



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

244845

(11) (B3)

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 25/32

/22/ Přihlášeno 11 12 84
/21/ PV 9614-84/
/32//31//33/ Právo přednosti od 12 12 83
/560445 a 560446/ Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 14 08 87

(72) Autor vynálezu MOSER HANS dr., MAGDEN /Švýcarsko/
(73) Majitel patentu CIBA-GEIGY AG, BASILEJ /Švýcarsko/

(54) Prostředek k ochraně kulturních rostlin a způsob výroby účinných látek

1

Předložený vynález se týká prostředku k ochraně kulturních rostlin před fytotoxickým účinkem herbicidně účinných derivátů anilinu, který obsahuje jako účinnou složku antagonistizující vliv herbicidu, derivát acylamidu.

Dále se předložený vynález týká prostředků, které vedle této antagonistizující účinné látky obsahují již herbicid, jakož i způsobu selektivního hubení plevelů pomocí herbicidu a tohoto protijedu. Předložený vynález se rovněž týká způsobu výroby nových derivátů acylamidu, které se používají v prostředcích podle vynálezu jako účinná složka.

Je známo, že herbicidy z nejrůznějších skupin látek, jako jsou triaziny, deriváty močoviny, karbamáty, thiolkarbamáty, halogenacetanilidy, halogenfenoxycetové kyseliny atd. při aplikaci v účinné dávce poškozují čas od času vedle plevelů, které se mají hubit, v určité míře také kulturní rostliny.

Ve vyšší dávce, než je dávka účinná, mohou se herbicidy často neúmyslně a náhodně aplikovat, jestliže se překrývají okrajová pásma při postřiku v pruzích, ať už je to způsobeno vlivem větru nebo chybným odhadem účinné šířky postřikovače.

Rovněž tak mohou klimatické poměry nebo vlastnost půdy mít za následek, že množství herbicidu doporučené pro normální podmínky může působit jako předávkované množství. Úlohu při snášenlivosti herbicidu může rovněž hrát kvalita osiva.

Aby se zamezilo tomuto problému byly již navrženy různé látky, které jsou schopny specificky antagonistizovat škodlivý účinek herbicidu na kulturní rostlinu, tj. chránit

kulturní rostlinu, aniž by přitom byl znatelně ovlivněn herbicidní účinek na plevel, které se mají hubit. Přitom se ukázalo, že navržené protilátky mohou jak pokud jde o kulturní rostliny, tak i pokud jde o herbicid a popřípadě také v závislosti na způsobu aplikace působit často velmi specificky podle druhu, tzn., že určitá protilátka se často hodí jen pro určitou kulturní rostlinu a jen pro několik málo skupin herbicidně účinných látek.

Tak se popisuje v britském patentovém spisu č. 1 277 557 ošetřování semen popřípadě výhonků pšenice a čiroku určitými estery oxamové kyseliny a amidy oxamové kyseliny za účelem ochrany před napadením N-methoxymethyl-N-chloracetyl-2,6-diethylanilinem /Alachlor/.

V německých uveřejněných spisech 1 952 910 a 2 245 471, jakož i ve francouzském patentovém spisu 2 021 611 se popisují protilátky k ošetřování semen obilovin, kukuřice a rýže za účelem ochrany před škodlivým účinkem herbicidně účinných thiolkarbamátů.

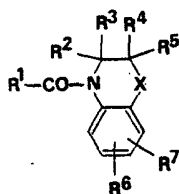
Podle německého patentového spisu č. 1 567 075 a amerického patentového spisu č. 3 131 509 se k ochraně semen obilovin proti karbamátům používají hydroxyaminoacetanilidy a hydantoiny.

Přímé preemergentní nebo postemergentní ošetření určitých užitkových rostlin protilátkami jako antagonisty určitých skupin herbicidů na již obdělávané ploše se popisuje v německých zveřejněných spisech 2 141 586 a 2 218 097, jakož i v americkém patentovém spisu 3 867 444.

Dále se mohou rostliny kukuřice chránit podle německého zveřejněného spisu 2 402 983 účinně před poškozením chloracetanilidy tím, že se do půdy přidává jako protilátka N-disubstituovaný dichloracetamid. Takovéto sloučeniny se podle amerického patentového spisu používají také jako protijedy v případě herbicidně účinných thiolkarbamátů nebo podle DE-OS 2 828 265 a 2 828 293 jako protijedy vůči herbicidně účinným acetanilidům.

Nyní bylo zjištěno, že se překvapujícím způsobem výtečně hodí skupina derivátů acylamidu k ochraně kulturních rostlin vůči škodlivému účinku herbicidně účinných derivátů anilinu. Tyto deriváty acylamidu se tudíž v následujícím textu označují také jako protilátky, protijedy nebo antidota.

Acylamidové deriváty, které jsou vhodné k ochraně kulturních rostlin před škodlivým účinkem herbicidně účinných derivátů anilinu odpovídají obecnému vzorci I



/I/

v němž

Y znamená kyslík nebo síru,

R¹ znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo halogenalkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku,

R² a R⁵ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku,

R³ a R⁴ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R⁶ a R⁷ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Předmětem tohoto vynálezu je tudíž prostředek k ochraně kulturních rostlin před fytotoxickým účinkem herbicidně účinných derivátů anilinu, vyznačující se tím, že vedle inertní nosné látky a popřípadě herbicidu obsahuje jako antagonistující účinnou látku alespoň jeden acylamidový derivát obecného vzorce I, uvedený a definovaný shora.

Pokud existují optické isomery sloučenin vzorce I, pak se v rámci předloženého vynálezu rozumí jak opticky čisté isomery, tak i také směsi isomerů.

Halogenem samotným ve shora uvedených definicích, jakož i halogenem jako součástí halogenalkoxy skupiny, halogenalkylové skupiny nebo halogenalkenylové skupiny se rozumí fluor, chlor, brom a jod, výhodně však fluor, chlor a brom, zejména však chlor.

Ve shora uvedených definicích se alkylovou skupinou rozumí přímá nebo rozvětvená alkylová skupina, jako například methylová skupina, ethylová skupina, n-propylová skupina, isopropylová skupina nebo čtyři isomerní butylové skupiny.

Jako příklady halogenalkenylové skupiny lze uvést chlorvinyllovou skupinu, dichlorvinyllovou skupinu, trichlorvinyllovou skupinu, 3,3,3-trifluor-1-propenylovou skupinu, 3,3,3-trichlor-1-propenylovou skupinu nebo 2,3-dichlorpropargylovou skupinu.

Halogenalkylovou skupinou jako substituentem se rozumí zpravidla chlormethylová skupina, fluormethylová skupina, difluormethylová skupina, trifluormethylová skupina, dichlormethylová skupina, trichlormethylová skupina, 2-chlorethylová skupina, 2,2,2-trifluorethylová skupina, 1,1,2,2-tetrafluorethylová skupina, pentafluorethylová skupina, 1,1,2-trifluor-2-chlorethylová skupina, 2,2,2-trifluor-1,1-dichlorethylová skupina, pentachlorethylová skupina, 3,3,3-trifluorpropylová skupina, 2,3-dichlorpropylová skupina, 2-chlorpropylová skupina, 1,1,2,3,3,3-hexafluorpropylová skupina, 3,3,3-trichlorpropylová skupina, 2,2,2-trichlorethylová skupina, 1-chlorethylová skupina, zejména však chlormethylová skupina, dichlormethylová skupina, trichlormethylová skupina a 1-chlorethylová skupina.

