

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

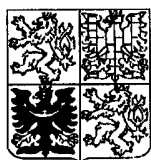
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3421-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25. 04. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **26.04.96, 09.08.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/130879, 96/227767**

(33) Země priority: **JP, JP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 03. 99**
(Věstník č. 3/99)

(86) PCT číslo: **PCT/JP97/01457**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/41106**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 D 231/20
C 07 D 401/12
A 01 N 43/56

(71) Přihlášovatel:

ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.,
Osaka-shi, JP;

(72) Původce:

Murai Shigeo, Kasatsu-shi, JP;
Kikugawa Hiroshi, Kasatsu-shi, JP;
Nakayama Hitoshi, Kasatsu-shi, JP;
Sano Makiko, Kasatsu-shi, JP;
Isogai Akihiko, Kasatsu-shi, JP;

(74) Zástupce:

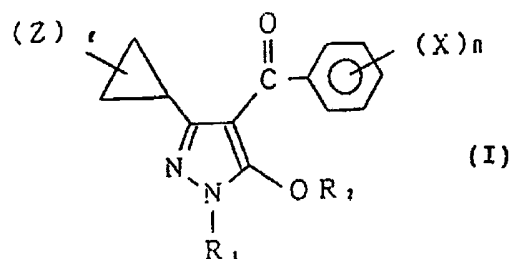
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1,
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Pyrazolové sloučeniny, způsob jejich
přípravy a herbicidy je obsahující**

(57) Anotace:

Sloučenina pyrazolu nebo její sůl obecného vzorce I, kde R_1 je alkyl; R_2 je vodík, methyl, -A- R_3 , fenyl, substituovaný fenyl, pyridyl, substituovaný pyridyl, allyl substituovaný fenylem; A je -SO₂-, -CO-, -CH/ R_6 /- nebo -H/ R_7 /CPO-; R_3 je alkyl, substituovaný alkyl, alkenyl, substituovaný alkenyl, alkynyl, substituovaný alkynyl, alkoxy, substituovaná alkoxy, kyano, dialkylamino, fenyl, substituovaný fenyl; každé R_6 a R_7 je vodík nebo alkyl; X je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfynyl, alkylsulfonyl, nitro, alkoxykarbonyl, -SO₂N/ R_8 / R_9 , -N/ R_{10} /SO₂ R_{11} , -CH₂S/O/ qR_{12} nebo -OS₂ R_{13} ; každé R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} a R_{13} je alkyl; Z je alkyl, 1 je celé číslo 0 až 5, n je celé číslo 1 až 5, q je celé číslo 0 až 2, v případě, že 1 je nejmeně 2, mohou být substituenty Z stejné nebo odlišné a kde n je nejmeně 2, mohou být substituenty X stejné nebo odlišné.



CZ 3421-98 A3

Pyrazolové sloučeniny, způsob přípravy a herbicidy je obsahující

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká nových pyrazolových sloučenin použitelných jako účinné složky herbicidů.

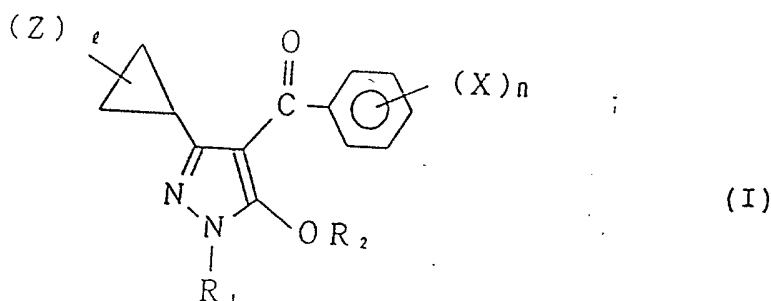
Dosavadní stav techniky

UK 2002375A a EP 282944A popisují pyrazolové deriváty obsahující různé substituenty v poloze 3- pyrazolového kruhu. Předkládané pyrazolové sloučeniny se však od těchto derivátů odlišují cykloalkylovým substituentem v poloze 3- pyrazolového kruhu.

EP 638555A popisuje pyrazolové deriváty amidu kyseliny glykolové, různě substituované v polohách 3- a 4- pyrazolového kruhu. Od těchto derivátů se předkládané pyrazolové sloučeniny odlišují benzoylovým substituentem v poloze 4- pyrazolového kruhu.

Podstata vynálezu

Autoři předkládaného vynálezu prováděli studie zaměřené na vyhledání pyrazolových sloučenin s vynikajícími herbicidními vlastnostmi. Předkládaný vynález je výsledkem jejich práce. Předkládaný vynález přináší nové pyrazolové sloučeniny obecného vzorce I nebo jejich soli:



kde R_1 je alkyl; R_2 je vodík, methyl, $-A-R_3$, fenyl, substituovaný fenyl, pyridyl, substituovaný pyridyl, allyl substituovaný fenylem; A je $-SO_2-$, $-CO-$, $-CH(R_6)-$ nebo $-CH(R_7)CO-$; R_3 je alkyl, substituovaný alkyl, alkenyl, substituovaný alkenyl, alkinyl, substituovaný alkinyl, alkoxy, substituovaná alkoxy, kyano, dialkylamino, fenyl, substituovaný fenyl; každé R_6 a R_7 je vodík nebo alkyl; X je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, alkoxykarbonyl, $-SO_2N(R_8)R_9$, $-N(R_{10})SO_2R_{11}$, $-CH_2S(O)_qR_{12}$ nebo $-OSO_2R_{13}$; každé R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} a R_{13} je alkyl; Z je alkyl, l je celé číslo 0 až 5, n je celé číslo 1 až 5, q je celé číslo 0 až 2, v případě, že l je nejmeně 2, mohou být substituenty Z stejné nebo odlišné a kde n je nejmeně 2, mohou být substituenty X stejné nebo odlišné.

Předkládaný vynález rovněž přináší způsoby přípravy těchto sloučenin; herbicidy je obsahující a nové intermediáty použitelné při jejich přípravě.

Dále bude předkládaný vynález podrobně vysvětlen s odkazy na výhodná provedení.

Výhodný alkyl pro R_1 a R_3 je C_1-C_{10} , výhodně C_1-C_5 , lineární nebo rozvětvený, alkyl pro R_6 a R_7 je C_1-C_2 . Alkyl pro R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , X a Z je C_1-4 , lineární nebo rozvětvený. Konkrétním příkladem alkylů jsou skupiny methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, terc.butyl, pentyl, oktyl a decyl. Alkenyl pro R_3 je C_2-C_{10} , lineární nebo rozvětvený, např. vinyl, allyl, butadienyl nebo isopropenyl. Alkinyl pro R_3 je C_2-C_{10} , lineární nebo rozvětvený, např. ethinyl, propinyl nebo 2-penten-4-ynyl.

R_2 je fenyl nebo pyridyl případně substituované halogenem, C_1-C_4 halogenalkylem nebo nitroskupinou. Počet substituentů je jeden a více, pokud je počet nejméně 2, substituenty mohou být stejné nebo odlišné.

R_3 je alkyl, alkenyl nebo alkinyl případně substituované halogenem, C_1-C_4 alkoxykem, C_1-C_6 alkoxykarbonylem nebo

kyanoskupinou. Počet substituentů je jeden a více, pokud je počet nejméně 2, substituenty mohou být stejné nebo odlišné.

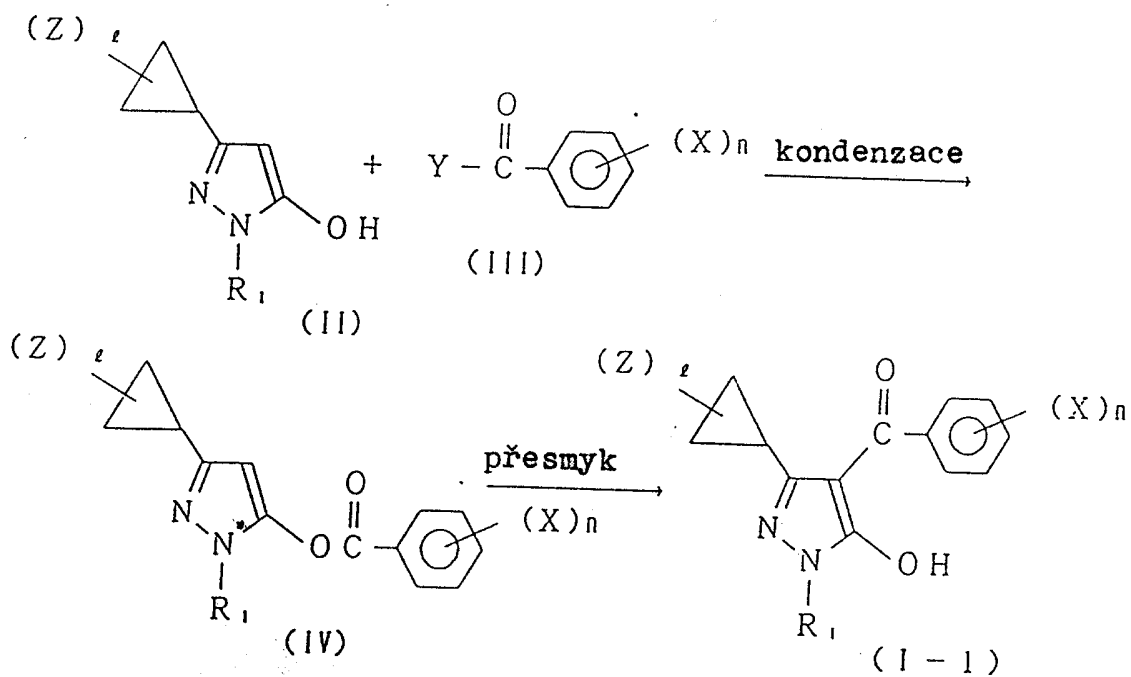
R₃ je fenyl případně substituovaný halogenem, C₁-C₄ alkylem, C₁-C₄ halogenalkylem, C₁-C₄ alkoxy-C₁-C₄ alkylem, C₁-C₄ alkoxykem, nitro nebo kyanoskupinou. Počet substituentů je jeden a více, pokud je počet nejméně 2, substituenty mohou být stejné nebo odlišné.

Halogen X nebo substituent skupin R₂, R₃ nebo X je fluór, chlór, bróm nebo jód. Počet halogenových atomů jako substituentů je jeden a více, pokud je počet nejméně 2, halogenové atomy mohou být stejné nebo odlišné.

Pyrazolová sloučenina obecného vzorce I, kde R₂ je vodík, vytváří soli. Prakticky lze použít libovolnou zemědělsky přijatelnou sůl, jako jsou např. soli alkalických kovů, sodná nebo draselná, soli kovů alkalických zemin, hořečnatá nebo vápenatá, nebo amonné soli, dimethylamonná nebo triethylamonná.

Pyrazolové sloučeniny obecného vzorce I nebo jejich soli (dále označovány jako předkládané sloučeniny) lze připravit podle následujících reakcí (A) až (E) a běžnými postupy na přípravu solí.

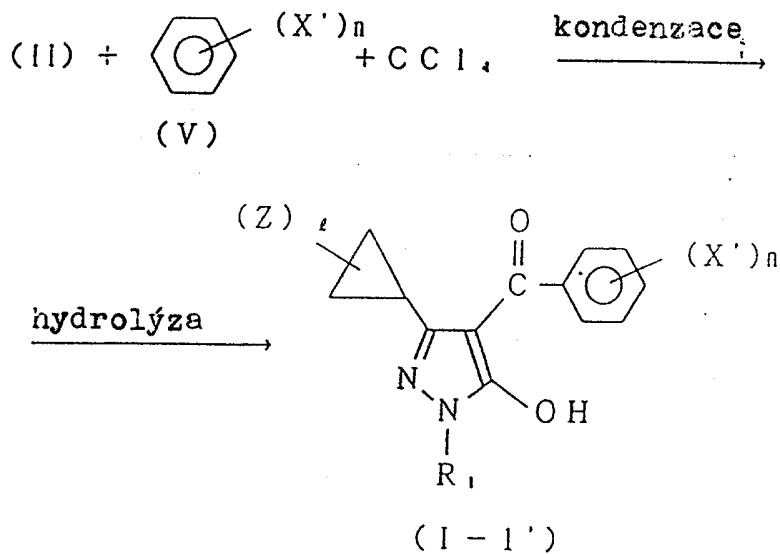
(A) R₂ je vodík:



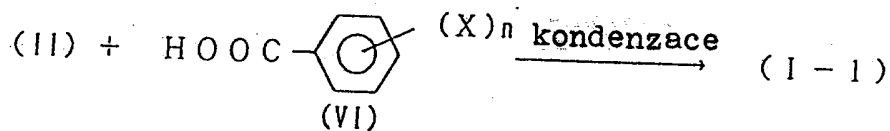
16.12.98

- 6 -

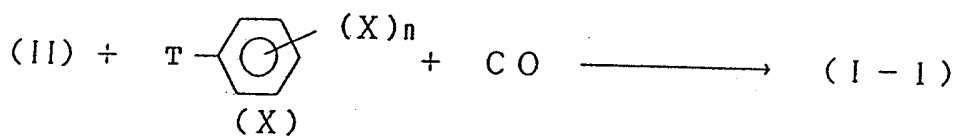
(B) R₂ je vodík:



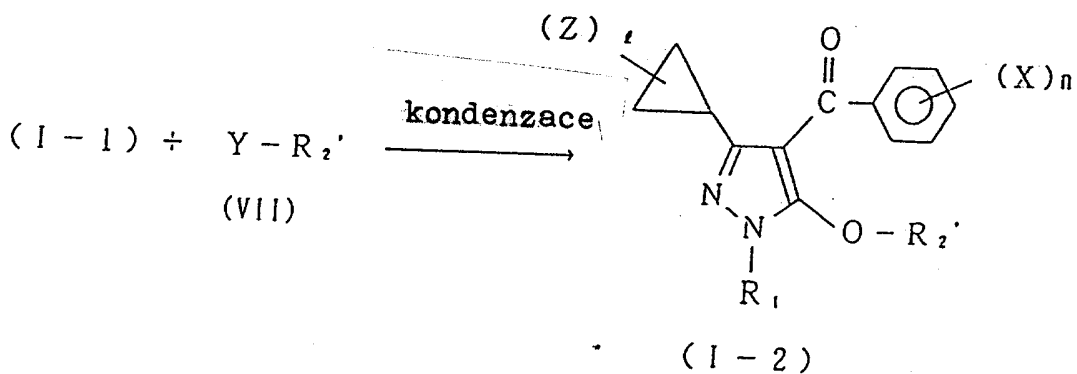
(C) R₂ je vodík:



(D) R₂ je vodík:

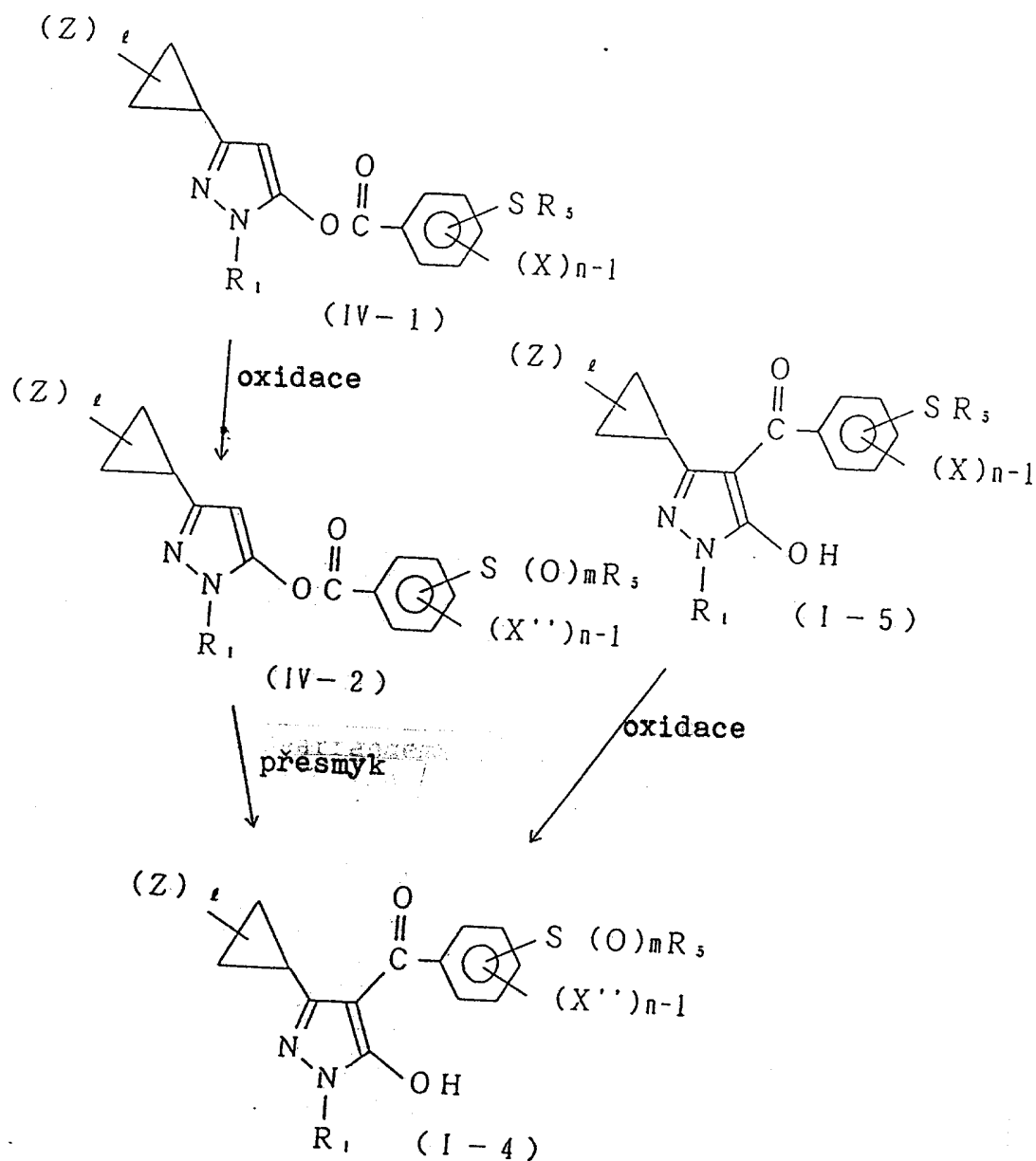


(E) R₂ je jiná skupina než vodík:

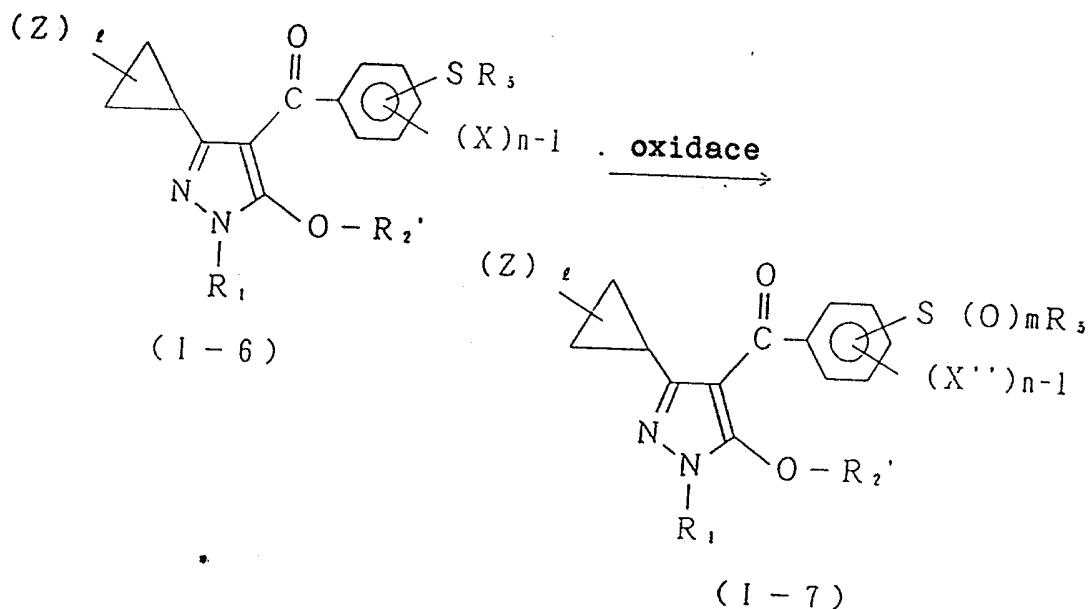


Předkládané sloučeniny s předem určenými substituenty lze připravit podle následujících reakcí (F) a (G) a běžnými postupy pro přípravu solí.

(F) R_2 je vodík a $(X)_n$ obsahuje nejméně jednu alkylsulfinylovou nebo alkylsulfonylovou skupinu:



(G) R_2 se liší od vodíku a $(X)_n$ obsahuje nejméně jednu alkylsulfinylovou nebo alkylsulfonylovou skupinu:



Popis reakce (A). V rovnici reakce (A) mají výrazy R_1 , X , Z , l a n výše definovaný význam, Y je halogen.

Kondenzace v reakci (A) se provádí, pokud je to žádoucí, v přítomnosti báze. Například lze volit jednu nebo více bazí ze skupiny zahrnující uhličitany, např. uhličitan draselný a sodný; hydrogenuhličitany, např. hydrogenuhličitan draselný a sodný; kovové hydridy, např. hydrid draselný a sodný; aminy,

např. monomethylamin, dimethylamin a triethylamin a pyridiny, např. pyridin a 4-dimethylaminopyridin.

Kondenzace v reakci (A) se provádí, pokud je to žádoucí, v přítomnosti rozpouštědla. Vhodné je libovolné rozpouštědlo inertní v reakčních podmínkách; lze volit jedno nebo více rozpouštědel ze skupiny zahrnující aromatické uhlovodíky, např. benzen, toluen, xylen a chlorbenzen; cyklické nebo acyklické alifatické uhlovodíky, např. tetrachlormethan, dichlormethan, chloroform, dichlorethan, trichlorethan, hexan a cyklohexan; ethery, např. dioxan, tetrahydrofuran a diethylether; estery, např. methylacetát a ethylacetát; polární aprotická rozpouštědla, např. dimethylsulfoxid, sulfolan, dimethylacetamid, dimethylformamid, N-methylpyrrolidon, pyridin a hexamethylfosfotriamid; nitrily, např. acetonitril, propionitril a akrylonitril; ketony, např. aceton a methylethylketon; a vodu.

Kondenzace v reakci (A) se provádí, pokud je to žádoucí, v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu. Jako katalyzátor fázového přenosu lze volit jednu nebo více látek ze skupiny zahrnující benzyltriethylamoniumchlorid, benzyltriethylamoniumbromid, tetraethylamoniumchlorid a tetraethylamoniumbromid.

Reakční teplota kondenzace reakce (A) se pohybuje v rozmezí 0 až 250 °C, výhodně v rozmezí 15 až 150 °C a reakční doba je obvykle v rozmezí 0,1 až 48 h, výhodně 0,1 až 24 h.

Kondenzační produkt popisované reakce (A), sloučenina obecného vzorce IV, je nový intermediát použitelný při výrobě předkládaných sloučenin.

Přesmyk v reakci (A) zahrnuje dva kroky, (1) přesmyk a (2) adjustace pH. Přesmyk se obvykle provádí v přítomnosti báze. Například lze volit jednu nebo více bazí ze skupiny zahrnující uhličitany, draselný a sodný; a hydroxid vápenatý. Baze se obvykle používá v množství 0,5 až 5 mol na 1 mol sloučeniny obecného vzorce IV.

Přesmyk v reakci (A) se provádí, pokud je to žádoucí, v přítomnosti rozpouštědla. Vhodné je libovolné rozpouštědlo inertní v reakčních podmínkách; lze volit jedno nebo více rozpouštědel ze skupiny zahrnující aromatické uhlovodíky, např. benzen, toluen, xylen a chlorbenzen; ethery, např.

dioxan, tetrahydrofuran a diethylether; a polární aprotická rozpouštědla, např. dimethylsulfoxid, sulfolan, dimethylacetamid, dimethylformamid, N-methylpyrrolidon, pyridin a hexamethylfosfotriamid.

Přesmyk v reakci (A) se výhodně provádí v podmínkách azeotropické dehydratace podporujících jeho průběh. To představuje jedno z výhodných provedení vynálezu. Produktem přesmyku je sůl sloučeniny obecného vzorce I a tento postup přípravy soli je rovněž jedním z provedení vynálezu.

Sloučeninu obecného vzorce I-2 lze připravit reakcí soli sloučeniny obecného vzorce I nebo reakční směsí obsahující tuto sůl připravenou přesmykem, se sloučeninou obecného vzorce VII v reakčních podmínkách dále popsané reakce (D). Tento postup je rovněž jedním z provedení vynálezu.

Reakční teplota při přesmyku je obvykle v rozmezí 50 až 250 °C, výhodně v rozmezí 50 až 150 °C a reakční doba je obvykle v rozmezí 0,1 až 48 h, výhodně 0,5 až 24 h.

Adjustace pH při přesmyku v reakci (A) se provádí na hodnotu nejvýše 7, obvykle vodnou kyselinou. Například lze volit jednu nebo více kyselin ze skupiny

zahrnující anorganické kyseliny, např. chlorovodíková a sírová; a organické kyseliny např. octová.

Adjustace pH při přesmyku v reakci (A) se provádí, pokud je to žádoucí, v přítomnosti rozpouštědla. Vhodné je libovolné rozpouštědlo inertní v reakčních podmínkách. Například lze volit jedno nebo více rozpouštědel ze skupiny uvedené u popisu přesmyku, v předcházejícím kroku.

Adjustaci pH při přesmyku v reakci (A) lze provádět běžným postupem po předchozí izolaci reakčního produktu přesmyku, nebo rovnou bez izolace v reakční směsi po přesmyku. V druhém případě se do reakční směsi vzniklé po přesmyku přidává kyselina a voda.

Reakční teplota při adjustaci pH je obvykle v rozmezí 0 až 100 °C, výhodně v rozmezí 0 až 60 °C.

Popis reakce (B). V rovnici reakce (B) mají výrazy R_1 , X, Z, l, n a (II) výše definovaný význam, X' je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl nebo alkylsulfonyl, v případě že n je nejméně 2, skupiny X' mohou být stejné nebo odlišné.

Kondenzace v reakci (B) se obvykle provádí v přítomnosti Lewisovy kyseliny. Například lze volit jednu nebo více Lewisových kyselin ze skupiny zahrnující suchý chlorid hlinitý a suchý bromid hlinitý.

Kondenzace v reakci (B) se provádí, pokud je to žádoucí, v přítomnosti rozpouštědla. Vhodné je libovolné rozpouštědlo inertní v reakčních podmínkách, lze volit jedno nebo více rozpouštědel ze skupiny zahrnující halogenované alifatické uhlovodíky, např. tetrachlormethan, dichlormethan, chloroform a dichlorethan.

Reakční teplota při kondenzaci v reakci (B) je obvykle v rozmezí 0 až 80 °C a reakční doba obvykle v rozmezí 0,1 až 24 h, výhodně 0,1 až 10 h.

Hydrolyza v reakci (B) se obvykle provádí v přítomnosti kyseliny. Například lze volit jednu nebo více kyselin ze

skupiny zahrnující kyselinu chlorovodíkovou a sírovou.

Hydrolýza v reakci (B) se provádí, pokud je to žádoucí, v přítomnosti rozpouštědla. Vhodné je libovolné rozpouštědlo inertní v reakčních podmínkách, lze volit jedno nebo více rozpouštědel ze skupiny zahrnující rozpouštědla uvedená v popise předcházejícího kondenzačního kroku.

Hydrolýzu v reakci (B) lze provádět standartním postupem po izolaci reakčního produktu předcházející kondenzace, nebo rovnou bez izolace v reakční směsi po kondenzaci. V druhém případě je nutné z reakční směsi odstranit použitou Lewisovu kyselinu a provést hydrolýzu přidáním kyseliny a vody.

Reakční teplota při hydrolýze v reakci (B) je obvykle v rozmezí 20 až 100 °C a reakční doba obvykle v rozmezí 0,1 až 24 h, výhodně 0,1 až 10 h.

Popis reakce (C). V rovnici reakce (C) mají výrazy X , n , (II) a (I-1) výše definovaný význam.

Kondenzace v reakci (C) se obvykle provádí v přítomnosti kondenzačního činidla a rozpouštědla. Vhodným kondenzačním činidlem je např. N,N' -dicyklohexylkarbodiimid, vhodné rozpouštědlo je libovolné rozpouštědlo inertní v reakčních podmínkách, lze volit jedno nebo více rozpouštědel ze skupiny zahrnující alkoholy, např. terc.butylalkohol a terc.amylalkohol.

Kondenzace v reakci (C) se obvykle provádí v přítomnosti báze. Například lze volit jednu nebo více bazí ze skupiny zahrnující uhličitany, draselný a sodný.

Reakční teplota při kondenzaci v reakci (C) je obvykle v rozmezí 50 až 100 °C a reakční doba obvykle v rozmezí 0,1 až 24 h, výhodně 0,5 až 20 h.

Popis reakce (D). V rovnici reakce (D) mají výrazy X , n , (II) a (I-1) výše definovaný význam, T je chlór, bróm nebo jód.

