

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

270 413

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 37/40

(21) PV 9195-84.W
(22) Přihlášeno 29 11 84
(30) Právo přednosti
od 02 12 83 (8332268) a
od 11 05 84 GB (8412061)

(40) Zveřejněno 14 11 89
(45) Vydáno 04 06 91

(72) Autor vynálezu HADDOCK ERNEST, SHEERNESS, CLARK MICHAEL THOMAS,
GILMORE IAN JAMES, SITTINGBOURNE (GB)

(73) Majitel patentu SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.,
HAGUE (NL)

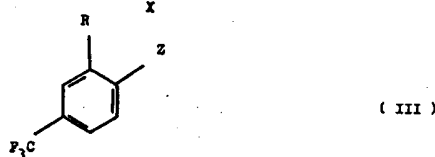
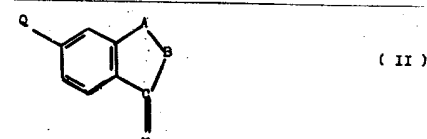
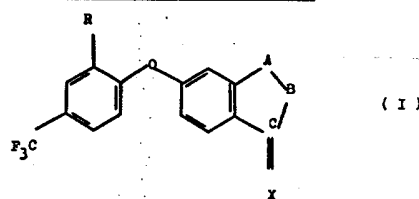
(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby jeho účinné látky

(57) Herbicidní prostředek jako účinnou látku obsahuje derivát difenyletheru obecného vzorce I, kde
R představuje atom halogenu, nitroskupinu nebo kyanoskupinu,
A znamená karbonyl nebo skupinu vzorce $-CR_4R_8$, kde R_4 znamená vodík nebo C_{1-4} alkyl, R_8 představuje vodík, halogen, hydroxyskupinu, nebo popřípadě substituovanou C_{1-4} alkoxykupinu, dále A značí C_{5-8} cykloalkoxykupinu, C_{2-4} alkenyloxykupinu, C_{2-4} alkinyloxykupinu, C_{1-4} alkylkarbonyloxykupinu, pyrrolyl, C_{1-4} alkylthiooxykupinu nebo aminoskupinu vzorce $-NR_5R_6$, kde R_5 znamená vodík nebo C_{1-4} alkyl a R_6 znamená C_{1-4} alkyl,
dále A znamená substituovanou fenylou skupinu, di- C_{1-4} alkylaminokarbonyloxyl, C_{1-4} alkylkarbonyl nebo C_{1-4} alkylsulfonyl,
B představuje atom kyslíku nebo skupinu vzorce $-CH_2-$ nebo $-N(R_7)-$, kde R_7 znamená vodík, C_{1-4} alkyl, popřípadě substituovaný C_{1-4} alkoxykarbonyl a
X znamená atom kyslíku nebo síry.

Způsob výroby účinné látky spočívá v reakci ftalidu obecného vzorce II se sloučeninou obecného vzorce III, ve kterých
A, B, X a R mají výše uvedený význam, a-
však pokud R znamená chlor a X a B představují kyslík, A neznámá karbonyl,
Q značí skupinu vzorce $-OM$,
kde M znamená atom alkalického kovu,

a
Z představuje halogen nebo nitroskupinu.

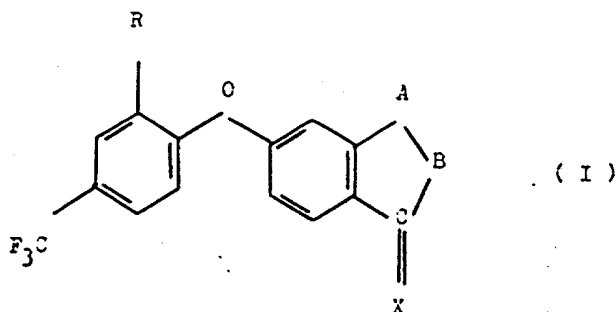
Herbicidní prostředky jsou určeny pro preemergentní i postemergentní použití.



Tento vynález se týká herbicidního prostředku určeného k potlačování růstu nežádoucích rostlin a způsobu výroby účinné látky, která je v takovém herbicidním prostředku obsažena.

V US patentu č. 4 334 915 jsou jako herbicidy popsány určité substituované fenoxystaláty, současně s odpovídajícím fenoxystalanhydridem. Tento anhydrid je uveden pouze jako meziprodukt vhodný při výrobě ftalátů a není uvedeno nebo alespoň naznačeno, že samotný anhydrid může mít jakýkoli biologický účinek. Nyní bylo nalezeno, že takové fenoxystalanhydridy společně s některými jinými difenylethery, které obsahují připojený kruhový substituent v poloze 3,4, mají zajímavý herbicidní účinek.

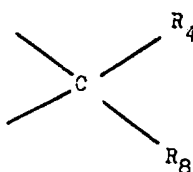
Předmětem tohoto vynálezu je herbicidní prostředek obsahující nosič společně s účinnou látkou, kterou tvoří derivát difenyletheru obecného vzorce I



kde

R představuje atom halogenu, nitroskupinu nebo kyaneskupinu,

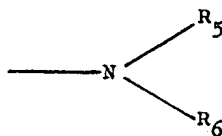
A znamená karbonylovou skupinu nebo skupinu vzorce



ve kterém R_4 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

R_8 představuje atom vodíku, atom halogenu, hydroxyskupinu, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou atomem halogenu, hydroxyskupinou nebo alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části,

cykloalkylovou skupinu s 5 až 8 atomy uhlíku, alkenyloxyskupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, alkyloxyloxyskupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, alkylkarbonyloxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, pyrrolylovou skupinu, alkylthioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo aminoskupinu vzorce

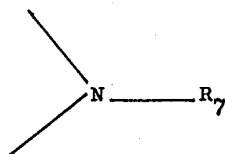


ve kterém R_5 představuje atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

R_6 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

fenylovou skupinu substituovanou 1 až 3 atomy halogenu, dialkylaminokarbonyloxylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v každé alkylové části, alkylkarbonylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo alkylsulfonylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

B představuje atom kyslíku nebo skupinu vzorce $-\text{CH}_2-$ nebo vzorce



ve kterém R_7 představuje atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části a

X znamená atom kyslíku nebo atom síry.