Vzhledem k jejich účinku jakožto antagonistů herbicidů nutno zdůraznit ty sloučeniny, ve kterých buď

- a/ X znamená kyslík, nebo
- b/ R^1 znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo halogenalkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, nebo
- c/ R^2 a R^5 znamenají atomy vodíku, nebo
- d/ R^3 a R^4 znamenají nezávisle na sobě atomy vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo
- e/ R^6 a R^7 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Z účinných látek podskupiny b/ jsou výhodné ty, ve kterých R^1 znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména dichlormethylovou skupinu, a z podskupiny d/ ty sloučeniny, ve kterých R^3 a R^4 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo methylovou skupinu.

Skupinou účinných látek, kterou nutno zcela zvláště zdůraznit, je ta skupina, ve které X znamená atom kyslíku, R^1 znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo halogenalkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, R^2 a R^5 znamenají vodík, R^3 a R^4 znamenají nezávisle na sobě vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, a R^6 a R^7 znamenají nezávisle na sobě vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Z těch jsou pak dále opět výhodné ty účinné látky, ve kterých R^1 znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a R^3 , R^4 , R^6 a R^7 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo methylovou skupinu. Kromě toho nutno zdůraznit ty účinné látky, ve kterých R^1 znamená dichlormethylovou skupinu.

Jako výhodné jednotlivé účinné látky lze jmenovat:

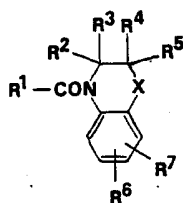
4-dichloracetyl-2,3-dihydro-3,6-dimethyl-1,4-benzoxazin,

4-dichloracetyl-2,3-dihydro-3-methyl-1,4-benzoxazin nebo

4-/2-chlorpropionyl/-2,3-dihydro-3-methyl-1,4-benzoxazin.

Většina sloučenin vzorce I je nová. Mnohé ze sloučenin vzorce I jsou popsány v literatuře. Tak jsou jednotlivé halogenalkanoylamidy známy jako farmaceutické účinné látky nebo jako meziprodukty pro výrobu farmaceuticky účinných látek z britského patentového spisu č. 1 137 796 /meziprodukty pro analgetika/, J. Med. Chemistry 290-294, 1969 /antihypertonika, C. A. 70, 106447m, 1969/, DE-OS 2 658 896 /antidepresiva/ a z japonské patentové publikace 81029676 /antikonvulsiva, C. A. 95, R0985z, 1981/.

Novými jsou sloučeniny obecného vzorce I



/I/

v němž

X znamená síru nebo kyslík,

R¹ znamená halogenalkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo alespoň dvěma atomy halogenu substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

R² a R⁵ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku,

R³ a R⁴ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R⁶ a R⁷ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, halogen nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Vzhledem k účinku jakožto protijedu nutno z nových sloučenin zdůraznit ty sloučeniny, ve kterých buď

a/ X znamená kyslík, nebo

b/ R¹ znamená halogenalkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo alespoň dvěma atomy halogenu substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nebo

c/ R² a R⁵ znamenají vodík, nebo

d/ R³ a R⁴ znamenají nezávisle na sobě vodík, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo

e/ R⁶ a R⁷ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Z nových sloučenin ze skupiny b/ nutno zdůraznit ty sloučeniny, ve kterých R¹ znamená alespoň dvěma atomy halogenu substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména dichlormethylovou skupinu, a z nových sloučenin ze skupiny d/ nutno zdůraznit ty sloučeniny, ve kterých R³ a R⁴ znamenají nezávisle na sobě vodík nebo methylovou skupinu.

Zvláště výhodná skupina nových sloučenin obecného vzorce I je tvořena takovými sloučeninami, ve kterých X znamená kyslík, R¹ znamená halogenalkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo alespoň dvěma atomy halogenu substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, R² a R⁵ znamenají vodík, R³ a R⁴ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, a R⁶ a R⁷ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Z nich pak tvoří další výhodnou skupinu ty nové sloučeniny obecného vzorce I, v němž R^1 znamená alespoň dvěma atomy halogenu substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a R^3 , R^4 , R^6 a R^7 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo methylovou skupinu. Z nich nutno zdůraznit ty sloučeniny, ve kterých R^1 znamená dichlormethylovou skupinu.

Jako výhodné jednotlivé sloučeniny lze jmenovat:

4-dichloracetyl-2,3-dihydro-3,6-dimethyl-1,4-benzoxazin,

4-dichloracetyl-2,3-dihydro-3-methyl-1,4-benzoxazin a

4-/2-chlorpropionyl/-2,3-dihydro-3-methyl-1,4-benzoxazin.

Tyto nové sloučeniny se vyrábějí tak, že se nechá reagovat acylhalogenid obecného vzorce II

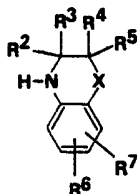


v němž

R^1 znamená halogenalkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo alespoň dvěma atomy halogenu substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a

Hal znamená chlor nebo brom,

v přítomnosti činidla, které váže kyselinu, s aminem obecného vzorce III



/III/

v němž

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 a X mají významy uvedené pod vzorcem I.

Tato reakce se provádí účelně v rozpouštědle, které je za reakčních podmínek inertní, při atmosférickém tlaku. Jako rozpouštědla jsou vhodné například alifatické nebo aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen, xyleny, cyklohexan, petrolether, halogenované uhlovodíky, jako chlorbenzen, methylenchlorid, ethylenchlorid, chloroform, ethery a etherické sloučeniny, jako diethylether, diisopropylether, terc.butylmethylether, dimethoxyethan, dioxan, tetrahydrofuran, anisol; ketony, jako aceton, methylethylketon; estery, jako ethylacetát, butylacetát a směsi těchto rozpouštědel navzájem.

Jako činidla, které vážou kyselinu, se zvláště hodí terciární aminy, jako trimethylamin, triethylamin, chinuklidin, 1,4-diazabicyklo[2,2,2]-oktan, 1,5-diazabicyklo[4,3,0]non-5-en nebo 1,8-diazabicyklo[5,4,0]undec-7-en.

Používat se však mohou také anorganické báze, jako hydridy, jako hydrid sodný nebo hydrid vápenatý, hydroxidy, jako hydroxid sodný a hydroxid draselný, uhličitany, jako uhličitán sodný a uhličitán draselný nebo hydrogenuhličitany, jako hydrogenuhličitán draselný a hydrogenuhličitán sodný.

Výchozí látky obecných vzorců II a III jsou obecně známými sloučeninami a mohou se vyrábět o sobě známými metodami.

Protijed nebo antidotum vzorce I se může podle účelu použití aplikovat při ošetřování

osiva kulturní rostliny /moření semen nebo semenáčků/ nebo se může používat před nebo po za-setí aplikací do půdy. Může se však aplikovat také samotný nebo společně s herbicidem před nebo po vzejití rostlin.