Reakce (D) se obvykle provádí v přítomnosti báze a kovového katalyzátoru. Jako báze lze například volit jednu nebo více bazí ze skupiny zahrnující alkalické kovy např.

sodík a draslík; alkoholáty alkalických kovů, např. methanolát nebo ethanolát sodný a terc.butanolát draselný; uhličitany, např. draselný a sodný; hydrogenuhličitany, např. draselný a sodný; hydroxidy kovů např. draselný a sodný; kovové hydridy, např. draselný a sodný; aminy, např. monomethylamin, dimethylamin a triethylamin; pyridiny, např. pyridin a 4-dimethylaminopyridin; a N,N'-dimethylanilin. Jako kovový katalyzátor lze doporučit přechodné kovy, např. palladium, rhodium, ruthenium nebo platinu. Pro ligand používaný proti kovu nebo kovovému katalyzátoru neplatí zvláštní omezení, výhodné jsou organofosfiny, např. trifenylyfosfin nebo tri-n-butylfosfin.

Reakce (D) se provádí, pokud je to žádoucí, v přítomnosti rozpouštědla. Vhodné je libovolné rozpouštědlo inertní v reakčních podmínkách, lze volit jedno nebo více rozpouštědel ze skupiny zahrnující aromatické uhlovodíky, např. benzen, toluen, xylen a chlorbenzen; cyklické nebo acyklické alifatické uhlovodíky, např. tetrachlormethan, dichlormethan, chloroform, dichlorethan, trichlorethan, hexan a cyklohexan; ethery, např. dioxan, tetrahydrofuran a diethylether; estery, např. methylacetát a ethylacetát; polární aprotická

rozpouštědla, např. dimethylsulfoxid, sulfolan, dimethylacetamid, dimethylformamid, N-methylpyrrolidon a pyridin; nitrily, např. acetonitril, propionitril a akrylonitril; ketony, např. aceton a methylethylketon; aminy, např. monomethylamin, dimethylamin a triethylamin; alkoholy, např. methanol, ethanol, propanol a terc.butanol, organické kyseliny, např. kyselinu octovou a propionovou;

Reakční teplota při reakci (D) je obvykle v rozmezí 30 až 300 °C, výhodně 50 až 200 °C a reakční doba obvykle v rozmezí 0,1 až 48 h, výhodně 1 až 24 h.

Popis reakce (E). V rovnici reakce (E) mají výrazy R_1 , X, Y, Z, l, n, a (I-1) výše definovaný význam a R_2' je methyl, -A- R_3 , fenyl, substituovaný fenyl, pyridyl, substituovaný pyridyl, allyl, allyl substituovaný fenylem (kde A a R_3 mají výše definovaný význam).

Kondenzace v reakci (E) se provádí, pokud je to žádoucí, v přítomnosti báze. Například lze volit jednu nebo více bazí ze skupiny zahrnující uhličitany, např. uhličitán draselný a sodný; hydrogenuhličitany, např. hydrogenuhličitán draselný a sodný; kovové hydroxidy, např. draselný a sodný; kovové hydridy, např. hydrid draselný a sodný; aminy, např.

monomethylamin, dimethylamin a triethylamin a pyridiny, např. pyridin a 4-dimethylaminopyridin.

Kondenzace v reakci (E) se provádí, pokud je to žádoucí, v přítomnosti rozpouštědla. Vhodné je libovolné rozpouštědlo inertní v reakčních podmínkách, lze volit jedno nebo více rozpouštědel ze skupiny zahrnující aromatické uhlovodíky, např. benzen, toluen, xylen a chlorbenzen; cyklické nebo acyklické alifatické uhlovodíky, např. tetrachlormethan, dichlormethan, chloroform, dichlorethan, trichlorethan, hexan a cyklohexan; ethery, např. dioxan, tetrahydrofuran a diethylether; estery, např. methylacetát a ethylacetát; polární aprotická rozpouštědla, např. dimethylsulfoxid, sulfolan, dimethylacetamid, dimethylformamid, N-methylpyrrolidon, pyridin a hexamethylfosfotriamid; nitrily, např. acetonitril, propionitril a akrylonitril; ketony, např. aceton a methylethylketon; a vodu.

Kondenzace v reakci (E) se provádí, pokud je to žádoucí, v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu a/nebo jodidu draselného. Jako katalyzátor fázového přenosu lze volit jednu nebo více látek ze skupiny uvedené u kondenzačního stupně

reakce (A) popsané výše.

Reakční teplota kondenzace při reakci (E) je obvykle v rozmezí 0 až 200 °C, výhodně 15 až 150 °C a reakční doba obvykle v rozmezí 0,1 až 48 h, výhodně 0,1 až 24 h.

Popis reakce (F). V rovnici reakce (F) mají výrazy R_1 , X , Z , l a n výše definovaný význam, R_5 je alkyl, výhodně C_1 - C_4 alkyl, X'' je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, alkoxykarbonyl, $-SO_2N(R_8)R_9$, $-N(R_{10})SO_2R_{11}$, $-CH_2S(O)_{q'}R_{12}$ nebo $-OSO_2R_{13}$, kde R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} a R_{13} mají výše uvedený význam, m je 1 nebo 2, q' je 1 nebo 2. Oxidační reakce při reakci (F) vedoucí ke sloučeně IV-2 z IV-1 a sloučenině I-4 z I-5 (dále uváděno jako oxidace) se obvykle provádějí v přítomnosti oxidačního činidla a rozpouštědla. Jako oxidační činidlo lze volit jedno nebo více činidel ze skupiny zahrnující např. kyselinu *m*-chlorperbenzoovou a peroxid vodíku. Vhodné rozpouštědlo je libovolné rozpouštědlo inertní v reakčních podmínkách. Lze volit jedno nebo více rozpouštědel ze skupiny uvedené u kondenzačního stupně reakce (B) popsané výše.

15.12.98

- 20 -

Reakční teplota oxidace při reakci (F) je obvykle v rozmezí 0 až 80 °C a reakční doba obvykle v rozmezí 0,1 až 48 h, výhodně 0,1 až 24 h.

Přesmyk v reakci (F) lze provést ve stejných podmínkách jako přesmyk při reakci (A) popsané výše.

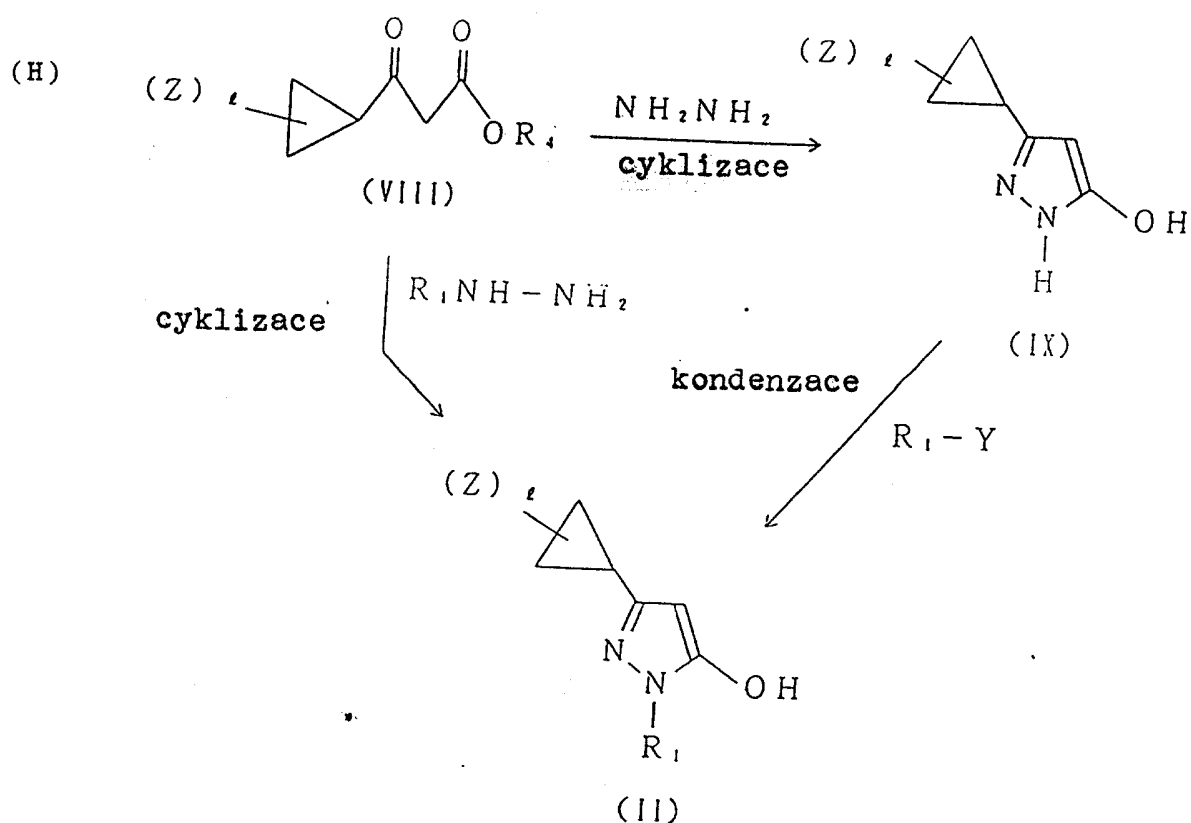
Popis reakce (G). V rovnici reakce (G) mají výrazy R_1 , R_2' , R_5 , X , X'' , Z , l , m a n výše definovaný význam.

Oxidaci v reakci (G) lze provést ve stejných podmínkách jako oxidaci při reakci (F) popsané výše.

Sloučenina obecného vzorce II v reakcích (A), (B), (C) a (D) je nový intermediát použitelný při výrobě předkládaných sloučenin, pomocí např. postupu (H).

15.12.98

- 21 -



Popis reakce (H). V rovnici reakce (H) mají výrazy R_1 , Y, Z a I výše definovaný význam a R_4 je C_1 - C_4 alkyl.

Cyklizace při reakci (H) vedoucí ke sloučenině II z VIII a cyklizace vedoucí ke sloučenině IX z VIII (zjednodušeně cyklizace) se provádí, pokud je to žádoucí, v přítomnosti rozpouštědla. Vhodné je libovolné rozpouštědlo inertní v reakčních podmínkách, lze volit jedno nebo více rozpouštědel ze skupiny zahrnující aromatické uhlovodíky, např. benzen,

toluen, xylen a chlorbenzen; cyklické nebo acyklické alifatické uhlovodíky, např. tetrachlormethan, dichlormethan, chloroform, dichlorethan, trichlorethan, hexan a cyklohexan; ethery, např. dioxan, tetrahydrofuran a diethylether; estery, např. methylacetát a ethylacetát; polární aprotická rozpouštědla, např. dimethylsulfoxid, sulfolan, dimethylacetamid, dimethylformamid, N-methylpyrrolidon, pyridin a hexamethylfosfotriamid; nitrily, např. acetonitril, propionitril a akrylonitril; a vodu.

Cyklizace v reakci (H) se provádí, pokud je to žádoucí, v podmínkách azeotropické dehydratace.

Reakční teplota cyklizace při reakci (H) je obvykle v rozmezí 0 až 200 °C, výhodně 20 až 150 °C a reakční doba obvykle v rozmezí 0,1 až 48 h, výhodně 0,1 až 24 h.

Kondenzace v reakci (H) se obvykle provádí v přítomnosti báze a rozpouštědla. Jako bázi lze volit jednu nebo více bazí ze skupiny zahrnující uhličitany, např. uhličitán draselný a sodný; a kovové hydroxidy, např. draselný a sodný. Zvláště výhodný je uhličitán draselný.

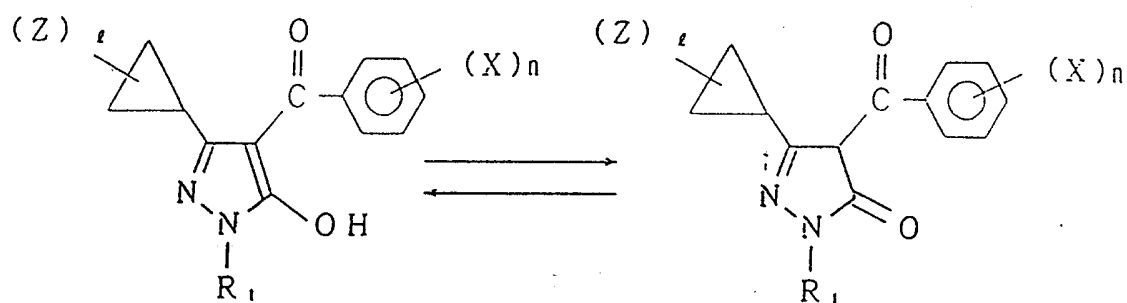
Jako rozpouštědlo je vhodné libovolné rozpouštědlo inertní v reakčních podmínkách, lze volit jedno nebo více rozpouštědel ze skupiny zahrnující ethery, např. dioxan, tetrahydrofuran a diethylether; a polární aprotická rozpouštědla, např. dimethylsulfoxid, sulfolan, dimethylacetamid, dimethylformamid, N-methylpyrrolidon, pyridin a hexamethylfosfotriamid. Zvláště výhodný je hexamethylfosfotriamid.

Reakční teplota kondenzace při reakci (H) je obvykle v rozmezí -20 až 150 °C, výhodně -15 až 60 °C a reakční doba obvykle v rozmezí 0,1 až 24 h, výhodně 0,1 až 10 h.

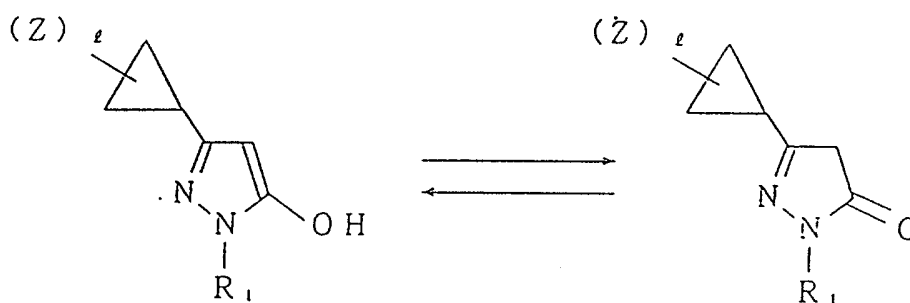
Sloučenina obecného vzorce IX připravená cyklizací v reakci (H) je nový intermediát použitelný při výrobě předkládaných sloučenin.

Předkládané sloučeniny a intermediáty použitelné při jejich výrobě se vyskytují v izomerních forách. Izomery (příslušné izomery a jejich směsi) jsou rovněž zahrnuty v předkládaném vynálezu.

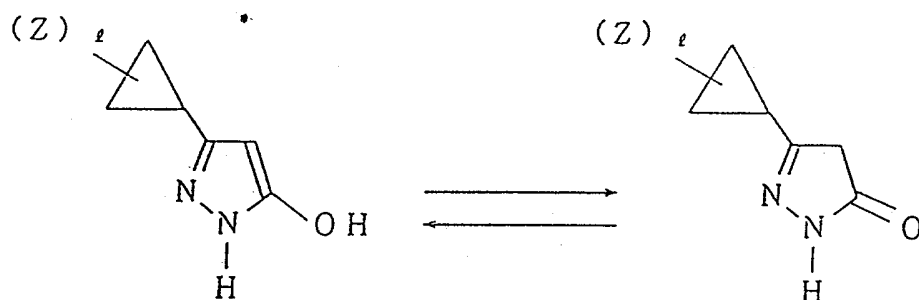
(1) Předkládané sloučeniny obecného vzorce I, kde R₂ je vodík jsou intermediáty reprezentované výše uvedenými obecnými vzorci II a IX a vyskytují se v tautomerních formách.



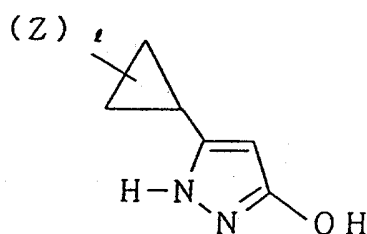
(I - 1)



(II)

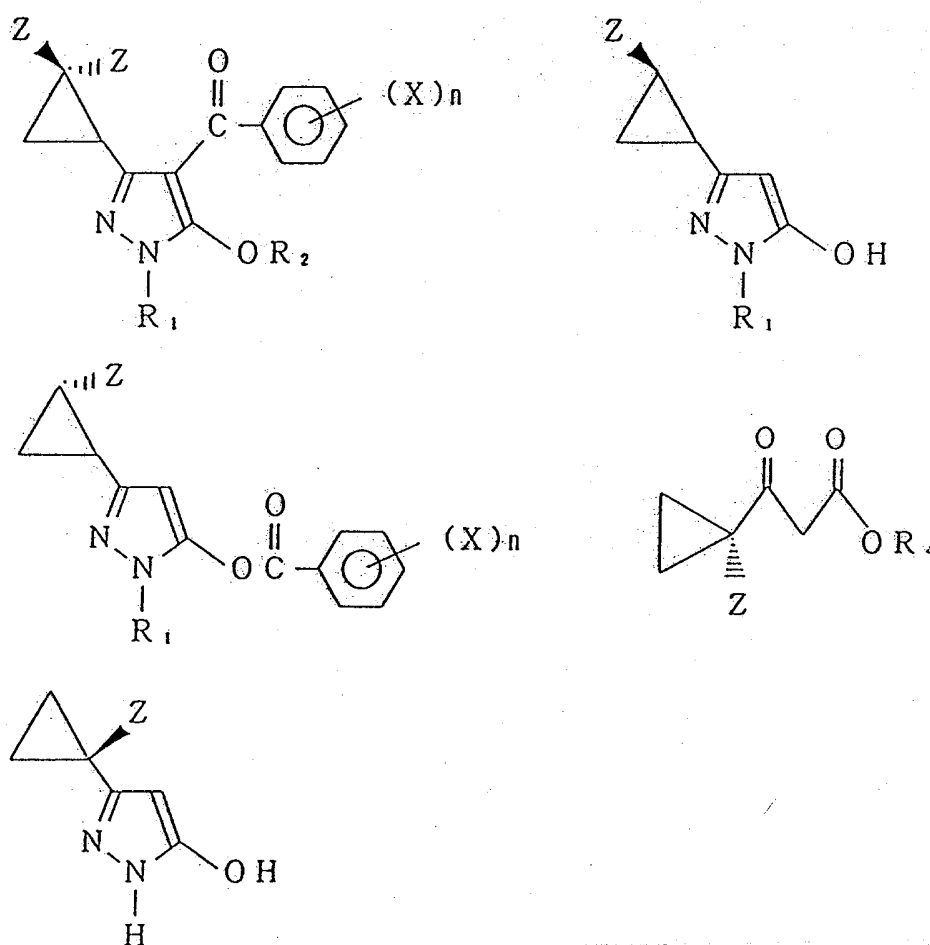


(IX)



kde R_1 , X , Z , ℓ a n mají výše definovaný význam.

(2) Předkládané sloučeniny obecného vzorce I a intermediáty obecných vzorců II, IV, VIII a IX, kde l je nejméně 1, se vyskytují jako optické izomery. Některé příklady optických izomerů jsou uvedeny níže, v žádném směru však nevymezují rozsah vynálezu.



kde R_1 , R_2 , R_4 , X , Z a n mají výše definovaný význam.

V popise předkládaného vynálezu je pojem "optické izomery" míněna směs izomerů (racemická modifikace), pokud není uvedeno jinak.

(3) Předkládané sloučeniny obecného vzorce I, kde R_2 je $-A-R_3$ a R_3 je alkenyl nebo substituovaný alkenyl, se vyskytují jako geometrické izomery (E a Z izomery).

Předkládané sloučeniny, jako účinné složky herbicidů, vykazují vynikající herbicidní účinky. Mají široké využití na zemědělských půdách, jako jsou rýžová pole, v horských oblastech, v sadech a morušových polích, i v oblastech zemědělsky nevyužívaných, jako jsou lesy, polní cesty, hřiště a tovární plochy. Herbicidní přípravky lze aplikovat podle potřeby do půdy i na listy.

Předkládané herbicidní přípravky obsahující sloučeninu předkládaného vynálezu hubí plevely včetně travin (nebo gramineae) jako jsou ježatka kuří noha (*Echinochloa crus-galli* L.), rosička (*Digitaria sanguinalis* L.), bér zelený (*Setaria viridis* L.) svízel přítulka (*Eleusine indica* L.), oves hluchý (*Avena fatua* L.), čirok halabský (*Sorghum halepense* L.) pýr plazivý (*Agropyron repens* L.), (*Brachiaria plantaginea*), proso (*Panicum purpurascens*), (*Leptochloa panicea*); šáchorovité (nebo *Cyperaceae*) jako šáchory (*Cyperus iria* L.), (*Cyperus rotundus* L.), skřípinec jezerní (*Scirpus juncoides*), (*Cyperus serotinus*),

drobnokvětý šáchor střídavolistý (*Cyperus difformis*),
 bahnička bahenní (*Eleocharis acicularis*), vodní kaštan
 (*Eleocharis kuroquwai*); žabníkovicé, např. šípatka
 (*Sagittaria pygmaea*), šípatka trojlistá (*Sagittaria*
trifolia), žabník (*Alisma canaliculatum*);
 pontederiaceae, např. monochoria (*Monochoria*
vaginalis), monochoria species (*Monochoria korsakowii*);
 krtičníkovicé, např. puštička rozprostředná (*Lindernia*
pyxidaria), abunome (*Dopatrium junceum*); kyprejovité
 např. (*Rotala indica*), (*Ammannia multiflora*);
 širokolisté, např. mračník Theofrastův (*Abutilon*
theophrasti MEDIC.), svlačec (*Ipomoea purpurea* L.),
 merlík bílý (*Chenopodium album* L.), sida trnitá (*Sida*
spinosa L.), šrucha zelná (*Portulaca oleracea* L.),
 laskavec (*Amarantus viridis* L.), laskavec ohnutý
 (*Amarantus retroflexus* L.), (*Cassia obtusifolia* L.),
 lilek černý (*Solanum nigrum* L.), truskavec (*Polygonum*
lapathifolium L.), rožec obecný (*Stellaria media* L.)
 řepeň (*Xanthium strumarium* L.), řeřišnice křivolaká
 (*Cardamine flexuosa* WITH.), hluchavka objímavá (*Lamium*
amplexicaule L.) a (*Acalypha australis* L.).

Předkládaný přípravek je vhodný pro neselektivní
 hubení plevelů i pro selektivní použití při pěstování
 zemědělských plodin jako je kukuřice setá (*Zea mays*
 L.), soja (*Glycine max* Merr.), bavlna (*Gossypium* spp.),
 pšenice (*Triticum* spp.), rýže (*Oryza sativa* L.) ječmen

(*Hordeum vulgare* L.), oves (*Avena sativa* L.) širok obecný (*Sorghum bicolor* Moench), brukev řepka (*Brassica napus* L.), slunečnice (*Helianthus annuus* L.) cukrovka (*Beta vulgaris* L.), cukrová třtina (*Saccharum officinarum* L.) tráva (*Zoysia japonica* Steud.), podzemnice olejná (*Arachis hypogaea* L.) nebo len (*Linum usitatissimum* L.). Předkládané přípravky jsou zvláště výhodné pro selektivní hubení plevelů při pěstování kukuřice, pšenice nebo rýže, zejména při pěstování kukuřice.

Herbicidní přípravek obsahující předkládanou sloučeninu se připraví smícháním sloučeniny s různými zemědělsky přijatelnými přísadami a používá se ve formě prášku, granulí, granulí dispergovatelných ve vodě, smáčitelného prášku, emulgovatelného koncentrátu, koncentrované vodné suspenze, vodorozpustných granulí (nebo prášku), tablet nebo kapslí. Přípravek může mít libovolnou běžně používanou formu, pokud vyhovuje účelu předkládaného vynálezu.

Zemědělsky přijatelnými přísadami jsou pevné nosiče jako diatomaceózní hlína, hašené vápno, uhličitan vápenatý, talek, bílý uhlík, kaolin, bentonit, směs kaolinitu a sericitu, jíl, uhličitan sodný, hydrogenuhličitan sodný, mirabilit, zeolit a škrob; rozpouštědla jako voda, toluen, xylen, nafta,

dioxan, aceton, isoforon, methylisobutylketon, chlorbenzen, cyklohexan, dimethylsulfoxid, dimethylformamid, N-methyl-2-pyrrolidon a alkohol; aniontové povrchově aktivní látky a nosné látky pro rozprašování jako soli mastných kyselin, benzoát, alkylsulfosukcinát, dialkylsulfosukcinát, polykarboxylát, ester-sůl alkylsírové kyseliny, alkylsulfát, alkylarylsulfát, alkyldiglykoether sulfát, sůl esteru kyseliny sírové s alkoholem, alkylsulfonát, alkylarylsulfonát, arylsulfonát, lignin sulfonát, alkyldifenylether disulfonát, polystyren-sulfonát, ester-sůl alkylfosforečné kyseliny, alkylarylfosfát, styrylaryl fosfát, ester-sůl polyoxyethylen alkyl ether sírové kyseliny, polyoxyethylen alkylaryl ether sulfát, ester-sůl polyoxyethylen alkylaryl ether sírové kyseliny, polyoxyethylen alkylaryl ether fosfát, ester-sůl polyoxyethylen alkylaryl ether fosforečné kyseliny, sůl kondenzátu naftalensulfonátu s formalinem; neiontové povrchově aktivní látky a nosné látky pro rozprašování jako estery sorbitu s mastnými kyselinami, estery glycerinu s mastnými kyselinami, polyglyceridy mastných kyselin, ether polyglykolu s mastným alkoholem, acetylenglykol, acetylen alkohol, blokový polymer oxyalkylenu, polyoxyethylen alkyl ether, polyoxyethylen alkylaryl ether, polyoxyethylen styrylaryl ether, polyoxyethylen glykol alkyl ether, polyoxyethylen ester

mastné kyseliny, polyoxyethylen sorbit ester mastné kyseliny, polyoxyethylen glycerin ester mastné kyseliny, polyoxyethylen hydrogenovaný kastorový olej a polyoxypropylen ester mastné kyseliny; a rostlinné a minerální oleje jako olivový olej, kapokový olej, kastorový olej, palmový olej, kaméliový olej, kokosový olej, sezamový olej, obilný olej, rýžový olej, arašídový olej, bavlníkový olej, sojový olej, řepkový olej, lněný olej, tonkový olej a kapalně parafíny. Přísady lze volit ze známých látek oblasti techniky, pokud vyhovují záměrům předkládaného vynálezu. Dále lze použít různé další obecně známé přísady jako plniva, zahušťovadla, látky působící proti usazování, nemrznoucí přísady, stabilizátory disperzí, látky snižující fytotoxicitu, protiplísňové přísady.

Hmotnostní poměr předkládané sloučeniny k různým zemědělsky přijatelným přísadám se obvykle pohybuje v rozmezí 0,1:99,9 až 95:5, výhodně 0,2:99,8 až 58:15.

Dávkování předkládaného herbicidního přípravku nelze obecně vyjádřit, neboť se mění v závislosti na počasí, půdních podmínkách, formě přípravku, typu plevelu, roční době aplikace, atd. Obvykle se však předkládaný přípravek aplikuje v množství 0,5 až 5000 g/ha, výhodně 1 až 1000 g/ha, výhodněji 5 až 500 g/ha. Předkládaný vynález zahrnuje způsob hubení plevelu zpočívající v aplikaci předkládaného herbicidního přípravku.

Předkládaný herbicidní přípravek lze použít jako příměs nebo v kombinaci s jinými agrochemikáliemi, hnojivy nebo látkami snižujícími fytotoxicitu. V takovém případě mnohdy vykazuje ještě vyšší účinnost. Jinými agrochemikáliemi jsou např. herbicidy, fungicidy, antibiotika, rostlinné hormony nebo insekticidy. Zejména směsné herbicidní přípravky obsahující předkládané sloučeniny použité jako příměs nebo v kombinaci s jednou nebo několika účinnými složkami jiných herbicidů, mají lepší herbicidní účinky, zasahují širší období úspěšné aplikace a více druhů plevelů. Předkládané sloučeniny i účinné složky jiných herbicidů lze formulovat do zvláštních přípravků a smíchat před aplikací, nebo tvoří společný přípravek. Směsné přípravky spadají do rozsahu předkládaného vynálezu.

Směsný poměr předkládané sloučeniny k účinné složce jiného herbicidu ve směsném přípravku nelze obecně vyjádřit, neboť se mění v závislosti na počasí, půdních podmínkách, formě přípravku, roční době aplikace, způsobu aplikace, atd.

Obvykle však účinná složka jiného herbicidu tvoří 0,001 až 10 000 hmot. dílů, výhodně 0,01 až 1000 hmot. dílů vzhledem k hmotnosti předkládané sloučeniny. Dále, celková dávka všech účinných složek je obvykle 0,1 až 10 000 g/ha, výhodně 0,2 až 5000 g/ha. Předkládaný vynález zahrnuje způsob hubení plevelů zpočívající v aplikaci předkládaného směsného herbicidního přípravku.

Dále jsou uvedeny příklady účinných složek jiných herbicidů (obecné názvy).

(1) Účinné složky vykazující herbicidní účinek na rostliny pravděpodobně narušením činnosti auxinu, např. látky typu fenoxycetové kyseliny jako 2,4-D, MCPA, MCPB nebo naproanilid; látky typu aromatické karboxylové kyseliny jako 2,3,6-TBA, dicamba, picloram nebo clopyralid; a další jako benazolin, quinclorac, quinmerac nebo diflufenzopyr.

(2) Účinné složky vykazující herbicidní účinek na rostliny inhibicí fotosyntézy, např. látky typu močoviny jako diuron, linuron, isoproturon nebo metobenzuron; látky typu triazinu jako simazin, atrazin, atraton, sinetryn, prometryn, dimethametryn, metribuzin, terbutylazin, cyanazin nebo ametryn; látky typu uracilu jako bromacil nebo lenacil; látky typu anilidu jako propanil nebo cypromid; látky typu karbamátu

jako swep nebo phenmedipham; látky typu hydroxybenzonitrilu jako bromoxynil, bromoxynil-oktanoát nebo ioxynil; a jiné jako pyridát nebo bentazon.

