



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

225825

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

A 01 N 47/40

(22) Přihlášeno 29 01 81

(21) (PV 651-81)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 01 02 80
(117731) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 15 01 86

(72) Autor vynálezu THEISSEN ROBERT JAMES, BRIDGEWATER, NEW JERSEY (Sp. st. a.)
(73) Majitel patentu RHONE-POULENC INC., NEW YORK, N. Y. (Sp. st. a.)

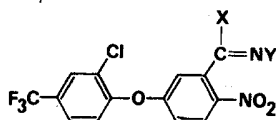
(54) Herbicidní prostředek

1

Vynález se týká herbicidního prostředku obsahujícího jako účinnou látku určité oximové a iminové deriváty 2-nitro-5-/substituovaný fenoxi/fenylalkanonů, které jsou definovány dále.

Patenty USA č. 3 652 645, 3 784 635, 3 873 302, 3 983 168 a 3 907 866 se týkají určitých derivátů fenoxibenzoové kyseliny, které jsou užitečné jako herbicidy. V souvislosti s vynálezem byly nyní nalezeny další deriváty fenoxibenzoové kyseliny, které jsou užitečné jako herbicidy.

Předmětem vynálezu je herbicidní prostředek vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce



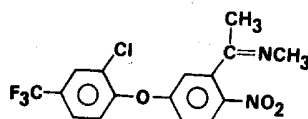
kde

X představuje vodík nebo metylskupinu a

Y představuje hydroxyskupinu nebo alkylskupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

Pro ilustraci sloučenin tvořících účinnou složku prostředků podle vynálezu a způsobu přípravy těchto sloučenin slouží následující příklady.

Sloučenina 1

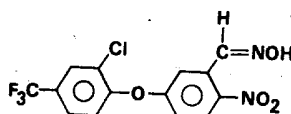


Příprava metyliminu 5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)phenoxy]-2-nitrofenyletanonu

Roztok 5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)phenoxy]-2-nitrofenyletanonu (3,3 g, 0,0092 mol) v absolutním etanolu (30 ml) se za míchání po dobu 0,5 hodiny probublává metylemin, přičemž teplota stoupne asi na 40 °C. Roztok se 12 hodin míchá při teplotě místnosti a pak se 4 hodiny vaří pod zpětným chladičem. Rozpouštědlo se odpaří a získají se 3,0 g hnědého oleje. Překrystalováním ze směsi metanol/voda se získá hnědá pevná látka (1,2 g, teplota tání 133 až 137 °C).

I. Č. (nujol): $C=O$ pás není přítomen.

Sloučenina 2



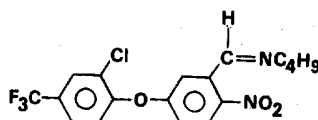
Příprava oximu 5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)phenoxy]-2-nitrobenzaldehydu

K roztoku hydroxylaminhydrochloridu (0,33 g, 0,0048 molu) a octanu sodného (0,394 g, 0,0048 molu) ve 2 až 3 ml vody se přidá horký roztok 5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)phenoxy]-2-nitrobenzaldehydu (1,5 g, 0,00434 molu) v etanolu (10 až 12 ml). Čistý žlutý roztok se 1,5 hodiny zahřívá a pak se rozpouštědlo odpaří v rotačním odpařováku. Získá se žlutá voskovitá pevná látka, která postupně ztuhne (1,5 g, teplota tání 111 až 115 °C). Překrystalováním ze směsi etanol/voda se získá pevná látka o teplotě tání 114 až 118 °C.

I.Č. (KBr): $C=O$ pás není přítomen.

NMR ($CDCl_3$): Singlet 8,85 ppm (1 H), Dublet 8,30 ppm ($J=4,5$ Hz, 1H). Komplexní multiplet 7,0 až 8,0 ppm (7H).

Sloučenina 3



5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)phenoxy]-2-nitrobenzaldehyd-t-butylamin se připraví podobným způsobem jako sloučenina 1. Produkt má olejovitý, polotuhý charakter.

I. Č. (v substanci): $C=O$ pás nepřítomen.

NMR ($CDCl_3$): Singlet 1,34 ppm (9H), komplexní multiplet 6,9 až 8,4 ppm (6H), Singlet 8,9 ppm (1H).

Pro dosažení herbicidního účinku se mohou sloučeniny podle vynálezu aplikovat různými způsoby. Mohou se aplikovat jako takové ve formě pevných látek nebo par, ale přednostně se

jich používá jako toxických složek v herbicidních prostředcích, které obsahují tyto sloučeniny a nosič. Takové prostředky se přednostně přímo aplikují na půdu a často se s ní mísí. Prostředky mohou mít formu granulátů, poprašků, kapalných postřiků, aerosolových postřiků apod. a mohou obsahovat kromě nosiče přísady, jako jsou emulgátory, pojiva, plyny stlačené do kapalného stavu, odoranty, stabilizátory apod. Může se používat celé řady kapalných a pevných nosičů. Jako neomezuující příklady pevných nosičů lze uvést mastek, bentonit, křemelinu, pyrofilit, valchářskou jíchu, sádrovec, moučku ze semen bavlníku a z ořechových skořápek a různé přírodní a syntetické jíly, které nemají pH vyšší než asi 9,5. Jako neomezuující příklady kapalných nosičů lze uvést vodu, organická rozpouštědla, jako petrolej, lehké oleje a střední oleje a rostlinné oleje, jako je olej z bavlníkových semen.

V praxi se aplikované množství herbicidu vyjadřuje v počtu kg herbicidu aplikovaném na 1 ha. Sloučeniny podle vynálezu jsou účinnými herbicidy, když se aplikují v množství od asi 0,2 do asi 10 kg/ha.

Pesticidní prostředky obsahující účinnou složku a nosič se mohou podávat buď jako hotové prostředky nebo jako koncentráty. Koncentráty obvykle obsahují vyšší podíl účinné složky než prostředky pro okamžité použití, a proto vyžadují před použitím zředění. Jak hotové prostředky, tak koncentráty mohou být v kapalně nebo pevné formě, tj. účinná složka může být smísená jak s kapalným, tak s pevným nosičem.

Množství účinné složky v prostředku závisí především na tom, zda prostředek je koncentrát nebo hotový prostředek pro okamžité použití. Koncentráty obvykle obsahují 5 až 95 %, přednostně 10 až 80 % hmotnostních účinné složky. Koncentrace účinné složky v prostředcích připravených k okamžitému použití závisí na způsobu aplikace konkrétního prostředku a na požadovaném stupni ošetření. Prostředky pro okamžité použití obvykle obsahují 0,001 až 1, přednostně 0,01 až 0,1 % hmotnostního účinné složky. Obecně tedy mohou prostředky obsahovat 0,001 až 95 % hmotnostních účinné složky, přičemž skutečné množství závisí na druhu prostředku a na metodě, jakou se má aplikovat.

Koncentráty mohou být buď kapalné, nebo pevné a lze je obvykle ředit vodou za vzniku emulzí nebo suspenzí obsahujících menší množství účinné složky. Alternativně lze kapalně nebo pevně koncentráty nastavovat kapalnými nebo pevnými nosiči za vzniku prostředků pro bezprostřední použití. Kapalně koncentráty přednostně obsahují účinnou složku a emulgátor, který je rozpouštěn v kapalném rozpouštědle, například v organickém rozpouštědle shora uvedeného typu. Emulgátor je účelně aniontový, kationtový nebo neiontový emulgátor, například dodecylbenzensulfonát sodný nebo adukt etylenoxidu na alkylfenol, merkaptan, amin nebo karboxylovou kyselinu.

Kapalně koncentráty s výhodou obsahují 10 až 30 % hmotnostních, například 25 % hmotnostních účinné složky, například 1 kg účinné složky na 4 kg koncentrátu.

Smáčitelné prášky jsou jinou přednostní formou koncentrátu a tyto koncentráty účelně obsahují účinnou složku, jemně rozdělený pevný nosič a alespoň jednu povrchově aktivní látku, která dodává koncentrátu smáčitelnost a dispergovatelnost. Pevné nosiče vhodné pro přípravu smáčitelných prášků mohou být buď organické, nebo anorganické. Vhodnými organickými nosiči jsou sójová mouka, moučka ze skořápek ořechů nebo dřevná moučka a tabákový prach a vhodnými anorganickými nosiči jsou bentonit, kaolinit nebo valchářské jíchy, oxidy křemičité, jako je křemelina, silikáty, jako je mastek, pyrofilit nebo křemičitany kovů alkalických zemin a dále uhličitany vápníku a hořčíku. Nosič může být jedna látka nebo se může jednat o směs jemně rozmělněných pevných látek. Povrchově aktivní látka nebo jejich směs je obvykle přítomna v množství od 1 do 10 % hmotnostních, vztaženo na smáčitelný prášek. Vhodnými dispergátory jsou formaldehydnafthalensulfonát sodný nebo ligninsulfonát sodný.

Jako smáčedla lze uvést vyšší alkylarylsulfonáty (kde "vyšší alkyl" znamená alkyl obsahující alespoň 8 atomů uhlíku), jako je dodecylbenzensulfonan vápenatý, sulfáty alkoholů, alkylfenoxypoxyetoxetyl-sulfonany sodné, dioktylsulfosukcinát sodný, etylenoxidové adukty s mastnými alkoholy, mastnými kyselinami nebo s vyššími alkylfenoly, jako je oktylfenoxypoxyetoxetanol. Dále mohou tyto prostředky obsahovat látky zlepšující ulpívání a rozliv, jako je glycerolmannitanlaurát nebo kondenzát polyglycerolu s olejové kyseliny modifikované ftalanhydridem. Obsah účinné složky ve smáčitelném prášku může být v rozmezí od 20 do 80 % hmotnostních, přednostní rozmezí koncentrace je však 50 až 80 % hmotnostních.

Popraše se mohou připravit tak, že se účinná složka smísí s pevným nosičem, jako je jemně rozdělený jíl, mastek, oxid křemičitý a syntetické křemičitany, uhličitany kovů alkalických zemin a ředidla přírodního původu, jako je tabákový prach nebo moučka z ořechových skořápek. Granuláty lze vyrobit za použití pevných nosičů podobného typu pouze s tím rozdílem, že se používá nosičů s většími částicemi v rozmezí od asi 246 do 1 080 μm . Do těchto pevných prostředků se může přidat menší množství dispergačního činidla. Koncentrace účinné složky v těchto popraších nebo granulátech může být v rozmezí od 1 do 20 % hmotnostních. Pevné nosiče používané v těchto prostředcích mohou být v podstatě inertní nebo mohou být zčásti nebo úplně tvořeny hnojivem, jako je síran amonný nebo jiné amonné soli, močovina, fosforečnan vápenatý, chlorid draselný nebo sušená krev.

Jednou obzvlášť vhodnou metodou výroby pevných prostředků je zpracovat pevný nosič s účinnými složkami rozpuštěnými v rozpouštědle a nechat rozpouštědlo odpařit. Tak se získá nosič, obvykle ve formě jemně rozdělených částic, které jsou nepuštěny účinnými složkami. Jinou metodou je aplikovat směs účinných složek v roztaveném stavu nebo postřikem.

Koncentrace účinné složky v konečném prostředku určeném pro bezprostřední použití nezávisí jen na požadovaném stupni aplikace (obvykle v rozmezí 0,2 až 10 kg/ha, jak je uvedeno shora), ale též na způsobu aplikace, kterého se má použít. Smáčitelné prášky a kapalné koncentráty se obvykle aplikují jako vodné prostředky, přičemž stupeň aplikace kolísá od asi 10 do 1 500 l/ha. Při použití pozemního postřikového zařízení bývá stupeň aplikace obvykle v rozmezí od 100 do 500 l/ha, zatímco při leteckém postřiku se obvykle používá množství 15 až 80 l/ha.

Zkoušky herbicidní účinnosti

Způsob pěstování zkušebních rostlin

Plodiny a plevelné rostliny se vysévají do fíbrových misek pro jedno použití o rozměrech 20,3 x 25,4 cm obsahujících půdu pro přesazování. V každé misce se vytvoří 10 cm řádka se všemi zkušebními rostlinami. Jako plodin se používá kukuřice (KU), rosičky krvavé (crabgrass) (RK), bavlník (BA) a sója (SO). Plevelné druhy zahrnují bér vlašský (BV), bér (BE), abutilon (AB), řepa (RE), hořčice sareptská (HS) a laskavec ohnutý (pigweed) (LO).

Bavlník, kukuřice, sója a řepa se vysévají v počtu 4 až 5 semen na řádku v závislosti na druhu. Druhy s menšími semeny (abutilon, hořčice sareptská, laskavec ohnutý, psárka a bér) se vysévají tak, že se počet semen nepočítá, ale zasije se dostatečný počet semen pro získání solidní řádky semenáčků.

Rostliny pro preemergentní i postemergentní zkoušky se vysévají stejným způsobem. První závlaha po vzejití se aplikuje shora. Postemergentní fáze pěstování se pak provádí tak, aby se v době ošetřování získaly rostliny ve vhodném stadiu vývoje. Vzorky pro preemergentní fázi se připravují nejdříve jeden den před ošetřením.

Požadovaný stav vývoje v době postemergentního ošetření je u širokolistých druhů (BA, SO, RK, AB, HS a LO) stadium jednoho pravého listu nebo prvního trojlaločnatého listu. Požadovaný stav vývoje u kukuřice je výška 7,6 až 10,2, zatímco u travin je to výška 5,1 cm.

Způsob ošetření

Aplikace účinných látek se provádí postřikem ruční rozstřikovací pistolí aspiračního typu současně na jednu miskou se vzrostlými rostlinami (postemergentní fáze) a jednu nově osetou miskou (preemergentní fáze). Stupeň ošetření 11,2 kg/ha je představován rovnoměrnou aplikací 116 mg zkušební sloučeniny na plochu obou misek dohromady (1 030 cm²). Na postřik se používá roztoku účinné látky ve směsi rozpouštědel obsahující 40 ml acetonu a 40 ml vody doplněné 0,1 % smáčedla.

Po postřiku se misky vrátí do skleníku. Do misek pro postemergentní zkoušky se uvádí voda pouze zespodu. Do misek pro preemergentní fázi se přivádí voda kropením svrchu, dokud po ošetření nevzejdou rostliny. Další zavodňování se provádí zespodu.

Poškození a potlačení rostlin jak v případě preemergentních, tak v případě postemergentních zkoušek se hodnotí dva týdny po ošetření. Používá se stupnice 0 až 100 %. Do stupně poškození a potlačení se současně zahrnují též speciální fyziologické účinky.

Hodnoty herbicidní účinnosti pro sloučeniny 1 až 3 se získají při aplikaci 2,24 až 0,28 kg účinné sloučeniny na 1 ha. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1 (preemergentní zkoušky) a tabulce 2 (postemergentní zkoušky).

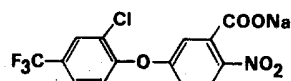
T a b u l k a 1

Sloučenina číslo	Dávkování (kg/ha)	Preemergentní zkouška									
		RK	BV	BE	AB	ŘE	HS	LO	BA	KU	SO
1	2,24	50	10	-	0	10	30	-	-	-	-
	0,28	0	0	-	0	0	0	-	-	-	-
2	2,24	-	90	90	70	0	90	80	10	0	0
	0,28	-	70	0	20	0	20	20	0	0	0
3	2,24	-	80	60	10	10	90	100	20	10	0
	0,28	-	20	20	0	0	10	70	0	0	0

T a b u l k a 2

Sloučenina číslo	Dávkování (kg/ha)	Postemergentní zkouška									
		RK	BV	BE	AB	ŘE	HS	LO	BA	KU	SO
1	2,24	60	50	-	90	40	80	100	90	10	30
	0,28	10	70	-	10	10	40	100	40	10	10
2	2,24	20	50	-	100	70	90	100	80	10	50
	0,28	10	10	-	100	10	90	80	30	10	30
3	2,24	-	90	90	70	10	100	100	70	50	50
	0,28	-	60	60	10	10	90	90	50	10	40
	0,28	-	60	40	50	20	90	70	30	20	20

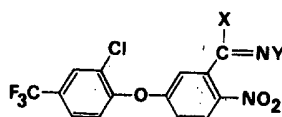
Jako referenční produkt pro sloučeniny podle vynálezu lze uvést obchodně dostupnou herbicidně účinnou sodnou sůl acifluorfeny vzorce



která je rovněž známá pod označením Tackle. Tohoto produktu se nepoužívá pro ošetřování obilí, poněvadž není dostatečně selektivní. Výsledky uvedené v příkladech aplikace prostředků podle vynálezu ukazují, že účinné složky těchto prostředků vykazují naopak dobrou selektivitu vůči obilí.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

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



kde

- X představuje vodík nebo metylskupinu a
Y představuje hydroxyskupinu nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

2. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce definovaného v bodě 1, kde Y představuje hydroxyskupinu a X má shora uvedený význam.

3. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce uvedeného v bodě 1, kde X představuje vodík a Y má shora uvedený význam.

4. Herbicidní prostředek podle bodu 3, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce uvedeného v bodě 1, kde Y představuje alkylskupinu obsahující 1 až 2 atomy uhlíku a X představuje vodík.