Ošetřování rostliny nebo osiva protijedem se může tudíž zásadně provádět nezávisle na sobě aplikace fytotoxické chemikálie. Ošetřování rostliny se však může provádět také současnou aplikací fytotoxické chemikálie a protijedu /tankmix/. Preemergentní ošetření zahrnuje jak ošetřování již obdělávané plochy před setím /ppi = pre plant incorporation/ tak i ošetření již osetých, avšak ještě nevzrostlých obdělávaných ploch.

Aplikované množství protijedu v poměru k herbicidu se značnou měrou řídí způsobem aplikace. Při ošetřování polních pozemků, při kterém se herbicid a protijed aplikují buď současně /tankmix/ nebo odděleně, se tento poměr množství protijedu k herbicidu pohybuje v roz-mezí od 1 : 100 až 5 : 1.

Zpravidla se plného ochranného účinku dosahuje při vzájemném poměru protijedu k herbi-cidu 1 : 5 až 1 : 50. Při moření semen a při podobně prováděných ochranných opatřeních je však zapotřebí daleko menší množství protijedu ve srovnání s množstvím herbicidu, které se později aplikuje na 1 ha obdělávané plochy.

Obecně je při moření semen zapotřebí na 1 kg semen 0,1 až 10 g protijedu. Zpravidla se plného ochranného účinku dosahuje za použití 0,1 až 5 g protijedu na 1 g semen. Pokud se protijed má aplikovat krátce před setím botnáním semen, pak se účelně používají roztoky protijedu, které obsahují účinnou látku v koncentraci 1 až 10 000 ppm. Zpravidla se plného ochranného účinku dosahuje při koncentraci protijedu od 100 do 1 000 ppm.

Zpravidla existuje mezi protektivními opatřeními, jako je moření semen a ošetřování semenáčků protijedem vzorce I a možným pozdějším ošetřováním polního pozemku agrochemikálií delší časové období.

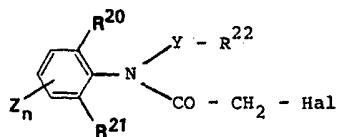
Předběžně ošetřené osivo a části rostliny mohou později v zemědělství, zahradnictví a lesním hospodářství přijít do styku s různými chemikáliemi. Předložený vynález se tudíž vztahuje také na protektivní prostředky pro kulturní rostliny, které obsahují jako účinnou látku protijed vzorce I společně s obvyklými nosnými látkami. Takovéto prostředky mohou po-případě navíc obsahovat takové agrochemikálie, před jejichž vlivem má být kulturní rostlina chráněna.

Jako kulturní rostliny se v rámci předloženého vynálezu rozumí všechny rostliny, které v libovolné formě produkují látky, které se sklízí, jako jsou semena, kořeny, stonky, klí-zy, listy, květy, dále zásobní látky, jako jsou oleje, cukr, škrob, bílkoviny atd., a pro tento účel se pěstují.

K těmto rostlinám náleží například veškeré druhy obilovin, jako je pšenice, žito, ječ-men a oves, kromě nich také rýže, kulturní druhy prosa, kukurice, bavlník, cukrová řepa, cukrová třtina, sója, hoby a hrách.

Protijed se může používat všude tam, kde se má chránit kulturní rostlina shora uvedeného typu před škodlivým účinkem herbicidně účinných derivátů anilínu.

Halogenacetanilidy, jejichž škodlivý účinek vůči kulturním rostlinám lze potlačit pomocí acylamidových derivátů obecného vzorce I, jsou již známé ve velkém počtu. Takovéto halogenacetanilidy je možno vyjádřit následujícím obecným vzorcem IV:



/IV/

v němž

Hal znamená halogen, zejména chlor nebo brom,

R^{20} a R^{21} znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, halogen, nižší alkylovou skupinu, alkoxy skupinu, alkylthioskupinu, halogenalkylovou skupinu, alkoxyalkylovou skupinu nebo alkylthioalkylovou skupinu,

Z znamená atom vodíku, halogen, nižší alkylovou skupinu, alkoxy skupinu, alkylthioskupinu, halogenalkylovou skupinu, alkoxyalkylovou skupinu nebo alkylthioalkylovou skupinu, přičemž shora uvedené skupiny jsou výhodně v poloze 3 vzhledem k atomu dusíku,

n znamená číslo 0 až 3,

Y znamená alkylenovou skupinu, zejména methylenovou skupinu, 1,1- a 1,2-ethylenovou skupinu, přičemž 1,2-ethylenová skupina je popřípadě substituována 1 až 2 nižšími alkylovými skupinami a

R^{22} znamená nižší alkoxy skupinu, hydroxykarbonylovou skupinu, alkoxykarbonylovou skupinu, karbamoylovou skupinu, N-alkylkarbamoylovou skupinu, N,N-dialkylkarbamoylovou skupinu, kyanoskupinu, heterocyklickou skupinu, která obsahuje popřípadě substituovaný atom dusíku, alkanoylovou skupinu, popřípadě substituovanou benzoylovou skupinu, popřípadě substituovanou 1,3,4-oxadiazol-2-ylovou skupinu, 1,3,4-thiadiazol-2-ylovou skupinu, 1,3,4-triazol-3-ylovou skupinu nebo 1,3,4-triazol-1-ylovou skupinu.

Jako jednotlivé zástupce takovýchto halogenacetanilidů lze jmenovat například následující sloučeniny:

N-ethoxymethyl-N-chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin,

N-chloracetyl-N-methoxymethyl-2,6-diethylanilin,

N-chloracetyl-N-/2-methoxyethyl/-2,6-dimethylanilin,

N-/2-allyloxyethyl/-N-chloracetyl-2,6-dimethylanilin,

N-chloracetyl-N-/2-n-propoxyethyl/-2,6-dimethylanilin,

N-chloracetyl-N-/2-isopropoxyethyl/-dimethylanilin,

N-chloracetyl-N-/2-methoxyethyl/-2-ethyl-6-methylanilin,

N-chloracetyl-N-/methoxyethyl/-2,6-diethylanilin,

N-/2-ethoxyethyl/-N-chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin,

N-chloracetyl-N-/2-methoxy-1-methylethyl/-2-methylanilin,

N-chloracetyl-N-/2-methoxy-1-methylethyl/-2,6-dimethylanilin,

N-chloracetyl-N-/2-methoxy-1-methylethyl/-2,6-diethylanilin,

N-chloracetyl-N-/2-methoxy-1-methylethyl/-2-ethyl-6-methylanilin,

N-/2-ethoxyethyl/-N-chloracetyl-2,6-diethylanilin,

N-chloracetyl-N-/2-n-propoxyethyl/-2-ethyl-6-methylanilin,

N-chloracetyl-N-/2-n-propoxyethyl/-2,6-diethylanilin,
N-chloracetyl-N-/2-isopropoxyethyl/-2-ethyl-6-methylanilin,
N-ethoxykarbonylmethyl-N-chloracetyl-2,6-dimethylanilin,
N-ethoxykarbonylmethyl-N-chloracetyl-2,6-diethylanilin,
N-chloracetyl-N-methoxykarbonylmethyl-2,6-dimethylanilin,
N-chloracetyl-N-/2,2-diethoxyethyl/-2,6-dimethylanilin,
N-chloracetyl-N-/2-methoxy-1-methylethyl/-2,3-dimethylanilin,
N-/2-ethoxyethyl/-N-chloracetyl-2-methylanilin,
N-chloracetyl-N-/2-methoxyethyl/-2-methylanilin,
N-chloracetyl-N-/2-methoxy-2-methylethyl/-2,6-dimethylanilin,
N-/2-ethoxy-2-methylethyl/-N-chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin,
N-chloracetyl-N-/1-ethyl-2-methoxyethyl/-2,6-dimethylanilin,
N-chloracetyl-N-/2-methoxyethyl/-2-methoxy-6-methylanilin,
N-n-butoxymethyl-N-chloracetyl-2-terc.butylanilin,
N-/2-ethoxyethyl-1-methylethyl/-2,6-dimethylanilin,
N-chloracetyl-N-/2-methoxyethyl/-2-chlor-6-methylanilin,
N-/2-ethoxyethyl/-N-chloracetyl-2-chlor-6-methylanilin,
N-/2-ethoxyethyl/-N-chloracetyl-2,3,6-trimethylanilin,
N-chloracetyl-1-/2-methoxyethyl/-2,3,6-trimethylanilin,
N-chloracetyl-N-kyanmethyl-2,6-dimethylanilin,
N-but-3-in-1-yl-N-chloracetylanilin,
N-chloracetyl-N-propargyl-2-ethyl-6-methylanilin,
N-chloracetyl-N-/1,3-dioxolan-2-ylmethyl/-2,6-dimethylanilin,
N-chloracetyl-N-/1,3-dioxolan-2-ylmethyl/-2-ethyl-6-methylanilin,
N-chloracetyl-N-/1,3-dioxan-2-ylmethyl/-2-ethyl-6-methylanilin,
N-chloracetyl-N-/2-furanylmethyl/-2,6-dimethylanilin,
N-chloracetyl-N-/2-furanylmethyl/-2-ethyl-6-methylanilin,
N-chloracetyl-N-/2-tetrahydrofuranylmethyl/-2,6-dimethylanilin,

N-chloracetyl-N-/N-propargylkarbamoylmethyl/-2,6-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-/N,N-dimethylkarbamoylmethyl/-2,6-dimethylanilin,
 N-/n-butoxymethyl/-N-chloracetyl-2,6-diethylanilin,
 N-/2-n-butoxyethyl/-N-chloracetyl-2,6-diethylanilin,
 N-chloracetyl-N-/2-methoxy-1,2-dimethylethyl/-2,6-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-isopropyl-2,3-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-isopropyl-2-chloranilin,
 N-chloracetyl-N-/1H-pyrazol-1-ylmethyl/-2,6-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-/1H-pyrazol-1-ylmethyl/-2-ethyl-6-methylanilin,
 N-chloracetyl-N-/1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl/-2,6-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-/1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl/-2,6-diethylanilin,
 N-benzoylmethyl-N-chloracetyl-2,6-dimethylanilin,
 N-benzoylmethyl-N-chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin,
 N-chloracetyl-N-/5-methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl/-2,6-diethylanilin,
 N-chloracetyl-N-/5-methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl/-2-ethyl-6-methylanilin,
 N-chloracetyl-N-/5-methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl/-2-terc.butylanilin,
 N-chloracetyl-N-/4-chlorbenzoylmethyl/-2,6-dimethylanilin a
 N-chloracetyl-N-/1-methyl-5-methylthio-1,3,4-triazol-2-ylmethyl/-2,6-diethylanilin.

Další halogenacetanilidy, jejichž škodlivý účinek vůči kulturním rostlinám může být potlačován pomocí nových acylamidových derivátů obecného vzorce I, jsou uvedeny v publikaci R. Weglera, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, sv. 8, str. 90 až 93 a str. 322 až 327.

Používaná množství protijedů, pokud se neaplikují mořením na semena, kolísají mezi asi 0,01 a asi 5 hmotnostními díly na 1 díl hmotnostní herbicidu. Zjišťuje se případ od případu, tj. vždy podle použitého množství herbicidu, jaký poměr je vzhledem k optimálnímu účinku u speciální kulturní rostliny nejvýhodnější.

Vynález se rovněž týká způsobu selektivního hubení plevelů v kulturách již vzrostlých kulturních rostlin, přičemž porosty kulturních rostlin, části kulturních rostlin nebo obdělávaných ploch pro pěstování kulturních rostlin se ošetřují herbicidem a sloučeninou vzorce I nebo prostředkem, který tuto kombinaci obsahuje. Prostředky obsahující kombinaci herbicidu a protijedu tvoří rovněž součást předloženého vynálezu.

V případě plevelů, které se mají hubit, se může jednat jak o jednoděložné tak i o dvoj-
 děložné plevele.

Pro použití sloučenin vzorce I nebo prostředků, které je obsahují, k ochraně kulturních rostlin vůči škodlivým účinkům agrochemikálií přicházejí v úvahu různé metody a techniky, jako například následující:

i/ Moření semen:

a/ Moření semen účinnou látkou zpracovanou na smáčitelný prášek protřepáváním v nádobě až do rovnoměrného rozptýlení na povrchu semene /moření za sucha/. Používá se přitom asi 10 až 500 g účinné látky vzorce I /40 g až 2 kg smáčitelného prášku/ na 100 kg osiva.

b/ Moření semen účinnou látkou vzorce I ve formě emulzního koncentrátu podle metody a/ /moření za mokra/.

c/ Moření ponořováním osiva do suspenze obsahující 50 až 3 200 ppm účinné látky vzorce I po dobu 1 až 72 hodin a popřípadě následujícím sušením semen /moření ponořováním/.

Moření osiva nebo ošetřování naklíčeného semenáčku jsou přirozeně výhodné metody aplikace, protože ošetření účinnou látkou je zcela zaměřeno na konkrétní kulturní rostlinu. Používá se zpravidla 10 g až 500 g, výhodně 50 až 250 g účinné látky na 100 kg osiva, přičemž vždy podle metodiky, která umožňuje také přidavek dalších účinných látek nebo stopových prvků, je možno odklonit se od uvedených mezních koncentrací a to směrem nahoru nebo dolů /opakované moření/.

ii/ Aplikace ze směsi připravené v zásobní nádrži

Pro tento účel se používá kapalného prostředku, který obsahuje směs protijedu a herbicidu /ve vzájemném poměru mezi 10:1 a 1:30/, přičemž aplikované množství herbicidu činí 0,1 až 10 kg na 1 ha. Takováto směs připravená v zásobní nádrži se aplikuje výhodně před nebo bezprostředně po zasetí nebo se zapracuje 5 až 10 cm hluboko do ještě neoseté půdy.

iii/ Aplikace do seťové brázdy

Protílátka se ve formě emulzního koncentrátu, smáčitelného prášku nebo ve formě granulátu aplikuje do otevřené oseté seťové brázdy a po přikrytí seťové brázdy se obvyklým způsobem preemergentně aplikuje herbicid.

iv/ Kontrolované odevzdávání účinné látky:

Účinná látka ve formě roztoku se adsorbuje na minerální granulovaný nosič nebo na polymerovaný granulát /močovino-formaldehydový granulát/ a granulát se vysuší. Granulát lze popřípadě opatřit povlakem /obalovaný granulát/, který dovoluje odevzdávat účinnou látku po určité časové období.