(3) Látky typu kvartérních amoniových solí pravděpodobně přecházející na volné radikály a vytvářející v rostlinném těle aktivní kyslík, což vede k rychlému herbicidnímu účinku.

(4) Účinné složky vykazující herbicidní účinek na rostliny inhibicí biosyntézy chlorofylu a abnormální akumulací fotosenzitivních peroxidických sloučenin v rostlinném těle, např. látky typu difenyletheru jako nitrofen, chlomethoxyfen, bifenox, acifluorfen sodný, fomesafen nebo oxyfluorfen; látky typu cyklického imidu jako chlorphthalim, flumioxadin, flumiclorac-pentyl, methyl [2-chlor-4-fluor-5-(5,6,7,8-tetrahydro-3-oxo-1H,3H-[1,3,4]thiadiazolo[3,4-a]pyridazin-1-yliden-amino)fenylthio] acetát (sloučenina popsána na str. 60 sborníku 19. setkání "Pesticide Science Society of Japan"); a jiné jako oxadiation, sulfentrazon, carfentrazon-ethyl, thidiazimin, ethyl 2-chlor-5-(4-chlor-5-difluormethoxyl-1-methylpyrazol-3-yl)-4-fluorfenoxy acetát (sloučenina popsána na str. 70-71 sborníku 21. setkání "Pesticide Science Society of Japan").

(5) Účinné složky vykazující herbicidní účinek na rostliny vybělením, zpočívajícím v inhibici tvorby rostlinných barviv např. karotenoidů, látky typu

pyridazinonu jako norfluzaron nebo metflurazon, látky typu pyrazolu jako pyrazolát, pyrazoxyfen nebo benzofenap; a jiné jako fluoridon, flurtamon, diflufenican, methoxyfenon, clomazon, sulcotrion, 2-(2'-nitro-4'-methylsulfonyl-benzoyl)-1,3-cyclohexanedion (Sloučenina popsaná v US patentu 5 506 195), isoxaflutol nebo difenzoquat.

(6) Účinné složky vykazující specifický herbicidní účinek na traviny, látky typu aryloxyfenoxypropionové kyseliny jako diclofopmethyl, pyriphenop-sodný, fluazifop-butyl, haloxyfop-methyl, quizalofop-ethyl nebo cyhalofop-butyl; a látky typu cyklohexandionu jako alloxydim-sodný, clethodim, sethoxydim nebo tralkoxydim.

(7) Účinné složky vykazující herbicidní účinek na rostliny inhibicí biosyntézy aminokyselin, látky typu sulfonylmočoviny jako chlorimuron-ethyl, sulfo-meturon-methyl, primisulfuron-methyl, bensulfuron-methyl, chlorsulfuron, metsulfuron-methyl, cinosulfuron, pyrazosulfuron-ethyl, azimsulfuron, flazasulfuron, rimusulfuron, nicosulfuron, imazosulfuron, cyclosulfamuron, prosulfuron, flupysulfuron, trisulfuron-methyl, halosulfuron-methyl nebo thifensulfuron-methyl; látky typu triazolo-pyrimidinsulfonamidu jako flumetsulam nebo metosulam; látky typu imidazolinonu jako imazapyr, imazethapyr,

imazaquin, imazamox nebo imazameth nebo imazamethabenz; látky typu pyrimidinylsalicylové kyseliny jako pyriithiobac-sodný, bispyribac-sodný nebo pyriminobac-methyl; a jiné jako glyphosát-amonný, glyphosát-isopropylamin, glufosinát-amonný nebo bialaphos.

(8) Účinné složky vykazující herbicidní účinek na rostliny inhibicí mitózy rostlinných buněk, látky typu dinitroanilínu jako trifluralin, oryzalin, nitralin nebo pendimethalin; organické sloučeniny fosforu, jako amiprofos-methyl, butamifos, anilofos nebo piperofos; látky typu fenyلكarbamátu jako chlorprofam nebo barban; látky typu cumylaminu jako daimuron, cumyluron nebo bromobutid; a jiné jako asulam nebo dithiopyr.

(9) Účinné složky vykazující herbicidní účinek na rostliny inhibicí biosyntézy rostlinných proteinů nebo lipidů, látky typu thiokarbamátu jako EPTC, butylát, molinát, dimepiperát, esprokarb, thiobenkarb nebo pyributikarb; nebo látky typu chloracetamidu jako alachlor, butachlor, pretilachlor, metolachlor, thenylchlor, dimethenamid, acetochlor nebo propachlor; a jiné jako ethobenzanid, mefenacet, thiafluamid, tridiphan, cafenstrol, 4-(2-chlorfenyl)-N-cyklohexyl-4,5-dihydro-N-ethyl-5-oxo-1H-tetrazol-1-karboxamid (sloučenina popsaná v JP-A-6-306061), oxaziclomefon nebo 2-ethyl-2-[2-(chlorfenyl)-2,3-epoxypropyl]-indan-1,3-dion (sloučenina popsaná v JP-A-2-304043).

Jak je zřejmé z příkladů testů 1 a 2, uvedených dále, předkládané sloučeniny zahrnují látky, které selektivně hubí plevel a nezasahují negativně do růstu zemědělských plodin jako je rýže, pšenice a kukuřice. Pokud se předkládané sloučeniny používají při pěstování zemědělských plodin, lze dosáhnout synergického účinku při použití směsných herbicidů, tj. obsahujících předkládanou sloučeninu ve směsi nebo jako příměs s jednou nebo několika jinými herbicidními látkami, jak byly uvedeny výše v odstavci věnovaném účinným složkám jiných herbicidů.

Při pěstování rýže jsou vhodné:

2,4-D, MCPA, MCPB, naproanilid, Quinclorac, simetryn, prometryn, dimethametryn, propanil, swep, betazon, nitrofen, chlomethoxyfen, bifenox, oxadiazon, pyrazolát, pyrazoxyfen, benzofenap, methoxyfenon, cyhalofop-butyl, bensulfuron-methyl, cinosulfuron, pyrazosulfuron-ethyl, azimsulfuron, imazosulfuron, cyclosulfamuron, bispyribac-sodný, pyriminobac-methyl, anilofos, piperofos, daimuron, cumyluron, bromobutid, dithiopyr, molinát, dimepiperát, esprokarb, thiobenkarb, pyributikarb, thenylchlor, pretilachlor, butachlor, ethobenzanid, mefenacet, cafenstrol, 4-(2-chlorfenyl)-N-cyklohexyl-4,5-dihydro-N-ethyl-5-oxo-1H-tetrazol-1-karboxamid oxaziclomefon a 2-ethyl-2-[2-(chlorfenyl)-2,3-epoxypropyl]-indan-1,3-dion.

Při pěstování kukuřice jsou vhodné:

2,4-D, MCPA, dicamba, clopyralid, benazolin, diflufenzopyr, diuron, linuron, metobenzuron, simazin, atrazin, atraton, metribuzin, terbuthylazin, cyanazin, ametryn, cypromid, bromoxynil, bromoxynil-oktanoát, pyridát, bentazon, paraquat, oxyfluorfen, flumiclorac-pentyl, methyl [2-chlor-4-fluor-5-(5,6,7,8-tetrahydro-3-oxo-1H,3H-[1,3,4]-thiadiazolo-[3,4-a]pyridazin-1-ylidenamino)fenylthio] acetát, fluridon, sulcotrion, 2-(2'-nitro-4'-methylsulfonyl-benzoyl)-1,3-cyclohexanedion, isoxaflutol, carfentrazon-ethyl, primisulfuron-methyl, rimusulfuron, nicosulfuron, prosulfuron, halosulfuron-methyl, thifensulfuron-methyl, flumetsulam, metosulam, imazethapyr, glyfosát-amonný, glyfosát-isopropylamin, glufosinát-amonný, trifluralin, pendimethalin, EPTC, butylát, alachlor, metolachlor, acetochlor, propachlor, dimethenamid a tridiphan.

Při pěstování pšenice jsou vhodné:

MCPB, quinmerac, linuron, isoproturon, prometryn, bromoxynil, bromoxynil-oktanoát, pyridát, bifenox, carfentrazon-ethyl, thidiazimin, ethyl 2-chlor-5-(4-chlor-5-difluormethoxyl-1-methylpyrazol-3-yl)-4-fluorfenoxy acetát, flurtamon, diflufencian, sulcotrion, diclofop-methyl, tralkoxydim, chlorsulfuron, metsulfuron-methyl, prosulfuron, halosulfuron-methyl, flumetsulam, metosulam, pendimethalin, barban a imazamethabenz.

Následuje popis výhodných provedení předkládaného vynálezu.

(1) Sloučenina pyrazolu obecného vzorce I nebo její sůl.

(2) Sloučenina pyrazolu nebo její sůl podle bodu (1), kde obecný vzorec I odpovídá vzorci I':

kde R_1 je alkyl, R_2 je vodík nebo $-A-R_3$, A je $-SO_2-$, $-CO-$, $-CH_2-$ nebo $-CH_2CO-$; R_3 je alkyl, substituovaný alkyl, alkenyl, substituovaný alkenyl, alkinyl, substituovaný alkinyl, kyano nebo fenyl, substituovaný fenyl, každé X^1 , X^2 a X^3 je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, $-SO_2N(R_8)R_9$, $-N(R_{10})SO_2R_{11}$, $-CH_2S(O)_qR_{12}$ nebo $-OSO_2R_{13}$, každé R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} a R_{13} je alkyl a q je celé číslo 0 až 2.

(3) Sloučenina pyrazolu nebo její sůl podle bodu (2), kde A je $-SO_2-$, $-CH_2-$ nebo $-CH_2CO-$; každé X^1 , X^2 a X^3 je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl nebo nitro.

(4) Sloučenina pyrazolu nebo její sůl podle bodu (3), kde X^1 je alkylthio, alkylsulfinyl nebo alkylsulfonyl a každé X^2 a X^3 je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl nebo nitro.

(5) Herbicid obsahující sloučeninu pyrazolu nebo její sůl podle bodu (1), (2), (3) nebo (4) jako účinnou složku.

(6) Způsob hubení plevelů zahrnující aplikaci účinného množství sloučeniny pyrazolu nebo její soli definované pod body (1), (2), (3) nebo (4).

(7) Způsob hubení plevelů zahrnující aplikaci účinného množství sloučeniny pyrazolu nebo její soli definované pod body (1), (2), (3) nebo (4) v horské oblasti.

(8) Způsob hubení plevelů zahrnující aplikaci účinného množství sloučeniny pyrazolu nebo její soli definované pod body (1), (2), (3) nebo (4) v kukuřičném poli.

(9) Způsob hubení plevelů zahrnující aplikaci účinného množství sloučeniny pyrazolu nebo její soli definované pod body (1), (2), (3) nebo (4) v pšeničném poli.

16.12.98

- 40 -

(10) Způsob hubení plevelů zahrnující aplikaci účinného množství sloučeniny pyrazolu nebo její soli definované pod body (1), (2), (3) nebo (4) v rýžovém poli.

(11) Směsný herbicidní přípravek obsahující alespoň jednu ze sloučenin pyrazolu definovaných v bodech (1), (2), (3) nebo (4) a alespoň jednu složku volenou ze skupiny účinných látek jiných herbicidů.

(12) Sloučenina obecného vzorce II.

(13) Sloučenina podle bodu (12), kde l je 0.

(14) Sloučenina obecného vzorce IV.

(15) Sloučenina podle bodu (14), kde l je 0.

(16) Sloučenina podle bodu (14), kde obecný vzorec IV odpovídá vzorci IV':

kde R_1 je alkyl, každé X^1 , X^2 a X^3 je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, $-SO_2N(R_8)R_9$, $-N(R_{10})SO_2R_{11}$, $-CH_2S(O)_qR_{12}$ nebo $-OSO_2R_{13}$, každé R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} a R_{13} je alkyl a q je celé číslo 0 až 2.

(17) Sloučenina pyrazolu nebo její sůl podle bodu (16), kde každé X^1 , X^2 a X^3 je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl nebo nitro.

(18) Sloučenina pyrazolu nebo její sůl podle bodu (17), kde X^1 je alkylthio, alkylsulfinyl nebo alkylsulfonyl a každé X^2 a X^3 je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl nebo nitro.

Příklady provedení vynálezu

Dále je vynález podrobněji vysvětlen na příkladech, které však slouží jen jako ilustrace a uváděné konkrétní podrobnosti v žádném případě vynález nevymezují. Nejprve jsou uvedeny příklady příprav předkládaných sloučenin.

Příklad přípravy 1

Příprava 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-methylpyrazolu (sloučenina a-11) a 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-methyl-5-pyrazolyl p-toluensulfonátu (sloučenina a-12) (první postup)

1) Methylhydrazin (1,4 g) byl přidán při laboratorní teplotě do roztoku t-butyl 3-cyklopropyl-3-oxopropionátu (5,53 g) v tetrahydrofuranu (30 ml) a směs se nechala reagovat 2 h při teplotě varu pod zpětným chladičem.

Po ukončení reakce byl tetrahydrofuran oddestilován za sníženého tlaku za vzniku surového 3-cyklopropyl-5-hydroxy-1-methylpyrazolu (4,14 g) (intermediát 1a-1). Teplota tání 95 - 121 °C, NMR spektrum:

¹H-NMR δppm [rozpuštědlo CDCl₃]

0,76-0,08 (m, 2H), 0,9-0,99 (m, 2H), 1,74-1,81 (m, 1H), 3,06 (s), 3,26 (s, 3H), 4,6 (bs)

2) Roztok uhličitanu sodného (0,41 g) ve vodě (30 ml) byl přidán do roztoku 3-cyklopropyl-5-hydroxy-1-methylpyrazolu získaného v kroku 1) v toluenu (30 ml) a směs byla míchána 5 min. Poté byl ke směsi přidán dříve připravený 4-trifluormethyl-2-methylthiobenzoyl chlorid a reakční směs se nechala reagovat při 50 °C 1 h. (4-trifluormethyl-2-methylthiobenzoyl chlorid byl připraven reakcí 4-trifluormethyl-2-methylthiobenzoové kyseliny (1,52 g) a thionyl chloridu (5 ml) s katalytickým množstvím N,N-dimethyl-

formamidu za varu pod zpětným chladičem a následným odstraněním nadbytečného thionyl chloridu.)

Po ukončení reakce byla reakční směs ochlazená, vlita do vody a extrahována ethylacetátem. Oddělená acetátová vrstva byla promyta nasyceným vodným roztokem chloridu sodného a vysušena bezvodým síranem sodným. Rozpouštědlo bylo oddestilováno za sníženého tlaku. Získaný zbytek byl purifikován sloupcovou chromatografií na silikagelu za vzniku olejovitého 3-cyklopropyl-1-methyl-5-pyrazolyl 4-trifluormethyl-2-methylthiobenzoátu (intermediát 2a-16). NMR spektrum:

^1H -NMR δ ppm [rozpouštědlo CDCl_3]

0,69-0,73 (m, 2H), 0,86-0,91 (m, 2H), 1,85-1,92 (m, 1H), 2,53 (s, 3H), 3,70 (s, 3H), 5,94 (s, 1H), 7,46 (d, 1H), 7,53 (s, 1H), 8,24 (d, 1H)

3) metachlorperbenzoová kyselina (0,91 g) byla postupně přidána při laboratorní teplotě k roztoku 3-cyklopropyl-1-methyl-5-pyrazolyl 4-trifluormethyl-2-methylthiobenzoátu připraveného v kroku 2) v dichlormethanu (30 ml) a směs se nechala reagovat v teplotním rozmezí od laboratorní teploty do 40 °C.

Po ukončení reakce byla reakční směs vlita do vody a extrahována dichlormethanem. Oddělená organická

vrstva byla promyta zředěnou alkalií, vodou a vysušena bezvodým síranem sodným. Rozpouštědlo bylo oddestilováno. Získaný zbytek byl purifikován sloupcovou chromatografií na silikagelu za vzniku 3-cyklopropyl-1-methyl-5-pyrazolyl 4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoátu (0,75 g) (intermediát 2a-5) o teplotě tání 99 - 102 °C. NMR spektrum:

¹H-NMR δppm [rozpouštědlo CDCl₃]

0,73-0,77 (m, 2H), 0,86-0,94 (m, 2H), 1,87-1,93 (m, 1H), 2,05 (s, 3H), 3,74 (s, 3H), 5,95 (s, 1H), 8,0 (d, 1H), 8,06 (d, 1H), 8,47 (s, 1H)

4) Směs 3-cyklopropyl-1-methyl-5-pyrazolyl 4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoátu (0,7 g), připraveného v kroku 3), suchého uhličitanu draselného (0,3 g), toluenu (25 ml) a N,N-dimethylformamidu (5 ml) se nechala reagovat 1 h v podmínkách azeotropické dehydratace na Dean-Starkově aparatuře pro azeotropickou dehydrataci.

Po ukončení reakce byla reakční směs ochlazená, vlita do vody a vodná fáze promyta ethylacetátem. Vodná vrstva byla okyselena koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a extrahována ethylacetátem. Organická vrstva byla promyta nasyceným vodným roztokem chloridu sodného a vysušena bezvodým síranem sodným.

Rozpouštědlo bylo oddestilováno za sníženého tlaku za vzniku požadovaného produktu, 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-methylpyrazolu ve formě viskózní látky (sloučenina a-11). Teplota tání 83 - 93 °C. NMR spektrum:

¹H-NMR δppm [rozpouštědlo CDCl₃]

0,42-0,45 (m, 2H), 0,72-0,81 (m, 2H), 0,95-1,05 (m, 1H), 3,34 (s, 3H), 3,67 (s, 3H), 7,73 (d, 1H), 8,0 (d, 1H), 8,4 (s, 1H)

5) p-Toluensulfonylchlorid (0,155 g) byl přidán ke směsi obsahující 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-methylpyrazol (0,3 g) připravený v kroku 4), suchý uhličitán draselný (0,118 g), tetraethylamonium bromid (0,002 g), toluen (20 ml) a N,N-dimethylformamid (5 ml) a výsledná směs se nechala reagovat 1 h při teplotě 40 až 50 °C za stálého míchání.

Po ukončení reakce byla reakční směs vlita do vody a extrahována ethylacetátem. Organická vrstva byla promyta vodou, nasyceným vodným roztokem chloridu sodného a vysušena bezvodým síranem sodným.

Rozpouštědlo bylo oddestilováno za sníženého tlaku. Získaný zbytek byl purifikován sloupcovou chromatografií na silikagelu za vzniku 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-methyl-5-pyrazolyl p-toluensulfonátu (sloučenina a-12) ve formě viskózní látky. Teplota tání 67 - 70 °C. NMR spektrum:

¹H-NMR δppm [rozpouštědlo CDCl₃]

0,52-0,56 (m, 2H), 0,8-0,84 (m, 2H), 1,48-1,55 (m, 1H), 2,47 (s, 3H), 3,32 (s, 3H), 3,65 (s, 3H), 7,37 (d, 2H), 7,58 (d, 1H), 7,82 (d, 1H), 7,89 (d, 1H), 8,28 (s, 1H)

Příklad přípravy 2

Příprava 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-methylpyrazolu (sloučenina a-11) a 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-methyl-5-pyrazolyl p-toluensulfonátu (sloučenina a-12) (druhý postup)

1) Směs obsahující 3-cyklopropyl-1-methyl-5-pyrazolyl 4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoát (3,88 g) (intermediát 2a-5), suchý uhličitán draselný (1,52 g), toluen (100 ml) a N,N-dimethylformamid

(20 ml) se nechala reagovat 1 h v podmínkách azeotropické dehydratace na Dean-Starkově aparatuře pro azeotropickou dehydrataci.

Po ukončení reakce byla reakční směs ochlazena, vlita do vody a kapaliny separovány. Vodná vrstva byla okyselena koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a extrahována ethylacetátem. Organická vrstva byla promyta vodou, nasyceným vodným roztokem chloridu sodného a vysušena bezvodým síranem sodným. Rozpouštědlo bylo oddestilováno za sníženého tlaku za vzniku surového 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-methylpyrazolu ve formě viskózní látky. Tento produkt byl ponechán stát a po dosatečném odstranění rozpouštědla vznikl krystalický 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-methylpyrazol (sloučenina a-11). Teplota tání 153 - 157 °C.

2) p-Toluensulfonylchlorid (0,36 g) byl přidán ke směsi obsahující krystalický 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-methylpyrazol (0,7 g) připravený v kroku 1), suchý uhličitan draselný (0,27 g), tetraethylamonium bromid (0,005 g), toluen (20 ml) a N,N-dimethylformamid (4 ml) a výsledná směs se nechala reagovat 1,5 h při teplotě 40 až 50 °C za stálého míchání.

Po ukončení reakce byla reakční směs vlita do vody a extrahována ethylacetátem. Organická vrstva byla promyta nasyceným vodným roztokem chloridu sodného a vysušena bezvodým síranem sodným. Rozpouštědlo bylo oddestilováno za sníženého tlaku. Získaný zbytek byl purifikován sloupcovou chromatografií na silikagelu za vzniku krystalického 3-cyklopropyl-4-(4-trifluor-methyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-methyl-5-pyrazolyl p-toluensulfonátu (0,7 g) (sloučenina a-12). Teplota tání 135 - 138 °C.

Příklad přípravy 3

Příprava 3-cyklopropyl-4-(2,4-dichlor-3-methylbenzoyl)-5-hydroxy-1-methylpyrazolu (sloučenina a-8)

1) 3-cyklopropyl-5-hydroxy-1-methylpyrazol (2,76 g) (intermediát 1a-1) a 2,6-dichlortoluen (3,9 g) byly zředěny 1,2-dichlorethanem (30 ml) a ke směsi byl postupně přidán suchý chlorid hlinitý (6,7 g) při teplotě nepřevyšující 50 °C a za stálého míchání. Po přidání celého množství míchání pokračovalo ještě 10 až 15 min, při teplotě 35 až 40 °C. Dále byl k reakční směsi přikapán roztok tetrachlormethanu (4,0 g) v 1,2-

-dichlormethanu (4 ml) při téže teplotě. Poté se nechala reakční směs reagovat 1,5 h při teplotě 40 až 45 °C.

Po ukončení reakce byla reakční směs vlita do ledové vody (150 ml) a oddělena 1,2-dichlorethanová vrstva.

2) K této vrstvě byla přidána voda (5 ml), směs zahřívána na 50 °C a postupně přikapána koncentrovaná kyselina sírová (3,5 ml). Dále se nechala směs reagovat 1,5 h za varu pod zpětným chladičem.

Po ukončení reakce byla reakční směs ochlazená, zředěna vodou (150 ml) a vrstvy separovány. 1,2-Dichlorethanová vrstva byla promyta vodou a extrahována alkalickým roztokem hydroxidu sodného (3,5 g) ve vodě (100 ml). Poté byla přidána 50% kyselina sírová do mírně kyselé reakce směsi a směs extrahována dichlormethanem. Organická vrstva byla vysušena síranem sodným a rozpouštědlo oddestilováno za sníženého tlaku za vzniku žádaného produktu (3,5 g) o teplotě tání 112 - 115 °C. NMR spektrum:

¹H-NMR δppm [rozpouštědlo CDCl₃]

0,66-0,71 (m, 2H), 0,93-0,99 (m, 2H), 1,15-1,22 (m, 1H),
2,72 (s, 3H), 3,89 (s, 3H), 7,34 (d, 1H), 7,57 (d, 1H)

Příklad přípravy 4

Příprava 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-3-cyklopropyl-1-ethyl-
-5-hydroxypyrazolu (sloučenina a-18)

1) Roztok suchého hydrazinu (0,87 g) v tetrahydrofuranu (5 ml) byl přidán k roztoku t-butyl 3-cyklopropyl-3-oxopropionátu (5 g) v tetrahydrofuranu (30 ml) a směs se nechala reagovat 1 h při teplotě varu pod zpětným chladičem.

Po ukončení reakce byl tetrahydrofuran oddestilován za sníženého tlaku za vzniku surového 3-cyklopropyl-5-hydroxypyrazolu (3,3 g) (intermediát 3-1). Teplota tání 213 - 217 °C, NMR spektrum:

¹H-NMR δppm [rozpouštědlo těžký MDSO]

0,57-0,61 (m, 2H), 0,81-0,86 (m, 2H), 1,70-1,77 (m, 1H),
5,1 (s, 1H), 10,16 (bs, 1H)

2) 3-cyklopropyl-5-hydroxypyrazol (1,61 g) připravený v kroku 1) byl smíchán s roztokem uhličitanu draselného (1,89 g) v hexamethylfosfotriamidu (20 ml) a směs byla ochlazená na 0 až 2 °C. Dále byl přikapán jodethan při teplotě 0 až 5 °C během 15 min. Směs se

nechala reagovat při této teplotě ještě 1 h a další 1 h v rozmezí laboratorní teploty a 40 °C.

3) K reakční směsi byla dále přidán 2,4-dichlorbenzoylchlorid (2,72 g) při laboratorní teplotě a směs se nechala reagovat při této teplotě ještě 0,5 h a další 0,5 h při 40 °C.

Po ukončení reakce byla reakční směs vlita do vody a extrahována toluenem. Organická vrstva byla promyta vodou, nasyceným vodným roztokem chloridu sodného a vysušena bezvodým síranem sodným. Rozpouštědlo bylo oddestilováno za sníženého tlaku. Získaný zbytek byl purifikován sloupcovou chromatografií na silikagelu za vzniku 3-cyklopropyl-1-ethyl-5-pyrazolyl 2,4-dichlorbenzoátu (1,2 g) (intermediát 2a-7). Teplota tání 61 - 63 °C. NMR spektrum:

¹H-NMR δppm [rozpouštědlo CDCl₃]

0,69-0,73 (m, 2H), 0,87-0,9 (m, 2H), 1,4 (t, 3H), 1,85-1,92 (m, 1H), 4,02-4,08 (q, 2H), 5,92 (s, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,55 (s, 1H), 7,94 (d, 1H)

4) Z výchozího 3-cyklopropyl-1-ethyl-5-pyrazolyl 2,4-dichlorbenzoátu (1,1 g), připraveného v kroku 3), byl připraven žádaný produkt, 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-3-cyklopropyl-1-ethyl-5-hydroxypyrazol (0,843 g) postupem podle příkladu přípravy 1, kroku 4).

Příklad přípravy 5

Příprava 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-methyl-5-pyrazolyl benzensulfonátu (sloučenina a-27)

1) 3-cyklopropyl-1-methyl-5-pyrazolyl 4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoát (0,57 g) (intermediát 2a-5), toluen (20 ml) a N,N-dimethylformamid (1 ml) byly dány do Erlenmayerovy baňky a přidán uhličitan draselný (0,11 g). Směs se nechala reagovat 15 h v podmínkách azeotropické dehydratace za vzniku reakční směsi obsahující draselnou sůl 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-methylpyrazolu.

2) Po ochlazení byl do reakční směsi z kroku 1) přidán tetraethylamonium chlorid (0,1 g) a jodid draselný (0,1 g). Poté byl přidán benzensulfonylchlorid (0,27 g). Reakční směs se nechala reagovat 5,5 h při 55 °C za stálého míchání.

Po ukončení reakce byla reakční směs vlita do vody a extrahována ethylacetátem. Organická vrstva byla promyta vodou, vysušena bezvodým síranem sodným a zakoncentrována. Zbytek byl purifikován sloupcovou chromatografií na silikagelu za vzniku žádaného

3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonyl-benzoyl)-1-methyl-5-pyrazolyl benzensulfonátu (0,49 g) (sloučenina a-27). Teplota tání 175 - 178 °C. NMR spektrum:

¹H-NMR δppm [rozpouštědlo CDCl₃]

0,46-0,05 (m, 2H), 0,73-0,81 (m, 2H), 1,33-1,41 (m, 1H), 3,27 (s, 3H), 3,63 (s, 3H), 7,53-7,58 (m, 3H), 7,7 (t, 1H), 7,85 (d, 1H), 7,96 (d, 2H), 8,27 (s, 1H)

Příklad přípravy 6

Příprava 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-methyl-5-pyrazolyl n-propansulfonátu (sloučenina a-89)

Směs obsahující 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-methylpyrazol (0,4 g) (sloučenina a-11), toluen (20 ml), N,N-dimethylformamid (5 ml), tetraethylamonium bromid (5 mg) a n-propansulfonylchlorid (0,16 g) se nechala reagovat 12 h při 40°C za stálého míchání,

Po ukončení reakce byla reakční směs vlita do vody a extrahována ethylacetátem. Organická vrstva byla promyta nasyceným vodným roztokem chloridu sodného a vysušena bezvodým síranem sodným. Rozpouštědlo bylo oddestilováno za sníženého tlaku. Získaný zbytek byl purifikován sloupcovou chromatografií na silikagelu za vzniku žádaného 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-methyl-5-pyrazolyl n-propansulfonátu (0,34 g) (sloučenina a-89). Teplota tání 128 - 131 °C. NMR spektrum:

^1H -NMR δ ppm [rozpouštědlo CDCl_3]

0,43-0,51 (m,2H), 0,78-0,82 (m,2H), 1,12 (t,3H),
1,1-1,2 (m,1H), 2,0-2,1 (m,2H), 3,33 (s,3H), 3,53 (t,
2H), 3,82 (s,3H), 7,70 (d,1H), 7,96 (d,1H), 8,38
(s,1H)

Příklad přípravy 7

Příprava 5-benzyloxy-3-cyklopropyl-4-(4-trifluor-
methyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-methylpyrazolu
(sloučenina a-94)

Benzyl chlorid (0,14 g) byl přidán do směsi
obsahující 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-
-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-methylpyrazol
(0,4 g) (sloučenina a-11), suchý uhličitan draselný
(0,16 g), benzyltriethylamonium chlorid (5 mg), jodid
draselný (5 mg), toluen (20 ml), N,N-dimethylformamid
(5 ml) a směs se nechala reagovat 24 h při teplotě 50
až 70 °C za stálého míchání.

