



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

251084
(11) (82)

(22) Přihlášeno 27 07 84
(21) (PV 5813-84)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 29 07 83
(518520) Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 18 09 86
(45) Vydáno 15 08 88

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 57/02
C 07 F 9/40

(72)
Autor vynálezu LEE SHY-FUH, SUNNYVALE (Sp. st. a.)

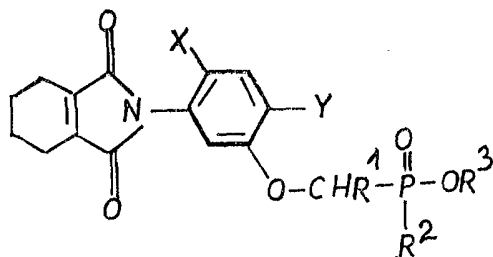
(73)
Majitel patentu SANDOZ AG, BASEL (Švýcarsko)

(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby jeho účinné složky

1

Vynález se týká herbicidního prostředku, který jako účinnou látku obsahuje 5-{tetrahydroftalimid-N-yl}fenoxyalkylfosfináty, a způsobu výroby této účinné látky.

5-{Tetrahydroftalimid-N-yl}fenoxyalkylfosfináty jsou nové sloučeniny a mají následující obecný vzorec I



(I)

kde

X a Y znamená nezávisle na sobě vodík nebo halogen,

R¹ znamená vodík nebo C₁₋₃alkyl,

R² znamená C₁₋₃alkyl,

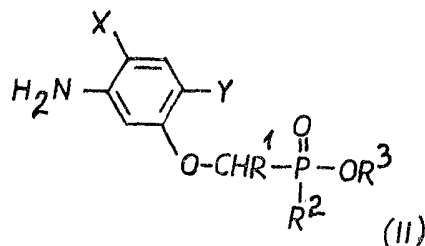
R³ znamená C₁₋₄alkyl, CH₂-C≡CH,

2

CH₂-CH=CH₂, (C₁₋₄alkoxy)-karbonyl-C₁₋₄alkyl nebo (V₁₋₄alkoxy)-C₁₋₄alkyl.

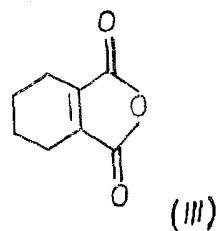
Výraz halogen znamená F, Cl a Br, zejména F a Cl.

Způsobem podle vynálezu se sloučenina obecného vzorce I vyrábí tak, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce II



kde

X, Y, R¹, R² a R³ mají shora uvedený význam se sloučeninou vzorce III



(III)

Reakce se provádí vhodně při teplotě vyšší než teplota místnosti, například 100 °C nebo při teplotě zpětného toku. Vhodně se reakce provádí v přítomnosti kyseliny, například kyseliny octové; tato může sloužit rovněž jako reakční rozpouštědlo.