Sloučeniny vzorce I se používají v nezměněném stavu nebo se používají výhodně spolu s pomocnými látkami, obvyklými při přípravě takovýchto prostředků, a zpracovávají se tudíž například na emulzní koncentráty, přímo rozstřikovatelné roztoky nebo na roztoky s možností dalšího ředění, zředěné emulze, smáčitelné prášky, rozpustné prášky, popraše, granuláty, také enkapsulované například v polymerních látkách, známým způsobem.

Odpovídajícím způsobem se rovněž volí způsoby aplikace, jako postřik, zamlžování, poprašování, posypávání nebo zalévání, stejně tak jako typ prostředku v souladu s požadovanými cíli a danými poměry.

Prostředky, tj. prostředky obsahující účinnou látku vzorce I a popřípadě pevnou nebo kapalnou přísadu, aplikační formy nebo koncentráty se vyrábějí známým způsobem, například důkladným smísením nebo/a rozemletím účinných látek s plnidly, jako například s rozpouštědly, pevnými nosnými látkami, a popřípadě povrchově aktivními sloučeninami /tensidy/.

Jako rozpouštědla mohou přicházet v úvahu aromatické uhlovodíky, výhodně frakce obsahující 8 až 12 atomů uhlíku, jako jsou například směsi xylenů nebo substituované naftaleny, estery kyseliny ftalové, jako dibutylftalát nebo dioktylftalát, alifatické uhlovodíky, jako

cyklohexan nebo parafinické uhlovodíky, alkoholy a glykoly, jakož i jejich ethery a estery, jako ethanol, ethylenglykol, ethylenglykolmonomethylether nebo ethylenglykolmonoethylether, ketony, jako cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako N-methyl-2-pyrrolidon, dimethylsulfoxid nebo dimethylformamid, jakož i popřípadě epoxidované rostlinné oleje, jako epoxidovaný kokosový olej nebo sójový olej, nebo voda.

Jako pevné nosné látky, například pro popraše a dispergovatelné prášky, se používají zpravidla přírodní kamenné moučky, jako vápenec, mastek, kaolin, montmorillonit nebo attapulgit. Ke zlepšení fyzikálních vlastností se mohou přidávat také vysoce disperzní kyselina křemičitá nebo vysoce disperzní savé polymery.

Jako zrněné, adsorptivní nosné látky granulátů přicházejí v úvahu poresní typy, jako například pemza, cihlová drť, sepiolit nebo bentonit, jako nesorptivní nosné materiály například vápenec nebo písek.

Kromě toho se může používat velký počet předem granulovaných materiálů anorganického nebo organického původu, jako zejména dolomit nebo rozmělněné zbytky rostlin.

Jako povrchově aktivní sloučeniny přicházejí v úvahu podle druhu zpracovávané účinné látky vzorce I neionogenní, kationaktivní nebo/a anionaktivní tensidy s dobrými emulgačními, dispergačními a smáčecími vlastnostmi. Tensidy se rozumí také směsi tensidů.

Vhodnými anionickými tensidy mohou být jak tzv. ve vodě rozpustná mýdla, tak i ve vodě rozpustné syntetické povrchově aktivní sloučeniny.

Jako mýdla lze uvést soli vyšších mastných kyselin /s 10 až 22 atomy uhlíku/ s alkalickými kovy, s kovy alkalických zemin nebo odpovídající popřípadě substituované amonné soli, jako jsou například sodné nebo draselné soli olejové kyseliny nebo stearové kyseliny nebo směsí přírodních mastných kyselin, které se získávají například z kokosového oleje nebo z oleje získaného z loje. Uvést nutno dále soli mastných kyselin s methyltaurinem.

Častěji se však používají tzv. syntetické tensidy, zejména mastné sulfonáty, mastné sulfáty, sulfonované deriváty benzimidazolu nebo alkylarylsulfonáty.

Mastné sulfonáty nebo mastné sulfáty se vyskytují zpravidla jako soli s alkalickými kovy, s kovy alkalických zemin nebo popřípadě jako substituované amoniové soli a obsahují alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku, přičemž alkyl zahrnuje také alkylovou část acylových zbytků, jako je například sodná nebo vápenatá sůl ligninsulfonové kyseliny, esteru dodecylsírové kyseliny nebo směs sulfatovaných mastných alkoholů vyrobená z přírodních mastných kyselin.

Sem patří také soli esterů sírové kyseliny a sulfonových kyselin aduktů mastných alkoholů s ethylenoxidem. Sulfonované deriváty benzimidazolu obsahují výhodně 2 sulfoskupiny a zbytek mastné kyseliny s 8 až 22 atomy uhlíku.

Alkylarylsulfonáty jsou představovány například sodnými, vápenatými nebo triethanolamoniovými solemi dodecylbenzensulfonové kyseliny, dibutyl-naftalensulfonové kyseliny nebo kondenzačního produktu naftalensulfonové kyseliny a formaldehydu.

V úvahu přicházejí dále také odpovídající fosfáty, jako například soli esteru fosforečné kyseliny aduktu p-nonylfenolu s 4 až 14 mol ethylenoxidu.

Jako neionogenní tensidy přicházejí v úvahu především deriváty polyglykoetherů alifatických nebo cykloalifatických alkoholů, nasycených nebo nenasycených mastných kyselin a alkylfenolů, které mohou obsahovat 3 až 30 glykoetherových skupin a 8 až 20 atomů uhlíku ve zbytku /alifatického/ uhlovodíku a 6 až 18 atomů uhlíku v alkylovém zbytku alkylfenolů.

Dalšími vhodnými neionogenními tensidy jsou ve vodě rozpustné adukty polyethylenoxidu s polypropylenglykolem, ethylendiaminopolypropylenglykolem a alkylpolypropylenglykolem s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylovém řetězci, obsahující 20 až 250 ethylenglykoetherových skupin a 10 až 100 propylenglykoetherových skupin. Uvedené sloučeniny obsahují obvykle na jednu jednotku propylenglykolu jednu až pět jednotek ethylenglykolu.

Jako příklady neionogenních tensidů lze uvést nonylfenolpolyethoxyethanoly, polyglykol-ethery ricinového oleje, adukty polypropylenu s polyethylenoxidem, tributylfenoxypolyethoxyethanol, polyethylenglykol a oktylfenoxypolyethoxyethanol.

Dále přicházejí v úvahu také estery mastných kyselin odvozené od polyoxyethylensorbitanu, jako je polyoxyethylensorbitan-trioleát.

U kationických tensidů se jedná především o kvarterní amoniové soli, které obsahují jako substituent na atomu dusíku alespoň jeden alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku a které obsahují jako další substituenty nižší, popřípadě halogenované alkylové zbytky, benzylové zbytky nebo nižší hydroxyalkylové zbytky.

Tyto soli se vyskytují výhodně ve formě halogenidů, methylsulfátů nebo ethylsulfátů a jako příklad lze uvést například stearyltrimethylamoniumchlorid nebo benzyl-di-/2-chlor-ethyl/ethylamoniumbromid.

Tensidy upotřebitelné při přípravě takovýchto prostředků se kromě jiného popisují například v následujících publikacích:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981; H. Stache, "Tensid-Taschenbuch", 2. vydání, C. Hanser Verlag, München, Wien, 1981; M. and J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I až III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-1981.