Po ukončení reakce byla reakční směs vlita do vody
a extrahována ethylacetátem. Organická vrstva byla
promyta nasyceným vodným roztokem chloridu sodného
a vysušena bezvodým síranem sodným. Rozpouštědlo bylo
oddestilováno za sníženého tlaku. Získaný zbytek byl
purifikován sloupcovou chromatografií na silikagelu za
vzniku žádaného 5-benzyloxy-3-cyklopropyl-4-(4-
-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-methylpyra-
zolu (sloučenina a-94). Teplota tání 154 - 157 °C. NMR
spektrum:

^1H -NMR δ ppm [rozpouštědlo CDCl_3]

0,68-0,71 (m, 2H), 0,85-0,88 (m, 2H), 1,8-2,0 (m, 1H),
3,35 (s, 3H), 3,42 (s, 3H), 5,00 (s, 2H), 7,11-7,12
(m, 2H), 7,26-7,30 (m, 2H), 7,58-7,60 (d, 1H), 8,34 (s, 1H)

Příklad přípravy 8

Příprava 5-(2-chlor-2-propenyloxy)-3-cyklopropyl-
-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-methyl-
pyrazolu (sloučenina a-213)

Směs obsahující 3-cyklopropyl-4-(4-trifluor-
methyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-methyl-
pyrazol (0,776 g) (sloučenina a-11), toluen (30 ml),
N,N-dimethylformamid (4 ml), tetraethylamonium bromid
(5 mg) a 2,3-dichlorpropen se nechala reagovat 1 h při
laboratorní teplotě a 4 h při teplotě 60 až 80 °C za
stálého míchání.

Po ukončení reakce byla reakční směs vlita do vody
a extrahována ethylacetátem. Organická vrstva byla
promyta nasyceným vodným roztokem chloridu sodného
a vysušena bezvodým síranem sodným. Rozpouštědlo bylo
oddestilováno. Získaný zbytek byl purifikován
sloupcovou chromatografií na silikagelu za vzniku
žádaného 5-(2-chlor-2-propenyloxy)-3-cyklopropyl-
-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-methyl-
pyrazolu (sloučenina a-213) (0,65 g). Teplota tání 180
- 111 °C. NMR spektrum:

¹H-NMR δppm [rozpouštědlo CDCl₃]

0,59-0,61 (m,2H), 0,84-0,86 (m,2H), 1,6-1,7 (m,1H),
3,38 (s,3H), 3,67 (s,3H), 4,68 (s,2H), 5,37-5,4
(d,2H), 7,62 (d,1H), 7,93 (d,1H), 8,38 (s,1H)

Příklad přípravy 9

Příprava 3-cyklopropyl-1-methyl-4-(2-methylthio-4-trifluormethylbenzoyl)-5-hydroxypyrazolu (sloučenina a-82), 3-cyklopropyl-1-methyl-4-(2-methylthio-4-trifluormethylbenzoyl)-5-pyrazolyl p-toluensulfonátu (sloučenina a-72) a 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-methyl-5-pyrazolyl p-toluensulfonátu (sloučenina a-12)

1) Do 200 ml autoklávu byly dány 4-jod-3-methylthiobenzotrifluorid (1,59 g) připravený podle následujícího příkladu 10, 3-cyklopropyl-5-hydroxy-1-methylpyrazol (1,38 g) (intermediát 1a-1), triethylamin (0,5 g), uhličitan draselný (3,1 g), palladium (II) bis(trifenylfosfin) dichlorid (0,22 g) a dioxan (40 ml), autokláv uzavřen a vnitřek propláchnut oxidem uhelnatým (tlak $6,37 \cdot 10^3$ kPa), reakce byla prováděna 8 h při 140 °C.

Po ukončení reakce bylo rozpouštědlo oddestilováno, zbytek rozpuštěn ve vodě a nerozpuštěný materiál odfiltrován. Filtrát byl promyt dichlormethanem. Promytý produkt byl okyselen (pH=1)

koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a extrahován dichlormethanem. Extrakt byl vysušen bezvodým síranem sodným a rozpouštědlo oddestilováno za vzniku 3-cyklopropyl-1-methyl-4-(2-methylthio-4-trifluor-methylbenzoyl)-5-hydroxypyrazolu (1,59 g) (sloučenina a-82) jako červenohnědé pevné látky.

2) Bez purifikace byly k 3-cyklopropyl-1-methyl-4-(2-methylthio-4-trifluormethylbenzoyl)-5-hydroxypyrazolu (1,59 g) připravenému v kroku 1) přidány toluen (20 ml), N,N-dimethylformamid (4 ml), p-toluensulfonylchlorid (0,94 g) a uhličitan draselný (0,34 g) a směs se nechala reagovat při 60 °C 3 h.

Po ukončení reakce byla do směsi přidána voda a směs extrahována ethylacetátem. Extrakt byl vysušen bezvodým síranem sodným a rozpouštědlo oddestilováno. Získaný zbytek byl purifikován sloupcovou chromatografií na silikagelu eluční směsí ethylacetát/hexan (1/4) za vzniku žádaného 3-cyklopropyl-1-methyl-4-(2-methylthio-4-trifluor-methylbenzoyl)-5-pyrazolyl p-toluensulfonátu (0,53 g) (sloučenina a-72). NMR spektrum:

¹H-NMR δppm [rozpouštědlo CDCl₃]

0,79 (m, 2H), 0,90 (m, 2H), 1,97 (m, 1H), 2,39 (s, 3H),
2,47 (s, 3H), 7,23 (d, 2H), 7,32 (d, 1H), 7,48 (s, 1H),
7,49 (d, 1H), 7,53 (d, 1H)

3) 3-cyklopropyl-1-methyl-4-(2-methylthio-4-trifluormethylbenzoyl)-5-pyrazolyl p-toluensulfonát (0,46 g) (sloučenina a-72) připravený v kroku 2) byl rozpuštěn v dichlormethanu (10 ml) a za chlazení ledem byla k roztoku přidána kyselina 85% m-chlorperbenzoová (0,47 g). Poté teplota reakční směsi vystoupila na laboratorní teplotu a směs se nechala reagovat přes noc za stálého míchání.

Po ukončení reakce byl přidán vodný roztok hydrogenuhličitanu sodného a směs extrahována dichlormethanem. Extrakt byl vysušen síranem sodným a rozpouštědlo oddestilováno. Získaný zbytek byl purifikován sloupcovou chromatografií na silikagelu eluční směsí ethylacetát/hexan (3/7) za vzniku žádaného 3-cyklopropyl-4-(4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-methyl-5-pyrazolyl p-toluensulfonátu (sloučenina a-12) (0,49 g).

Příklad přípravy 10

Příprava 4-jod-3-methylthiobenzotrifluoridu

1) Jodid sodný (123,85 g) byl přidán do roztoku 4-chlor-3-nitrobenzotrifluoridu (42,23 g) v N,N-dimethylformamidu (200 ml) a směs se nechala reagovat 17.h při 140 °C.

Po ukončení reakce byla reakční směs vlita do vody a extrahována ethylacetátem. Organická vrstva byla

promyta vodou a vysušena bezvodým síranem sodným. Rozpouštědlo bylo oddestilováno. Získaný zbytek byl purifikován sloupcovou chromatografií na silikagelu za vzniku 4-jod-3-nitrobenzotrifluoridu (44,15 g). NMR spektrum:

^1H -NMR δ ppm [rozpouštědlo CDCl_3]

7,52 (dd,1H), 8,11 (s,1H), 8,22 (d,1H)

2) Roztok 4-jod-3-nitrobenzotrifluoridu (30 g) připraveného v kroku 1) v kyselině octové (300 ml) byl zahříván na 85 až 95 °C a během 15 min postupně přidáno redukované železo (26,43 g). Reakční směs se nechala reagovat při této teplotě ještě 5 min.

Po ukončení reakce byla reakční směs ochlazená ledem a nerozpuštěné složky byly odfiltrovány přes celit. Filtrační koláč byl pečlivě promyt ethylacetátem, promývací roztok spojen s filtrátem a směs 5x promyta vodou. Organická vrstva byla vysušena bezvodým síranem sodným a rozpouštědlo oddastilováno za sníženého tlaku. Získaný zbytek byl purifikován sloupcovou chromatografií na silikagelu za vzniku olejovitého 3-amino-4-jodbenzotrifluoridu (25,52 g). NMR spektrum:

^1H -NMR δ ppm [rozpouštědlo CDCl_3]

6,70 (dd,1H), 6,93 (d,1H), 7,73 (d,1H)

3) K roztoku obsahujícím část amino-4-jodbenzotrifluoridu (5,1 g) připraveného v kroku 2), dimethyldisulfid (16,75 g) a chloroform (80 ml) byly současně přikapány roztok zbytku amino-4-jodbenzotrifluoridu (20,42 g) připraveného v kroku 2) v chloroformu (20 ml) a t-butylnitrit (11,92 g) při teplotě 25 až 30 °C. Po ukončení přikapávání se reakční směs nechala dále reagovat při laboratorní teplotě 16 h.

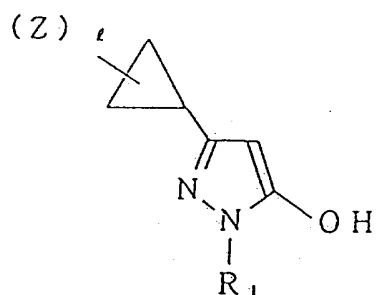
Po ukončení reakce byl přidán dichlormethan (200 ml) a směs promyta vodnou kyselinou chlorovodíkovou o pH 1 až 2. Dále byla organická vrstva promyta vodou a vysušena bezvodým síranem sodným. Rozpouštědlo bylo oddestilováno za sníženého tlaku. Získaný zbytek byl purifikován sloupcovou chromatografií na silikagelu za vzniku olejovitého 4-jod-3-methylthiobenzotrifluoridu (19,89 g). NMR spektrum:

^1H -NMR δ ppm [rozpouštědlo CDCl_3]

2,51 (s,3H), 7,08 (dd,1H), 7,26 (d,1H), 7,90 (dd,1H)

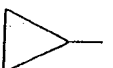
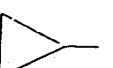
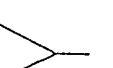
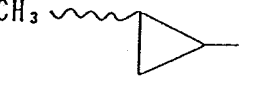
Ostatní předkládané sloučeniny lze připravit podle výše uvedených příkladů příprav, nebo podle postupů příprav uvedených v popisné části.

Typické příklady intermediátů obecného vzorce II jsou uvedeny v tabulce 1, typické příklady intermediátů obecného vzorce IV jsou uvedeny v tabulkách 2a a 2b, typické příklady intermediátů obecného vzorce IX jsou uvedeny v tabulce 3 a typické příklady předkládaných sloučenin obecného vzorce I jsou uvedeny v tabulkách 4a a 4b.



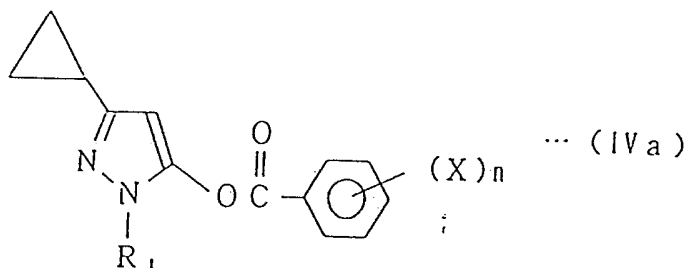
... (II)

Tabulka 1

Inter- mediát 8.	R ₁	(Z) 	Fyzikální vlastnosti
1 a - 1	CH ₃		t.t. 95 - 121 °C
1 a - 2	CH ₂ CH ₃		
1 a - 3	n-C ₃ H ₇		
1 a - 4	n-C ₄ H ₉		
1 a - 5	CH(CH ₃) ₂		
1 b - 1	CH ₃	CH ₃ 	
1 b - 2	CH ₂ CH ₃	CH ₃ 	
1 b - 3	n-C ₃ H ₇	CH ₃ 	
1 b - 4	n-C ₄ H ₉	CH ₃ 	
1 b - 5	CH(CH ₃) ₂	CH ₃ 	

15.12.98

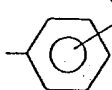
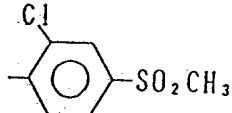
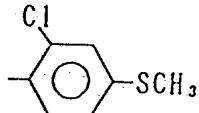
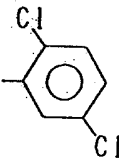
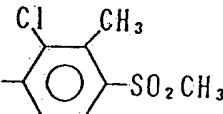
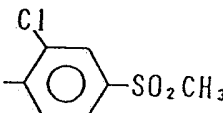
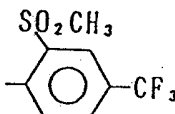
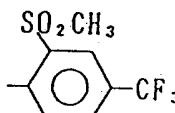
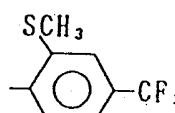
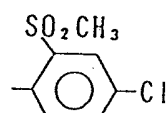
63



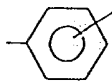
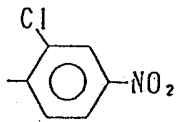
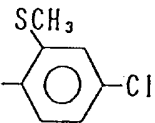
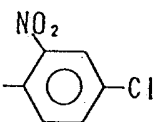
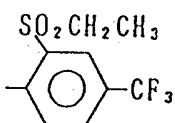
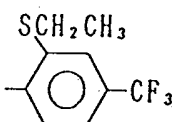
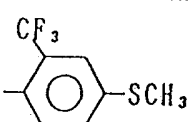
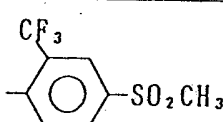
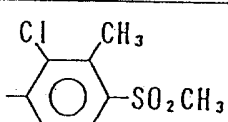
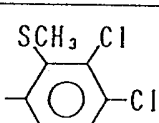
Tabulka 2a

Inter- mediát č.	R_1	$(X)_n$	Fyzikální vlastnosti
2 a - 1	CH_3		
2 a - 2	CH_3		t.t. 84–87°C
2 a - 3	CH_3		t.t. 148–150°C
2 a - 4	CH_3		
2 a - 5	CH_3		t.t. 99–102°C
2 a - 6	CH_3		
2 a - 7	CH_2CH_3		t.t. 61–63°C
2 a - 8	CH_3		

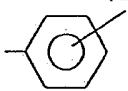
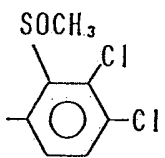
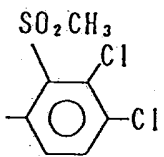
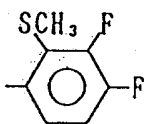
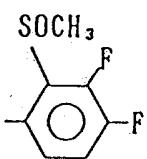
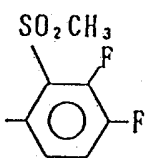
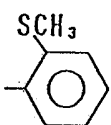
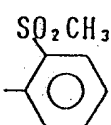
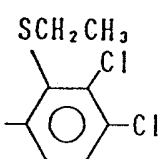
Tabulka 2a /pokračování/

Inter- mediát	R ₁	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
2 a - 9	CH ₂ CH ₃		t.t. 96-99°C
2 a - 10	CH ₃		viskózní
2 a - 11	CH ₃		
2 a - 12	CH ₂ CH ₃		
2 a - 13	n-C ₃ H ₇		
2 a - 14	CH ₂ CH ₃		t.t. 94-97°C
2 a - 15	CH(CH ₃) ₂		
2 a - 16	CH ₃		olejovitý
2 a - 17	CH ₃		t.t. 136-140 °C

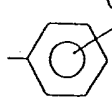
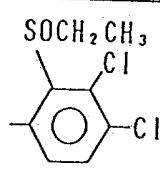
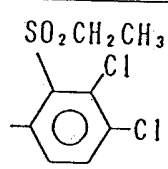
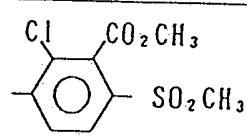
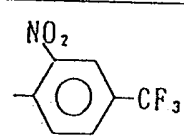
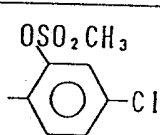
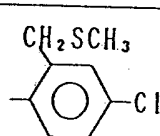
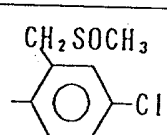
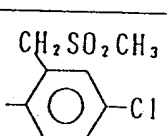
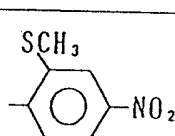
Tabulka 2a /pokračování/

Inter- mediát	R ₁	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
2 a - 18	CH ₃		
2 a - 19	CH ₃		t.t. 90–93 °C
2 a - 20	CH ₂ CH ₃		
2 a - 21	CH ₃		viskózní
2 a - 22	CH ₃		viskózní
2 a - 23	CH ₃		viskózní
2 a - 24	CH ₃		t.t. 146 – 149 °C
2 a - 25	CH ₃		t.t. 125 – 130 °C
2 a - 26	CH ₃		

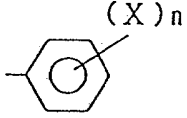
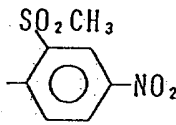
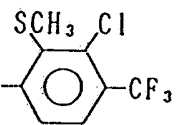
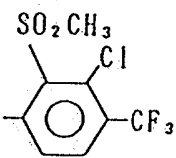
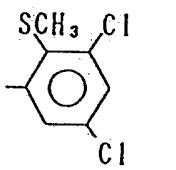
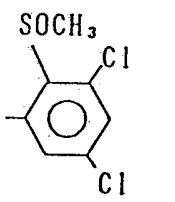
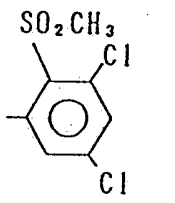
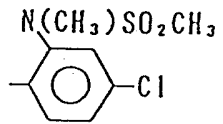
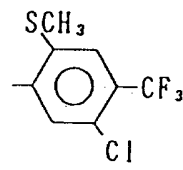
Tabulka 2a /pokračování/

Intermediát	R_1	$(X)_n$ 	Fyzikální vlastnosti
2 a - 27	CH_3		
2 a - 28	CH_3		t.t., 134 - 136 °C
2 a - 29	CH_3		
2 a - 30	CH_3		
2 a - 31	CH_3		
2 a - 32	CH_3		
2 a - 33	CH_3		
2 a - 34	CH_3		

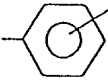
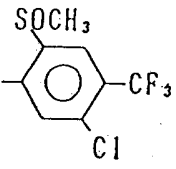
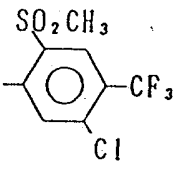
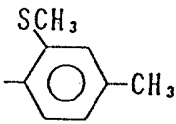
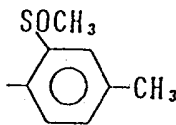
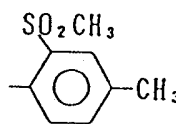
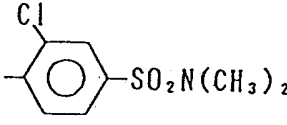
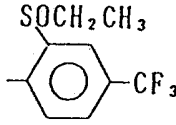
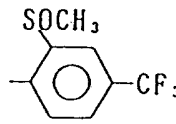
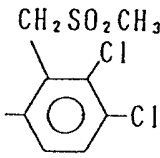
Tabulka 2a /pokračování/

Inter- mediát	R ₁	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
2 a - 35	CH ₃		
2 a - 36	CH ₃		
2 a - 37	CH ₃		
2 a - 38	CH ₃		
2 a - 39	CH ₃		
2 a - 40	CH ₃		
2 a - 41	CH ₃		
2 a - 42	CH ₃		
2 a - 43	CH ₃		t. t. 118 - 122 °C

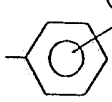
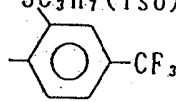
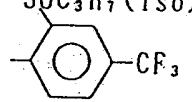
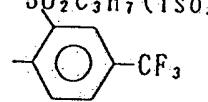
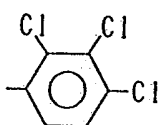
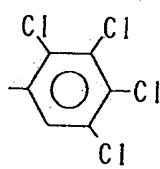
Tabulka 2a /pokračování/

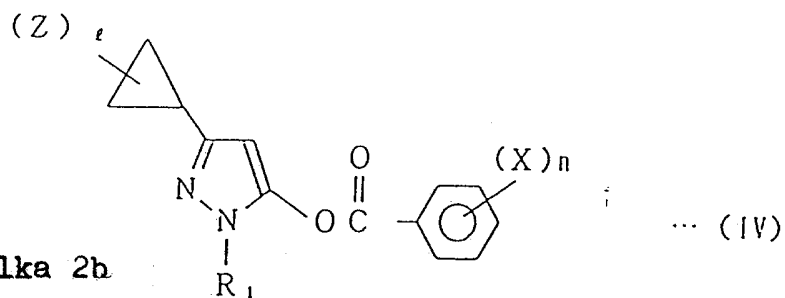
Inter- mediát č.	R ₁		Fyzikální vlastnosti
2 a - 44	CH ₃		
2 a - 45	CH ₃		viskózní
2 a - 46	CH ₃		
2 a - 47	CH ₃		
2 a - 48	CH ₃		
2 a - 49	CH ₃		
2 a - 50	CH ₃		
2 a - 51	CH ₃		

Tabulka 2a /pokračování/

Inter- mediát č.	R ₁	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
2 a - 52	CH ₃		
2 a - 53	CH ₃		
2 a - 54	CH ₃		
2 a - 55	CH ₃		
2 a - 56	CH ₃		
2 a - 57	CH ₃		
2 a - 58	CH ₃		
2 a - 59	CH ₃		
2 a - 60	CH ₃		

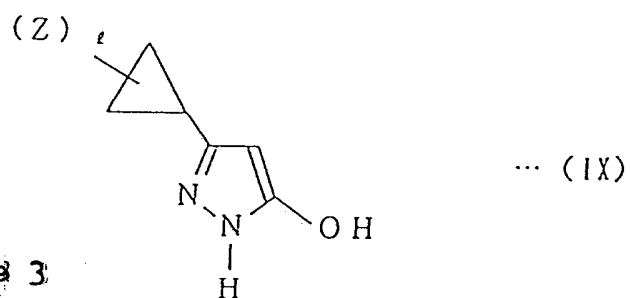
Tabulka 2a /pokračování/

Intermediát č.	R_1	$(X)_n$ 	Fyzikální vlastnosti
2 a - 61	CH_3	$SC_3H_7 (iso)$ 	
2 a - 62	CH_3	$SDC_3H_7 (iso)$ 	
2 a - 63	CH_3	$SO_2C_3H_7 (iso)$ 	
2 a - 64	CH_3		
2 a - 65	CH_3		

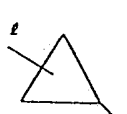
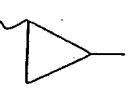


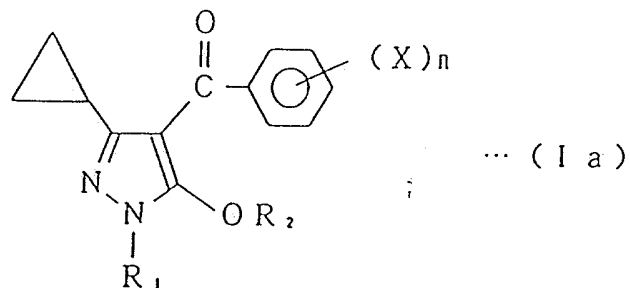
Tabulka 2b

Interme- diát č.	R ₁	(Z)	(X) _n	Fyzikální vlastnosti
2 b - 1	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₃ CF ₃	viskózní
2 b - 2	CH ₂ CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₃ CF ₃	
2 b - 3	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₃ Cl	
2 b - 4	CH ₃	CH ₃	CF ₃ SO ₂ CH ₃	
2 b - 5	CH ₃	CH ₃	SCH ₃ CF ₃	
2 b - 6	CH ₃	CH ₃	Cl CH ₃ SO ₂ CH ₃	



Tabulka 3

Inter- mediát č.	(Z) 	Fyzikální vlastnosti
3 - 1		t.t. 213 - 217 °C
3 - 2	CH ₃ 	



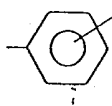
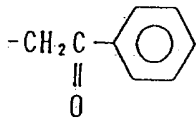
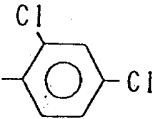
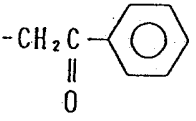
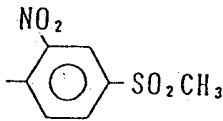
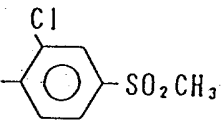
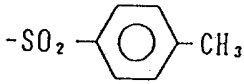
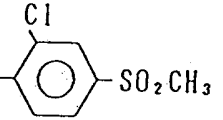
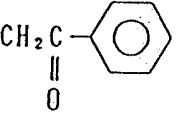
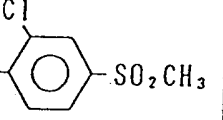
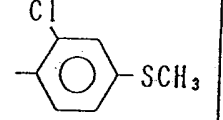
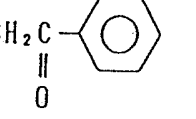
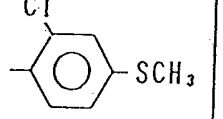
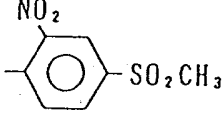
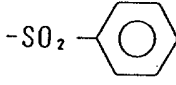
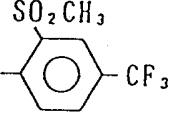
Tabulka 4a

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n	Fyzikální vlastnosti
a - 1	CH ₃	H		t.t. 131-133°C
a - 2	CH ₃	-SO ₂ --CH ₃		Refrakční index 43.4 n _D 1.5779
a - 3	CH ₃	H		t.t. 65-70°C
a - 4	CH ₃	-SO ₂ --CH ₃		t.t. 130-133°C
a - 5	CH ₃	H		t.t. 163-166°C
a - 6	CH ₃	-SO ₂ --CH ₃		t.t. 172-174°C
a - 7	CH ₃	-CH ₂ C(=O)-		t.t. 145-147°C
a - 8	CH ₃	H		t.t. 112-115°C

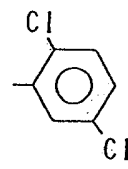
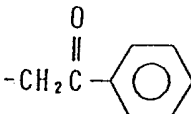
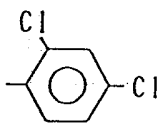
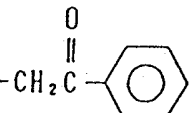
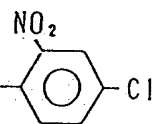
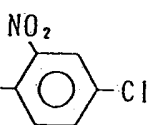
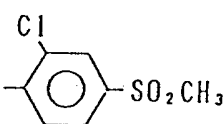
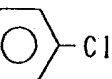
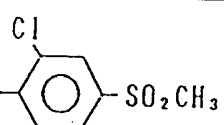
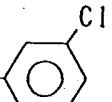
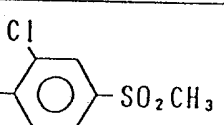
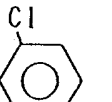
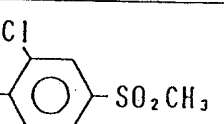
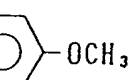
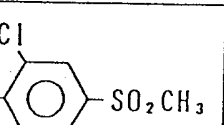
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n	Fyzikální vlastnosti
a - 9	CH ₃			t.t. 115 - 118°C
a - 10	CH ₃			t.t. 126 - 129°C
a - 11	CH ₃	H		t.t. 153 - 157°C
a - 12	CH ₃			t.t. 135 - 138°C
a - 13	CH ₃			t.t. 124 - 127°C
a - 14	CH ₃			t.t. 112 - 115°C
a - 15	CH ₃	H		t.t. 115 - 122°C
a - 16	CH ₃			t.t. 146 - 148°C
a - 17	CH ₃			viskózní
a - 18	CH ₂ CH ₃	H		t.t. 74 - 77°C

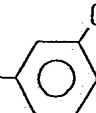
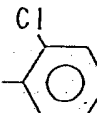
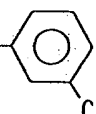
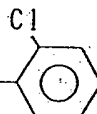
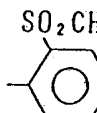
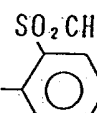
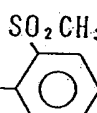
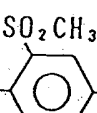
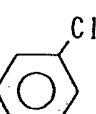
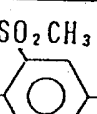
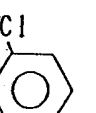
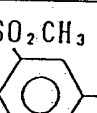
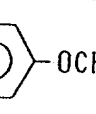
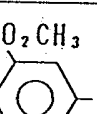
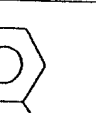
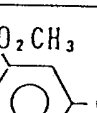
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a - 19	CH ₂ CH ₃			viskózní
a - 20	CH ₃			t.t. 181 - 183°C
a - 21	CH ₂ CH ₃	H		t.t. 158 - 161°C
a - 22	CH ₂ CH ₃			t.t. 116 - 118°C
a - 23	CH ₂ CH ₃			t.t. 146 - 148°C
a - 24	CH ₃	H		t.t. 111 - 114°C
a - 25	CH ₃			refrakční index 46.6 n _D 1.6001
a - 26	CH ₃	H		t.t. 140 - 145°C
a - 27	CH ₃			t.t. 175 - 178°C