Pokud některý ze svrchu uvedených substituentů obsahuje alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu, taková skupina může být přímá nebo rozvětvená a může obsahovat až 4 atomy uhlíku. Jako vhodné příklady se uvádějí methylová, ethylová, propylová, allylová a propinylová skupina. Pokud substituent představuje nebo obsahuje cykloalkylovou skupinu, tato skupina může obsahovat od 5 do 8 atomů uhlíku a s výhodou jde o cyklohexylovou skupinu.

Výhodnými herbicidními prostředky jsou prostředky, které jako účinnou látku obsahují sloučeninu obecného vzorce I,

kde

X znamená atom kyslíku,

A představuje karbonylovou skupinu nebo skupinu vzorce $-\text{C}(\text{R}_4)(\text{R}_8)-$,

ve kterém R_4 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

R_8 představuje atom vodíku, atom halogenu, zvláště atom chloru nebo atom bromu, hydroxyskupinu, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště methoxyskupinu, ethoxyskupinu nebo propoxyskupinu, které mohou být substituovány atomem halogenu, zvláště atomem chloru, hydroxyskupinou nebo alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště methoxyskupinou,

cykloalkoxyskupinu s 5 až 8 atomy uhlíku, zvláště cyklohexyloxyskupinu, alkenyloxy- skupinu až se 4 atomy uhlíku, zvláště allyloxyskupinu, alkinyloxy- skupinu až se 4 atomy uhlíku, zvláště propinyloxy- skupinu, alkylthioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště methylthioskupinu nebo ethylthioskupinu, pyrrolylovou skupinu, aminoskupinu vzorce $-\text{NR}_5\text{R}_6$,

ve kterém R_5 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště methylovou skupinu a

R_6 představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště methylovou skupinu,

fenylovou skupinu substituovanou až 3 atomy halogenu, zejména ohloru, alkylkarbonylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části dialkylaminokarbonylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v každé alkylové části, zvláště dimethylaminokarbonylovou skupinu nebo alkylsulfonylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště methylsulfonylovou skupinu a

B představuje atom kyslíku nebo skupinu vzorce $-\text{CH}_2-$ nebo $-\text{N}(\text{R}_7)-$,

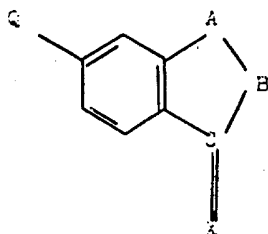
ve kterém R_7 představuje atom vodíku, alkylovou skupinu až se 4 atomy uhlíku, zvláště methylovou skupinu, která je popřípadě substituována alkoxykarbonylovou skupinou až se 4 atomy uhlíku v alkoxylové části, zvláště ethoxykarbonylovou skupinou.

Zvláště výhodnými herbicidními prostředky jsou prostředky, které jako účinnou látku obsahují sloučeninu obecného vzorce I, kde R představuje atom halogenu, především atom chloru, a ostatní substituenty mají význam vysvětlený pod obecným vzorcem I.

S jedinou výjimkou jsou sloučeniny obecného vzorce I nové látky. Jediná dosud známá sloučenina spadající pod obecný vzorec I je anhydrid kyseliny 4-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)ftalové.

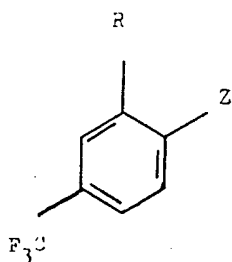
Je zapotřebí si uvědomit, že pokud povaha substituentů je taková, že zavádějí asymetrický atom uhlíku, potom výsledná sloučenina bude existovat ve stereoisomerních formách. Také určité kombinace substituentů mohou umožňovat existenci tautomerních forem. Do rozsahu tohoto vynálezu jsou zahrnuty tyto rozdílné formy sloučenin a jejich směsi. Do předmětu tohoto vynálezu tedy spadají také herbicidní prostředky, které obsahují účinnou látku v isomerních formách a jejich směsích.

Předmětem tohoto vynálezu je také způsob výroby účinné látky herbicidního prostředku. Způsob výroby sloučeniny obecného vzorce I spočívá v tom, že se nechá reagovat ftalid obecného vzorce II



(II)

se sloučeninou obecného vzorce III



(III)

v kterýchžto vzorcích

A, B, X a R mají význam uvedený výše s výjimkou toho, že když R znamená atom chloru, X a B znamenají atom kyslíku, potom A nepředstavuje karbonylovou skupinu,

Q znamená skupinu vzorce -OM,

ve kterém M představuje atom alkalického kovu, s výhodou atom draslíku a

Z znamená atom halogenu, s výhodou atom chloru nebo nitroskupinu.

Z výjimky v kombinaci významů substituentů je zřejmé, že ze způsobu výroby sloučenin obecného vzorce I, které tvoří předmět tohoto vynálezu, je vyjmut způsob výroby známé sloučeniny, anhydridu kyseliny 4-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)ftalové.

Reakce se obvykle provádí tak, že se sloučeniny obecného vzorce II, kde Q znamená atom draslíku, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III, kde Z představuje atom chloru. Tato reakce se s výhodou provádí ve vhodném organickém rozpouštědle, jako například v dimethylsulfoxidu, sulfolanu, dimethylformamidu nebo dimethylacetamidu, při zvýšené teplotě, například nad 25 °C a zvláště mezi teplotou 40 °C a teplotou zpětného toku, běžně při teplotě zpětného toku a také pod inertní atmosférou, jako pod dusíkem.

U sloučenin obecného vzorce I byl zjištěn zajímavý herbicidní účinek. Tento účinek se dá využít k potlačování nežádoucích rostlin v místě jejich výskytu tím, že se na toto místo aplikuje sloučenina nebo herbicidní prostředek podle vynálezu. Aplikace v místě výskytu může být preemergentní nebo postemergentní. Dávka použité účinné látky může být například od 0,05 do 4 kg/ha.