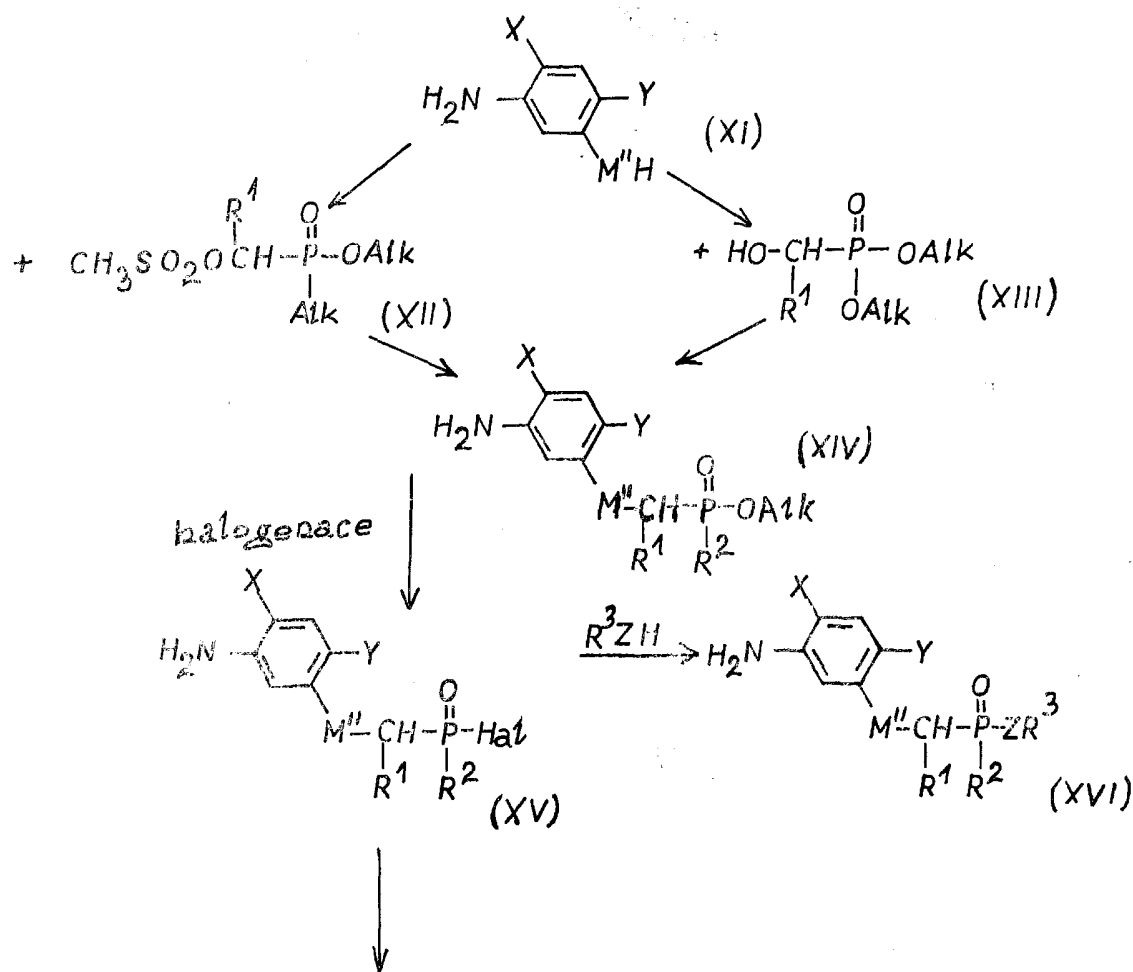
Sloučenina obecného vzorce I může být z reakční směsi, ve které byla připravena, získána známými postupy.

Sloučeniny podle vynálezu mají jeden nebo více asymetrických uhlíkových atomů. Předložený vynález zahrnuje všechny opticky aktivní izomery a jejich racemické smě-

si. V dále uvedených příkladech, pokud není uvedeno jinak, jsou připravené sloučeniny racemickými směsmi.

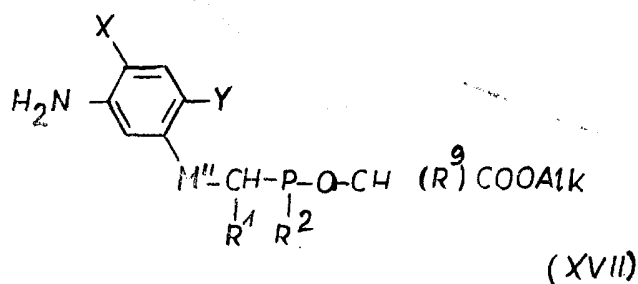
Výchozí látky je možno připravit různými modifikacemi známých postupů.

Příklady vhodných reakčních schémat pro přípravu různých sloučenin obecného vzorce II jsou uvedeny dále [M^{''} znamená O nebo S, Alk je C₁₋₈alkyl, Hal znamená halogen (například Cl), R⁹ je H nebo C₁₋₈alkyl a X, Y, R¹, R² a R³ mají výše uvedený význam a Z je O, S nebo NR⁴, R⁴ značí vodík nebo C₁₋₈alkyl].

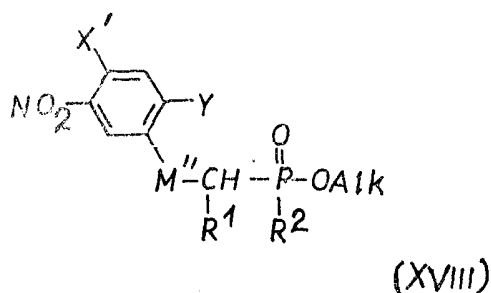


1) hydrolýza

2) + $\text{HalCH}(\text{R}^9)-\text{COOAlk}$



Analogicky se může sloučenina obecného vzorce XVIII



kde

X' znamená H, Cl nebo Br, a

Y, R¹, R², Alk a M'' mají výše uvedený význam, připravit reakcí sloučeniny obecného vzorce XII nebo XIII s odpovídajícím nitrofenolem nebo -thiolem. Nitrosloučenina obecného vzorce XVIII může být hydrogenována na odpovídající aminosloučeninu a/nebo halogenována a nechána dále reagovat se sloučeninou obecného vzorce R³ZH, popřípadě hydrolyzována a ponechána reagovat se sloučeninou obecného vzorce HalCH(R⁹)-COOAlk jak je výše uvedeno pro aminosloučeninu obecného vzorce XV. Výchozí látky a reakční složky používané v postupu uvedených výše, jsou známy, nebo jestliže známy nejsou, mohou být připraveny postupy analogickými výše uvedeným postupům nebo známými postupy.