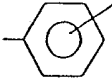
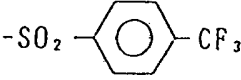
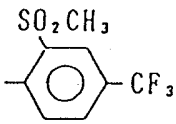
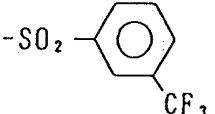
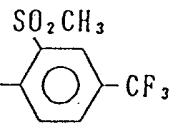
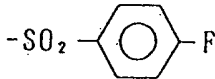
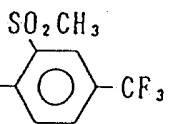
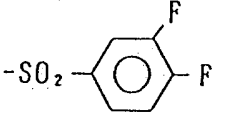
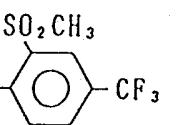
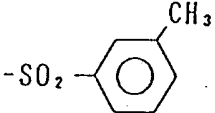
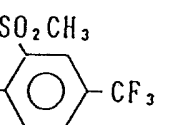
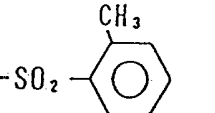
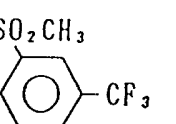
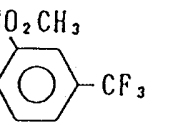
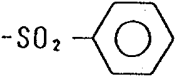
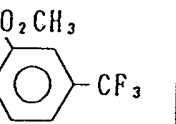
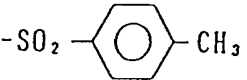
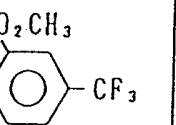
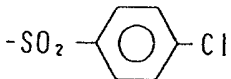
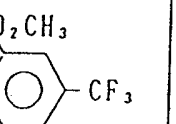
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n	Fyzikální vlastnosti
a - 28	CH ₃	-SO ₂ -  -CH ₃		
a - 29	CH ₃			
a - 30	CH ₃			
a - 31	CH ₂ CH ₃	-SO ₂ - 		
a - 32	CH ₂ CH ₃	-SO ₂ - 		
a - 33	CH ₃	-SO ₂ - 		
a - 34	CH ₃	-SO ₂ - 		
a - 35	CH ₃	-SO ₂ - 		
a - 36	CH ₃	-SO ₂ - 		

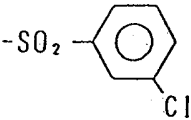
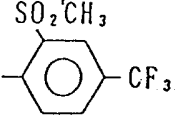
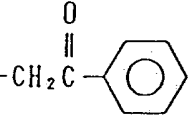
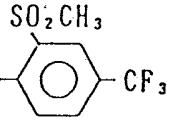
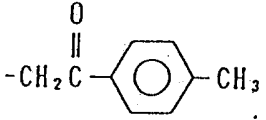
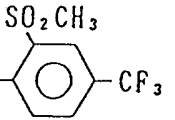
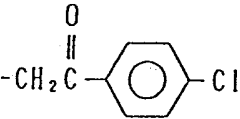
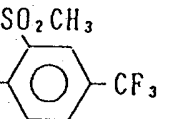
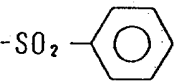
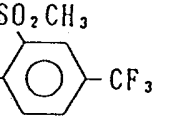
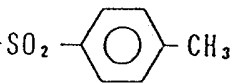
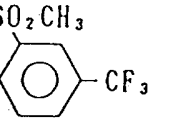
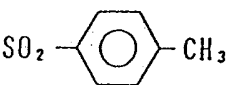
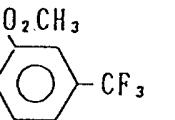
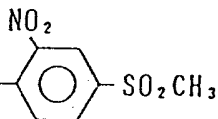
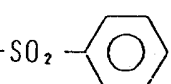
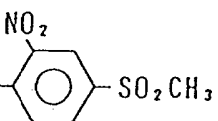
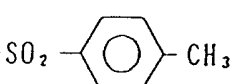
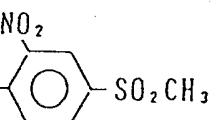
Tabulka 4a /pokračování/

Sloučenina č.	R_1	R_2	$(X)_n$	Fyzikální vlastnosti
a - 37	CH_3	$-SO_2-$ 		
a - 38	CH_3	$-SO_2-$ 		
a - 39	CH_3	$-SO_2CH_3$		t.t. 143 - 146°C
a - 40	CH_3	$-SO_2CH_2CH_3$		t.t. 127 - 130.5°C
a - 41	CH_3	$-SO_2-$ 		t.t. 117 - 120°C
a - 42	CH_3	$-SO_2-$ 		t.t. 196 - 199°C
a - 43	CH_3	$-SO_2-$ 		t.t. 157 - 160°C
a - 44	CH_3	$-SO_2-$ 		t.t. 168 - 171°C
a - 45	CH_3	$-SO_2-$ 		t.t. 157 - 160°C
a - 46	CH_3	$-SO_2-$ 		-

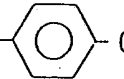
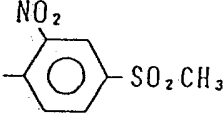
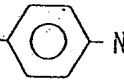
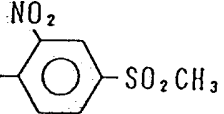
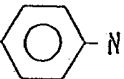
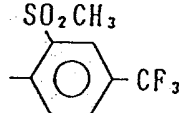
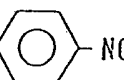
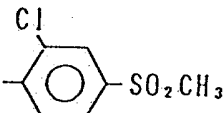
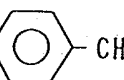
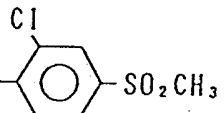
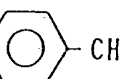
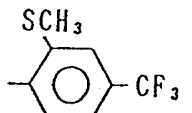
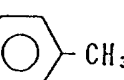
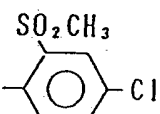
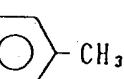
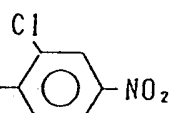
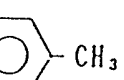
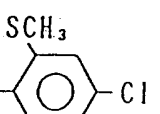
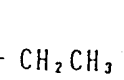
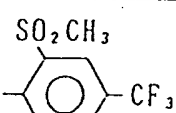
Tabulka 4a /pokračování/

Sloučenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a - 47	CH ₃			t.t. 185 - 188°C
a - 48	CH ₃			t.t. 124 - 127°C
a - 49	CH ₃			t.t. 152 - 155°C
a - 50	CH ₃			
a - 51	CH ₃			t.t. 166 - 169°C
a - 52	CH ₃			t.t. 145 - 149°C
a - 53	CH ₃	-SO ₂ C ₄ H ₉ (n)		t.t. 142 - 145°C
a - 54	CH ₂ CH ₃			
a - 55	CH ₂ CH ₃			t.t. 156 - 159°C
a - 56	CH ₂ CH ₃			-

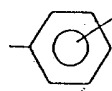
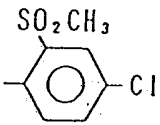
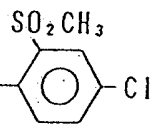
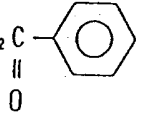
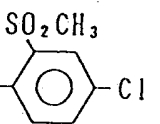
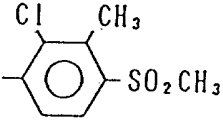
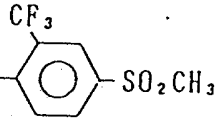
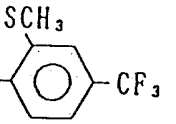
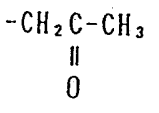
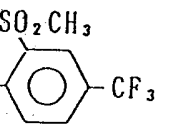
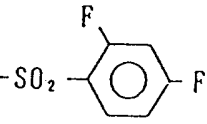
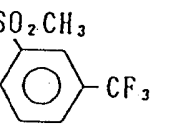
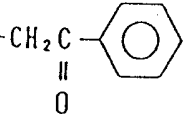
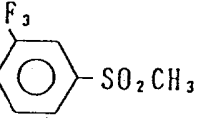
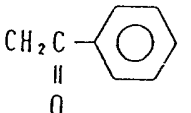
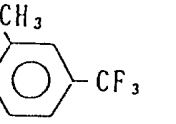
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n	Fyzikální vlastnosti
a - 57	CH ₂ CH ₃			
a - 58	CH ₂ CH ₃			t.t. 136 - 138°C
a - 59	CH ₃			viskózní
a - 60	CH ₃			viskózní
a - 61	CH(CH ₃) ₂			
a - 62	CH(CH ₃) ₂			
a - 63	n-C ₃ H ₇			
a - 64	CH ₃	-SO ₂ CH ₃		
a - 65	CH ₃			
a - 66	CH ₃			

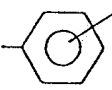
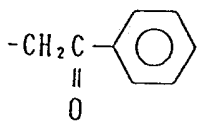
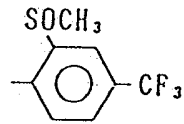
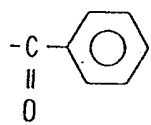
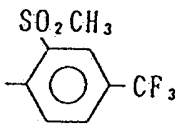
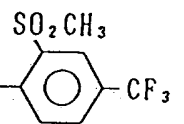
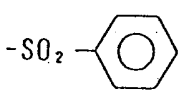
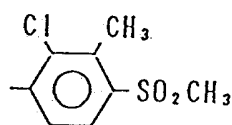
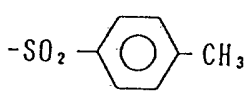
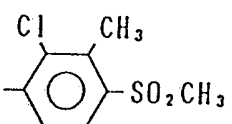
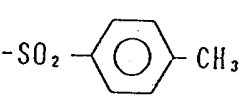
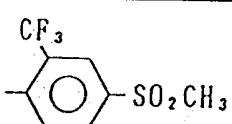
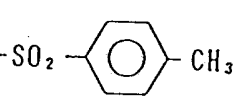
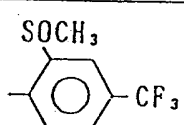
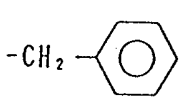
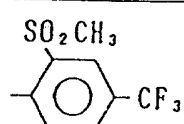
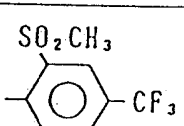
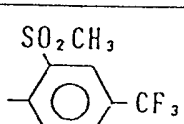
Tabulka 4a /pokračování/

Sloučenina č.	R_1	R_2	$(X)_n$	Fyzikální vlastnosti
a - 67	CH_3	$-SO_2-$  $-Cl$		
a - 68	CH_3	$-SO_2-$  $-NO_2$		
a - 69	CH_3	$-SO_2-$  $-NO_2$		t.t. 208 - 211°C
a - 70	CH_3	$-SO_2-$  $-NO_2$		
a - 71	$n-C_3H_7$	$-SO_2-$  $-CH_3$		
a - 72	CH_3	$-SO_2-$  $-CH_3$		t.t. 107 - 109°C
a - 73	CH_3	$-SO_2-$  $-CH_3$		t.t. 158 - 164°C
a - 74	CH_3	$-SO_2-$  $-CH_3$		
a - 75	CH_3	$-SO_2-$  $-CH_3$		
a - 76	CH_3	$-SO_2-$  $-CH_2CH_3$		viskózní

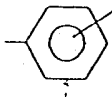
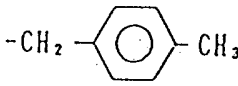
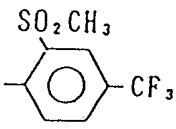
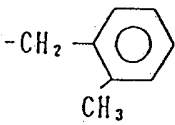
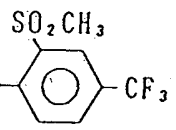
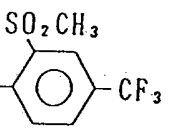
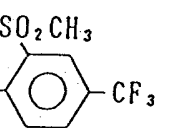
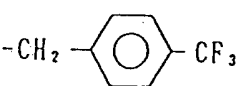
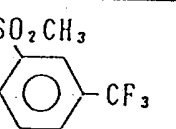
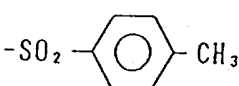
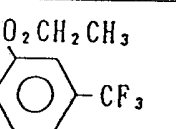
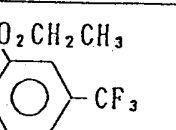
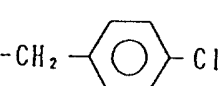
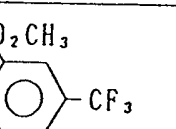
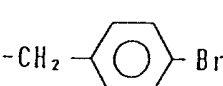
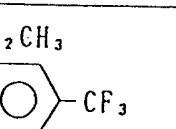
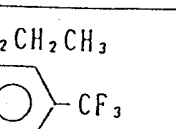
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a - 77	CH ₃	H		t.t. 190 - 204°C
a - 78	CH ₃	-SO ₂ CH ₃		t.t. 134 - 138°C
a - 79	CH ₃			t.t. 137 - 139°C
a - 80	CH ₃	H		t.t. 177 - 180°C
a - 81	CH ₃	H		t.t. 141 - 143°C
a - 82	CH ₃	H		t.t. 107 - 110°C
a - 83	CH ₃			viskózní
a - 84	CH ₃			t.t. 189 - 193°C
a - 85	CH ₃			t.t. 113 - 115°C
a - 86	CH ₃			t.t. 146 - 148°C

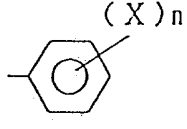
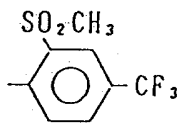
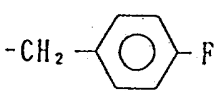
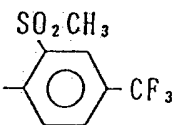
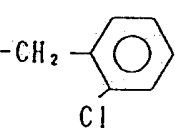
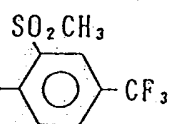
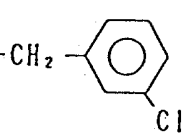
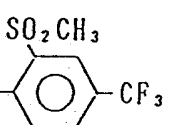
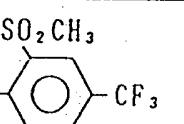
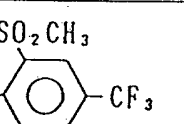
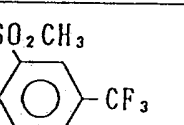
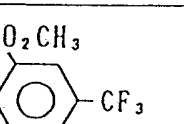
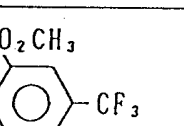
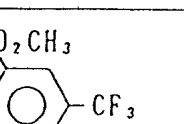
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a - 87	CH ₃			t.t. 148 - 151°C
a - 88	CH ₃			t.t. 137 - 141°C
a - 89	CH ₃	-SO ₂ C ₃ H ₇ (n)		t.t. 128 - 131°C
a - 90	CH ₃			viskózní
a - 91	CH ₃			t.t. 188 - 192°C
a - 92	CH ₃			viskózní
a - 93	CH ₃			t.t. 128 - 131°C
a - 94	CH ₃			t.t. 154 - 157°C
a - 95	CH ₃	-CH ₂ CN		t.t. 135 - 140°C
a - 96	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		refrakční index 44.5 n _D 1.5133

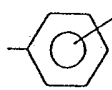
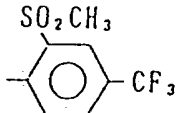
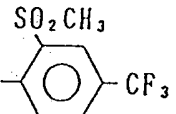
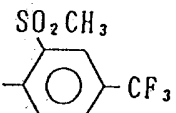
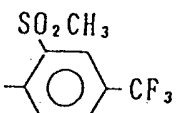
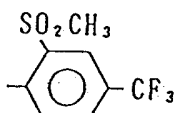
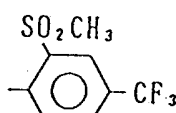
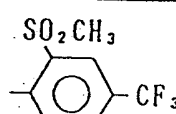
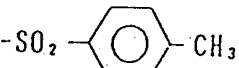
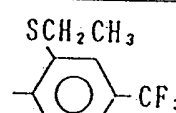
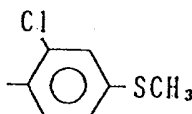
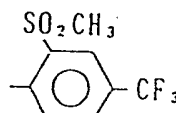
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a - 97	CH ₃			t.t. 161 - 163°C
a - 98	CH ₃			t.t. 163 - 166°C
a - 99	CH ₃	-CH ₂ C≡CH		t.t. 123 - 127°C
a - 100	CH ₃	-CH ₂ CH ₃		t.t. 125 - 128°C
a - 101	CH ₃			t.t. 159 - 161°C
a - 102	CH ₃			t.t. 63 - 70°C
a - 103	CH ₃	-SO ₂ C ₃ H ₇ (n)		t.f. 130 - 133°C
a - 104	CH ₃			t.t. 151 - 154°C
a - 105	CH ₃			t.t. 160 - 163°C
a - 106	CH ₃	H		t.t. 140 - 143°C

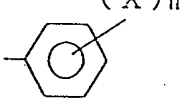
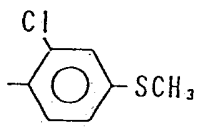
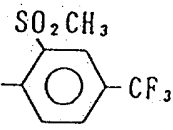
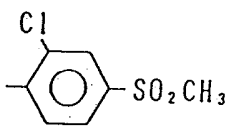
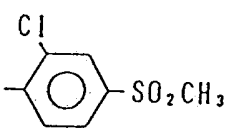
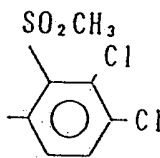
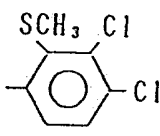
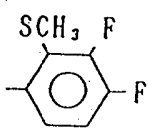
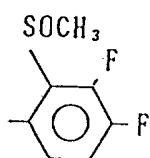
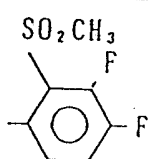
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R_1	R_2		Fyzikální vlastnosti
a -107	CH_2CH_3	H		t.t. 109 - 114°C
a -108	CH_3			
a -109	CH_3			
a -110	CH_3			
a -111	CH_3	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$		
a -112	CH_3	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$		
a -113	CH_3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2\text{COCH}_3 \end{array}$		viskózní
a -114	CH_3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$		
a -115	CH_3	$-\text{CH}_3$		
a -116	CH_3	$-\text{C}_3\text{H}_7(n)$		viskózní

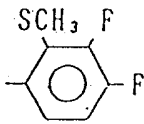
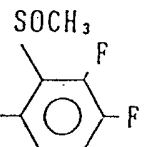
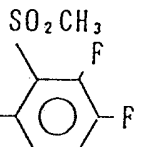
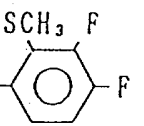
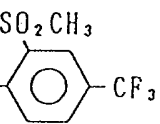
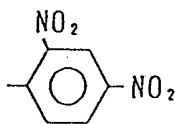
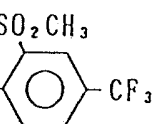
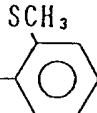
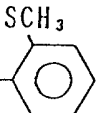
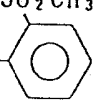
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a -117	CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)		
a -118	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CCH}_3 \end{array}$		t.t. 156 - 158°C
a -119	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$		
a -120	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7 \text{ (n)} \end{array}$		t.t. 143 - 145°C
a -121	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9 \text{ (n)} \end{array}$		
a -122	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array}$		t.t. 179 - 182°C
a -123	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \end{array}$		
a -124	CH ₃			
a -125	CH ₃	-SO ₂ N(CH ₃) ₂		t.t. 116 - 118°C
a -126	CH ₃	-SO ₂ N(CH ₃) ₂		t.t. 154 - 158°C

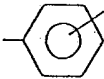
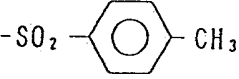
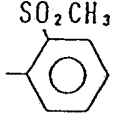
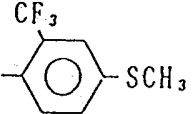
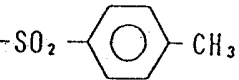
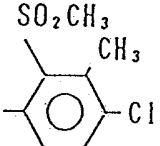
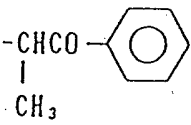
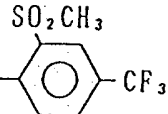
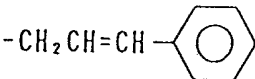
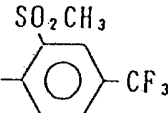
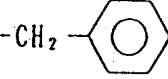
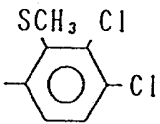
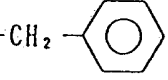
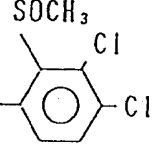
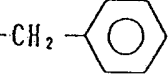
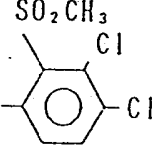
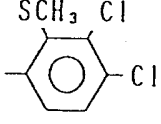
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂		Fyzikální vlastnosti
a -127	CH ₃	-CON(CH ₃) ₂		t.t. 136 - 138°C
a -128	CH ₃	-CON(CH ₃) ₂		
a -129	CH ₃	-SO ₂ N(CH ₃) ₂		t.t. 50 - 60°C
a -130	CH ₃	-CON(CH ₃) ₂		t.t. 200 - 203°C
a -131	CH ₃	-SO ₂ -  -CH ₃		t.t. 57 - 60°C
a -132	CH ₃	-SO ₂ -  -CH ₃		viskózní
a -133	CH ₃	-SO ₂ -  -CH ₃		t.t. 105 - 107°C
a -134	CH ₃	-SO ₂ -  -CH ₃		t.t. 131 - 133°C
a -135	CH ₃	-SO ₂ -  -CH ₃		t.t. 169 - 172°C

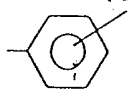
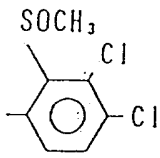
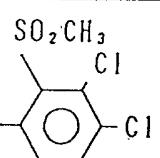
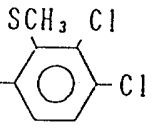
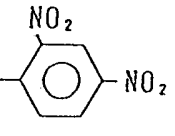
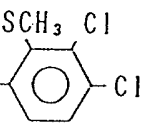
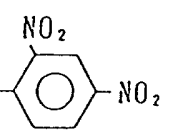
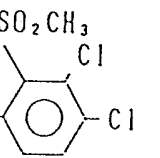
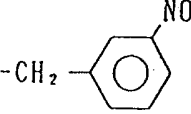
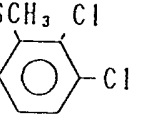
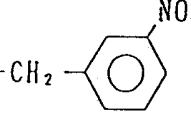
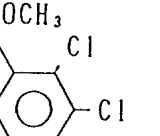
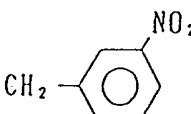
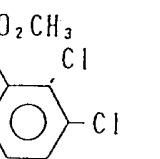
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n	Fyzikální vlastnosti
a -136	CH ₃	-CH ₂ - 		olejovitý
a -137	CH ₃	-CH ₂ - 		viskózní
a -138	CH ₃	-CH ₂ - 		t.t. 125 - 128°C
a -139	CH ₃	H		olejovitý
a -140	CH ₃	-CH-  CH ₃		t.t. 139 - 142°C
a -141	CH ₃			t.t. 150 - 151°C
a -142	CH ₃	H		t.t. 95 - 103°C
a -143	CH ₃	-SO ₂ -  -CH ₃		t.t. 92 - 96°C
a -144	CH ₃	H		t.t. 60 - 70°C

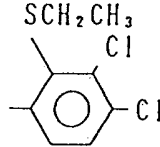
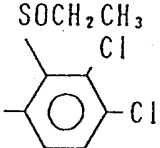
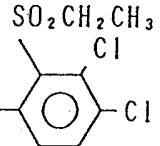
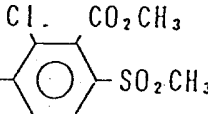
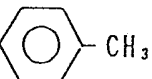
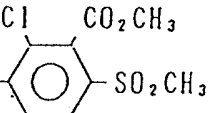
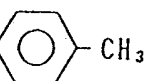
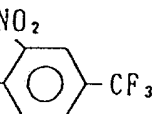
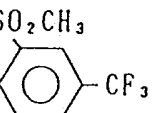
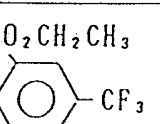
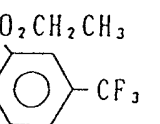
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a -145	CH ₃			t.t. 75 - 80°C
a -146	CH ₃	H		t.t. 70 - 85°C
a -147	CH ₃			
a -148	CH ₃			t.t. 152 - 153°C
a -149	CH ₃			viskózní
a -150	CH ₃			viskózní
a -151	CH ₃			viskózní
a -152	CH ₃			t.t. 157 - 160°C
a -153	CH ₃	-SO ₂ C ₃ H ₇ (n)		t.t. 82 - 85°C

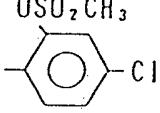
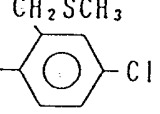
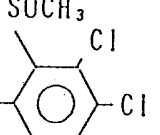
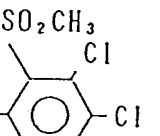
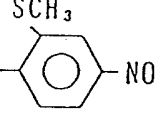
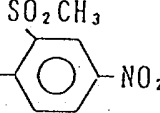
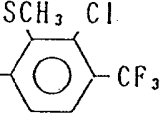
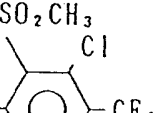
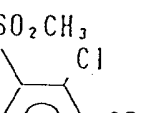
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a -154	CH ₃	-SO ₂ C ₃ H ₇ (n)		viskózní
a -155	CH ₃	-SO ₂ C ₃ H ₇ (n)		t.t. 165 - 169°C
a -156	CH ₃	H		viskózní
a -157	CH ₃			viskózní
a -158	CH ₃			t.t. 120 - 130°C
a -159	CH ₃			viskózní
a -160	CH ₃			t.t. 177 - 178°C
a -161	CH ₃			t.t. 173 - 175°C

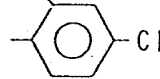
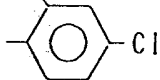
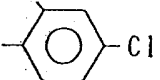
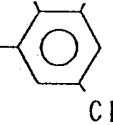
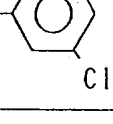
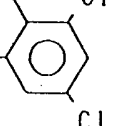
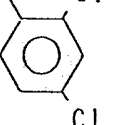
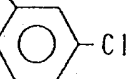
Tabulka 4a /pokračování/

Sloučenina č.	R_1	R_2	$(X)_n$	Fyzikální vlastnosti
a -162	CH_3	$-CH_2-$ 		viskózní
a -163	CH_3	$-CH_2-$ 		viskózní
a -164	CH_3	$-CH_2-$ 		t.t. 65 - 75°C
a -165	CH_3	H		t.t. 208°C
a -166	CH_3	$-SO_2-$  $-CH_3$		t.t. 144 - 147°C
a -167	CH_3	$-SO_2-$  $-CH_3$		t.t. 120 - 141°C
a -168	CH_3	$-CH_2CO-C(CH_3)_3$		t.t. 140 - 144°C
a -169	CH_3	$-CH_2-$ 		t.t. 119 - 122°C
a -170	CH_3	$-CH_2C\equiv CH$		olejovitý

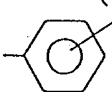
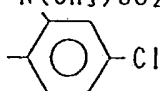
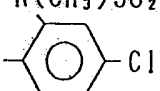
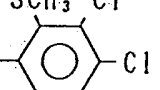
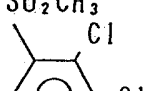
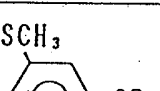
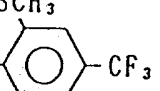
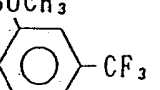
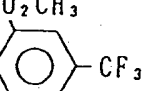
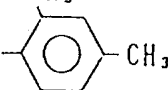
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čepina	R ₁	R ₂	(X) _n	Fyzikální vlastnosti
a -171	CH ₃	-CH ₂ - 		viskózní
a -172	CH ₃	H		olejovitý
a -173	CH ₃	-CH ₂ CN		viskózní
a -174	CH ₃	-CH ₂ CN		viskózní
a -175	CH ₃	-SO ₂ -  -CH ₃		t.t. 153 - 156°C
a -176	CH ₃	-SO ₂ -  -CH ₃		viskózní
a -177	CH ₃	-SO ₂ -  -CH ₃		viskózní
a -178	CH ₃	-SO ₂ -  -CH ₃		viskózní
a -179	CH ₃	-SO ₂ C ₃ H ₇ (n)		t.t. 140 - 144°C