Nosičem v herbicidním prostředku podle tohoto vynálezu může být libovolný materiál, se kterým se účinná látka formuluje pro usnadnění použití v místě určeném k ošetřování, co může být například rostlina, osivo nebo půda, nebo pro usnadnění skladování, dopravy a manipulace. Nosič může být pevný nebo kapalný, včetně látek, které jsou normálně plynné, avšak při stlačení tvoří kapalinu. Může se použít kterýkoli z nosičů běžně používaných při výrobě herbicidních prostředků. Prostředky podle tohoto vynálezu s výhodou obsahují od 0,5 do 95 % hmotnostních účinné látky.

Vhodné pevné nosiče zahrnují přírodní a syntetické hlinky a silikáty, například přírodní křemičitany, jako je rozsivková zemina, křemičitany hořečnaté, například attapulgit a vermikulity, křemičitany hlinité, například kaolinity, montmorillonity a slídy, uhličitan vápenatý, síran vápenatý, síran amonný, syntetické hydratované oxidy křemíku a syntetické křemičitany vápenaté a hlinité, prvky, například uhlík a síru, přírodní a syntetické pryskyřice, například kumaronové pryskyřice, polyvinylchlorid, polymery a kopolymery styrenu, pevné polychlorfenoly, bitumen, vosky a pevná hnojiva, například superfosfáty.

Vhodné kapalně nosiče zahrnují vodu, alkoholy, například isopropanol a glykoly, ketony, například aceton, methylethylketon, isobutylketon a cyklohexanon, ethery, aromatické a aralifatické uhlovodíky, například benzen, toluen a xylen, ropné frakce, například petrolej a lehké minerální oleje, ohlorkované uhlovodíky, například chlorid uhličitý, perchlorethylen a trichlorethan. Směsi různých kapalin jsou rovněž vhodné.

Zemědělské prostředky jsou často vyráběné a dopravované v koncentrované formě, kterou následně zředí uživatel před použitím. Přítomnost malých množství nosiče, kterým je povrchově aktivní látka, usnadňuje tento postup ředění. Tak výhodně je alespoň jedním nosičem v prostředku podle tohoto vynálezu povrchově aktivní látka. Například prostředek může obsahovat alespoň dva nosiče, z nichž alespoň jeden je povrchově aktivní látka.

Povrchově aktivní látkou může být emulgační prostředek, dispergační prostředek nebo smáčecí prostředek, které mohou být neiontového nebo iontového charakteru. Příklady povrchově aktivních látek zahrnují sodné a draselné soli kyselin polyakrylových a kyselin ligninsulfonových, kondenzační produkty mastných kyselin nebo alifatických aminů nebo amidů obsahující alespoň 12 atomů uhlíku v molekule s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, estery mastných kyselin a glycerolu, sorbitanu, sacharózy nebo pentaerythritolu, kondenzáty těchto látek s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, kondenzační produkty alifatických alkoholů nebo alkylfenolů, například p-oktylfenolu nebo p-oktylkresolu, s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, sulfáty nebo sulfonáty těchto kondenzačních produktů, soli esterů kyseliny sírové nebo sulfonové kyseliny obsahující alespoň 10 atomů uhlíku v molekule s alkalickými kovy nebo kovy alkalických zemin, například laurylsulfát sodný, sekundární alkylsulfáty sodné, sodné soli sulfonovaného ricinového oleje a alkylarylsulfonáty sodné, jako je dodecylbenzensulfonát sodný, a polymery ethylenoxidu a kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu.

Prostředky podle tohoto vynálezu mohou být například formulovány jako smáčitelné prášky, popraše, granule, roztoky, emulgovatelné koncentráty, emulze, suspenzní koncentráty a aerosoly.

Smáčitelné prášky obvykle obsahují 25, 50 nebo 75 % hmotnostních účinné látky a kromě toho obvykle obsahují pevný inertní nosič, 3 až 10 % hmotnostních dispergačního prostředku a pokud je zapotřebí, až 10 % hmotnostních stabilizátoru nebo stabilizátorů a/nebo jiných přísad, jako penetračního činidla nebo zahušťovadla.

Popraše jsou obvykle formulovány jako poprašové koncentráty, které mají podobné složení, jako smáčitelné prášky, avšak jsou bez dispergačního prostředku a ředí se na polí dalším pevným nosičem, aby se dostal prostředek, který běžně obsahuje 0,5 až 10 % hmotnostních účinné látky.

Granule se obvykle připravují tak, že mají velikost mezi 1,676 a 0,152 mm a mohou se vyrábět srážecími nebo impregnačními postupy. Granule obvykle obsahují 0,5 až 75 % hmotnostních účinné látky a až 10 % přísad, jako jsou stabilizátory, povrchově aktivní látky, modifikátory způsobující pomalé uvolňování a pojiva. Tak zvané "prostředky schopné tečení" sestávají z relativně malých granulí, které mají relativně vysokou koncentraci účinné látky.

Emulgovatelné koncentráty obvykle obsahují kromě rozpouštědla a pokud je zapotřebí spolur rozpouštědla 10 až 50 % hmotnostně objemových účinné látky, 2 až 20 % hmotnostně objemových emulgačních prostředků a až 20 % hmotnostně objemových ostatních přísad, jako jsou stabilizátory, penetrační činidla a inhibitory koroze.

Suspenzní koncentráty jsou obvykle sestaveny tak, že se získá stabilní nesedimentující produkt schopný tečení a obvykle obsahuje 10 až 75 % hmotnostních účinné látky,

0,5 až 15 % hmotnostních dispergačního prostředku, 0,1 až 10 % hmotnostních suspenzačního prostředku a ochranné koloidy a tixotropní činidla, až 10 % hmotnostních dalších přísad, jako jsou odpěnovače, inhibitory koroze, penetrační činidla, a vodu nebo organickou kapalinu, ve které je účinná látka v podstatě nerozpustná. V prostředku mohou být přítomny rozpuštěné určité organické pevné látky nebo anorganické soli, které mají napomáhat k zabránění sedimentaci nebo jako činidla zabírající zamrznutí vody.