Agrochemické prostředky obsahují zpravidla 0,1 až 95 %, zejména 0,1 až 80 %, účinné látky vzorce I, 1 až 99,9 % pevné nebo kapalné přísady a 0 až 25 %, zejména 0,1 až 25 % tensidu.

Výhodné prostředky mají zejména následující složení /% = % hmotnostní/:

Emulgovatelný koncentrát:

účinná látka	1 až 20 %, výhodně 5 až 10 %
povrchově aktivní	
prostředek	5 až 30 %, výhodně 10 až 20 %
kapalná nosná látka	50 až 94 %, výhodně 70 až 85 %.

Popraš:

účinná látka	0,1 až 10 %, výhodně 0,1 až 1 %
pevná nosná látka	99,9 až 90 %, výhodně 99,9 až 99 %.

Suspenzní koncentrát:

účinná látka	5 až 75 %, výhodně 10 až 50 %
voda	94 až 25 %, výhodně 90 až 30 %
povrchově aktivní	
prostředek	1 až 40 %, výhodně 2 až 30 %.

Smáčitelný prášek:

účinná látka	0,5 až 90 %, výhodně 1 až 80 %
povrchově aktivní	
prostředek	0,5 až 20 %, výhodně 1 až 15 %
pevná nosná látka	5 až 95 %, výhodně 15 až 90 %.

Granulát:

účinná látka	0,5 až 30 %, výhodně 3 až 15 %
pevná nosná látka	99,5 až 70 %, výhodně 97 až 85 %.

Zatímco jako obchodní zboží jsou spíše výhodné koncentrované prostředky, používá konečný spotřebitel zpravidla zředěné prostředky. Aplikací formy se mohou ředit až na koncentraci 0,001 % účinné látky. Aplikované množství činí zpravidla 0,01 až 10 kg účinné látky na 1 ha, výhodně 0,025 až 5 kg účinné látky na 1 ha.

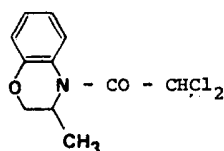
Prostředky mohou obsahovat také další přísady, jako jsou stabilizátory, prostředky proti pěnění, regulátory viskozity, pojidla, adheziva jakož i hnojiva nebo další účinné látky k dosažení speciálních účinků.

V následujících příkladech jsou teploty uváděny ve stupních Celsia.

Příklady ilustrující způsob výroby účinných látek:

P ř í k l a d H 1

4-dichloracetyl-2,3-dihydro-3-methyl-1,4-benzoxazin /sloučenina č. 1.1/

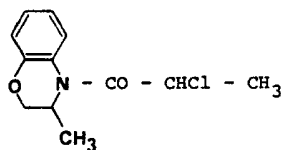


K suspenzi 7,5 g /50 mmol/ 2,3-dihydro-3-methyl-1,4-benzoxazinu a 5,8 g /55 mmol/ uhličitane sodného ve 120 ml benzenu se nechá za míchání přikapat při teplotě 20 až 25 °C 5,3 ml /55 mmol/ dichloracetylchloridu.

Potom se reakční směs míchá při stejné teplotě po dobu 30 minut a poté se vyjme směsí vody a ethylacetátu. Organická fáze se promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem sodným a odpaří se. Krystalizací zbytku z diisopropyletheru se získá 10,8 g 4-dichloracetyl-2,3-dihydro-3-methyl-1,4-benzoxazinu o teplotě tání 105 až 107 °C.

P ř í k l a d H 2

4-/2-chlorpropionyl/-2,3-dihydro-3-methyl-1,4-benzoxazin /sloučenina č. 1.2/



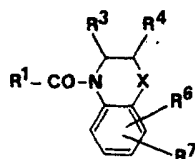
K suspenzi 7,5 g /50 mmol/ 2,3-dihydro-3-methyl-1,4-benzoxazinu a 5,8 g /55 mmol/ uhličitane sodného ve 120 ml benzenu se nechá za míchání přikapat při teplotě 20 až 25 °C 5,35 ml /55 mmol/ 2-chlorpropionylchloridu.

Potom se reakční směs míchá 30 minut při stejné teplotě a poté se vyjme směsí vody a ethylacetátu. Organická fáze se promyje nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem sodným a odpaří se.

Krystalizací zbytku z diisopropyletheru se získá 19,8 g 4-/2-chlorpropionyl/-2,3-di-hydro-3-methyl-1,4-benzoxazinu o teplotě tání 88 až 90 °C.

Analogickým způsobem se získají sloučeniny uvedené v následující tabulce:

Tabulka 1:



sloučenina č.	R ¹	X	R ³	R ⁴	R ⁶	R ⁷	teplota tání /°C/
1.1	CHCl ₂	O	CH ₃	H	H	H	105 až 107
1.2	CH ₃ -CHCl-	O	CH ₃	H	H	H	88 až 90
1.3	CH ₂ Cl	O	CH ₃	H	5-CH ₃	H	78 až 80
1.4	CH ₂ Cl	O	CH ₃	H	H	H	88 až 90
1.5	CHCl ₂	O	H	H	H	H	94 až 96
1.6	CH ₃ -CHCl-	O	H	H	H	H	menší než 30
1.7	Cl ₂ C=CCl-	O	H	H	H	H	menší než 30
1.8	CHCl ₂	O	H	H	5-CH ₃	H	
1.9	CH ₃ -CHCl-	O	H	H	5-CH ₃	H	
1.10	Cl ₂ C=CCl-	O	H	H	5-CH ₃	H	
1.13	Cl ₂ C=CCl-	O	CH ₃	H	H	H	84 až 86
1.14	CHCl ₂	O	CH ₃	H	5-CH ₃	H	olej
1.15	CH ₃ -CHCl-	O	CH ₃	H	5-CH ₃	H	olej
1.16	Cl ₂ C=CCl-	O	CH ₃	H	5-CH ₃	H	
1.17	CHCl ₂	O	CH ₃	H	6-CH ₃	H	75-77
1.18	CH ₃ -CHCl-	O	CH ₃	H	6-CH ₃	H	49-51
1.19	Cl ₂ C=CCl-	O	CH ₃	H	6-CH ₃	H	127-129
1.20	CH ₂ Cl-	O	CH ₃	H	6-CH ₃	8-CH ₃	olej
1.21	CHCl ₂ -	O	CH ₃	H	6-CH ₃	8-CH ₃	101-103
1.22	CH ₃ -CHCl-	O	CH ₃	H	6-CH ₃	8-CH ₃	
1.23	Cl ₂ C=CCl-	O	CH ₃	H	6-CH ₃	8-CH ₃	

pokračování tabulky I
sloučenina č. R¹

	X	R ³	R ⁴	R ⁶	R ⁷	teplota tání /°C/
1.34	CH ₂ Cl	S	CH ₃	H	H	
1.35	CHCl ₂	S	CH ₃	H	H	
1.36	CH ₃ -CHCl-	S	CH ₃	H	H	
1.37	Cl ₂ C=CCl-	S	CH ₃	H	H	
1.38	ClH ₂ C-CCl ₂	O	CH ₃	H	H	117-119
1.39	CH ₂ Cl-	O	H	H	6-CH ₃ 8-CH ₃	79-81
1.40	CHCl ₂ -	O	H	H	6-CH ₃ 8-CH ₃	86-88
1.41	ClH ₂ C-CHCl-	O	CH ₃	H	H	69-71
1.42	CHClF-	O	CH ₃	H	H	97-99
1.43	CH ₂ Cl-	S	H	H	H	59-61
1.44	CHCl ₂ -	S	H	H	H	136-138
1.45	CH ₂ Cl-	O	CH ₃	H	6-Cl H	129-131
1.46	CHCl ₂	O	CH ₃	H	6-Cl H	123-125
1.47	CH ₂ Cl	O	CH ₃	H	7-CH ₃ H	82-84
1.48	CHCl ₂	O	CH ₃	H	7-CH ₃ H	118-120
1.49	CH ₂ Cl	O	CH ₃	H	6-Cl 8-Cl	112-114
1.50	CHCl ₂	O	CH ₃	H	6-Cl 8-Cl	205-207
1.51	CH ₂ Cl	O	CH ₃	CH ₃	H	H t.v. 119-121 °C/3 Pa
1.52	CHCl ₂	O	CH ₃	CH ₃	H	H t.v. 123-125 °C/3 Pa
1.53	CHCl ₂	S	CH ₃	H	H	H 82-84

Příklady ilustrující složení a přípravu prostředků pro účinné látky vzorce I nebo směsi těchto účinných látek s herbicidy:

P ř í k l a d F 1

Smáččitelny prášek

	a/	b/	c/
účinná látka vzorce I nebo směs s herbicidem	20 %	60 %	0,5 %
sodná sůl ligninsulfonové kyseliny	5 %	5 %	5 %

244845

16

natriumlaurylsulfát	3 %	-	-
natriumdiisobutyl-naftalensulfonát	-	6 %	6 %
oktylfenolpolyethylenglykoether /7 - 8 mol ethylenoxidu/	-	2 %	2 %
vysocedisperzní kyselina křemičitá	5 %	27 %	27 %
kaolin	67 %	-	-
chlorid sodný	-	-	59,5 %

Účinná látka se dobře promísí s přísadami a získaná směs se dobře rozemele ve vhodném mlýnu. Získá se smáčitelný prášek, který se dá ředit vodou na suspenze každé požadované koncentrace.

P ř í k l a d F 2

Emulzní koncentrát

	a/	b/
účinná látka vzorce I nebo směs s herbicidem	10 %	1 %
oktylfenolpolyethylenglykol- ether /4, až 5 mol ethylen- oxidu/	3 %	3 %
vápenatá sůl dodecylbenzen- sulfonové kyseliny	3 %	3 %
polyglykoether ricinového oleje /36 mol ethylenoxidu/	4 %	4 %
cyklohexanon	30 %	10 %
směs xylenu	50 %	79 %

Z tohoto koncentrátu se mohou ředěním vodou připravovat emulze každé požadované koncentrace.

P ř í k l a d F 3

Popraš

	a/	b/
účinná látka vzorce I nebo směs s herbicidem	0,1 %	1 %
mastek	99,9 %	-
kaolin	-	99 %

Smísením účinné látky s nosnou látkou a rozemletím na vhodném mlýnu se získá přímo aplikovatelná popraš.

P ř í k l a d F 4

Granulát získaný vytlačováním:

	a/	b/
účinná látka vzorce I nebo směs s herbicidem	10 %	1 %
sodná sůl ligninsulfonové kyseliny	2 %	2 %
karboxymethylcelulóza	1 %	1 %
kaolin	87 %	96 %

Účinná látka se smísí s přísadami, směs se rozeře a zvlhčí se vodou. Směs se potom zpracuje na vytlačovacím stroji a vytlačený produkt se vysuší v proudu vzduchu.

P ř í k l a d F 5

Obalovaný granulát

účinná látka vzorce I nebo směs s herbicidem	3 %
polyethylenglykol /molekulová hmotnost 200/	3 %
kaolin	94 %

Jemně rozemletá účinná látka se v mísiči rovnoměrně nanese na kaolin, který byl zvlhčen polyethylenglykolem. Tímto způsobem se získá neprášivý obalovaný granulát.

P ř í k l a d F 6

Suspenzní koncentrát

	a/	b/
účinná látka vzorce I nebo směs s herbicidem	40 %	5 %
ethylenglykol	10 %	10 %
nonylfenolpoethylenglykoether /15 mol ethylenoxidu/	6 %	1 %
sodná sůl ligninsulfonové kyseliny	10 %	5 %
karboxymethylcelulosa	1 %	1 %
37% vodný roztok formaldehydu	0,2 %	0,2 %
silikonový olej ve formě 75% vodné emulze	0,8 %	0,8 %
voda	32 %	77 %

Jemně rozemletá účinná látka se důkladně smísí s přísadami. Takto se získá suspenzní koncentrát, ze kterého se mohou ředěním vodou vyrábět suspenze každé požadované koncentrace.

P ř í k l a d F 7

Roztok soli

účinná látka vzorce I nebo směs s herbicidem	5 %
isopropylamin	1 %
oktylfenolpolyethylenglykolether /78 mol ethylenoxidu/	3 %
voda	91 %.

Příklady ilustrující biologickou účinnost:

Schopnost sloučenin vzorce I chránit kulturní rostliny před fytotoxickým účinkem silných herbicidů je patrná z následujících příkladů. Při popisování pokusů se sloučeniny vzorce I označují jako protijedy nebo jako protilátky popřípadě antidota.

P ř í k l a d B 1

Pokus s použitím herbicidu a protijedu v kukuřici. Herbicid a protijed se aplikují společně ve formě směsi ze zásobní nádrže preemergentním ošetřením.

Kontejnery z plastické hmoty /25 cm dlouhé, 17 cm široké a 12 cm vysoké/ se naplní písčitou jílovitou půdou a do půdy se zasejí semena kukuřice druhu LG 5. Po přikrytí semen se povrch půdy postříká směsí látky, která se testuje jakožto protijed, s herbicidem ve ve formě zředěného roztoku, který byl připraven v zásobní nádrži.

21 dnů po aplikaci se vyhodnotí ochranný účinek protijedu v procentech. Ke srovnání přitom slouží rostliny ošetřené samotným herbicidem /žádný ochranný účinek/, jakož i vůbec neošetřené kontrolní rostliny /100% ochranný účinek/.

Výsledky testu:

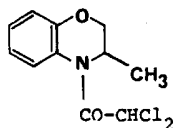
Herbicid: N-chloracetyl-N-/2-methoxy-1-methylethyl/-2,6-dimethylanilin

protijed číslo	kg/ha	herbicid kg/ha	relativní ochranný účinek v %
1.1	1,5	6	63
1.1	0,75	6	63
1.1	1	4	50
1.1	0,5	4	63
1.2	1,5	6	63
1.2	0,75	6	63
1.2	1	4	63
1.2	0,5	4	63

P ř í k l a d B 2

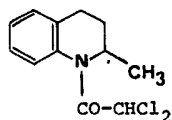
Srovnávací pokusy mezi protijedem podle vynálezu a známým protijedem:

Při pokusu popsaném v příkladu B1 se srovnává ochranný účinek účinné látky podle vynálezu č. 1.1



č. 1.1

a protijedu známého z DE-OS 2 828 293 /sloučenina A/



/sloučenina A/

Jako herbicid se přitom používá:

N-/chloracetyl-N-/2-methoxy-1-methylethyl/-2,6-dimethylanilinu /herbicid AA/ a

N-/chloracetyl-N-/2-methoxy-1-methylethyl/-2-ethyl-6-methylanilinu /herbicid BB/.

Jako pokusné rostliny se používá kukuřice vyšlechtěné linie "00482-0220 B".

Aplikace se provádí preemergentně ve formě směsi herbicidu a protijedu, která byla připravena v zásobní nádrži. Vyhodnocení se provádí stejně jako při pokusu B1 3 týdny po aplikaci v procentech ochranného účinku.

Výsledky testu:

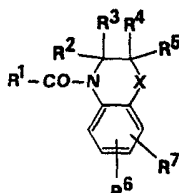
protijed číslo	kg/ha	herbicid kg/ha	relativní ochranný účinek v %	
			proti herbicidu AA	proti herbicidu BB
1.1	1,5	6	88	88
1.1	0,38	6	75	88
1.1	1	4	88	63
1.1	0,25	4	88	75
slouče- nina A	1,5	6	50	75
slouče- nina A	0,38	6	13	50
slouče- nina A	1	4	63	38
slouče- nina A	0,25	4	50	13

Srovnání účinku protijedu č. 1.1 a sloučeniny A na osivo kukuřice při ošetření herbicidy AA a BB ukazuje, že účinná látka č. 1.1 má při všech testovaných vzájemných poměrech a aplikovaných množstvích vždy lepší ochranný účinek než sloučenina A.

Přitom se poškození kulturní rostliny při aplikaci účinné látky 1.1 potlačuje vždy na tolerovatelný stupeň, zatímco při použití sloučeniny A zůstává ochranný účinek pro zemědělsko-technické účely většinou nedostatečný.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Prostředek k ochraně kulturních rostlin před fyto toxickým účinkem herbicidně účinných derivátů anilinu, vyznačující se tím, že vedle inertní nosné látky a popřípadě herbicidu obsahuje jako antagonizující účinnou látku alespoň jeden acylamidový derivát obecného vzorce I



/I/

v němž

X znamená atom kyslíku nebo atom síry,

R¹ znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo halogenalkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku,

R² a R⁵ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku,

R³ a R⁴ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, a

R⁶ a R⁷ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, halogen nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako antagonizující účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž X znamená kyslík a R¹ až R⁷ mají významy uvedené v bodě 1.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako antagonizující účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž R⁶ a R⁷ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a X, R¹ až R⁵ mají významy uvedené v bodě 1.

4. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako antagonizující účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž R³ a R⁴ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo methylovou skupinu a X, R¹, R², R⁵, R⁶ a R⁷ mají významy uvedené v bodě 1.

5. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako antagonizující účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž R¹ znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, a X, R² až R⁷ mají významy uvedené v bodě 1.

6. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako antagonizující účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž R¹ znamená dichlormethylovou skupinu a X, R² až R⁷ mají významy uvedené v bodě 1.

7. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako antagonizující účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž X znamená kyslík, R³ a R⁴ zna-

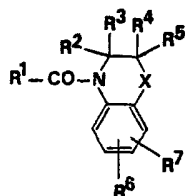
menají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, R^6 a R^7 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a R^1 , R^2 a R^5 mají významy uvedené v bodě 1.

8. Prostředek podle bodu 7, vyznačující se tím, že jako antagonistující účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž R^1 znamená halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a R^3 , R^4 , R^6 a R^7 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo methylovou skupinu a R^2 , R^5 a X mají významy uvedené v bodě 7.

9. Prostředek podle bodu 8, vyznačující se tím, že jako antagonistující účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž R^1 znamená dichlormethylovou skupinu, a X, R^2 až R^7 mají význam uvedené v bodě 8.

10. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako antagonistující účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, zvolenou ze skupiny, která je tvořena 4-dichloracetyl-2,3-dihydro-3-methyl-1,4-benzoxazinem, 4-dichloracetyl-2,3-dihydro-3,6-dimethyl-1,4-benzoxazinem nebo 4-/2-chlorpropionyl/-2,3-dihydro-3-methyl-1,4-benzoxazinem.

11. Způsob výroby acylamidových derivátů obecného vzorce I



/I/

v němž

X znamená kyslík nebo síru,

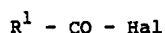
R^1 znamená halogenalkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo alespoň dvěma atomy halogenu substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

R^2 a R^5 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku,

R^3 a R^4 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, a

R^6 a R^7 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, halogenu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

vyznačující se tím, že se na acylhalogenid obecného vzorce II



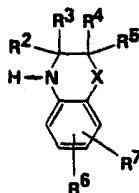
/II/

v němž

R^1 znamená halogenalkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo alespoň dvěma atomy halogenu substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a

Hal znamená atom chloru nebo atom bromu,

působí v přítomnosti činidla, které váže kyselinu, aminem obecného vzorce III



/III/

v němž

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 a X mají význam uvedený pod vzorcem I.

12. Způsob podle bodu 11, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecného vzorce II a III za vzniku sloučenin obecného vzorce I, v němž X znamená kyslík a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 11.

13. Způsob podle bodu 11, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecného vzorce II a III, za vzniku sloučenin obecného vzorce I, v němž R^6 a R^7 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 11.

14. Způsob podle bodu 11, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecného vzorce II a III, za vzniku sloučenin obecného vzorce I, v němž R^3 a R^4 znamenají nezávisle na sobě vodík nebo methylovou skupinu a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 11.

15. Způsob podle bodu 11, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecného vzorce II a III, za vzniku sloučenin obecného vzorce I, v němž R^1 znamená alespoň dvěma atomy halogenu substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 11.

16. Způsob podle bodu 15, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecného vzorce II a III, za vzniku sloučenin obecného vzorce I, v němž R^1 znamená dichlormethylovou skupinu a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 15.

17. Způsob podle bodu 11, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecného vzorce II a III, za vzniku sloučenin obecného vzorce I, v němž X znamená kyslík, R^3 a R^4 znamenají nezávisle na sobě vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a R^6 a R^7 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 11.

18. Způsob podle bodu 17, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecného vzorce II a III, za vzniku sloučenin obecného vzorce I, v němž R^1 znamená alespoň dvěma atomy halogenu substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a R^3 , R^4 , R^6 a R^7 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo methylovou skupinu a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 17.

19. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecného vzorce II a III, za vzniku sloučenin obecného vzorce I, v němž R^1 znamená dichloracetylovou skupinu a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 18.

20. Způsob podle bodu 11, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecného vzorce II a III za vzniku 4-dichloracetyl-2,3-dihydro-3-methyl-1,4-benzoxazinu.

21. Způsob podle bodu 11, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecného vzorce II a III za vzniku 4-dichloracetyl-2,3-dihydro-3,6-dimethyl-1,4-benzoxazinu.

Opravy ve vytištěných popisech vynálezů

A01N 25/32

Ve vytištěném popisu vynálezu k patentu č. 244 845(PV 9614-84), byla na titulní straně nesprávně uvedena čísla prioritních přihlášek.

Správně (32)31)(33) Právo přednosti od 12 12 83

/560465, 560466/Spojené státy americké

22. srpna 1988