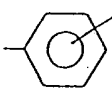
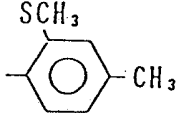
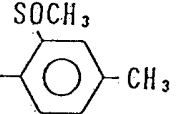
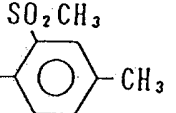
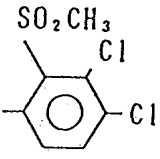
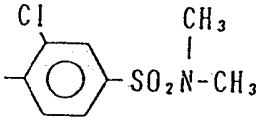
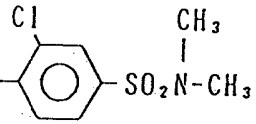
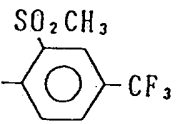
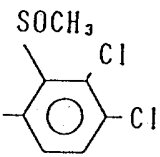
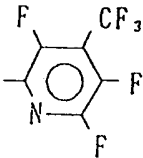
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a -180	CH ₃	-CH ₂ - 	CH ₂ SCH ₃ 	viskózní
a -181	CH ₃	-CH ₂ - 	CH ₂ SOCH ₃ 	viskózní
a -182	CH ₃	-CH ₂ - 	CH ₂ SO ₂ CH ₃ 	t.t. 55 - 62°C
a -183	CH ₃	H	SCH ₃ Cl 	viskózní
a -184	CH ₃	-CH ₂ - 	SCH ₃ Cl 	viskózní
a -185	CH ₃	-CH ₂ - 	SOCH ₃ Cl 	t.t. 154 - 155°C
a -186	CH ₃	-CH ₂ - 	SO ₂ CH ₃ Cl 	t.t. 165 - 167°C
a -187	CH ₃	H	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃ 	t.t. 50 - 58°C

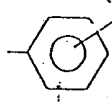
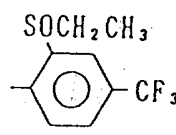
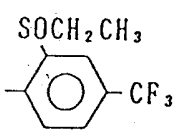
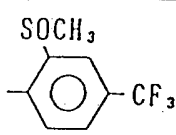
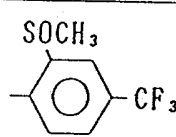
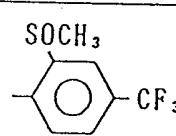
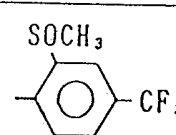
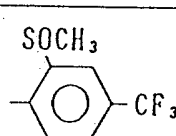
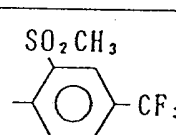
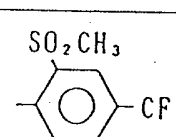
Tabulka 4a /pokračování/

Sloučenina č.	R_1	R_2	$(X)_n$ 	Fyzikální vlastnosti
a -188	CH_3	$-SO_2C_3H_7 (n)$	$N(CH_3)SO_2CH_3$ 	t.t. 181 - 184°C
a -189	CH_3	$-SO_2$  $-CH_3$	$N(CH_3)SO_2CH_3$ 	t.t. 70 - 73°C
a -190	CH_3	$-CH_2C\equiv CH$	SCH_3 Cl 	viskózní
a -191	CH_3	$-CH_2C\equiv CH$	SO_2CH_3 Cl 	t.t. 40 - 50°C
a -192	CH_3	H	SCH_3 CF_3 Cl 	viskózní
a -193	CH_3	$-CH_2$ 	SCH_3 CF_3 Cl 	t.t. 107 - 110°C
a -194	CH_3	$-CH_2$ 	$SOCH_3$ CF_3 Cl 	t.t. 48 - 52°C
a -195	CH_3	$-CH_2$ 	SO_2CH_3 CF_3 Cl 	t.t. 140 - 148°C
a -196	CH_3	H	SCH_3 CH_3 	t.t. 115 - 130°C

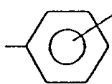
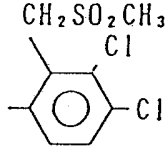
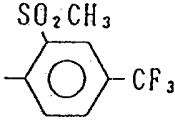
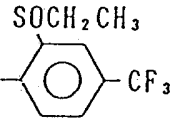
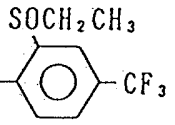
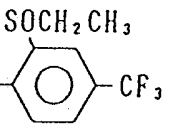
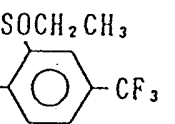
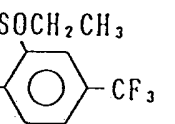
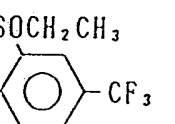
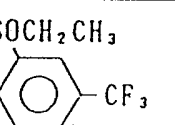
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a -197	CH ₃	-CH ₂ - 		t.t. 79 - 93°C
a -198	CH ₃	-CH ₂ - 		t.t. 114 - 125°C
a -199	CH ₃	-CH ₂ - 		t.t. 143 - 146°C
a -200	CH ₃	-CH ₂ CO- 		t.t. 173 - 178°C
a -201	CH ₃	H		t.t. 155 - 156°C
a -202	CH ₃	-SO ₂ -  -CH ₃		t.t. 150 - 151°C
a -203	CH ₃	-SO ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂		t.t. 183 - 188°C
a -204	CH ₃	-CH ₂ CO- 		viskózní
a -205	CH ₃			t.t. 111 - 126°C

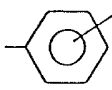
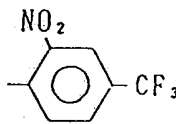
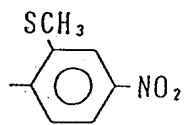
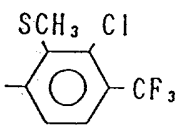
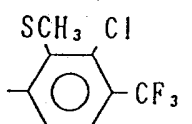
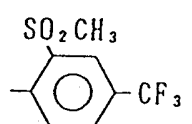
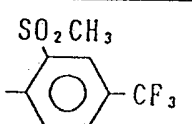
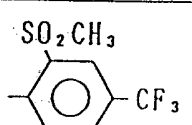
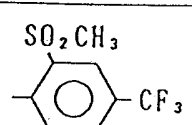
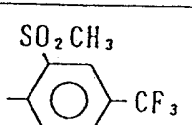
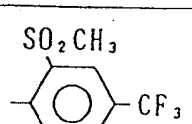
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a -206	CH ₃	-CH ₂ C≡CH		olejovitý
a -207	CH ₃	-SO ₂ C ₃ H ₇ (n)		viskózní
a -208	CH ₃	-SO ₂ C ₃ H ₇ (n)		t.t. 134 - 135°C
a -209	CH ₃	-CH ₂ C≡CH		viskózní
a -210	CH ₃	-CH ₂ - 		viskózní
a -211	CH ₃	H		t.t. 122 - 138°C
a -212	CH ₃	-CH ₂ CN		viskózní
a -213	CH ₃	-CH ₂ C=CH ₂ Cl		t.t. 108 - 111°C
a -214	CH ₃	-SO ₂ (CH ₂) ₃ Cl		t.t. 113 - 118°C

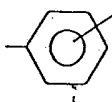
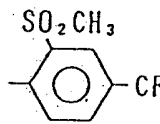
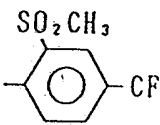
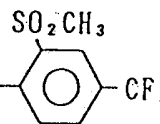
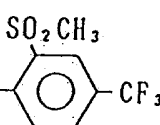
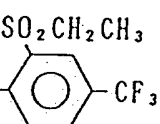
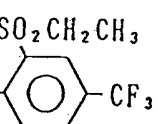
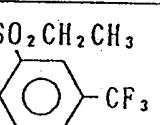
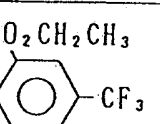
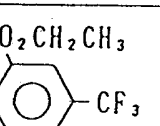
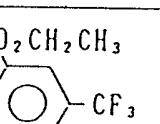
Tabulka 4a. /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a -215	CH ₃	-CH ₂ - 		t.t. 50 - 60°C
a -216	CH ₃	-CO(CH ₂) ₃ Cl		t.t. 133 - 135°C
a -217	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		viskózní
a -218	CH ₃	-CH ₂ CN		viskózní
a -219	CH ₃	-CH ₂ - 		viskózní
a -220	CH ₃	-SO ₂ CH ₃		t.t. 125 - 130°C
a -221	CH ₃	-CO ₂ CH ₃		viskózní
a -222	CH ₃	H		t.t. 153 - 156°C
a -223	CH ₃	-CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃		viskózní

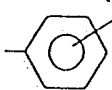
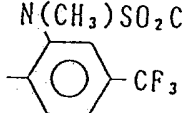
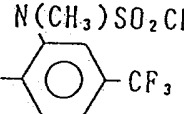
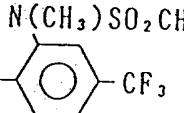
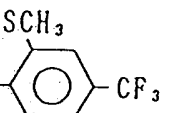
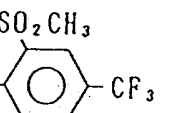
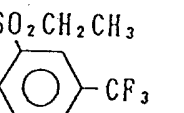
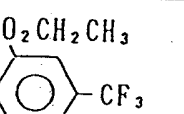
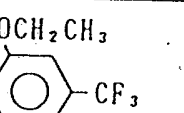
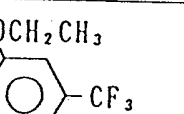
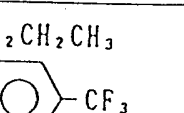
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a -224	CH ₃	H		
a -225	CH ₃	H		viskózní
a -226	CH ₃	-SO ₂ C ₃ H ₇ (n)		viskózní
a -227	CH ₃	H		olejovitý
a -228	CH ₃	-CH ₂ CH=CHCl		t.t. 100 - 103°C
a -229	CH ₃	-CH ₂ C=CH ₂ CH ₃		t.t. 122 - 125°C
a -230	CH ₃	-CH ₂ C=CH ₂ Br		olejovitý
a -231	CH ₃	-CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂		
a -232	CH ₃	-CH ₂ CH=C(Cl) ₂		t.t. 142 - 145°C
a -233	CH ₃	-CH ₂ CH=CHCH ₃		t.t. 101 - 106°C

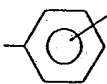
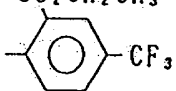
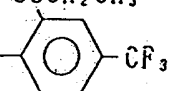
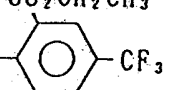
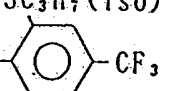
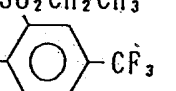
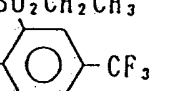
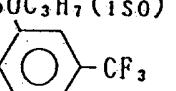
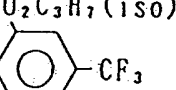
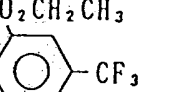
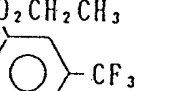
Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a -234	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		olejovitý
a -235	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$		
a -236	CH ₂ CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$		
a -237	CH ₂ CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
a -238	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
a -239	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Br} \end{array}$		t.t. 124 - 126 °C
a -240	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$		
a -241	CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		viskózní
a -242	CH ₃	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		
a -243	CH ₃	$-\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9(n)$		

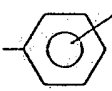
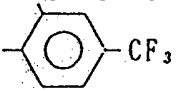
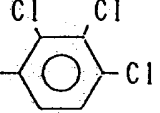
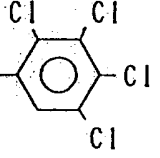
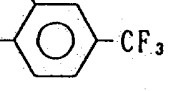
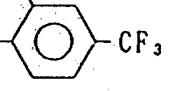
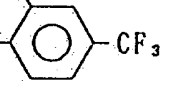
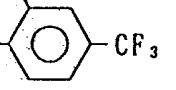
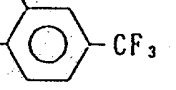
Tabulka 4a /pokračování/

Sloučenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a -244	CH ₃	H		t.t. 60 - 65°C
a -245	CH ₃	-SO ₂ C ₃ H ₇ (n)		
a -246	CH ₃	$\text{-CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ Cl		
a -247	CH ₃	$\text{-CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ Cl		
a -248	CH ₃	$\text{-CH}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ CH ₃		
a -249	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		viskózní
a -250	CH ₃	-CH ₂ CN		viskózní
a -251	CH ₃	$\text{-CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ Cl		viskózní
a -252	CH ₃	-CH ₂ CH=CHCl		viskózní
a -253	CH ₃	-CH ₂ CH=CHCl		viskózní

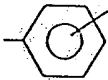
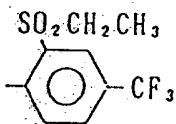
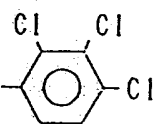
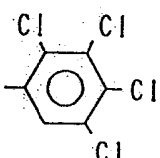
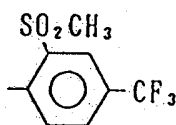
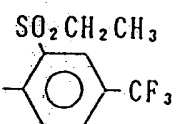
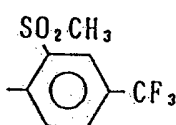
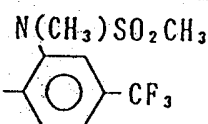
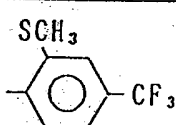
Tabulka 4a /pokračování/

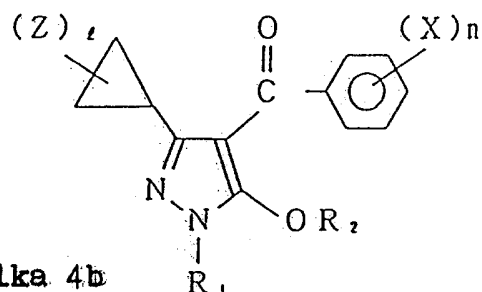
Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a -254	CH ₃	$\text{-CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ Cl	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 	t.t. 120 - 125°C
a -255	CH ₃	$\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	SOCH_2CH_3 	t.t. 97 - 105°C
a -256	CH ₃	$\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 	t.t. 116 - 117°C
a -257	CH ₃	$\text{-SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{SC}_3\text{H}_7 (\text{iso})$ 	viskózní
a -258	CH ₃	$\text{-SO}_2\text{CH}_3$	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 	t.t. 164 - 165°C
a -259	CH ₃	$\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 	viskózní
a -260	CH ₃	$\text{-SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{SOC}_3\text{H}_7 (\text{iso})$ 	t.t. 112 - 115°C
a -261	CH ₃	$\text{-SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7 (\text{iso})$ 	viskózní
a -262	CH ₃	$\text{-CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ O O	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 	viskózní
a -263	CH ₃	$\text{-CH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 	viskózní

Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a -264	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 	t.t. 123~125°C
a -265	CH ₃	$-\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7(n)$		
a -266	CH ₃	$-\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7(n)$		
a -267	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	SO_2CH_3 	
a -268	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 	
a -269	CH ₃	$-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	SO_2CH_3 	
a -270	CH ₃	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{CH}_3$ 	t.t. 67~ 72°C
a -271	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})_2$	SCH_3 	viskózní

Tabulka 4a /pokračování/

Slou- čenina č.	R ₁	R ₂	(X) _n 	Fyzikální vlastnosti
a -264	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$		t.t. 123~125°C
a -265	CH ₃	$-\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7(n)$		
a -266	CH ₃	$-\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7(n)$		
a -267	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$		
a -268	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$		
a -269	CH ₃	$-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$		
a -270	CH ₃	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$		t.t. 67~ 72°C
a -271	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})_2$		viskózní



Tabulka 4b

Sloučenina č.	R_1	(Z)	R_2	(X) _n	Fyzikální vlastnosti
b-1	CH ₃				t.t. 46- 56°C
b-2	CH ₃				Viskózní
b-3	CH ₃				
b-4	CH ₃				
b-5	CH ₃				
b-6	CH ₃		H		

Příklad testu 1

Pole v horské oblasti bylo rozděleno na pokusné úseky o rozloze 1/150 000 ha a úseky osety semeny různých rostlin. Jakmile rostliny dosáhly předem určeného stádia vývoje listů ((1) ježatka kuří noha (*Echinochloa crus-galli* L.), EC: listové stadium 1,3-2,6 (2) rosička (*Digitaria sanguinalis* L.), DS: listové stadium 1,0-2,5 (3) laskavec ohnutý (*Amaranthus retroflexus* L.), AR: 0,1-1,2 listové stadium 0,1-1,2 (4) sida trnitá (*Sida spinoza* L.), SS: listové stadium 0,1-1,2 (5) svlačec (*Pharbitis purpurea* L.), PP: listové stadium 0,1-1,2 (6) řepeň (*Xanthium strumarium* L.), XL: listové stadium 0,1-1,8 (7) rýže (*Oryza sativa* L.), OS: listové stadium 1,2-2,5 (8) pšenice (*Triticum spp.*), TR: listové stadium 2,2-2,9 (9) kukuřice setá (*Zea mays* L.), ZM: listové stadium 1,8-3,5 (10) soja (*Glycine max* Merr.), GM: listové stadium primární listy - 0,3), byl navážen herbicid ve formě smáčitelného prášku s obsahem předkládané sloučeniny a připravený běžným postupem, tak aby bylo možné předem stanovit množství účinné složky. Herbicid byl zředěn vodou na množství 500 l/ha. K roztoku byl přidán agrochemický rozprašovač v množství 0,1 % obj. Takto připravený herbicidní roztok byl aplikován s využitím malých rozprašovačů určených na ošetřování listů. 18. až 30. dne po aplikaci herbicidu byl vizuálně ohodnocen růst testovaných rostlin a stanoveny účinky herbicidu

stupněm ovlivnění růstu (%), který má hodnotu 0 (pro neošetřenou oblast) až 100 (pro oblast úplného vyhubení rostlin). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5. Číslování sloučenin v tabulce 5 odpovídá číslování uvedenému v tabulkách 4a a 4b.

Tabulka 5

slou- čen- na č.	Dáv- ka účir- né sl. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu %/										den hod- noce- ní
		EC	DS	AR	SS	PP	XS	OS	TR	ZM	GM	
a-3	500	0	0	70	60	60	70	40	0	0	0	23
a-5	500	30	40	70	0	60	60	50	10	0	10	18
a-11	63	40	20	90	20	80	80	50	0	0	50	22
	125	70	40	90	20	80	100	80	0	0	70	
	500	90	50	100	50	100	100	100	0	0	80	
a-12	63	80	40	90	30	80	95	80	0	20	70	18
	125	80	70	80	20	90	80	90	0	0	70	
	500	90	80	90	60	90	80	100	0	0	80	
a-13	500	80	60	90	60	80	100	90	0	0	60	18
a-24	500	40	50	80	10	60	80	50	-	10	30	18
a-25	500	70	90	80	10	70	90	50	-	30	60	18
a-27	500	60	20	100	20	80	80	50	0	0	40	20
a-39	63	70	30	80	20	60	80	50	0	10	60	20
	125	80	60	90	30	60	100	70	0	10	60	
	500	90	80	90	30	70	100	70	10	20	80	
a-40	63	90	30	90	10	90	80	90	-	30	50	18
	125	90	40	90	30	90	90	100	-	50	70	
	500	100	90	100	60	90	100	100	-	70	70	
a-41	63	90	20	90	20	90	70	90	-	0	50	18
	125	90	40	90	20	90	80	90	-	0	70	
	500	100	90	100	40	100	100	100	-	20	90	
a-42	500	60	40	100	30	70	80	50	10	20	50	20
a-43	125	50	30	90	20	60	80	40	0	20	50	20
	500	70	80	100	30	80	100	70	20	20	70	
a-44	63	80	50	80	20	60	80	60	-	0	60	18
	125	90	70	80	20	70	90	80	-	20	70	
	500	90	90	90	30	90	100	80	-	20	80	
a-45	125	40	30	80	20	80	60	10	10	40	50	20
	500	70	50	90	20	80	100	20	20	20	50	
a-47	125	40	40	90	30	60	80	20	-	0	0	18
	500	80	50	100	60	80	80	70	-	30	40	

Tabulka 5 /pokračování/

Slouč. č.	Dávka úč. slož. g/ha	Stupeň pvlivnění růstu /%/										den hod- noce- ní
		EC	DS	AR	SS	PP	XS	OS	TR	ZM	GM	
a-48	63	80	40	90	10	40	70	50	-	0	50	18
	125	90	60	90	30	70	100	60	-	20	60	
	500	100	80	100	60	90	100	80	-	40	70	
a-49	125	80	40	100	30	70	90	60	10	20	60	20
	500	80	70	100	30	80	90	80	20	20	60	
a-51	125	90	60	80	10	80	80	70	-	0	70	19
	500	90	90	100	30	90	90	80	-	10	70	
a-52	63	90	60	80	20	70	80	60	-	20	80	18
	125	90	70	80	30	80	90	70	-	30	90	
	500	90	90	90	50	90	100	80	-	40	90	
a-53	63	70	10	90	0	70	80	50	-	0	50	18
	125	80	20	90	10	80	90	50	-	0	60	
	500	90	90	90	20	90	100	90	-	10	70	
a-59	500	70	40	80	0	80	90	30	0	10	60	20
a-60	63	90	50	80	10	90	90	60	-	0	100	19
	125	90	80	90	20	100	100	70	-	20	90	
	500	90	90	100	30	100	100	90	-	60	90	
a-69	500	40	40	90	50	70	100	60	0	10	40	20
a-72	125	70	20	80	0	60	90	50	-	0	40	19
	500	100	30	90	0	70	100	80	-	0	60	
a-73	500	60	30	90	40	70	80	10	-	30	50	18
a-76	63	70	30	90	0	80	90	70	0	10	70	20
	125	80	60	90	20	80	90	70	10	20	70	
	500	90	90	100	40	100	100	70	20	40	80	
a-77	125	90	30	80	10	70	70	50	-	10	60	18
	500	90	60	90	30	70	90	90	-	30	70	
a-78	63	80	40	70	20	60	80	40	-	10	60	18
	125	80	40	90	20	90	90	60	-	20	70	
	500	100	50	100	40	90	100	60	-	50	70	
a-79	500	60	30	100	50	80	90	30	-	0	70	18
a-80	500	80	90	80	20	60	80	80	-	60	10	19

Tabulka 5 /pokračování/

Slouč. č.	Dáv. úč. slož. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu /%/										den hod- noce- ní
		EC	DS	AR	SS	PP	XS	OS	TR	ZM	GM	
a-81	125 500	60 90	60 90	90 90	10 30	90 90	40 -	10 40	- -	0 10	30 50	19
a-82	125 500	40 80	30 30	80 90	20 20	60 90	100 100	60 80	- -	0 10	60 70	19
a-83	63 125 500	50 60 90	60 70 90	80 80 90	30 40 40	70 80 90	100 100 90	60 60 80	- - -	0 10 30	10 20 70	18
a-84	63 125 500	70 80 90	30 50 90	70 80 90	30 20 50	40 60 90	100 100 90	30 60 100	- - -	0 0 20	50 60 70	18
a-87	125 500	80 100	20 70	90 95	10 10	70 100	100 -	60 80	- -	10 0	60 95	19
a-88	63 125 500	90 90 100	60 80 90	80 90 90	30 60 60	80 80 90	90 90 100	70 70 80	- - -	10 20 60	70 80 90	18
a-89	63 125 500	90 90 100	90 90 100	90 90 100	30 30 60	90 90 100	100 100 100	100 90 100	- - -	10 20 80	90 100 100	19
a-90	125 500	80 90	90 100	70 80	0 10	60 70	80 100	60 80	- -	40 80	10 70	19
a-92	500	80	90	90	20	90	-	50	-	0	20	19
a-93	125 500	60 80	40 50	95 100	0 20	60 100	100 -	10 70	- -	0 0	70 100	19
a-94	63 125 500	90 100 90	90 90 90	80 90 90	10 - 20	90 100 100	80 100 100	70 90 90	- - -	0 10 20	60 70 70	19
a-95	63 125 500	100 100 100	70 90 100	100 100 100	10 10 40	80 95 100	90 100 -	90 100 100	- - -	20 35 70	95 95 100	19
a-96	125 500	80 100	70 100	80 100	20 30	80 100	90 100	60 70	10 20	40 60	80 90	20
a-97	63 125 500	90 80 90	30 40 90	90 80 90	0 10 20	40 50 70	50 70 80	10 30 50	- - -	0 0 20	20 30 60	18

Tabulka 5 /pokračování/ 108

Slouč. č.	Dáv. úč. slož. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu /%/										Den hod- noce- ní
		EC	DS	AR	SS	PP	XS	OS	TR	ZM	GM	
a-98	63 125 500	90 90 90	30 40 90	90 100 90	0 30 30	60 80 90	70 70 100	30 40 100	- - -	0 0 20	40 50 60	18
a-99	63 125 500	90 100 100	40 60 100	100 100 100	40 40 70	80 90 100	80 100 100	70 90 100	- - -	40 50 80	70 70 100	18
a-100	125 500	80 90	40 90	90 100	30 40	80 90	70 100	0 50	- -	0 10	50 60	18
a-101	125 500	90 90	30 40	90 90	0 30	30 30	20 60	0 0	- -	0 20	50 60	18
a-102	63 125 500	90 95 100	40 60 90	90 90 100	20 30 70	70 80 90	80 80 80	80 100 90	- - -	0 10 20	100 60 100	19
a-103	63 125 500	90 100 100	30 50 90	90 60 80	40 40 50	60 80 100	70 100 100	50 50 100	- - -	0 0 40	50 50 70	19
a-104	125 500	80 90	20 20	90 100	0 10	10 10	0 0	0 0	- -	0 0	10 20	19
a-105	63 125 500	90 90 100	30 40 80	100 100 80	30 0 30	40 60 90	20 80 -	10 30 50	- - -	10 0 80	40 50 90	19
a-106	63 125 500	10 70 90	30 70 70	80 100 70	50 50 -	60 90 100	- 90 50	20 90 100	- - -	0 20 50	30 40 80	21
a-116	125 500	50 50	10 50	100 90	30 20	70 90	- -	30 20	- -	10 0	30 40	24
a-118	63 125 500	70 80 90	30 50 80	100 80 100	30 30 -	70 80 100	90 - 100	100 100 100	- - -	10 40 60	70 100 100	21
a-120	63 125 500	90 100 90	50 50 90	100 100 -	20 50 100	50 80 60	80 100 100	90 100 100	- - -	0 0 70	70 80 100	21
a-122	63 125 500	70 80 90	50 90 90	100 100 -	40 50 -	60 70 50	90 90 100	60 90 100	- - -	10 30 40	50 60 70	21

Tabulka 5 /pokračování/

Slouč. č.	Dáv. úč. slož. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu /%/										Den hod- noce- ní
		EC	DS	AR	SS	PP	XS	OS	TR	ZM	GM	
a- 131	500	80	40	60	30	80	100	50	-	30	20	19
a- 132	125 500	80 90	70 90	60 60	20 20	90 90	50 50	10 40	- -	30 70	0 10	19
a- 133	500	10	30	90	40	70	10	0	-	40	30	21
a- 136	125 500	20 100	30 100	90 80	50 30	70 70	- 50	0 0	- -	40 100	40 50	21
a- 137	125 500	20 90	30 60	90 100	0 10	100 100	- 80	0 40	- -	40 80	30 50	21
a- 138	500	100	80	90	70	100	20	0	-	90	50	21
a- 139	500	10	50	90	50	70	70	0	-	80	50	21
a- 140	63 125 500	90 90 100	10 30 90	100 100 -	10 20 30	40 80 100	70 80 80	0 20 90	- - -	0 10 0	30 40 50	21
a- 141	125 500	80 90	60 90	100 -	30 60	90 100	90 100	90 90	- -	20 30	70 80	21
a- 143	500	90	30	50	20	80	100	20	-	20	60	18
a- 144	500	50	90	30	40	60	100	50	-	0	20	18
a- 146	125 500	20 60	30 80	80 80	40 40	80 90	50 100	40 60	- -	20 30	40 70	19
a- 148	125 500	60 90	10 80	100 100	50 50	70 80	10 20	20 20	- -	10 40	10 40	21
a- 149	63 125 500	60 90 100	20 30 80	90 80 100	40 50 70	80 80 100	- - 100	0 40 100	- - -	10 20 60	60 70 90	21
a- 150	125 500	90 100	70 90	50 70	20 20	80 100	- 70	40 70	- -	100 100	60 70	25

Tabulka 5 /pokračování/ 110

Slouč. č.	Dáv. úč. slož. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu /%/										Den hod- noce- ní
		EC	DS	AR	SS	PP	XS	OS	TR	ZM	GM	
a- 151	125 500	100 100	90 90	40 100	30 30	80 100	30 80	20 20	- -	50 90	30 50	25
a- 152	125 500	100 100	60 90	70 90	10 50	60 100	20 100	10 20	- -	60 50	10 40	25
a- 153	125 500	60 90	20 60	50 60	10 30	40 50	80 -	10 20	- -	0 10	0 20	24
a- 154	500	90	70	70	10	70	60	50	-	0	30	25
a- 155	500	60	70	100	10	70	100	20	-	0	40	25
a- 156	250	90	70	20	20	70	-	20	-	10	40	21
a- 158	125 250	60 70	40 50	90 90	20 20	70 90	70 -	50 50	- -	40 60	50 50	21
a- 162	500	60	20	0	10	80	-	10	0	10	0	21
a- 164	500	70	70	20	10	90	-	10	0	40	50	21
a- 165	63 125 500	100 100 100	95 95 100	100 100 100	40 100 100	100 100 100	50 - -	99 100 100	50 50 80	50 90 95	40 60 100	30
a- 166	63 125 500	95 100 100	80 95 100	100 - 100	40 50 50	90 100 100	20 20 -	70 100 100	10 50 50	40 40 70	40 40 50	30
a- 167	125 500	10 40	20 30	100 100	0 90	100 100	90 100	40 70	- -	0 30	40 100	21
a- 168	63 125 500	90 100 100	60 70 100	100 100 100	50 60 60	90 100 100	90 - -	100 100 100	- - -	40 70 100	50 70 100	21
a- 169	63 125	90 90	60 70	100 90	30 40	100 100	10 10	10 20	- -	10 10	30 60	21
a- 170	63 125	90 90	60 80	80 100	20 50	100 100	70 70	90 100	- -	10 60	90 100	21

15. 12. 99

Tabulka 5 /pokračování/ 111

Slouč. č.	Dáv. úč. slož. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu /%/										Den hod- noce- ní
		EC	DS	AR	SS	PP	XS	OS	TR	ZM	GM	
a- 171	500	40	10	40	0	80	-	0	0	0	60	21
a- 172	125 500	60 100	20 50	80 90	30 60	80 100	80 -	80 100	0 0	0 50	50 95	21
a- 173	125 500	70 90	30 60	30 40	10 30	80 100	30 -	100 100	0 0	0 40	50 60	21
a- 174	125 500	70 100	40 60	50 90	0 30	80 100	70 -	100 80	0 0	0 50	70 80	21
a- 177	500	80	50	30	0	90	-	10	0	20	40	21
a- 178	500	60	40	60	0	80	-	50	0	0	50	21
a- 179	500	70	70	90	90	70	-	50	0	0	80	21
a- 180	125 500	80 100	20 50	50 90	20 30	100 100	50 -	100 50	0 0	0 60	70 80	21
a- 181	125 500	70 100	20 40	70 60	10 20	100 100	70 -	50 90	0 0	0 40	70 80	21
a- 182	125 500	60 60	20 60	80 80	0 10	100 100	60 -	50 50	0 0	0 20	50 90	21
a- 183	500	0	40	10	10	100	100	0	0	10	40	21
a- 184	500	50	20	10	20	100	-	0	0	0	40	21
a- 187	500	70	20	100	40	95	-	50	0	0	60	21
a- 188	500	50	10	90	40	95	-	10	0	0	70	21
a- 189	500	90	10	100	40	95	-	90	0	0	70	21
a- 191	125 500	90 100	30 50	90 90	20 40	90 90	- -	20 40	0 0	0 0	50 50	21 -

15. 12. 98

Tabulka 5 /pokračování/ 112

Slouč. č.	Dáv. úč. slož. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu %/										Den hod- noce- ní
		EC	DS	AR	SS	PP	XS	OS	TR	ZM	GM	
a-192	500	30	0	30	0	80	90	30	0	10	60	21
a-194	500	0	30	20	0	100	90	0	0	0	50	22
a-200	500	70	50	95	20	100	90	20	0	0	40	26
a-201	500	20	40	90	40	20	70	40	0	0	0	26
a-203	125 500	20 70	60 80	90 100	10 50	80 100	80 95	20 90	0 0	0 0	60 90	22
a-204	500	70	50	30	0	80	80	20	0	0	50	22
a-206	125 500	80 100	30 80	30 100	20 50	100 100	100 100	90 100	0 0	0 70	90 100	22
a-207	125 500	70 90	20 60	20 90	0 40	100 100	80 100	80 100	0 0	0 20	80 100	22
a-208	125 500	30 70	40 60	90 70	10 40	80 90	100 100	50 95	0 0	0 0	50 60	22
a-209	500	40	10	30	0	90	80	70	0	0	70	22
a-210	125 500	90 100	60 90	70 100	10 40	90 100	90 90	90 90	0 0	0 60	80 100	27
a-211	125 500	40 80	20 50	70 90	0 20	50 70	80 90	70 70	0 0	0 0	40 50	27
a-212	125 500	70 100	0 10	40 70	0 0	0 90	70 80	60 80	0 0	0 0	50 80	27
a-213	125 500	100 100	80 100	95 100	30 70	100 100	100 100	80 100	0 0	20 70	95 100	26
a-214	125 500	60 100	60 90	100 100	20 70	90 100	70 90	100 100	0 0	0 0	50 70	27
a-215	500	0	0	90	20	90	80	0	0	0	40	23

15. 12. 98

Tabulka 5 /pokračování/

Slouč. č.	Dáv. úč. slož. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu /%/										Den hod- noce- ní
		EC	DS	AR	SS	PP	XS	OS	TR	ZM	GM	
a-216	125 500	50 90	70 90	90 100	10 60	70 80	70 100	50 100	0 0	0 0	40 70	23
a-217	125 500	60 30	30 60	50 80	10 20	100 100	80 100	70 100	0 0	0 70	70 100	20
a-218	125 500	70 90	20 60	10 50	10 20	90 100	70 80	70 90	0 0	0 40	80 100	20
a-219	125 500	70 100	30 70	10 60	0 30	100 100	80 100	50 80	0 0	0 70	80 100	20
a-220	125 500	10 70	10 30	10 30	0 20	70 90	80 80	10 60	0 0	0 0	40 40	20
a-221	125 500	60 80	0 60	0 40	0 30	80 100	80 100	50 50	0 0	0 0	70 90	20
a-222	125 500	30 80	10 50	30 80	10 50	80 90	70 90	20 70	0 0	0 10	40 60	20
a-257	125 500	70 90	10 60	10 10	0 10	90 100	70 100	20 30	0 0	0 30	50 100	28
a-258	125 500	50 90	10 70	30 80	0 30	90 100	70 100	10 50	0 0	0 0	40 70	28
a-259	125 500	70 90	70 100	0 20	0 0	80 90	90 100	10 40	0 0	0 0	60 80	28
b-1	500	80	50	80	20	90	-	60	-	20	60	19
b-2	500	90	20	70	20	90	60	60	-	0	60	18

Příklad testu 2

Půda z rýžového pole byla dána do květináčů 1/1 000 000 ha a oseta semeny ježatky kuří nohy (*Eschinochia crus-galli* L.) a skřípince jezerního (*Scirpus juncoides*), semena byla pokryta tenkou vrstvou zeminy. Květináče byly postaveny ve skleníku do tekoucí vody o hloubce 0,5-1 cm. Po dvou dnech byly zasazeny hlízy šípatky (*Saguitaria pygmaea*). Protékající voda byla udržována na hloubce 3 až 4 cm. Jakmile ježatka kuří noha a skřípinec jezerní dosáhly listového stadia 0,5 a šípatka dosáhla primárního listového stadia byl připraven zředěný vodný roztok herbicidu ve formě smáčivého prášku (připraveného běžným postupem) obsahujícího předkládanou sloučeninu. Roztok herbicidu byl jednotně aplikován v ponorných podmínkách pipetou, tak aby bylo možné aplikovat předem stanovenou dávku účinné složky.

V jiném postupu byla půda z rýžového pole dána do květináčů a vyrovnána a hloubka protékající vody upravena na 3 až 4 cm. Druhého dne byly rýžové sazeničky *Oryza sativa* L. var. *Nihonbare* v listovém stadiu 2 přesazeny do hloubky 3 cm. 4. dne po přesazení byla aplikována předkládaná sloučenina stejným způsobem jako ve výše popsaném testu.

14. dne po aplikaci herbicidu byl vizuálně

15. 12. 98

- 115 -

ohodnocen růst ježatky, skřípince a šípatky, 21. dne byl ohodnocen růst rýže a stanoveny účinky herbicidu stupněm ovlivnění růstu (%), který má hodnotu 0 (pro neošetřenou oblast) až 100 (pro oblast úplného vyhubení rostlin). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6. Číslování sloučenin v tabulce 6 odpovídá číslování uvedenému v tabulkách 4a a 4b. Stupně ovlivnění růstu (%) rýže pro sloučeniny a-101 a další (vyjma a-131, a-132, a-145, a-146 a b-1) jsou střední hodnoty výsledků dvou testů.

15.12.98

Tabulka 6

Slouč. č.	Dávka účinné sl. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu %/			
		EC	SJ	SP	OS
a-1	1 0 0 0	5 0	1 0 0	1 0 0	—
	5 0 0	4 0	1 0 0	—	—
a-2	5 0 0	9 0	9 5	9 0	0
	2 5 0	8 5	8 5	8 5	0
a-3	1 0 0 0	9 5	1 0 0	9 5	1 0
	5 0 0	9 5	1 0 0	8 5	0
a-4	5 0 0	1 0 0	8 5	8 5	0
	2 5 0	1 0 0	5 0	6 0	0
a-5	1 0 0 0	4 0	8 5	8 5	9 0
	5 0 0	0	8 5	7 0	3 0
a-6	5 0 0	1 0 0	9 0	9 0	5 0
	2 5 0	1 0 0	8 5	8 5	3 0
a-7	5 0 0	1 0 0	1 0 0	8 5	8 0
	2 5 0	9 9	9 5	8 5	7 0
a-8	1 0 0 0	0	8 5	8 5	0
	5 0 0	0	5 0	8 5	0
a-9	5 0 0	1 0	5 0	7 0	3 0
a-10	5 0 0	8 0	5 0	8 5	0
	2 5 0	6 0	5 0	8 5	0
a-11	2 5 0	1 0 0	9 5	9 0	1 0 0
	1 2 5	1 0 0	9 0	8 5	1 0 0
a-12	5 0 0	1 0 0	1 0 0	9 0	1 0 0
	2 5 0	1 0 0	1 0 0	9 0	1 0 0
a-13	5 0 0	1 0 0	1 0 0	9 0	1 0 0
	2 5 0	1 0 0	1 0 0	9 0	1 0 0
a-14	5 0 0	4 0	8 5	9 0	1 0
	2 5 0	1 0	8 5	8 5	0
a-15	5 0 0	1 0 0	8 5	7 0	0
	2 5 0	5 0	7 0	7 0	0
a-16	5 0 0	1 0 0	5 0	3 0	3 0
	2 5 0	9 9	0	3 0	0
a-17	5 0 0	1 0 0	8 5	5 0	2 0
	2 5 0	9 9	5 0	5 0	0

15.12.98

Tabulka 6 /pokračování/

Slouč. č.	Dávka úč. sl. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu %/			
		EC	SJ	SP	OS
a-18	5 0 0	0	9 0	9 5	0
	2 5 0	0	8 5	9 5	0
a-19	5 0 0	7 0	9 0	9 0	1 0
	2 5 0	4 0	9 0	8 5	0
a-20	5 0 0	9 0	8 5	3 0	6 0
	2 5 0	8 5	5 0	0	3 5
a-21	5 0 0	5 0	9 5	9 0	3 0
	2 5 0	3 0	9 0	5 0	3 0
a-22	5 0 0	9 5	9 5	9 0	3 0
	2 5 0	1 0 0	9 5	5 0	2 0
a-23	5 0 0	1 0 0	9 9	9 0	0
	2 5 0	5 0	9 9	5 0	0
a-24	2 5 0	4 0	8 5	9 0	1 0
	1 2 5	2 0	8 0	8 5	0
a-25	2 5 0	1 0 0	9 0	9 0	0
	1 2 5	8 5	8 5	8 5	0
a-26	1 0 0 0	9 0	9 0	1 0	1 0
	5 0 0	5 0	9 0	1 0	0
a-27	2 5 0	1 0 0	9 5	9 0	1 0 0
	1 2 5	1 0 0	9 0	8 5	4 0
a-39	1 2 5	1 0 0	9 0	8 5	3 5
	6 3	1 0 0	8 5	5 0	3 0
a-40	1 2 5	1 0 0	1 0 0	9 0	8 0
	6 3	1 0 0	9 9	9 0	4 0
a-41	1 2 5	1 0 0	9 5	8 5	1 0 0
	6 3	1 0 0	9 0	8 5	7 0
a-42	2 5 0	1 0 0	9 0	9 0	9 0
	1 2 5	1 0 0	9 0	0	9 0
a-43	2 5 0	1 0 0	9 0	9 0	9 0
	1 2 5	1 0 0	8 5	5 0	9 9
a-44	2 5 0	1 0 0	9 5	9 0	9 5
	1 2 5	1 0 0	9 0	8 5	8 0
a-45	2 5 0	1 0 0	9 9	8 5	1 0 0
	1 2 5	1 0 0	9 0	5 0	9 0

Tabulka 6 /pokračování/

Slouč. č.	Dávka úč. sl. g/ha,	Stupeň ovlivnění růstu %/			
		EC	SJ	SP	OS
a-47	250	100	100	95	99
	125	100	85	60	70
a-48	250	100	95	90	95
	125	99	85	50	50
a-49	250	100	90	85	100
	125	100	90	50	100
a-51	250	100	99	85	90
	125	100	95	10	60
a-52	250	100	99	30	100
	125	100	90	30	95
a-53	125	100	95	90	80
	63	100	90	90	0
a-55	250	100	95	20	30
	125	100	50	0	30
a-58	250	100	85	50	40
	125	99	70	50	40
a-59	63	100	90	10	30
	31	100	50	-	30
a-60	250	100	100	70	95
	125	100	95	30	70
a-69	250	100	99	50	100
	125	100	85	50	35
a-72	125	90	85	20	40
	63	60	85	20	35
a-73	125	100	90	50	80
	63	100	70	50	30
a-76	125	100	90	30	0
	63	100	85	0	0
a-77	125	90	85	50	70
	63	70	50	30	40
a-78	250	100	85	85	80
	125	85	60	85	30
a-79	250	100	95	90	90
	125	100	85	50	40

Tabulka 6 /pokračování/

Slouč. č.	Dávka úč. sl. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu %/			
		EC	SJ	SP	OS
a-80	5 0 0	1 0 0	1 0 0	9 5	9 0
	2 5 0	9 9	1 0 0	9 5	9 0
a-81	5 0 0	9 5	9 9	9 0	3 0
	2 5 0	8 5	9 0	5 0	3 0
a-82	1 2 5	4 0	8 5	5 0	3 5
	6 3	2 0	1 0	0	2 0
a-83	2 5 0	9 9	9 9	9 0	6 0
	1 2 5	9 5	9 9	9 0	4 0
a-84	2 5 0	1 0 0	9 9	5 0	9 0
	1 2 5	1 0 0	9 5	5 0	5 0
a-85	2 5 0	1 0 0	8 5	5 0	2 0
	1 2 5	9 5	7 0	0	2 0
a-86	1 2 5	1 0	7 0	1 0	0
	6 3	1 0	6 0	1 0	0
a-87	2 5 0	1 0 0	9 0	3 0	4 0
	1 2 5	1 0 0	8 5	0	3 0
a-88	2 5 0	1 0 0	9 0	5 0	1 0 0
	1 2 5	1 0 0	9 0	2 0	9 5
a-89	2 5 0	1 0 0	9 9	9 0	9 9
	1 2 5	9 9	9 9	5 0	9 5
a-90	2 5 0	9 9	9 5	9 0	8 0
	1 2 5	9 9	9 0	8 5	7 0
a-91	5 0 0	9 9	9 9	9 0	3 5
	2 5 0	9 9	9 5	8 5	3 0
a-92	2 5 0	9 9	9 0	1 0	3 5
	1 2 5	8 5	8 5	0	1 0
a-93	2 5 0	1 0 0	1 0 0	—	4 0
	1 2 5	1 0 0	1 0 0	8 5	0
a-94	2 5 0	1 0 0	9 9	9 0	9 9
	1 2 5	1 0 0	9 5	1 0	9 9
a-95	2 5 0	1 0 0	1 0 0	—	—
	1 2 5	1 0 0	1 0 0	8 5	—
a-96	2 5 0	1 0 0	9 5	8 5	1 0 0
	1 2 5	1 0 0	9 0	1 0	9 9

15.12.98

Tabulka 6 /pokračování/ 120

Slouč. č.	Dávka úč. sl. t g/ha	Stupeň ovlivnění růstu (%/)			
		EC	SJ	SP	OS
a-97	63 31	95 95	30 0	50 0	50 50
a-98	63 31	100 100	80 60	70 0	60 30
a-99	125 63	100 100	95 -	50 50	100 100
a-100	125 63	50 10	70 10	10 0	30 0
a-101	63 31	100 80	10 0	0 0	40 30
a-102	63 31	95 85	85 50	50 0	40 25
a-103	63 31	95 85	90 10	50 30	65 10
a-104	63 31	99 99	0 0	0 0	30 30
a-105	63 31	95 90	0 0	0 0	40 10
a-106	250 125	100 99	70 30	70 50	50 15
a-118	250 125	100 100	90 70	60 60	95 55
a-120	250 125	100 100	99 90	50 40	98 90
a-122	250 125	100 100	100 100	70 60	95 100
a-127	1000	20	60	70	-
a-131	250 125	100 100	90 85	- 90	80 50
a-132	250 125	100 100	85 50	- 50	- 30
a-135	250 125	100 70	20 0	0 0	10 0
a-138	125 63	100 80	20 -	0 0	5 15

Tabulka 6 /pokračování/

Slouč. č.	Dávka úč. sl. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu %/			
		EC	SJ	SP	OS
a-139	5 0 0 2 5 0	7 0 7 0	6 0 2 0	5 0 2 0	— —
a-140	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	9 0 9 0	3 0 —	9 8 3 5
a-141	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	1 0 0 1 0 0	3 0 0	1 0 0 9 5
a-143	5 0 0 2 5 0	1 0 0 1 0 0	1 0 0	3 0 1 0	— —
a-144	5 0 0 2 5 0	9 9 7 0	2 0 1 0	9 0 8 5	— —
a-145	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	6 0 5 0	5 0 4 0	0 1 0
a-146	5 0 0 2 5 0	9 0 6 0	9 0 7 0	9 0 7 0	3 0 0
a-148	1 2 5 6 3	1 0 0 1 0 0	7 0 7 0	0 0	0 0
a-149	1 2 5 6 3	9 0 8 5	3 0 1 0	0 0	0 0
a-150	2 5 0 1 2 5	1 0 0 9 5	5 0 0	6 0 3 0	0 5
a-151	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	0 0	0 —	3 0 5
a-152	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	6 0 3 0	0 0	1 0 0 1 0 0
a-153	2 5 0 1 2 5	9 9 1 0 0	9 0 3 0	7 0 3 0	1 0 2 0
a-154	2 5 0 1 2 5	1 0 0 9 9	2 0 0	4 0 0	6 0 2 0
a-155	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	7 0 6 0	0 0	8 5 5 0
a-157	2 5 0 1 2 5	9 0 9 0	9 5 0	7 0 0	0 0
a-158	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	8 0 5 0	3 0 6 0	9 0 9 0

15.12.98

122

Tabulka 6 /pokračování/

Slouč. č.	Dávka úč. sl. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu /%/. EC SJ SP OS			
		EC	SJ	SP	OS
a-160	2 5 0 1 2 5	8 0 7 0	5 0 —	0 0	0 0
a-161	2 5 0 1 2 5	7 0 7 0	0 0	0 0	5 0
a-162	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	0 0	0 0	1 0 0
a-164	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	0 0	0 0	6 0 1 0
a-165	1 2 5 6 3	1 0 0 9 5	8 0 6 0	3 0 0	1 0 0 3 5
a-166	1 2 5 6 3	1 0 0 1 0 0	6 0 2 0	0 0	1 0 0 8 5
a-167	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	9 5 7 0	6 0 0	3 5 1 0
a-168	1 2 5 6 3	1 0 0 1 0 0	9 5 9 0	0 0	5 5 5 0
a-169	1 2 5 6 3	1 0 0 1 0 0	4 0 4 0	0 0	9 0 5 5
a-170	1 2 5 6 3	1 0 0 1 0 0	3 0 1 0	0 0	8 5 4 5
a-171	2 5 0	7 0	0	0	0
a-172	2 5 0	8 0	3 0	5 0	5 0
a-173	2 5 0 1 2 5	9 9 7 0	2 0 —	0 0	1 0 0 2 5
a-174	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	6 0 6 0	0 0	1 0 0 1 0 0
a-175	2 5 0 1 2 5	8 0 8 0	5 0 3 0	0 0	0 0
a-177	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	5 0 3 0	0 0	0 0
a-178	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	3 0 3 0	0 0	1 0 0
a-179	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	9 0 3 0	0 0	1 0 0 9 0

16.12.98

Tabulka 6 /pokračování/ 123

Slouč. č.	Dávka uč. sl. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu (%/)			
		EC	SJ	SP	OS
a-180	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	3 0 0	0 0	8 0 6 0
a-181	2 5 0	1 0 0	0	2 0	5 0
a-182	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	7 0 0	0 0	4 5 1 5
a-184	2 5 0	8 5	0	0	0
a-185	2 5 0	7 0	0	0	0
a-187	2 5 0 1 2 5	7 0 3 0	8 0 8 0	2 0 0	1 5 0
a-188	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	5 0 5 0	2 0 0	9 5 8 0
a-189	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	5 0 5 0	2 0 0	5 5 5 0
a-191	2 5 0 1 2 5	1 0 0 9 5	2 0 0	2 0 0	3 5 0
a-194	2 5 0	9 0	3 0	0	1 0
a-200	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	9 0 9 0	0 0	7 0 8 0
a-202	2 5 0 1 2 5	1 0 0 8 5	7 0 2 0	0 0	1 0 1 0
a-203	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	1 0 0 9 5	9 5 9 5	1 0 0 1 0 0
a-204	2 5 0 1 2 5	1 0 0 9 9	3 0 0	3 0 0	1 0 5
a-205	2 5 0	8 5	0	0	5
a-206	2 5 0 1 2 5	1 0 0 9 5	0 0	6 0 7 0	1 0 0 9 0
a-207	2 5 0 1 2 5	9 5 8 0	0 0	6 0 8 0	5 0 2 5
a-208	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	3 0 0	7 0 6 0	8 0 5 0
a-210	2 5 0 1 2 5	1 0 0 1 0 0	4 0 7 0	7 0 6 0	1 0 0 8 5

Tabulka 6 /pokračování/

Slouč. č.	Dávka úč. sl. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu /%			
		EC	SJ	SP	OS
a-213	2 5 0	1 0 0	5 0	0	9 5
	1 2 5	1 0 0	2 0	0	6 5
a-214	2 5 0	1 0 0	6 0	2 0	6 0
	1 2 5	9 9	6 0	0	1 5
a-216	2 5 0	1 0 0	8 0	0	9 5
	1 2 5	1 0 0	4 0	0	1 5
a-217	2 5 0	1 0 0	2 0	0	1 0 0
	1 2 5	9 5	0	0	5 0
a-218	2 5 0	1 0 0	7 0	2 0	1 0 0
	1 2 5	7 0	3 0	0	8 5
a-219	2 5 0	1 0 0	3 0	0	1 0 0
	1 2 5	1 0 0	0	0	7 0
a-230	6 3	1 0 0	0	0	—
	3 1	1 0 0	0	0	—
a-232	6 3	1 0 0	3 0	—	—
	3 1	1 0 0	0	0	—
a-233	6 3	7 0	0	0	—
	3 1	5 0	0	0	—
a-239	6 3	1 0 0	0	0	0
	3 1	8 0	0	0	0
a-249	2 5 0	1 0 0	0	0	9 5
	1 2 5	1 0 0	0	0	4 0
a-250	6 3	1 0 0	4 0	0	8 0
	3 1	1 0 0	0	0	4 5
a-253	6 3	1 0 0	0	0	3 5
	3 1	1 0 0	0	0	3 0
a-254	6 3	1 0 0	0	—	5
	3 1	1 0 0	0	0	0
a-256	6 3	1 0 0	0	0	0
	3 1	8 0	0	0	0
a-257	2 5 0	1 0 0	2 0	0	0
	1 2 5	1 0 0	0	0	0
a-258	2 5 0	6 0	0	2 0	5
	1 2 5	7 0	0	0	0

16.12.98

125

Tabulka 6 /pokračování/

Slouč. č.	Dávka úč. sl. g/ha	Stupeň ovlivnění růstu %/			
		EC	SJ	SP	OS
a -259	2 5 0	1 0 0	0	0	1 0
	1 2 5	1 0 0	0	0	0
a -260	2 5 0	1 0 0	0	2 0	1 0
	1 2 5	8 5	0	0	0
a -261	2 5 0	1 0 0	0	4 0	5
	1 2 5	7 0	0	4 0	0
a -262	2 5 0	1 0 0	1 0	0	1 0
	1 2 5	1 0 0	0	0	0
a -263	2 5 0	1 0 0	0	0	1 0
	1 2 5	9 5	0	0	0
a -264	2 5 0	8 5	0	0	3 0
	1 2 5	7 0	0	0	1 5
a -271	6 3	1 0 0	0	0	—
	3 1	9 5	0	0	—
b - 1	2 5 0	1 0 0	8 5	5 0	5 0
	1 2 5	1 0 0	5 0	5 0	2 0

Příklady příprav předkládaných herbicidních přípravků.
Číslování použitých předkládaných sloučenin odpovídá
číslování uvedenému v tabulkách 4a a 4b.

Příklad přípravy herbicidního přípravku 1

(1) Sloučenina a-12	75 hmot. dílů
(2) N-methyl-N-oleoyl taurát sodný (obch. název Geropon T-77, fa Rhone-Pulenc)	14,5 hmot. dílů
(3) NaCl	10 hmot. dílů
(4) Dextrin	0,5 hmot. dílu

Uvedené složky byly umístěny do vysokootáčkového
směšovacího granulátoru, smíchány s 20 % obj. vody,
granulovány a vysušeny na granule disperzibilní ve
vodě.

Příklad přípravy herbicidního přípravku 2

(1) Kaolin	78 hmot. dílů
(2) Kondenzát naftalensulfonátu sodného s formalinem (obch. název Lavelin FAN, fa Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)	2 hmot. díly
(3) Směs polyoxyethylen alkylaryl ether sulfátu sodného s bílým uhlíkem (obch. název Sorpol 5039, fa Toho Chemical Industry Co., Ltd)	5 hmot. dílů
(4) Bílý uhlík (obch. název Carplex, fa Shionogi Seiyaku Co., Ltd)	15 hmot. dílů

Směs složek (1) až (4) a sloučenina a-6 byly
smíchány v hmotnostním poměru 9:1 za vzniku
smáčitelného prášku.

Příklad přípravy herbicidního přípravku 3

- | | |
|---|---------------|
| (1) Talek mikronizovaný (obch. název
Hi-Filler č. 10, fa Matsumura
Sangyo Co., Ltd.) | 33 hmot. dílů |
| (2) Směs Dialkyl sulfosukcinátu s
bílým uhlíkem (obch. název
Sorpol 5050, fa Toho Chemical
Industry Co., Ltd) | 3 hmot. díly |
| (3) Směs polyoxyethylenalkylaryl ether
sulfáru, polyoxyethylen monomethyl
ether karbonátu s bílým uhlíkem
(obch. název Sorpol 5073, fa Toho
Chemical Industry Co., Ltd) | 4 hmot. díly |
| (4) Sloučenina a-42 | 60 hmot. dílů |

Uvedené složky (1) až (4) byly smíchány za vzniku smáčitelného prášku.

Příklad přípravy herbicidního přípravku 4

- | | |
|--|-----------------|
| (1) Sloučenina a-27 | 4 hmot. díly |
| (2) Bentonit | 30 hmot. dílů |
| (3) Uhličitan vápenatý | 61,5 hmot. dílů |
| (4) Povrchově aktivní látka typu
polykarboxylové kyseliny (obch.
název Toxanon GR-31A, fa
Sanyo Chemical Industries Co.,
Ltd.) | 1,5 hmot. dílu |

Složka (1) ve formě prášku a složky (2) a (3) byly předem smíchány, poté přimíchány složky (4) a (5) a voda. Směs byla prolisována a granulována, granule vysušeny a adjustovány na určitou velikost.

Příklad přípravy herbicidního přípravku 5

- | | | |
|---|----|------------|
| (1) Sloučenina a-22 | 30 | hmot. dílů |
| (2) Práškovaný produkt obs. směs
kaolinitu a sericitu (obch.
název Zieclite, fa Zieclite
Co., Ltd.) | 60 | hmot. dílů |
| (3) Alkylnaftalén sulfonát
obch. název New Kalgen WG-1,
fa Takemoto Oils and Fats
Co., Ltd.) | 5 | hmot. dílů |
| (4) Polyoxyalkylen allyl fenyl
ether sulfát (obch. název New
Kalgen FS-7, fa Takemoto Oils
and Fats Co., Ltd.) | 5 | hmot. dílů |

Složky (1), (2) a (3) byly smíseny a rozetřeny v rozmělnovači, poté byla přidána složka (4). Směs byla prohnětena, prolisována a granulována, granule vysušeny a adjustovány na určitou velikost. Vznikly granule dispergovatelné ve vodě.

Příklad přípravy herbicidního přípravku 6

- | | | |
|---|----|------------|
| (1) Sloučenina a-13 | 28 | hmot. dílů |
| (2) Triethanolamonná sůl oxyethylovaného
polyarylfenol fosfátu (obch. název
Sorpul FL, fa Rhone Poulenc | 2 | hmot. díly |
| (3) Směs polyoxyethylen styryl fenyl
etheru a alkylaryl sulfonátu (obch.
název Sorpul 355, fa Toho Chemical
Industry Co., Ltd) | 1 | hmot. díl |
| (4) Isoparafínový uhlovodík
(obch. název IP rozpouštědlo
1620, fa Idemitsu Petrochemical
Co., Ltd.) | 32 | hmot. dílů |

16.12.98

- 129 -

(5) Ethylenglykol

6 hmot. dílů

(6) Voda

31 hmot. dílů

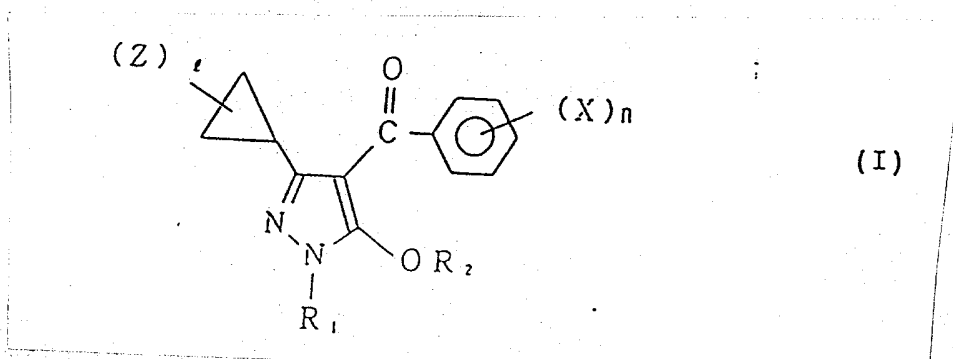
Složky (1) až (6) byly smíseny a rozmělněny v rozmělnovači za vlhka (Dyno-mill) za vzniku koncentrátu vodné suspenze.