Nové sloučeniny obecného vzorce I se používají pro hubení plevelů při pre- a/nebo postemergentním ošetření. Sloučeniny mohou být aplikovány ve formě poprašků, granulí, roztoků, emulzí, smáčecích prášků a suspenzí. Aplikace sloučenin podle vynálezu může být prováděna běžnými způsoby na plevele nebo na místa jejich výskytu za použití herbicidně účinného množství sloučenin, běžně od asi 100 g do 10 kg/ha.

Optimální dávka sloučenin podle vynálezu se stanoví některou z testovacích metod běžných v oboru, jako je test ve skleníku nebo testy na malých pozemcích. Nicméně obecně ze získaných výsledků vyplývá, že se sloučeniny aplikují v množství od asi 0,01 do 5 kg/ha (například 0,011, 0,036, 0,11 nebo 0,36 kg/ha pro postemergentní aplikaci a 0,11, 0,36, 1,1 nebo 3,6 kg/ha pro preemergentní aplikaci).

Sloučeniny podle vynálezu jsou účinné proti travním plevelům. Obecně sloučeniny vykazují vyšší herbicidní účinnost vůči širokolistým rostlinám. Druhy širokolistých rostlin (plevelů), vůči kterým vykazují sloučeniny podle vynálezu herbicidní účinnost zahrnují (nejsou však na ně omezeny) hořčici (*Brassica* spp.), merlík (*Amaranthus* spp.), abutilon (*Abutilon theophrasti*), durman obecný (*Datura stramonium*), řepeň (*Xanthium* spp.), kasí (*Cassia obtusifolia*) a po-

vijnici (*Ipomoea purpurea*). Mnohé ze sloučenin obecného vzorce I vykazují výbornou snášitelnost pro obilniny (kukuřice).

Sloučeniny podle předloženého vynálezu vzhledem k jejich širokému spektru aktivity vůči širokolistým plevelům, mohou být výhodně kombinovány s travními herbicidy pro dosažení širokého spektra postemergentní účinnosti v mnoha kulturách. Příklady herbicidů, které mohou být kombinovány se sloučeninami podle předloženého vynálezu, jsou voleny ze skupiny zahrnující karbamáty, thiokarbamáty, chloracetamidy, dinitroaniliny, benzoové kyseliny, ethery glycerinu, pyridazinony, uracily a močoviny pro hubení značného množství plevelů.

Výraz „herbicid“, jak je zde použit, znamená aktivní látku, která ovlivňuje růst rostlin, působí fytotoxicky nebo má vlastnosti regulující růst rostlin tak, že jej zpomaluje nebo rostlinu zničí.

Výhodné substituenty sloučeniny obecného vzorce I jsou:

X znamená F nebo Cl, výhodněji F,

Y znamená F nebo Cl, zejména Cl,

R¹ znamená H nebo C₁₋₃alkyl a

R² a R³ mají svrchu uvedený význam.

Sloučeniny obecného vzorce I se běžně používají jako herbicidní prostředky spolu s agrikulturně vhodnými ředidly. Tyto prostředky jsou také zahrnuty v rozsahu tohoto vynálezu. Mohou obsahovat kromě sloučenin obecného vzorce I jako účinné složky, další účinné složky jako herbicidy. Mohou být ve formě pevné nebo kapalné, například ve formě smáčecích prášků, emulgovatelných koncentrátů, ve vodě dispergovatelných suspenzních koncentrátů, poprašků, granulátů a forem pozvolna uvolňujících látku, přidáním běžného ředidla. Tyto prostředky mohou být vyrobeny běžným způsobem, například smísením aktivní látky s ředidlem a popřípadě přidáním dalších složek jako jsou povrchově aktivní látky.

Pod výrazem ředidlo jsou zde míněny kapalné nebo pevné agrikulturně přijatelné látky, které mohou být přidány k aktivní složce a tím ji převést do formy, která se snadněji nebo lépe aplikuje, popřípadě pro dosažení vhodné nebo požadované účinnosti. Může to být například talek, kaolin, diatomická hlína, xylen nebo voda.