Vodné disperze a emulze, například prostředky získané ředěním smáčitelného prášku nebo koncentrátu podle tohoto vynálezu ve vodě spadají také do rozsahu tohoto vynálezu. Tyto emulze mohou být typu voda v oleji nebo olej ve vodě a mohou mít hustou konzistenci podobnou majonéze.

Prostředky podle tohoto vynálezu mohou také obsahovat jiné přísady, například jiné sloučeniny vykazující herbicidní, insekticidní nebo fungicidní vlastnosti.

Následující příklady ilustrují tento vynález.

P ř í k l a d _ _ _ 1

5-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)ftalid

5-hydroxyftalid (5,5 g) byl rozpuštěn v ethanolu (50 ml), následně se přidalo 2,5 g hydroxidu draselného a roztok byl refluxován 3 hodiny. Následně bylo rozpouštědlo odstraněno, zbytek rozpuštěn v dimethylsulfoxidu (50 ml) a bylo přidáno 8,2 g 3,4 dichlorbenzotrifluoridu. Směs byla míchána pod suchým dusíkem při 160 °C po dobu 18 hodin, následně byla ochlazena, vlita na led, neutralizována zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a produkt byl extrahován methylenchloridem za vzniku požadovaného produktu. Teplota tání 109-111 °C.

Analýza: Vypočteno pro $C_{15}H_8O_3ClF_3$	C 54,8	H 2,4	%
Nalezeno	C 54,8	H 2,5	%

P ř í k l a d _ _ _ 2

5-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)-3-bromftalid

Produkt podle příkladu 1 (1,5 g) a n-bromsukcinimid (0,82 g) byly rozpuštěny v suchém tetrachlormethanu (25 ml) a byly přidány malé pelety benzoylperoxidu. Reakční směs byla refluxována za míchání pod silným světlem, když se sukcinimid začal srážet. Směs byla ochlazena, zfiltrována, promyta tetrachlormethanem a rozpouštědlo odstraněno. Chromatografické oddělení (sloupec kysličníku křemičitého; promývací činidlo methylenchlorid) poskytlo světleoranžový viskózní olej jako požadovaný produkt.

Analýza: Vypočteno pro $C_{15}H_7ClBrF_3O_3$	C 44,2	H 1,7	%
Nalezeno	C 44,2	H 1,9	%

P ř í k l a d _ _ _ 3

5-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)-1-thioftalid

Produkt podle příkladu 1 (1,55 g) a siřník fosforečný (2,2 g) byly vařeny pod zpětným chladičem v sodíkem vysušeném dioxanu (15 ml) za míchání po dobu 1 hodiny. Reakční směs se následně ochladila, přefiltrovala, vysušila, promyla methylenchloridem a vyčistila chromatografií za vzniku světležluté pevné látky. Teplota tání 86-88 °C.

Analýza: vypočteno pro $C_{15}H_8ClO_2SF_3$	C 52,2	H 2,3
nalezeno	C 51,8	H 2,3

Příklad 4

N-benzyl-5-(2'-nitro-4'-trifluormethylfenoxy)ftalimid

N-benzyl-5-hydroxyftalimid (0,84 g) a hydroxid draselný (0,19 g) se rozpustí v ethanolu (50 ml) a rozpouštědlo se odpaří. Zbytek se rozpustí v dimethylsulfoxidu (50 ml) a přidá se 4-chlor-3-nitrobenzotrifluorid (0,75 g). Směs se zahřívá na 180 °C 6 hodin a následně se vlije do vody. Směs se extrahuje ethylacetátem, ethylacetátová vrstva se oddělí, vysuší a odpaří za vzniku světležlutého oleje. Olej krystalizuje z ethanolu ve formě světležlutých hranolů s teplotou tání 166-167 °C.

Analýza: vypočteno pro $C_{22}H_{13}F_3N_2O_5$ C 59,7 H 2,9 N 6,3
nalezeno C 59,8 H 3,0 N 6,6

Příklad 5

N-benzyl-5-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)ftalimid

Postupem, uvedeným v příkladu 4, při použití 3,4-dichlorbenzotrifluoridu místo 4-chlor-3-nitrobenzotrifluoridu, se získal požadovaný produkt ve formě bílé pevné látky.

Teplota tání 119 -121 °C.

Analýza: vypočteno pro $C_{22}H_{13}F_3ClNO_3$ C 61,2 H 3,0 N 3,25 %
nalezeno C 61,2 H 2,9 N 3,1 %

Příklad 6

5-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)-3-hydroxyftalid

Produkt z příkladu 2 byl refluxován se 20 ml vody 3 dny, reakční směs se extrahovala methylenchloridem a vysušila. Odstraněním rozpouštědla a chromatografickým přečištěním se získal požadovaný produkt. Teplota tání 145-147 °C.

Analýza: vypočteno pro $C_{15}H_8O_4ClF_3$ C 52,2 H 2,3 %
nalezeno C 51,9 H 2,4 %

Příklad 7

5-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)-3-methoxyftalid

A) 5-hydroxyftalid (5,5 g) se rozpustí v ethanolu (50 ml), přidá se 2,5 g hydroxidu draselného a roztok se refluxuje 3 hodiny. Rozpouštědlo se odstraní, zbytek rozpustí v dimethylsulfoxidu (50 ml) a přidá se 8,2 g 3,4-dichlorbenzotrifluoridu. Směs se míchá pod suchým dusíkem při 160 °C 18 hodin, následně se ochladí, vlije na led, neutralizuje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a produkt extrahuje methylenchloridem.

B) Produkt z postupu A (1,5 g) a n-bromsukcinimid (0,82 g) se rozpustí v bezvodém tetrachlormethanu (25 ml) a přidají se malé pelety benzoylperoxidu. Reakční směs se refluxuje za míchání při silném světle, když se sukcinimid začne srážet. Směs se ochladí, přefiltruje, promyje tetrachlormethanem a rozpouštědlo se odstraní. Chromatografické oddělení poskytne světleoranžový olej (sloupec kysličníku křemičitého; promývací činidlo methylenchlorid).

C) Produkt podle postupu B se refluxuje se 20 ml vody 3 dny, a reakční směs extrahuje methylenchloridem a vysuší. Odstraněním rozpouštědla a chromatografickým přečištěním se získá 5-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)-3-hydroxyftalid. Teplota tání 145-147 °C. Tento produkt je označován v následujících příkladech 8 - 10 jako "hydroxyftalid".

D) Hydroxyftalid, připravený podle výše uvedených bodů A)-C) (1,4 g) se refluxuje v metha-

nolu (20 ml) za míchání po dobu 2 hodin. Zbylé rozpouštědlo se odstraní odpařením, produkt přečistí chromatografií na kysličníku křemičitém s promývacím činidlem ve formě methyldichloridu za vzniku požadovaného produktu.

Teplota tání 67 °C.

Analýza: vypočteno pro $C_{16}H_{10}ClF_3O_4$: C 53,6; H 2,8; Cl 9,9 %
nalezeno C 53,6; H 2,9; Cl 9,9 %

Příklad 8

5-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)-3-acetoxýftalid

Hydroxyftalid (0,7 g) se refluxuje v anhydridu kyseliny octové (10 ml) za míchání 5 hodin. Přebytek anhydridu kyseliny octové se odstraní odpařením, zbytek promyje nasyceným roztokem kyselého uhličitanu sodného, extrahuje methylenchloridem a organické vrstvy promyje bikarbonátem a vysuší nad síranem sodným. Rozpouštědlo se odstraní, produkt přečistí chromatograficky a rekrystalizuje za vzniku pevné látky s teplotou tání 113 °C.

Analýza: vypočteno pro $C_{17}H_{10}ClF_3O_5$: C 52,8; H 2,6 %
nalezeno : C 53,0; H 2,7 %

Příklad 9

5-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)-3-N', N'-dimethylureidoftalid

Hydroxyftalid (0,7 g) se přidá k roztoku 1,1-dimethylmočoviny (0,2 g) v methylethylketonu (20 ml) a směs se refluxuje 2 hodiny, načež se přidají další 0,2 g močoviny. Po dalších 6 hodinách refluxu se rozpouštědlo odpaří, odparek suspenduje ve vodě a protřepe k odstranění nezreagované močoviny, vyjme v ethylacetátu a chromatograficky přečistí za vzniku pevné látky s teplotou tání 154 °C.

Analýza: vypočteno pro $C_{18}H_{14}N_2O_4ClF_3$: C 52,7; H 3,4; N 6,8 %
nalezeno : C 52,0; H 3,2; N 6,4 %

Příklad 10

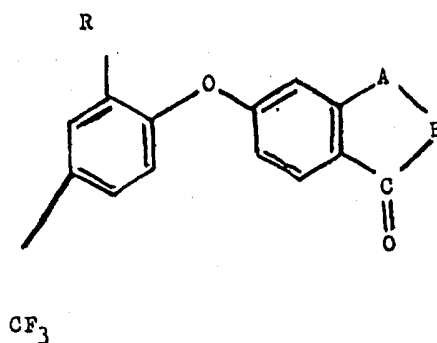
5-(2'-chlor-4'-trifluormethylfenoxy)-3,3,4-dichloranilinoftalid

Hydroxyftalid (1,0 g) se přidá k roztoku 3,4-dichloranilinu (0,5 g) v bezvodém acetonitrilu (10 ml), načež se přidá krystal kyseliny p. toluensulfonové. Směs se refluxuje za míchání 55 hodin, rozpouštědlo se odstraní a odparek přečistí chromatograficky za vzniku pevného produktu. Teplota tání 168 °C.

Analýza: vypočteno pro $C_{21}H_{11}NO_3Cl_3F_3$: C 51,6; H 2,2; N 2,9
nalezeno : C 51,6; H 2,1; N 2,7

Příklad 11-40

Postupem, popsáním v některém z předchozích příkladů, se připraví další sloučeniny, jejichž vlastnosti a analýzy jsou uvedeny v tabulce 1. Ve všech případech byla totožnost produktu potvrzena NMR analýzou. V případech, označených "m.m.s" byl empirický vzorec potvrzen přesným měřením na hmotovém spektrometru. Sloučeniny jsou definovány ve vztahu k substituentům R_2 , A a B v následujícím vzorci:-



Tabulka 1

Př.č.:	A	B	R	T.t.: °C	Analýza
11	CH ₂	O	NO ₂	104-105	Vypoč. C 53,1 H 2,4 N 4,1 % Nalez. C 53,0 H 2,4 N 4,1 %
12	CH ₂	O	CN	109-111	Vypoč. C 60,2 H 2,5 N 4,4 % Nalez. C 59,5 H 2,4 N 4,0 %
13	CH ₂	N-benzyl	Cl	žlutý olej	Vypoč. C 63,2 H 3,6 N 3,4 % Nalez. C 63,3 H 3,5 N 3,7 %
14	CO	O	Cl	74-75	Vypoč. C 52,6 H 1,7 % Nalez. C 52,3 H 1,3 %
15	CHSC ₃ H ₇ ¹	O	Cl	85	Vypoč. C 53,7 H 3,5 Nalez. C 53,5 H 3,4
16	CHOC ₂ H ₅	O	Cl	olej	Vypoč. C 54,8 H 3,2 Nalez. C 54,9 H 3,2
17	CHOC ₃ H ₇ ¹	O	Cl	olej	Vypoč. C 55,9 H 3,6 Nalez. C 56,0 H 3,7
18	CHOCH ₃ H ₇ ⁿ	O	Cl	olej	Vypoč. C 55,9 H 3,6 Nalez. C 55,9 H 3,8
19	CHOCH ₂ CH=CH ₂	O	Cl	olej	Vypoč. C 56,2 H 3,1 Nalez. C 56,3 H 3,3
20	CHOCH ₂ C=CH	O	Cl	olej	Vypoč. C 56,4 H 2,6 Nalez. C 56,7 H 2,8
21	CHOC ₆ H ₁₁	O	Cl	99-100	Vypoč. C 59,1 H 4,2 Nalez. C 58,9 H 4,1
22	CHNHSO ₂ CH ₃	O	Cl	234-238	Vypoč. C 45,6 H 2,6 N 3,3 Nalez. C 45,1 H 2,9 N 3,4
23	CHNHCOCH ₃	O	Cl	234-6	Vypoč. C 52,9 H 2,9 N 3,6 Nalez. C 52,4 H 2,7 N 3,5
24	CHOCH/CH ₃ /- COOC ₂ H ₅ /isomer 2/	O	Cl	olej	Vypoč. C 54,8 H 3,2 Nalez. C 54,2 H 3,2
25	CHSCH ₃	O	Cl	95-98	Vypoč. C 51,3 H 2,7 Nalez. C 50,8 H 2,8

Př.č.	A	B	R	T.t.:°C	Analýza
26	CHO/CH ₂ /2- OCH ₃	O	Cl	95-6	Vypoč. C 53,7 H 3,5 Nalez. C 53,8 H 3,5
27	CHO/CH ₂ /2Cl	O	Cl	olej	Vypoč. C 50,1 H 2,7 Nalez. C 50,0 H 2,8
28	CO	NH	Cl	183-5	Vypoč. C 52,7 H 2,0 N 4,1 Nalez. C 52,5 H 1,9 N 4,0
29	CO	N-CH ₃	Cl	110-2	Vypoč. C 54,0 H 2,5 N 3,9 Nalez. C 53,7 H 2,3 N 3,9
30	CO	N-CH ₂ COOEt	Cl	140	Vypoč. C 53,3 H 3,0 N 3,3 Nalez. C 53,5 H 2,9 N 3,2
31	CO	N-CH/CH ₃ /COOEt	Cl	114-5	Vypoč. C 54,4 H 3,4 N 3,2 Nalez. C 54,0 H 3,3 N 3,1
32	CH ₂	CH ₂	NO ₂	125	Vypoč. C 57,0 H 3,0 N 4,1 Nalez. C 56,8 H 3,1 N 4,1
33	CH-OCH/CH ₃ /- COOEt /isomer I/	O	Cl	olej	Vypoč. C 54,8 H 3,2 Nalez. C 54,2 H 3,2
34	CH-OCH ₂ CH ₂ OH	O	Cl	olej	Vypoč. C 52,5 H 3,1 Nalez. C 52,9 H 3,0
35	CH-N/CH ₃ /2	N-CH ₃	Cl	82-3	/m.m.s./
36	CH-CH ₃	O	Cl	olej	/m.m.s./
37	CH-pyrrolyl	O	Cl	68-70	Vypoč. C 57,9 H 2,8 N 3,6 Nalez. C 57,9 H 2,8 N 3,4
38	C/CH ₃ /OCOCH ₃	O	Cl	olej	/m.m.s./
39	C/CH ₃ /OCH ₃	O	Cl	olej	/m.m.s./
40	C/CH ₃ /OH	O	Cl	olej	/m.m.s./

Příklad 41

Herbicidní účinnost

Ke zjištění herbicidní účinnosti byly sloučeniny podle vynálezu testovány na reprezentativní skupině rostlin: kukuřice, Zea Mays (Mz), rýže Oryza sativa (R), Echinochloa crusgalli (BG), oves, Avena sativa (O), len, Linum usitatissimum (L), hořčice, Sinapsis alba (M), cukrová řepa, Beta vulgaris (SB) a soja, Glycine max (S).

Testy byly prováděny ve dvou kategoriích, preemergentně a postemergentně. Preemergentní testy zahrnovaly postřik kapalně formulace sloučeniny na půdu, do které bylo právě zaseto osivo testovaných rostlin. Postemergentní testy zahrnovaly dva typy testů: půdní závlahu a listový postřik. Při závlahových testech byla půda postřikána roztokem testované sloučeniny po zasetí osiva testovaných rostlin a při listovém postřiku byly sazenice testovaných rostlin postřikány na list.

Použitá půda byla zelinářská hlína.

Formulace použité v testech byly připraveny z roztoků testovaných sloučenin v acetonu, obsahující 0,4 hmot. % alkylfenol/ethylenového kondenzátu, dostupného pod obchodním označením TRIION X-155. Tyto acetonové roztoky byly zředěny vodou a výsledné formulace aplikovány v dávkách, odpovídajících 5 kg nebo 1 kg účinné látky na hektar v objemovém ekvivalentu 600 litrů na hektar v půdním postřiku a listovém postřiku a v dávkovém ekvivalentu 10 kg

účinné látky na hektar a v objemovém ekvivalentu přibližně 3 000 litrů na hektar v půdních závlahách.

V preemergentních testech byla jako kontrola použita půda a v postemergentních testech půda se sazenicemi rostlin, neošetřená testovanou sloučeninou.

Herbicidní účinky testovaných sloučenin byly odhadnuty vizuálně dvanáct dnů po postřiku listů a půdy, a třináctý den po závlaze půdy a vyjádřeny ve stupnici 0-9. Označení 0 značí růst jako v neošetřené kontrole a hodnota 9 uhybnutí rostliny. Zvýšení o jednu jednotku na lineární stupnici označuje přibližně zvýšení účinku o 10 %.

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce II ve vztahu k předchozím příkladům.