Průmyslová využitelnost

Předkládaný vynález přináší nové pyrazolové sloučeniny využitelné průmyslově jako účinné složky herbicidů.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

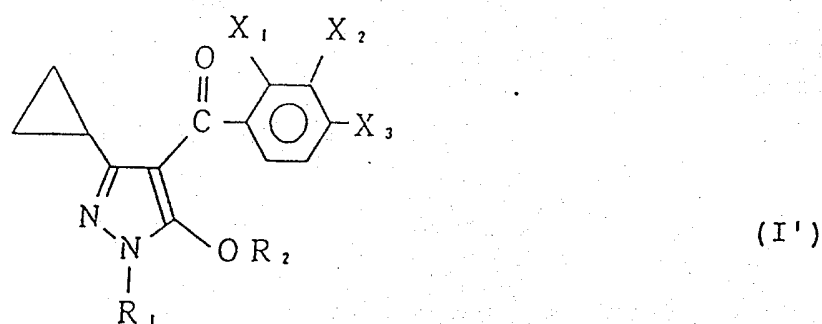
1. Sloučenina pyrazolu obecného vzorce I nebo její sůl,



kde R_1 je alkyl; R_2 je vodík, methyl, $-A-R_3$, fenyl, substituovaný fenyl, pyridyl, substituovaný pyridyl, allyl substituovaný fenylem; A je $-SO_2-$, $-CO-$, $-CH(R_6)-$ nebo $-CH(R_7)CO-$; R_3 je alkyl, substituovaný alkyl, alkenyl, substituovaný alkenyl, alkinyl, substituovaný alkinyl, alkoxy, substituovaná alkoxy, kyano, dialkylamino, fenyl, substituovaný fenyl; každé R_6 a R_7 je vodík nebo alkyl; X je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, alkoxykarbonyl, $-SO_2N(R_8)R_9$, $-N(R_{10})SO_2R_{11}$, $-CH_2S(O)_qR_{12}$ nebo $-OSO_2R_{13}$; každé R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} a R_{13} je alkyl; Z je alkyl, l je celé číslo 0 až 5, n je celé číslo 1 až 5, q je celé číslo 0 až 2, v případě, že l je nejmeně 2, mohou být substituenty Z stejné nebo odlišné

a kde n je nejméně 2, mohou být substituenty X stejné nebo odlišné.

2. Sloučenina pyrazolu podle nároku 1 nebo její sůl, kde obecný vzorec I odpovídá vzorci I':

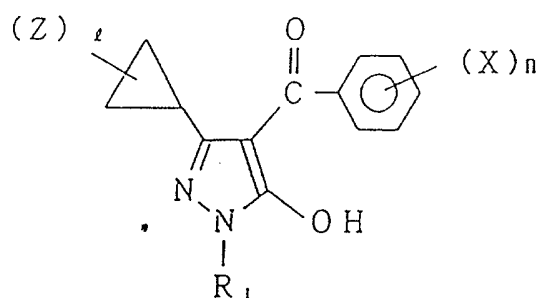


kde R_1 je alkyl, R_2 je vodík nebo $-A-R_3$, A je $-SO_2-$, $-CO-$, $-CH_2-$ nebo $-CH_2CO-$; R_3 je alkyl, substituovaný alkyl, alkenyl, substituovaný alkenyl, alkinyl, substituovaný alkinyl, kyano nebo fenyl, substituovaný fenyl, každé X^1 , X^2 a X^3 je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, $-SO_2N(R_8)R_9$, $-N(R_{10})SO_2R_{11}$, $-CH_2S(O)_qR_{12}$ nebo $-OSO_2R_{13}$, každé R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} a R_{13} je alkyl a q je celé číslo 0 až 2.

3. Sloučenina pyrazolu podle nároku 2 nebo její sůl, kde A je $-SO_2-$, $-CH_2-$ nebo $-CH_2CO-$; každé X^1 , X^2 a X^3 je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl,

alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl nebo nitro.

4. Sloučenina pyrazolu podle nároku 3 nebo její sůl, kde X^1 je alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl a každé X^2 a X^3 je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, nebo nitro.
5. Způsob přípravy sloučeniny pyrazolu obecného vzorce I-1 nebo její soli,

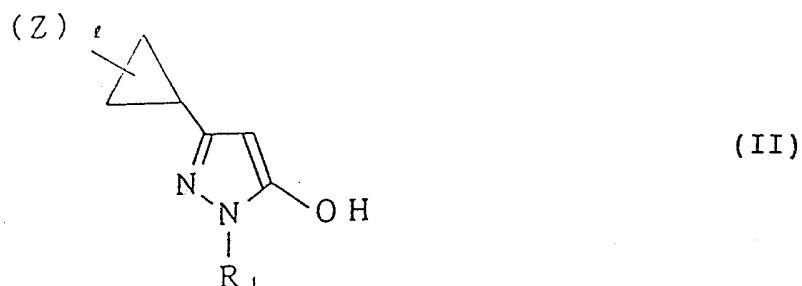


(I-1)

kde R_1 je alkyl; Z je alkyl; l je celé číslo 0 až 5, v případě že l je nejméně 2, mohou být substituenty Z stejné nebo odlišné; X je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, alkoxykarbonyl, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_8)\text{R}_9$, $-\text{N}(\text{R}_{10})\text{SO}_2\text{R}_{11}$, $-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_q\text{R}_{12}$ nebo $-\text{OSO}_2\text{R}_{13}$; každé R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} a R_{13} je alkyl; q je celé číslo 0 až 2, n je celé číslo 1 až 5, v případě, že n je nejméně 2, mohou být substituenty X stejné nebo odlišné,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že

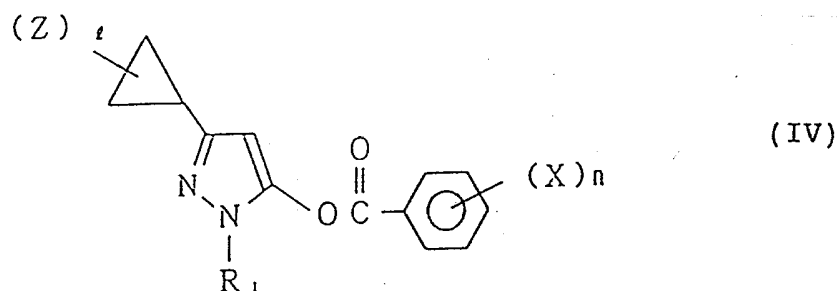
zahrnuje reakci sloučeniny obecného vzorce II,



kde R_1 , Z a l mají výše definovaný význam, se sloučeninou obecného vzorce III,

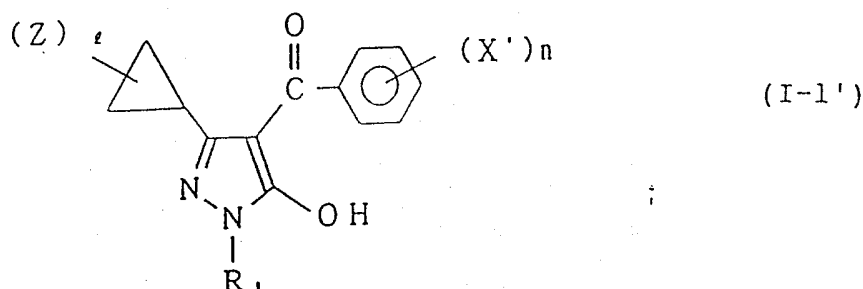


kde X a n mají výše definovaný význam a Y je halogen, za vzniku sloučeniny obecného vzorce IV,



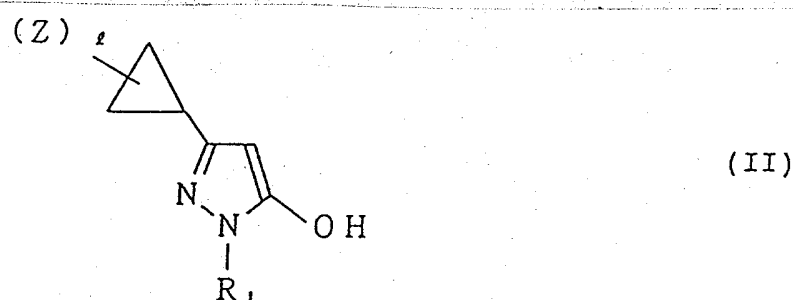
kde R_1 , X, Z, l a n mají výše definovaný význam a provedení přesmyku na sloučenině IV.

6. Způsob přípravy sloučeniny pyrazolu obecného vzorce I-1' nebo její soli,

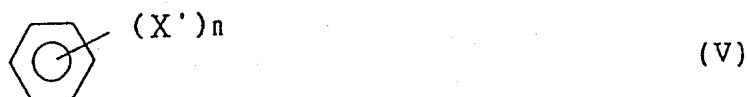


kde R_1 je alkyl; Z je alkyl; l je celé číslo 0 až 5, v případě že l je nejméně 2, mohou být substituenty Z stejné nebo odlišné; X' je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl; a n je celé číslo 1 až 5, v případě, že n je nejméně 2, mohou být substituenty X' stejné nebo odlišné,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje reakci sloučeniny obecného vzorce II,

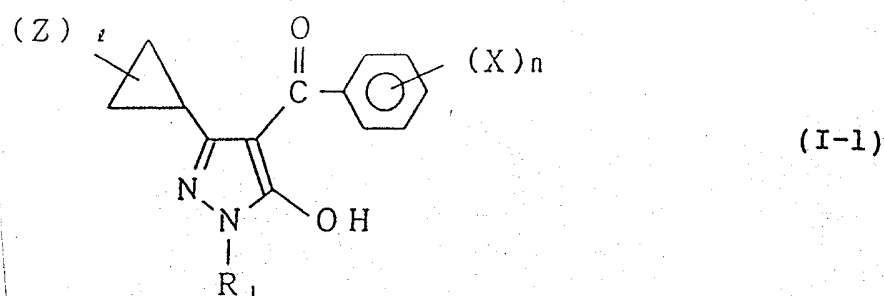


kde R_1 , Z a l mají výše definovaný význam, se sloučeninou obecného vzorce V,

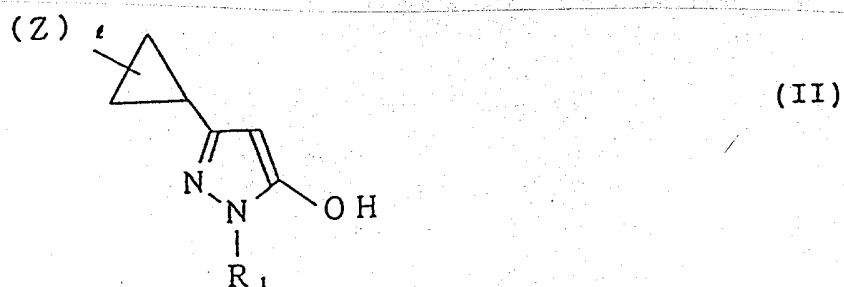


kde X' a n mají výše definovaný význam a tetrachlormethanem a následnou hydrolýzu.

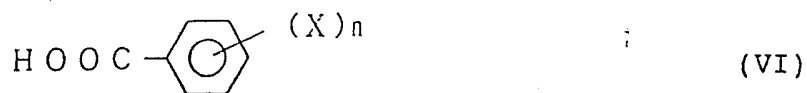
7. Způsob přípravy sloučeniny pyrazolu obecného vzorce I-1 nebo její soli,



kde R_1 je alkyl; Z je alkyl; l je celé číslo 0 až 5, v případě že l je nejméně 2, mohou být substituenty Z stejné nebo odlišné; X je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, alkoxykarbonyl, $-\text{SO}_2\text{N}(R_8)R_9$, $-\text{N}(R_{10})\text{SO}_2R_{11}$, $-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_qR_{12}$ nebo $-\text{OSO}_2R_{13}$; každé R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} a R_{13} je alkyl; q je celé číslo 0 až 2, n je celé číslo 1 až 5, v případě, že n je nejméně 2, mohou být substituenty X stejné nebo odlišné, vyznačující se tím, že zahrnuje reakci sloučeniny obecného vzorce II,

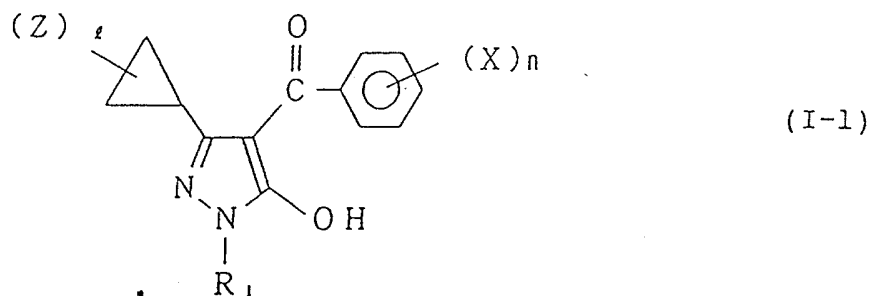


kde R_1 , Z a l mají výše definovaný význam, se sloučeninou obecného vzorce VI,



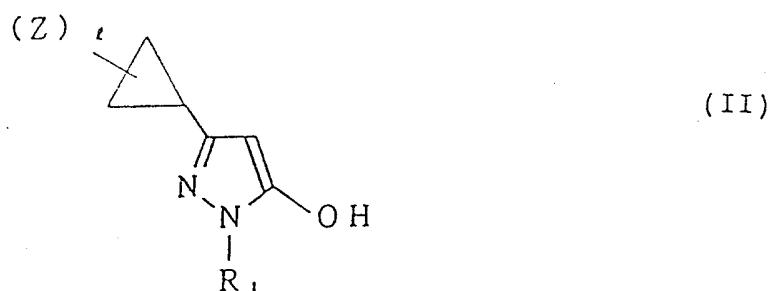
kde X a n mají výše definovaný význam.

8. Způsob přípravy sloučeniny pyrazolu obecného vzorce I-1 nebo její soli,



kde R₁ je alkyl; Z je alkyl; l je celé číslo 0 až 5, v případě že l je nejméně 2, mohou být substituenty Z stejné nebo odlišné; X je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, alkoxykarbonyl, -SO₂N(R₈)R₉, -N(R₁₀)SO₂R₁₁, -CH₂S(O)_qR₁₂ nebo -OSO₂R₁₃; každé R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ a R₁₃ je alkyl; q je celé číslo 0 až 2, n je celé číslo 1 až 5, v případě, že n je nejméně 2, mohou být substituenty X stejné nebo odlišné,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje reakci sloučeniny obecného vzorce II,

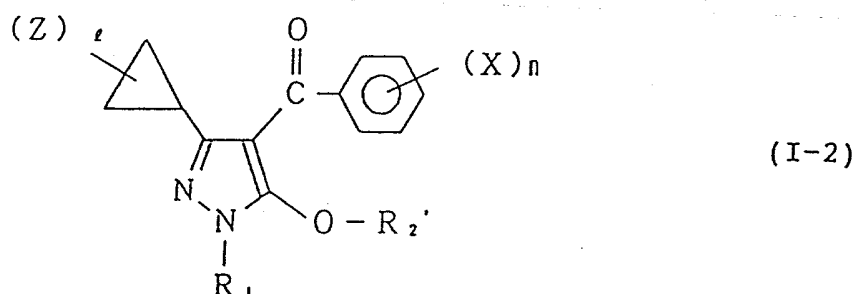


kde R_1 , Z a l mají výše definovaný význam, se sloučeninou obecného vzorce X ,



kde X a n mají výše definovaný význam a T je chlór, bróm nebo jód; a s oxidem uhelnatým.

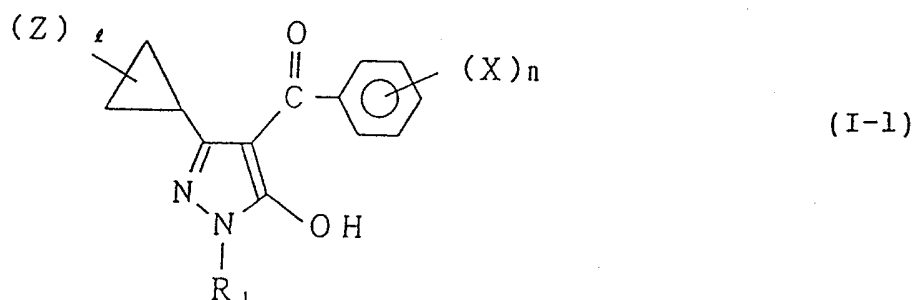
9. Způsob přípravy sloučeniny pyrazolu obecného vzorce I-2 nebo její soli,



kde R_1 je alkyl; R_2' je methyl, $-A-R_3$, fenyl, substituovaný fenyl, pyridyl, substituovaný pyridyl, allyl substituovaný fenylem; A je $-SO_2-$, $-CO-$, $-CH(R_6)-$ nebo $-CH(R_7)CO-$; R_3 je alkyl, substituovaný alkyl, alkenyl, substituovaný

alkenyl, alkynyl, substituovaný alkynyl, alkoxy, substituovaná alkoxy, kyano, dialkylamino, fenyl, substituovaný fenyl; každé R_6 a R_7 je vodík nebo alkyl; Z je alkyl, l je celé číslo 0 až 5, v případě, že l je nejméně 2, mohou být substituenty Z stejné nebo odlišné; X je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, alkoxykarbonyl, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_8)\text{R}_9$, $-\text{N}(\text{R}_{10})\text{SO}_2\text{R}_{11}$, $-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_q\text{R}_{12}$ nebo $-\text{OSO}_2\text{R}_{13}$; každé R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} a R_{13} je alkyl; n je celé číslo 1 až 5, v případě, že n je nejméně 2, mohou být substituenty X stejné nebo odlišné; q je celé číslo 0 až 2,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje reakci sloučeniny obecného vzorce I-1,

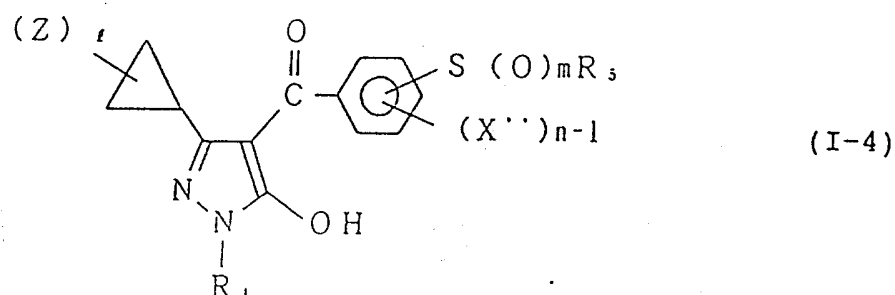


kde R_1 , X , Z , n a l mají výše definovaný význam, se sloučeninou obecného vzorce VII,



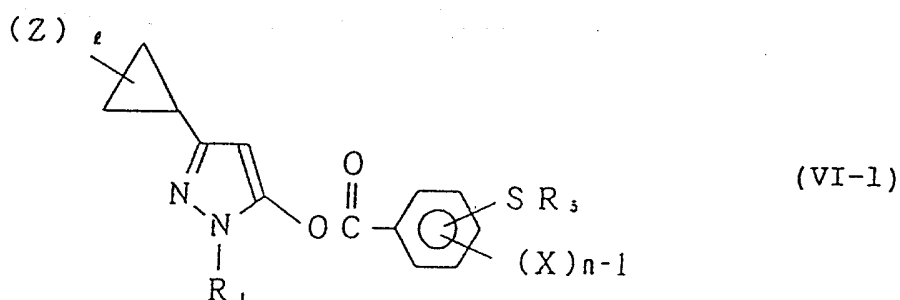
kde R_2' má výše definovaný význam a Y je halogen.

10. Způsob přípravy sloučeniny pyrazolu obecného vzorce I-4 nebo její soli,

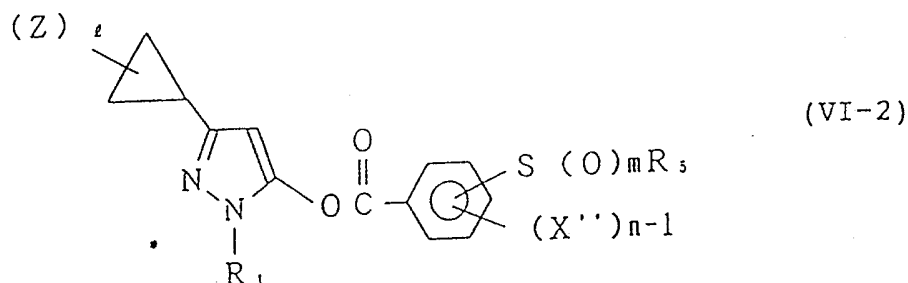


kde každé R_1 a R_5 je alkyl; Z je alkyl; l je celé číslo 0 až 5, v případě že l je nejméně 2, mohou být substituenty Z stejné nebo odlišné; X'' je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, alkoxykarbonyl, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_8)\text{R}_9$, $-\text{N}(\text{R}_{10})\text{SO}_2\text{R}_{11}$, $-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_{q'}\text{R}_{12}$ nebo $-\text{OSO}_2\text{R}_{13}$; každé R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} a R_{13} je alkyl; q' je celé číslo 1 až 2, m je 1 nebo 2, n je celé číslo 1 až 5, v případě, že n je nejméně 3, mohou být substituenty X'' stejné nebo odlišné,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje oxidaci sloučeniny obecného vzorce VI-1,

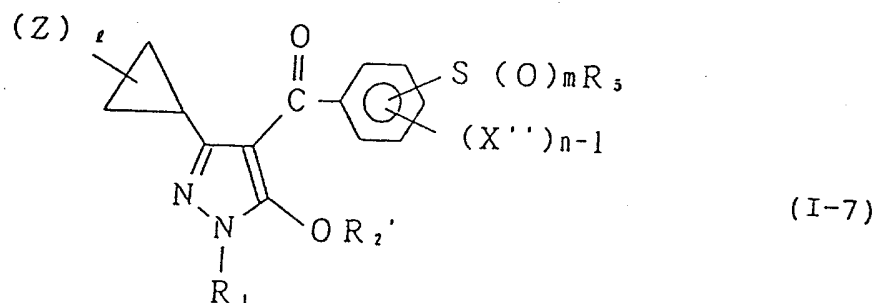


kde R_1 , R_5 , Z , l a n mají výše definovaný význam a X je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, alkoxykarbonyl, $-\text{SO}_2\text{N}(R_8)R_9$, $-\text{N}(R_{10})\text{SO}_2R_{11}$, $-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_qR_{12}$ nebo $-\text{OSO}_2R_{13}$; každé R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} a R_{13} je alkyl, v případě, že n je nejméně 3, mohou být substituenty X stejné nebo odlišné; za vzniku sloučeniny obecného vzorce VI-2,



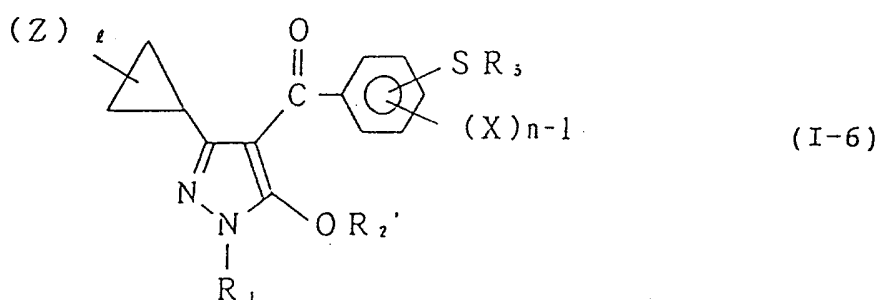
kde R_1 , R_5 , Z , X'' , l , m a n mají výše definovaný význam a provedení přesmyku na sloučenině VI-2.

11. Způsob přípravy sloučeniny pyrazolu obecného vzorce I-7 nebo její soli,



kde každý R_1 a R_5 je alkyl; R_2' je methyl, $-A-R_3$, fenyl, substituovaný fenyl, pyridyl, substituovaný pyridyl, allyl substituovaný fenylem; A je $-SO_2-$, $-CO-$, $-CH(R_6)-$ nebo $-CH(R_7)CO-$; R_3 je alkyl, substituovaný alkyl, alkenyl, substituovaný alkenyl, alkinyl, substituovaný alkinyl, alkoxy, substituovaná alkoxy, kyano, dialkylamino, fenyl, substituovaný fenyl; každé R_6 a R_7 je vodík nebo alkyl; Z je alkyl, l je celé číslo 0 až 5, v případě, že l je nejmeně 2, mohou být substituenty Z stejné nebo odlišné; m je 1 nebo 2; X'' je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, alkoxykarbonyl, $-SO_2N(R_8)R_9$, $-N(R_{10})SO_2R_{11}$, $-CH_2S(O)q'R_{12}$ nebo $-OSO_2R_{13}$; každé R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} a R_{13} je alkyl; q' je 1 nebo 2, n je celé číslo 1 až 5, v případě, že n je nejmeně 3, mohou být substituenty X'' stejné nebo odlišné;

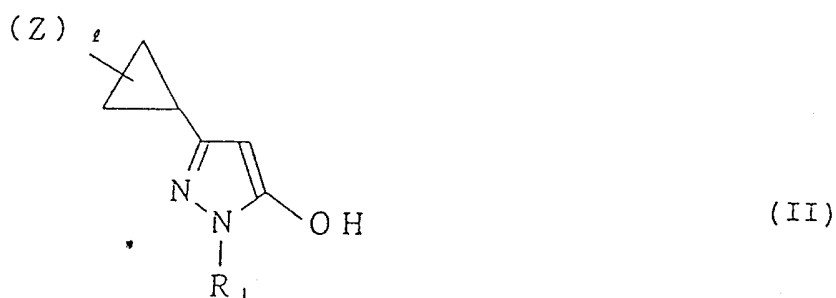
v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje oxidaci sloučeniny obecného vzorce I-6,



kde R_1 , R_2' , R_5 , Z , l a n mají výše definovaný význam a X je vodík, halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, alkoxykarbonyl, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_8)\text{R}_9$, $-\text{N}(\text{R}_{10})\text{SO}_2\text{R}_{11}$, $-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_q\text{R}_{12}$ nebo $-\text{OSO}_2\text{R}_{13}$; každé R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} a R_{13} je alkyl; q je celé číslo 0 až 2, v případě, že n je nejméně 3, mohou být substituenty X stejné nebo odlišné.

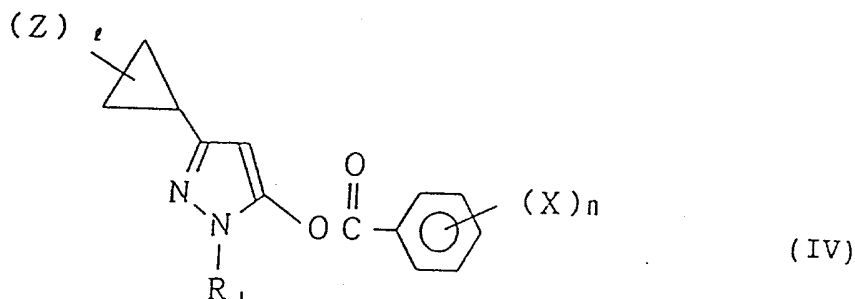
12. Herbicid, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu pyrazolu nebo její sůl podle nároku 1.
13. Způsob hubení plevelů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje aplikaci účinného množství sloučeniny pyrazolu nebo její soli podle nároku 1.
14. Způsob hubení plevelů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje aplikaci účinného množství sloučeniny pyrazolu nebo její soli podle nároku 1 v horských oblastech.
15. Způsob hubení plevelů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje aplikaci účinného množství sloučeniny pyrazolu nebo její soli podle nároku 1 v kukuřičném poli.
16. Způsob hubení plevelů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje aplikaci účinného množství sloučeniny pyrazolu nebo její soli podle nároku 1 v pšeničném poli.

17. Způsob hubení plevelů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje aplikaci účinného množství sloučeniny pyrazolu nebo její soli podle nároku 1 v rýžovém poli.
18. Směsný herbicid, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje nejméně jednu sloučeninu pyrazolu nebo její sůl ze sloučenin definovaných v nároku 1 a nejméně jednu sloučeninu volenou z účinných složek jiných herbicidů.
19. Sloučenina obecného vzorce II,



kde R_1 je alkyl; Z je alkyl; l je celé číslo 0 až 5, v případě že l je nejméně 2, mohou být substituenty Z stejné nebo odlišné.

20. Sloučenina obecného vzorce IV,



kde R_1 je alkyl; X je vodík, halogen, alkyl,

halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, nitro, alkoxykarbonyl, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_8)\text{R}_9$, $-\text{N}(\text{R}_{10})\text{SO}_2\text{R}_{11}$, $-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_q\text{R}_{12}$ nebo $-\text{OSO}_2\text{R}_{13}$; každé R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} a R_{13} je alkyl; Z je alkyl; l je celé číslo 0 až 5; n je celé číslo 1 až 5; q je celé číslo 0 až 2; v případě že l je nejmeně 2, mohou být substituenty Z stejné nebo odlišné; a v případě, že n je nejmeně 2, mohou být substituenty X stejné nebo odlišné.