Vlastní prostředky, které se aplikují v postřikových formách jako jsou vodou dispergovatelné koncentráty nebo smáčecí prášky, mohou obsahovat povrchově aktivní látky jako jsou smáčedla nebo dispergační činidla, například kondenzační produkt formaldehydu s naftalensulfonátem, alkylaryl-sulfonát, ligninsulfonát, alifatický alkylsulfonát, ethoxylovaný alkylfenol a ethoxylovaný alifatický alkohol.

Obecně prostředky zahrnují od 0,01 do 90 % hmot. účinné látky, do 20 % hmot. agrikulturně přijatelné povrchově aktivní látky a 99,99 až 10 % hmot. (pevného nebo kapalného) ředidla —ředidel).

Účinná látka zahrnuje alespoň jednu ze sloučenin obecného vzorce I nebo jejich směs s dalšími účinnými látkami. Koncentráty prostředků obsahují mezi asi 2 až 90 % hmotnostních, výhodně mezi asi 5 až 70 % hmotnostních, účinné látky. Aplikační formy prostředků mohou například obsahovat od 0,01 do 20 % hmot., výhodně od 0,01 do 5 % hmot. účinné látky.

Následující příklady ilustrují způsob podle vynálezu. Teplota je uvedena ve stupních Celsia a procenta a díly jsou hmotnostní. TM znamená teplotu místnosti.

Příklad prostředku 1.

Smáčitelný prášek

25 dílů sloučeniny obecného vzorce I se mele se 3 díly laurylsulfátu, 5 díly ligninsulfonátu sodného, 22 díly oxidu křemičitého a 45 díly jemného kaolinu, dokud částice nemají střední velikost pod 5 mikrometrů. Takto připravený smáčitelný prášek se ředí před použitím vodou.

Příklad prostředku 2:

Emulgovatelný koncentrát

25 dílů sloučeniny obecného vzorce I, 65 dílů xylenu, 10 dílů produktu reakce alkylfenolu s ethylenoxidem a kalciumdodecylbenzensulfonátem se důkladně míchá, dokud se nezíská homogenní roztok. Výsledný koncentrát se ředí před použitím vodou.

Způsob výroby sloučenin

Příklad 1

N-[5-[α -(ethyl-P-methylfosfino)ethoxy]-2,4-dichlorfenyl]tetrahydroftalimid

Ethyl-P-methyl[α -(2,4-dichlor-5-aminofenoxy)ethyl]fosfinát (500 mg, 1,6 mmol) se rozpustí v ledové kyselině octové. K rozto-

ku se přidá 3,4,5,6-tetrahydroftalanhydrid (292 mg, 1,9 mmol). Směs se zahřívá pod dusíkem na 100 °C přes noc a pak na 140 °C dalších 6 hodin. Následuje ochlazení na TM, úprava pH na 5 až 6 uhlíčitánem draselným, zředí vodou a extrakce methylenchloridem. Extrakty se spojí, suší síranem sodným a odpaří dosucha, po následujícím čištění chromatografií na tenké vrstvě (TLC) se získá N-[5-[α -(ethyl-P-methylfosfino)ethoxy]-2,4-dichlorfenyl]tetrahydroftalimid, MS m/e 446,3 (M^+) (sloučenina 1, tabulka A).

Příklad 2

N-[5-(ethyl-P-ethylfosfinomethoxy)-4-chlor-2-fluorfenyl]tetrahydroftalimid

Směs ethyl-P-ethyl(2-chlor-4-fluor-5-aminofenoxy)methylfosfinátu (0,77 g, 2,61 mmol) a 3,4,5,6-tetrahydroftalanhydridu (0,52 g, 3,39 mmol) v 5 ml kyseliny octové se zahřívá na teplotu zpětného toku 9 hodin. Přebytek anhydridu a kyseliny octové se odstraní ve vakuu. Olejovitý produkt se čistí chromatografií TLC, získá se N-[5-(ethyl-P-ethylfosfinomethoxy)-4-chlor-2-fluorfenyl]tetrahydroftalimid, MS m/e 429 (M^+) (sloučenina 13, tabulka A).

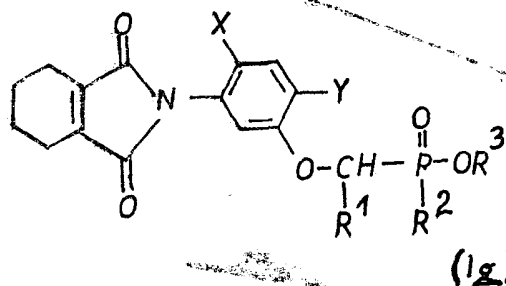
NMR ($CDCl_3$) τ

8,87, 8,65 (t,t, 3H, P—CH₂—CH₃),
8,70 (t, 3H, O—CH₂—CH₃),
5,93 (q, O—CH₂—CH₃),
5,82 (d, 2H, P—O—CH₂—CH₃),
[3,15 (d, 1H), 2,77 (d, 1H)-arom. H].

Příklad 3

Analogickým postupem podle příkladu 1 nebo 2 se získají následující sloučeniny obecného vzorce Ig, reakcí 3,4,5,6-tetrahydroftalanhydridu s odpovídající aminofenoxy-sloučeninou obecného vzorce II.

Tabulka A



sloučenina X	Y	R ¹	R ²	R ³	MS (M/e)	
1	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	446,3
2	Cl	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	446,27
3	H	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	411,0
4	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	418,22
5	Cl	Cl	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	446,29
6	Cl	Cl	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	460,30
7	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C(O)OCH ₃	490,28
8	Cl	Cl	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ C(O)OCH ₃	504,31
9	Cl	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ C(O)OCH ₃	504,31
10	F	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	444
11	Cl	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	460,00
12	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₂ C(O)OCH ₃	476,25
13	F	Cl	H	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	429,0
14	F	Cl	H	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	443
15	F	Cl	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	457
16	F	Cl	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	443
17	F	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	429
18	F	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	457
19	F	Cl	H	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	457
20	F	Cl	H	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	459
21	F	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	455
22	F	Cl	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	487
23	F	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	473
24	F	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ =CH	453,6
25	H	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	425,8
26	H	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	439,9
27	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	432,2
28	F	Cl	H	CH ₃	CH ₂ CH ₃	415,8
29	F	Cl	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃	457,8
30	F	Cl	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₂ CH ₃	457,8
31	F	Cl	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	429,8
32	F	Cl	H	CH ₂ CH ₃	CH ₃	415,8
33	H	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	425,8
34	H	Cl	H	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	411,8
35	H	Cl	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	439,9
36	H	Cl	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	425,8
37	H	Cl	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	411,8
38	H	Cl	H	CH ₂ CH ₃	CH ₃	397,8
39	H	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ C(O)OCH ₃	487,8
40	F	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	471,89
41	F	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	457,87
42	F	Cl	nC ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	443,84
43	F	Cl	H	nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	433,7

Sloučeniny uvedené v tabulce A jsou ještě charakterizovány následovně:

sloučenina č. 19

NMR (CDCl₃) ϵ

9,04 [d, 6H, CH(CH₃)₂],
8,92, 8,54 [tt, 3H, P—CH₂—CH₃],
8,20 [m, 8H, CH₂—CH₂, P—CH₂—CH₃, O—
—CH₂—CH/CH₃/2],
5,77 [d, 2H, OCH₂—P],
[3,15 (d, 1H), 2,80 (d, 1H)-aromatický H].

sloučenina č. 20

NMR (CDCl₃) ϵ

8,92, 8,52 [tt, 3H, P—CH₂—CH₃],
8,16 [m, 6H, CH₂—CH₂, P—CH₂—CH₃],
6,70 [s, 3H, O—CH₃],
6,47 [t, 2H, O—CH₂—CH₂—O—CH₃],
5,87 t, 2H, O—CH₂—CH₂—O—CH₃],
5,70 [d, 2H, O—CH₂—P],
[3,10 (d, 1H), 2,77 (d, 1H)-aromatický H].

sloučenina č. 25

NMR (CDCl₃) ϵ

8,78 [m, 6H, P—CH₂—CH₃,
O—CH(CH₂CH₃)—P],
8,07 [m, 8H, CH₂—CH₂, P—CH₂—CH₃,
O—CH(CH₂CH₃)—P],
6,32, 6,12 [dd, 3H, P—OCH₃],
5,42 [m, 1H, O—CH(CH₂CH₃)—P],
2,87 [m, 3H, aromatický H].

sloučenina č. 26

NMR (CDCl₃) ϵ

8,77 [m, 9H, O—CH₂—CH₃, P—CH₂—CH₃,
O—CH(CH₂CH₃)—P],
8,20 [m, 8H, CH₂—CH₂, P—CH₂—CH₃,
O—CH(CH₂CH₃)—P],
5,70 [m, 3H, O—CH(CH₂CH₃)—P,
O—CH₂—CH₃],
2,87 [m, 3H, aromatický H].

Příklad 4

3-[5-[α (Ethyl-P-methylfosfino)-
-n-propoxy]-4-chlor-2-fluorfenyl]-
-1,5-tetramethylenhydantoin

Směs ethyl-P-methyl-1-(2-chlor-4-fluor-5-aminofenoxy)-propylfosfinátu (1,00 gramů, 3,2 mmol) a trichlormethylchlorforminátu (0,76 g, 0,46 ml, 3,9 mmol) v dioxanu (50 mililitrů) a triethylaminu (0,36 g, 0,49 ml,

3,5 mmol) se zahřívá 3 hodiny. Dioxan se pak odstraní ve vakuu za vzniku odpovídajícího isokyanátu. Zbytek se převede do methylenchloridu (35 ml). 2-(Ethoxykarbonyl)-hexahydropyridin (0,754 g, 0,75 ml, 4,8 milimolu) se přidá a směs se míchá při TM přes noc. Reakční směs se zředí methylenchloridem, promyje se vodou, suší a odpaří do sucha. Výsledný derivát močoviny (1,5 g, 3,2 mmol) se rozpustí v ethanolu (15 ml). Přidá se 2N kyselina chlorovodíková (20 ml), a roztok se zahřívá na teplotu zpětného toku 5 hodin a pak na 90 °C přes noc. Ethanol se odstraní za vakua a zbytek se zředí vodou, extrahuje se methylenchloridem (3-krát). Spojené extrakty se suší a odpaří do sucha. Surový produkt se čistí pomocí TLC, za vzniku titulní sloučeniny. MS m/e 446 (M⁺) (sloučenina 54).

Příklad 5

1-Methyl-3-[5-[α (ethyl-P-methylfosfino)-
-n-propoxy]-2,4-dichlorfenyl]hydantoin

Směs ethyl-P-methyl-1-(2,4-dichlor-5-aminofenoxy)propylfosfinátu (2,20 g, 6,7 mmol) a trichlormethylchlorforminátu (1,60 g, 0,97 mililitru, 8,1 mmol) v dioxanu (50 ml) a triethylaminu (0,81 g, 1,1 ml, 8,1 mmol) se zahřívá 3,5 hodiny. Dioxan se odpaří ve vakuu a vzniklý isokyanát se převede do methylenchloridu (60 ml). Přidá se triethylamin (1,02 g, 1,4 ml, 10,1 mmol) a methyl(methylaminoacetát)-hydrochlorid (1,40 g, 10,1 mmol) a směs se míchá při TM 1 hodinu. Reakční směs se zředí methylenchloridem, promyje se vodou, suší a odpaří do sucha. K výslednému derivátu močoviny (2,5 g) rozpuštěnému v ethanolu (15 ml) se přidá 2N kyselina chlorovodíková (20 ml) a směs se míchá při TM asi 60 hodin. Směs se pak zahřívá na teplotu zpětného toku 7 hodin a dále se míchá při TM přes noc. Ethanol se pak odstraní ve vakuu, zbytek se zředí vodou a extrahuje methylechloridem. Spojené extrakty se suší a čistí pomocí TLC za vzniku titulní sloučeniny, MS m/e 423 (M⁺) (sloučenina 55).

Příklad 6

1-Methyl-3-[5-[α (ethyl-P-methylfosfino)-
-n-propoxy]-4-chlor-2-fluorfenyl]hydan-
toin

Stejným způsobem spolu reagují ethyl-P-methyl-1-(2-chlor-4-fluor-5-aminofenoxy)-propylfosfinát (1,00 g, 3,2 mmol) a trichlormethylchlorforminát (0,76 g, 0,46 ml, 3,9 milimolu) a výsledný isokyanát se nechá reagovat s methyl(methylaminoacetát)-hydrochloridem (0,67 g, 4,8 mmol). Výsledný derivát močoviny (3,2 mmol) se zahřívá s 2N kyselinou chlorovodíkovou (8 ml) a čistí za

vzniku titulní sloučeniny, MS m/e 406 (M^+) (sloučenina 56).

Příklad 7

4-[5-[α -(Ethyl-P-methylfosfino)- $\underline{n}$ -propoxy]-4-chlor-2-fluorfenyl]-1,2-tetra-methylen-triazolidin-3,5-dion

Postupem podle příkladu 4 se nechá reagovat ethyl-P-methyl-1-(2-chlor-4-fluor-5-aminofenoxy)propylfosfinát s trichlormethylchlorforminát a vzniklý isokyanát se nechá reagovat s N-ethoxykarbonylhexahydropyridazinem-hydrochloridem, zahříváním vznikne titulní sloučenina (sloučenina 57).

Příklad 8

2-terc.-Butyl-4-[5-[methyl-P-ethylfosfino-methoxy]-4-chlor-2-fluorfenyl]- Δ^2 -1,3,4-oxadiazolin-5-on

Směs methyl-P-ethyl-[2-chlor-4-fluor-5-(N'-pivaloylhydrazino)fenoxy]methylfosfinátu (3,2 mmol), trichlormethylchlorformiátu (3,9 mmol) a triethylaminu (3,5 mmol) v dioxanu (50 ml) se zahřívá 3,5 hodiny. Dioxan se pak odstraní za vakua. Produkt se zředí methylenchloridem, promyje, suší, odpaří dosucha a čistí TLC za vzniku titulní sloučeniny (sloučenina 58).

Příklad 9

3-terc.-Butyl-1-[5-[α -(methyl-P-methylfosfino)propoxy]-2,4-dichlorfenyl]- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on

Směs methyl-P-methyl-1-(2,4-dichlor-5-hydrazinofenoxy)propylfosfinátu (9,6 mmol) a pivaloylmočoviny (9,6 mmol) v dekahydronaftalenu (dekalin, 12 ml) se zahřívá na teplotu zpětného toku za míchání asi 8 hodin, následuje reakce podle Gold-Auberta a kolektivu [Helvetica Chimica Acta 47(5): 1188 (1964)] za vzniku titulní sloučeniny (sloučenina 59) po přečištění.

Příklad 10

1-[5-Methyl-P-ethylfosfinomethoxy]-4-chlor-2-fluorfenyl]- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on

Postupem podle příkladu 9 se nechá reagovat methyl-P-ethyl[2-chlor-4-fluor-5-hydrazinofenoxy]methylfosfinát s formylmočovinou za vzniku titulní sloučeniny (sloučenina 60).

Příklad 11

4-Methyl-1-[5-(methyl-P-ethylfosfino-

methoxy]-4-chlor-2-fluorfenyl]- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on

K titulní sloučenině z příkladu 10 (2,5 ml) se přidá methyljodid (3,0 mmol), natriumhydrid (2,5 mmol) a dimethylformamid (15 ml). Směs se zahřívá na 80 °C 3 hodiny. Po vychladnutí na TM se reakční směs vlije do vody a extrahuje methylenchloridem. Spojené extrakty se promyjí vodou, suší, odpaří dosucha, čistí TLC. Získá se titulní sloučenina (sloučenina 61).

Příklad 12

N-[5-(Ethyl-P-ethylfosfinomethylthio)-4-chlor-2-fluorfenyl]tetrahydro-ftalimid

Postupem podle příkladu 2 se nechá reagovat 2-chlor-4-fluor-5-aminofenylthiol s ethyl-P-ethyl(methylsulfonyloxymethyl)fosfinátem za vzniku ethyl-P-ethyl[2-chlor-4-fluor-5-aminofenylthio]methylfosfinátu, který se pak nechá reagovat s 3,4,5,6-tetrahydroftalanhydridem za vzniku titulní sloučeniny.

Herbicidní účinek

Příklad 13

Preemergentní herbicidní účinnost sloučenin 1 a 2 podle vynálezu byla zkoušena následujícím postupem: semena vybraných plevelů byla zasazena a půda byla mořena roztokem vody (17 %), povrchově aktivní látky (0,17 %) a testované sloučeniny v množství 11,2 kg/ha a 3,696 kg/ha. Vyhodnocení bylo provedeno dva týdny po ošetření. V testu s koncentrací 11,2 kg/ha byly použity trávy (GR) bér zelený, ježatka kuří noha, Sorghum bicolor a hluchý oves a širokolisté rostliny (BL) povíjnice, hořčice, lilek a Abutilon. V testu používajícím koncentraci 3,696 kg/ha byly jako trávy použity bér zelený, ježatka kuří noha, troskut prstnatý, hluchý oves a sverep střešní a širokolisté rostliny hořčice, merlík, Abutilon, durman, řepeň, Kassie a povíjnice. Průměrná preemergentní účinnost obou sloučenin je uvedena dále v tabulce B.

Příklad 14

Postemergentní herbicidní účinnost sloučenin 1 a 2 byla testována následujícím způsobem: Semenáčky vybraných plevelů byly postřikány roztokem voda/acetón (1:1), povrchově aktivní látka (0,5 %) a testované sloučeniny v množství 11,2 kg/ha a 3,696 kg/hektar. Vyhodnocení bylo provedeno dva týdny po postřiku. V testu s koncentrací 11,2 kg/ha byly použity trávy (GR) bér zelený, ježatka kuří noha, Sorghum bicolor

a hluchý oves a širokolisté rostliny (BL) povíjnice, hořčice, sója a Abutilon. V testu s koncentrací 3,696 kg/ha byly použity trávy bér zelený, ježatka kuří noha, troskut prstnatý a hluchý oves a širokolisté rostliny povíjnice, merlík, Abutilon, řepeň a Kassie. Průměrná postemergentní účinnost sloučenin 1 a 2 je uvedena dále v tabulce B.

Příklad 15.

Postupem podle příkladu 13 byly testová-

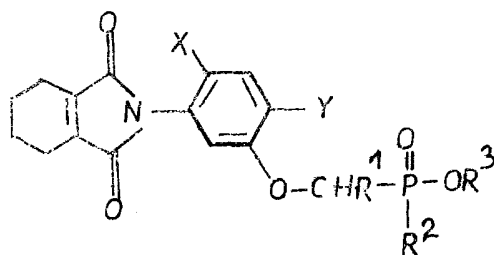
Tabulka B

% Průměrné herbicidní účinnosti

Sloučenina	kg/ha	GR	Preemergentní		Postemergentní
			BL	GR	BL
1	11,2	77	100	67	100
	3,696	63	93	73	100
2	11,2	82	100	100	90
	3,696	89	100	88	100
13	11,2	92	100	100	100
	3,696	90	100	—	100
15	11,2	100	100	100	100
	3,696	84	100	—	100
20	11,2	93	100	87	100
	3,696	76	100	—	100

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



(I)

kde

X a Y znamenají nezávisle na sobě vodík nebo halogen,

R¹ znamená vodík nebo C₁₋₃alkyl,

R² znamená C₁₋₃alkyl,

R³ znamená C₁₋₄alkyl, CH₂-C≡CH,

CH₂-CH=CH₂,

(C₁₋₄alkoxy)-karbonyl-C₁₋₄alkyl nebo

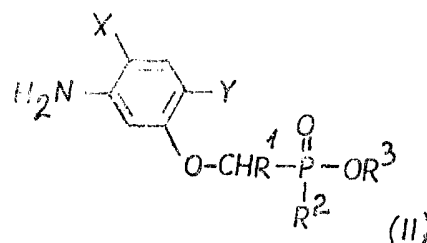
ny sloučeniny 13, 15 a 20. Byla stanovena jejich preemergentní herbicidní účinnost při koncentraci 11,2 kg/ha a 3,696 kg/ha. Průměrná účinnost těchto tří sloučenin je uvedena v tabulce B.

Postupem podle příkladu 14 byla stanovena postemergentní účinnost sloučenin 13, 15 a 20 při koncentraci 11,2 kg/ha pro trávy a 11,2 a 3,696 kg/ha pro širokolisté plevele. Průměrná účinnost je uvedena v tabulce B.

(C₁₋₄alkoxy)-C₁₋₄alkyl.

2. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R³ znamená C₁₋₄alkyl, CH₂CH=CH₂, (C₁₋₄alkoxy)-karbonyl-C₁₋₄alkyl nebo (C₁₋₄alkoxy)-C₁₋₄alkyl, a X, Y, R¹, R² mají význam uvedený v bodě 1.

3. Způsob výroby sloučenin obecného vzorce I jako účinné látky podle bodu 1, vyznačující se tím, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce II

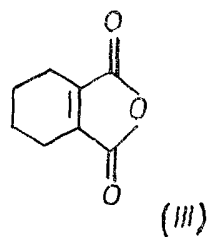


(II)

kde

X, Y, R¹, R² a R³ mají význam uvedený v bodě 1, se sloučeninou vzorce III

15



16

4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že se jako výchozí látka použije sloučenina obecného vzorce II, kde R^3 znamená C_{1-4} alkyl, $CH_2-CH=CH_2$, $(C_{1-4}$ alkoxy)-karbonyl- $(C_{1-4}$ alkyl) nebo $(C_{1-4}$ alkoxy)- C_{1-4} alkyl, X, Y, R^1 a R^2 mají význam uvedený v bodě 1.