Tabulka 2

Slouč. př.č.:	půdní závlaha 10 kg/ha								dávka Listový postřik kg/h								Preemergentně								
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
1	7	7	9	8	6	6	6	2	5 1	7	5	9	8	9	9	8	8	5	7	9	8	9	8	9	5
										3	4	9	8	9	8	9	8	0	4	9	7	8	7	9	4
11	7	8	8	4	6	5	4	3	5 1	4	2	8	3	7	8	5	5	3	5	8	0	5	5	7	0
										2	1	5	2	6	6	3	5	0	3	1	0	0	0	0	0
12	6	7	8	5	7	5	3	4	5 1	5	4	8	6	8	8	7	8	7	6	9	5	7	5	9	4
										2	0	3	3	8	6	5	6	4	4	8	3	5	4	9	0
2	3	5	5	6	2	3	4	0	5 1	7	5	9	8	9	9	9	9	7	7	8	6	6	6	8	0
										8	6	8	8	9	8	9	8	0	0	0	0	0	0	2	0
3	0	2	6	7	5	4	4	0	5 1	8	7	9	9	9	9	9	8	4	4	9	6	6	6	9	0
										8	6	8	8	9	8	9	8	2	4	9	5	5	5	9	0
6	7	6	6	7	7	5	5	1	5 1	7	7	9	7	9	9	8	8	5	3	8	6	0	6	9	0
										5	5	6	4	8	8	5	6	2	3	6	3	0	3	8	0
14	4	2	4	4	0	7	4	5	5 1	5	4	7	5	8	8	8	7	2	0	2	0	0	4	4	0
										5	3	6	3	6	8	5	6	0	0	0	0	0	0	0	0
7	7	7	8	7	8	9	9	5	5 1	9	8	9	9	9	9	9	9	8	9	9	9	9	9	9	9
										8	8	9	9	9	9	9	9	7	8	9	8	9	9	9	9
8	5	4	7	6	5	5	5	4	5 1	8	6	9	8	9	9	8	7	3	0	8	3	4	7	7	0
										4	3	8	6	9	8	6	6	2	0	7	2	2	5	6	0
9	5	4	7	4	3	3	3	2	5 1	7	2	8	5	7	6	4	5	3	0	6	3	0	4	6	0
										3	2	4	3	5	5	4	4	0	0	5	0	2	2	2	0
10	4	4	7	5	3	3	2	3	5 1	6	4	8	6	8	8	6	6	0	0	6	0	3	4	5	0
										3	2	4	3	5	5	4	4	0	0	5	0	2	2	2	0
15	0	0	0	0	6	3	8	0	5 1	6	3	8	6	9	9	9	8	0	0	0	0	0	0	0	0
										5	2	8	5	9	9	9	8	0	0	0	0	0	0	0	0
16	9	4	9	8	9	7	9	5	5 1	9	6	9	9	9	9	9	9	2	3	9	5	7	7	9	2
										8	6	9	9	9	9	9	9	0	0	8	4	4	6	8	1
17	4	3	7	7	6	3	6	0	5 1	8	7	9	9	9	9	9	9	4	3	8	6	7	8	9	5
										8	6	9	9	9	9	9	9	2	3	8	5	6	7	8	2
18	6	5	7	7	7	4	9	2	5 1	8	7	9	9	9	9	9	9	0	0	9	5	7	7	8	0
										7	6	9	9	9	9	9	8	0	0	7	3	6	6	5	0

Tabulka 2 - pokračování

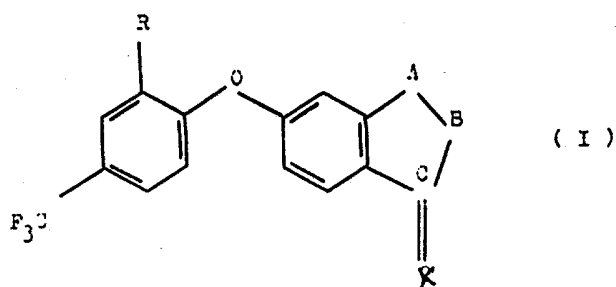
Slouč. př.č.:	půdní zálivka 10 kg/ha								dávka kg/ha	Listový postřik								Preemergentně							
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		Mz	R	BG	O	L	M	Sb	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
19	2	5	7	7	5	5	9	2	5 1	8	7	9	9	9	9	9	9	0	3	8	4	6	7	8	0
										6	6	8	8	9	9	9	7	0	0	5	1	5	6	6	0
20	3	4	5	6	5	4	8	2	5 1	7	7	9	8	9	9	9	7	2	0	7	4	7	7	8	2
										6	6	8	8	9	9	9	7	0	0	5	1	5	6	6	0
21	0	0	2	3	3	2	8	0	5 1	5	5	6	5	8	9	8	8	3	4	0	0	6	6	8	0
										5	5	5	5	8	9	8	8	3	2	0	0	6	6	6	0
22	6	6	7	5	4	3	4	2	5 1	6	4	8	5	7	5	5	7	0	0	0	0	0	0	0	0
										4	2	4	3	5	4	4	4	0	0	0	0	0	0	0	0
23	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	0	0	0	3	0	8	7	5	0	0	0	0	0	0	0	0
										0	0	0	3	0	8	7	5	0	0	0	0	0	0	0	0
25	0	5	4	6	5	4	9	0	5 1	7	6	8	9	9	9	9	8	0	0	4	0	0	6	7	0
										4	4	6	7	9	8	9	8	0	0	2	0	0	4	7	0
26	7	7	7	8	4	3	6	6	5 1	5	5	6	7	8	7	9	8	0	0	8	2	0	6	7	5
										5	4	6	7	8	7	8	6	0	0	5	1	0	3	7	0
27	0	4	3	6	6	7	8	5	5 1	6	4	8	8	9	9	9	6	0	0	5	2	7	3	7	4
										6	3	6	5	8	7	9	6	0	0	3	1	4	3	7	0
37	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	4	4	6	3	8	8	7	4	0	0	0	0	0	6	7	7
										1	1	1	1	6	7	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0
34	6	7	7	8	6	0	4	5	5 1	8	6	8	7	9	8	7	8	4	4	8	3	8	8	9	4
										3	3	5	4	9	6	5	6	0	3	2	0	6	4	5	0
35									5 1	4	4	4	3	6	5	5	4	0	0	0	0	0	0	0	0
36	9	8	9	8	9	7	7	5	5 1	8	8	9	9	9	9	9	9	7	8	9	9	9	8	9	5
										5	7	9	9	9	9	9	9	2	7	9	8	8	8	9	2
28	0	0	2	0	0	3	3	4	5 1	5	5	6	4	5	5	6	4	0	0	0	0	0	0	5	0
										5	5	4	3	4	4	4	3	0	0	0	0	0	0	5	0
30	0	0	3	2	0	0	3	0	5 1	6	4	6	5	8	6	7	5	0	0	6	0	4	3	5	2
										4	2	4	4	8	5	5	3	0	0	3	0	2	1	5	1
29	0	0	0	0	0	0	0	0	5 1	4	3	5	5	8	5	7	6	0	0	0	0	0	0	0	0
										2	1	2	4	5	4	4	5	0	0	0	0	0	0	0	0
32	3	2	7	4	2	0	0	0	5 1	7	3	7	6	7	3	4	6	0	0	0	0	0	0	0	0
										2	2	6	4	4	2	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0
38	7	9	8	9	8	8	9	4	5 1	7	8	9	9	9	9	8	7	2	8	9	9	8	5	9	7
										3	8	9	9	9	8	6	6	0	6	8	8	6	4	8	0
39	7	7	8	8	9	8	9	7	5 1	8	6	9	9	9	9	9	9	8	8	9	8	9	9	9	8
										6	4	9	9	9	9	9	9	6	7	9	7	9	9	9	8

Tabulka 2 - pokračování

Slouč. př.č.	půdní zálivka 10 kg/ha	dávka kg/ha	Listový postřik	Preemergentně
	Mz R BG O L M SB S		Mz R BG O L M SB S	Mz R BG O L M SB S
24		5 1	7 4 9 7 9 9 9 9	2 1 8 3 6 7 8 7
33	4 6 8 6 5 4 5 0	5 1	6 4 8 5 8 8 7 6	0 0 0 0 0 3 0 0
31		5 1	0 0 3 3 3 4 3 5 0 0 3 3 3 2 2 4	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
40	6 8 8 9 9 9 7 5	5 1	3 7 8 9 6 7 6 3	3 2 7 7 7 7 8 2

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

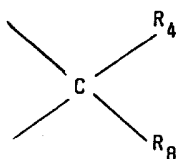
1. Herbicidní prostředek obsahující nosič společně s účinnou látkou, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje derivát difenyletheru obecného vzorce I



kde

R představuje atom halogenu, nitroskupinu nebo kyanoskupinu,

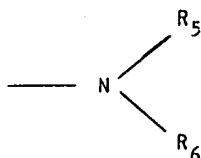
A znamená karbonylovou skupinu nebo skupinu vzorce



ve kterém R_4 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

R_8 představuje atom halogenu, atom vodíku, hydroxyskupinu, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou atomem halogenu, hydroxyskupinou nebo alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části,

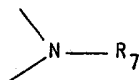
cykloalkoxy skupinu s 5 až 8 atomy uhlíku, alkenyloxy skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, alkinyloxy skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, alkylkarbonyloxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, pyrrolylovou skupinu, alkylthioskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo aminoskupinu vzorce



ve kterém R_5 představuje atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

R_6 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

fenylovou skupinu substituovanou 1 až 3 atomy halogenu, dialkylamino-karbonyloxylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v každé alkylové části, alkylkarbonylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo alkylsulfonylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, představuje atom kyslíku nebo skupinu vzorce $-\text{CH}_2-$ nebo vzorce



ve kterém R_7 představuje atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou alkoxykarbonylovou skupinou

X s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části a

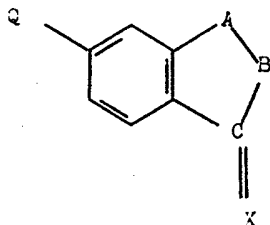
znamená atom kyslíku nebo atom síry.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje derivát defenyletheru obecného vzorce I, ve kterém B představuje atom kyslíku a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 1.

3. Prostředek podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje derivát difenyletheru obecného vzorce I, ve kterém R znamená atom halogenu a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 1 nebo 2.

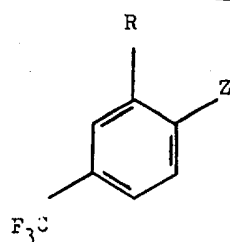
4. Prostředek podle bodu 2 nebo 3, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje derivát difenyletheru obecného vzorce I, ve kterém A představuje skupinu vzorce $>\text{CHR}_8$, kde R_8 znamená alkoxykupinu až se 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou atomem halogenu, cykloalkoxykupinu s 5 až 8 atomy uhlíku, atkylthioskupinu až se 4 atomy uhlíku, alkenyloxyskupinu až se 4 atomy uhlíku, alkinyloxyskupinu až se 4 atomy uhlíku nebo aminoskupinu vzorce $-\text{NHR}_6$, kde R_6 má výše uvedený význam, a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 2 nebo 3.

5. Způsob výroby derivátu difenyletheru obecného vzorce I, jako účinné látky herbicidního prostředku podle bodu 1, kde substituenty mají význam uvedený v bodě 1, s výjimkou anhydridu kyseliny 4-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)ftalové, vyznačující se tím, že se nechá reagovat ftalid obecného vzorce II



(II)

se sloučeninou obecného vzorce III



(III)

v kterýchžto vzorcích

A, B, X a R mají význam uvedený v bodě 1,
s výjimkou toho, že když R znamená atom chloru, X a B znamenají atom kyslíku,
potom A nepředstavuje karbonylovou skupinu,
Q představuje skupinu vzorce $-\text{OM}$,
ve kterém M znamená atom alkalického kovu, s výhodou atom draslíku a
Z znamená atom halogenu, s výhodou atom chloru, nebo nitroskupinu.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce II, kde Q představuje skupinu vzorce $-\text{OM}$ a A, B, X a M mají význam uvedený v bodě 5, připravená reakcí sloučeniny obecného vzorce II, kde Q znamená hydroxyskupinu a A, B a X mají výše uvedený význam, s hydroxidem alkalického kovu a alkanolu jako rozpouštědlem, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III, kde Z představuje atom chloru a R má význam uvedený v bodě 5.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se reakce sloučeniny obecného vzorce II, kde Q, A, B, X a M mají význam uvedený v bodě 5, se sloučeninou obecného vzorce III, kde Z znamená atom chloru a R má význam uvedený v bodě 5, provádí v organickém rozpouštědle za teploty mezi 40°C a teplotou zpětného toku pod inertní atmosférou.