-4-methyl-1,3-pen-
tandion,

2-kyano-3-cyklopropyl-1-/4-methyl-2-(methylsulfonyl)fenyl/-1,3-
propandion,

2-kyano-3-cyklopropyl-1-/4-methoxy-2-(methylsulfonyl)fenyl/-
1,3-propandion,

1-/4-chlor-2-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-
propandion,

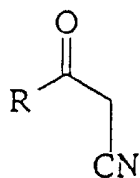
1-/4-brom-2-(methylsulfonyl)fenyl/-2-kyano-3-cyklopropyl-1,3-
propandion nebo

2-kyano-3-cyklopropyl-1-/2-(methylsulfonyl)-4-trifluormethyl-
fenyl/-1,3-propandion,

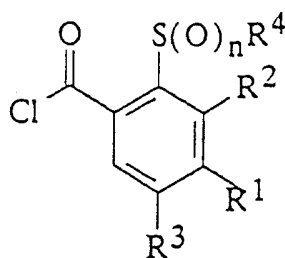
nebo její zemědělsky přijatelná sůl.

7. Způsob přípravy sloučeniny obecného vzorce I podle
nároku 1, v y z n a č e n ý
t í m , že zahrnuje

a) reakci beta-ketonitrilu obecného vzorce II s benzoylchlo-
ridem obecného vzorce III



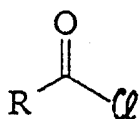
II



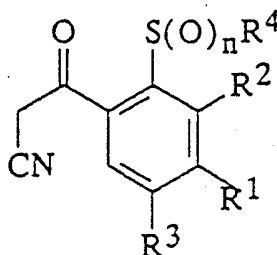
III

kde R , R^1 , R^2 , R^3 a R^4 mají významy uvedené v nároku 1 a n znamená 0 nebo 2, nebo

b) reakci beta-ketonitrilu obecného vzorce V s chloridem kyseliny obecného vzorce IV



IV



V

kde R , R^1 , R^2 , R^3 a R^4 mají významy uvedené v nároku 1 a n znamená 0 nebo 2, nebo

a případné převedení takto získaného 2-kyano-1,3-dionu na jeho sůl.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m, že se reakce provádí v přítomnosti báze v rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědel při teplotě 0°C až teplotě varu použitého rozpouštědla.

9. Herbicidní kompozice, v y z n a č e n á t í m, že jako účinnou látku obsahuje herbicidně účinné množství 2-kyano-

c) případnou oxidaci sloučeniny obecného vzorce I, v němž n má hodnotu 0 na odpovídající sloučeninu, v níž n má hodnotu 1 nebo 2,

1,3-dionového derivátu obecného vzorce I podle některého z nároků 1 až 6 nebo jeho zemědělsky přijatelné soli v kombinaci s herbicidně přijatelným ředidlem nebo nosičem a případně jednou nebo více povrchově aktivními látkami.

10. Herbicidní kompozice podle nároku 9, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje 0,05 až 90 % hmotnostních účinné látky.

11. Herbicidní kompozice podle nároku 9 nebo 10, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje 0,05 až 25 % ^(hmot) povrchově aktivního činidla a případně adhesivní přísadu, ochranný koloid, zahušťovadlo, penetrační činidlo, stabilizační přísadu, sekvestrační činidlo, antisedimentační činidlo, kolorační činidlo a/nebo inhibitor koroze.

12. Herbicidní kompozice podle nároku 9, 10 nebo 11, v y z n a č e n á t í m , že je ve formě vodného suspensního koncentráту, smáčitelného prášku, rozpustného prášku, kapalného ve vodě rozpustného koncentráту, kapalného emulgovatelného suspensního koncentráту, granulátu nebo emulgovatelného koncentráту.

13. Způsob kontroly růstu plevelů v dané lokalitě, v y z n a č e n ý t í m , že^{se} na uvedenou lokalitu aplikuje 2-kyano-1,3-dionový derivát obecného vzorce I podle některého z nároků 1 až 6 nebo jeho zemědělsky přijatelná sůl.

14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m , že ošetřovanou lokalitou je plocha, která je použita nebo která bude použita pro růst užitkových plodin, přičemž se použije aplikační dávka 0,01 až 4,0 kg účinné látky na hektar uvedené plochy.

15. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m , že ošetřovanou lokalitou je plocha, na které nerostou užitkové plodiny, přičemž se použije aplikační dávka 1 až 20 kg účinné látky na hektar uvedené plochy.

Zastupuje: