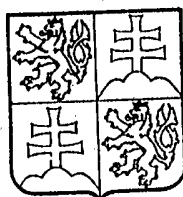


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 07059-86.S

(13) A2

5(51) A 01 N 37/42

(22) 01.10.86

(32) 01.10.85, 27.06.86

(31) 85/3798, 86/3798

(33) HU, HU

(40) 12.02.91

(71) BUDAPESTI VEGYIMŰVEK, Budapešť, HU  
MTA KÖZPONTI KÖMIAI KUTATÓ INTÉZET, Budapešť, HU

(72) Kőmives Tamás dr. ing., Budapešť, HU;  
Dutka Ferenc dr., Budapešť, HU; Barta István dr. ing., Paty, HU; Jablonkai István ing., Budapešť,  
HU; Hulesch Ágnes, Budapešť, HU; Bihari Ferenc dr. ing., Budapešť, HU; Eifert Gyula ing.,  
Dunaharaszti, HU; Bohus Péter dr. ing., Budapešť, HU; Tromfos Katalin ing., Budapešť, HU; Mészáros  
Ágnes ing., Budapešť, HU; Kőröny István ing., Budapešť, HU;

(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby jeho  
účinné látky

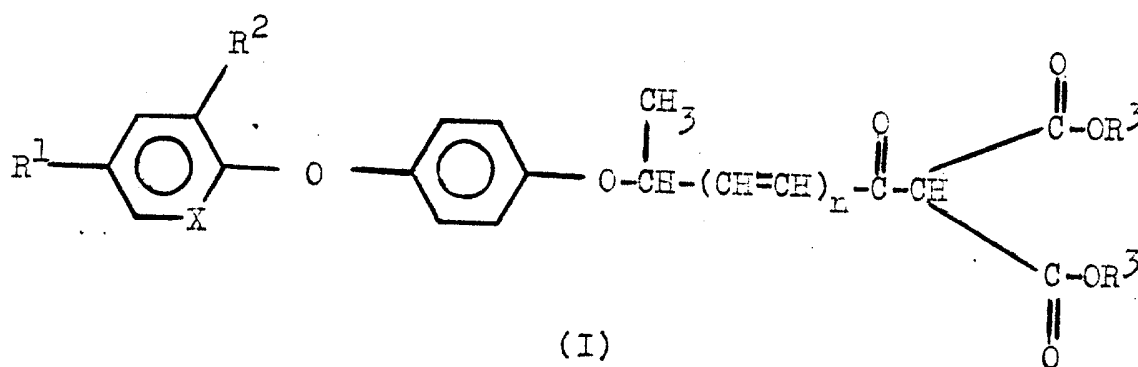
(57)  
Prostředek obsahuje jako účinnou látku aryloxy-  
fenoxycylmalonát obecného vzorce I, kde  $R^1$   
čí vodík, halogen, trifluormethyl, trifluormet-  
hoxy nebo kyano,  $R^2$  značí vodík, halogen neb  
methyl,  $R^3$  znamená  $C_{1-4}$ -alkyl, přičemž s  
tuenty  $R^3$  mohou být stejné nebo rozdílné, X  
čí  $-N^-$  nebo  $-CH^-$  a n je nula nebo 1. H  
ně účinná látka vzorce I se může připravovat  
reakcí sloučeniny obecného vzorce II s derivátem  
alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy ma-  
lonátu obecného vzorce III nebo v přítomnosti  
halogenidu kovu alkalické zeminy s malonátem o-  
becného vzorce III. V obecných vzorcích II a III  
 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , X a n mají shora uvedený  
značí halogen, kyanoskupinu, alkyloxykarbonylo-  
xyskupinu nebo alkylkarbonyloxyskupinu s 1 až 6  
atomy uhlíku v alkylové části.

- 1 -

Vynález se týká herbicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou látku nové aryloxyfenoxyacylmalonáty, a způsobu výroby účinné látky tohoto herbicidního prostředku.

Je známo, že určité deriváty fenoxyfenoxykarboxylové kyseliny mají herbicidní účinek. Takové sloučeniny jsou popsány v maďarském patentu č. 178 245 a US patentovém spisu č. 4 448 966.

Předmětem vynálezu je herbicidní prostředek, který obsahuje jako účinnou látku aryloxyfenoxyacylmalonát obecného vzorce I



kde

$R^1$  představuje atom vodíku, atom halogenu, trifluormethylovou skupinu, trifluormethoxylovou skupinu nebo kyanoskupinu,

$R^2$  představuje atom vodíku, atom halogenu nebo methylovou skupinu,

$R^3$  představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, přičemž substituenty  $R^3$  mohou být stejné nebo rozdílné,

X znamená skupinu vzorce  $-N=$  nebo  $-CH=$  a

n značí nulu nebo 1,

ve směsi s vhodným pevným nebo/a kapalným nosičem, s výhodou rozsivkovou zeminou, oxidem křemičitým nebo/a cyklohexanonem, a popřípadě pomocnými prostředky, s výhodou ethoxylovaným tributylfenolem nebo alkylsulfonátem.

Nové sloučeniny obecného vzorce I se odlišují od známých derivátů ve struktuře části připojené ke karbonylové skupině.

Nové sloučeniny obecného vzorce I vykazují silnější herbicidní účinek než známé deriváty, zvláště při preemergentním použití. Sloučeniny, které tvoří účinnou látku herbicidního prostředku podle vynálezu, jsou zvláště vhodné pro selektivní potlačování travnatých plevelů v různých kultivovaných rostlinách, zvláště v dvouděložných kulturách.

Výhodné sloučeniny obecného vzorce I jsou deriváty, ve kterých  $R^1$  a  $R^2$  znamenají atom chloru,  $R^3$  představuje ethylovou skupinu, X znamená skupinu vzorce  $-CH=$  a n značí nulu.

U další výhodné sloučeniny obecného vzorce I  $R^1$  znamená trifluormethylovou skupinu,  $R^2$  znamená atom vodíku,  $R^3$  znamená ethylovou skupinu, X představuje  $-N=$  a n znamená nulu.

Výraz "alkylová skupina s 1 až 4 atomy uhlíku" se vztahuje k alkylovým skupinám obsahujícím 1 až 4 atomy uhlíku, které mají přímý nebo rozvětvený řetězec, jako je například methylová, ethylová, n-propylová, isopropylová nebo n-butylová skupina.

Herbicidní prostředky podle vynálezu mohou být pevné nebo kapalné a v konečné fázi mohou být upravovány do obvyklé formy, například práškové směsi, popraš, granule, pasta, emulzi, suspenzi, roztok, postřik, koncentrát a podobně. Prostředky obsahují ředidla a nosiče a také pomocné prostředky obvykle používané v zemědělství a k ochraně rostlin.

Pevnými nosiči mohou být minerální nebo syntetické materiály, například kaolin, rozsvíková zemina, mastek, attapulgit, diatomit, oxid hlinitý (alumina), kyselina křemičitá a různé silikáty. Jako kapalná ředidla se mohou používat například ropné frakce, například plynový olej nebo petrolej, oleje živočišného nebo rostlinného původu, aromatické nebo alicyklické uhlovodíky, například benzen, toluen, xylen, cyklohexan, tetrahydronaftalen a podobně, a jejich deriváty, například chlorbenzen, alkylnaftaleny, cyklohexanol, butanol a podobně, a silně polární rozpouštědla, například dimethylformamid, dimethylsulfoxid, N-methylpyrrolidon, voda a podobně.

Povrchově aktivní prostředky, například emulgační, dispergační nebo smáčecí prostředky, prostředky zabraňující tvorbě pěny nebo prostředky zabraňující shlukování, mohou být iontového nebo neiontového charakteru. Jako povrchově aktivní prostředky iontového charakteru se mohou používat tyto sloučeniny: soli nasycených nebo nenasyčených karboxylových kyselin, sulfonáty alifatických, aromatických nebo alifaticko-aromatických uhlovodíků, sulfonáty alkylalkoholů, arylalkoholů a aralkylalkoholů, sulfonáty alkyl-, aryl- a aralkylkarboxylových kyselin a jejich esterů a etherů, sulfonáty kondenzačních produktů fenolů, kresolů nebo naftalenu, sulfatované oleje živočišného a rostlinného původu, alkyl-, aryl- nebo aralkylfosfátové estery, sulfáty a fosfáty polyglykoetherů ethylenoxidu vytvořené s alifatickými alkoholy nebo alkylfenoly a podobně.

Jako povrchově aktivní prostředky neiontového charakteru se mohou používat například tyto sloučeniny: kondenzační produkty ethylenoxidu a alifatických alkoholů, alkyl-arylpolyglykoethery, polymery ethylenoxidu nebo/a propylenoxidu a jejich deriváty a alkylcelulóza.

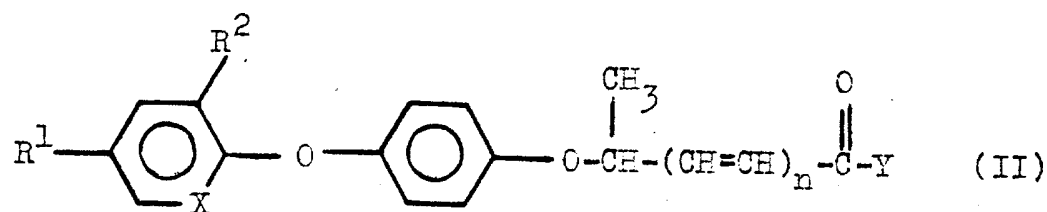
Jako prostředky zabraňující tvorbě pěny se dají používat kondenzační produkty ethylenoxidu nebo/a propylenoxidu, které mají nízkou molekulovou hmotnost, alifatické alkoholy, speciální silikonové oleje nebo amidy mastných kyselin.

Jako prostředky zvyšující přilnavost nebo jako zahušťovadla se mohou používat například mýdla na bázi kovů alkalických zemin, soli esterů kyseliny sulfojantarové, přírodní nebo syntetické makromolekulární materiály, které jsou rozpustné ve vodě nebo v ní botnají.

Jako prostředky zabraňující zamrznutí se mohou používat například ethylenglykol a propylenglykol nebo glycerol.

Herbicidní prostředky podle vynálezu se mohou připravovat známými metodami z průmyslu pesticidních látek tak, že se smíchá alespoň jedna sloučenina obecného vzorce I s vhodnými inertními pevnými nebo/a kapalnými nosiči nebo ředidly a popřípadě pomocnými prostředky.

Dále je předmětem vynálezu způsob výroby účinné látky obecného vzorce I, který spočívá v tom, že se derivát obecného vzorce II

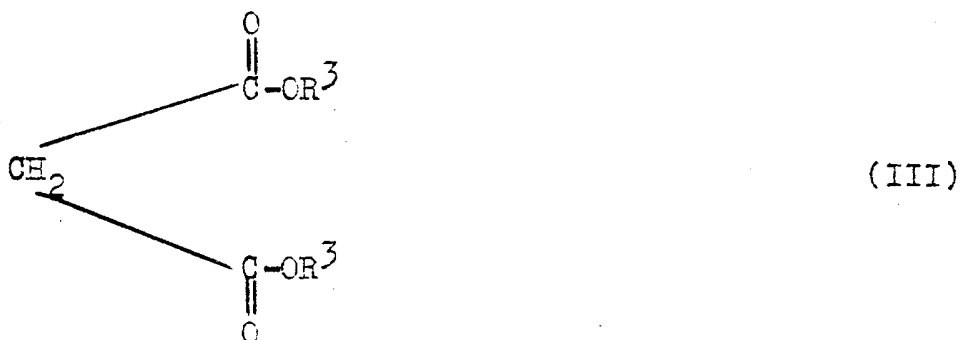


kde

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $n$  a  $\text{X}$  mají výše uvedený význam a

$\text{Y}$  představuje atom halogenu, kyanoskupinu, alkyloxykarbonyloxyskupinu nebo alkylkarbonyloxyskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylové části,

nechá reagovat s derivátem alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy obecného vzorce III



kde

$\text{R}^3$  má shora uvedený význam,  
nebo v přítomnosti halogenidu kovu alkalické zeminy s malonátem obecného vzorce III.

Způsob podle vynálezu se s výhodou provádí za použití sodného, draselného nebo hořečnatého derivátu malonátu obecného vzorce III. Jestliže se použije derivátu kyseliny malonové obecného vzorce III jako takového, je výhodné provádět reakci v přítomnosti chloridu hořečnatého. V obecném vzorci II představuje Y s výhodou atom chloru. Reakce se může výhodně provádět v inertním rozpouštědle. Jako rozpouštědla se s výhodou mohou používat uhlovodíky, například benzen, toluen nebo xylen, ethery, například diethylether, 1,2-dimethoxyethan, tetrahydrofuran nebo dioxan, amidy, například dimethylformamid, hexamethylamid kyseliny fosforečné a ketony, například aceton nebo diethylketon, nebo nitrily, například acetonitril.

Deriváty kyseliny malonové obecného vzorce III se nechávají reagovat ve formě své soli alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy se sloučeninou obecného vzorce II. Soli malonátů se mohou připravovat reakcí malonátu obecného vzorce III se sloučeninou alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy. Podle jiné alternativy se reakce sloučeniny obecného vzorce II se sloučeninou obecného vzorce III provádí v přítomnosti sloučeniny kovu alkalické zeminy, s výhodou chloridu hořečnatého. V tomto případě se sůl malonátu tvoří in situ v reakční směsi.

Reakce se může provádět za teploty mezi -10 a +180 °C, s výhodou mezi 30 a 100 °C. Požadovaná sloučenina se oděluje po odstranění vzniklých vedlejších produktů známými metodami.

Malonáty obecného vzorce III a jejich soli alkalického kovu anebo kovu alkalické zeminy, stejně jako výchozí látky obecného vzorce II jsou částečně známé sloučeniny. Takové sloučeniny jsou popsány v US patentových spisech č. 4 263 040 a č. 4 227 009 a v publikacích Org. Synth. Coll., sv. IV, 285 a J. Org. Chem. 50, 2622 (1985). Nové sloučeniny obecného vzorce II se mohou připravovat analogickým postupem, jaký je popsán v uvedených publikacích.

Další detaily tohoto vynálezu je možné nalézt v následujících příkladech, které však rozsah ochrany žádným způsobem neomezují.

### Příklad 1

Způsob výroby diethyl-2-/4'-(2",4"-dichlorfenoxi)fenoxi/-propionylmalonátu\_7

a) Ke směsi diethylethoxymagnesiummalonátu, připravené ze 17,6 g diethylmalonátu a 50 ml etheru, se za současného míchání přikape 50%~~44~~ etherický roztok 35 g 2-/4'-(2",4"-dichlorfenoxi)fenoxi/propionylchloridu. Když je přidávání chloridu kyseliny ukončeno, zahřívá se reakční směs po dobu 1 hodiny k varu, ochladí se na teplotu místnosti a postupně promyje 100 ml 5% kyseliny sírové, 100 ml 6% hydrogenuhlčitanu sodného a 100 ml vody. Etherická fáze se odpaří, přebytek esteru malonové kyseliny se oddestiluje, odparek se rozmíchá se 100 ml benzenem, podrobí chromatografii na sloupci silikagelu a eluuje 50 ml benzenem. Spojené eluáty se odpaří. Získá se tak 35 g požadované sloučeniny ve formě pomalu tuhnoucího produktu. Teplota tání: 46 až 50 °C. Výtěžek je 75 %.

Analogickým způsobem, jak shora uvedeno, se z 33,6 g 2-/4'-(2",4"-dichlorfenoxi)fenoxi/propionylkyanidu získá 33,1 g produktu o teplotě tání 47 až 50 °C.

~~5.2.1~~

~~lého produktu. Teplota tání: 46 až 50 °C. Výtěžek je 75 %.~~

b) DO 500 ml baňky vybavené míchačem a příkapávací nálevkou se vnese 9,52 g bezvodého chloridu hořečnatého a 100 ml bezvodého ~~acet~~nitřilu. K této heterogenní směsi se přidá 16,0 g diethylmalonátu, reakční baňka se umístí na ledovou lázeň a potom se přidá 28 ml triethylaminu. K roztoku se za teploty 0 °C během 15 minut přikape 35 g 2-(4'-(2,4'-dichlorfenoxi)fenoxi)propionylchloridu. Reakční směs se míchá za teploty 0 °C po dobu 1 hodiny a za teploty místnosti 12 hodin, <sup>potom</sup> ~~načež~~ se reakční směs ochladí na 0 °C a přidá 60 ml 5M roztoku kyseliny chlorovodíkové. Takto získaný roztok se třikrát extrahuje vždy 100 ml etheru, spojené extrakty se suší síranem hořečnatým a rozpouštědlo a stopy diethylmalonátu se odstraní. Takto získaný slabě nažloutlý olej pomalu tuhne. Tak se získá 41,8 g požadované sloučeniny. Teplota tání: 46 až 50 °C, výtěžek je 89 %.

c) 25,5 g 4-(2',4'-dichlorfenoxi)fenolu a 25,1 g diethyl-2-chlorpropionylmalonátu se rozpustí ve 150 ml dimethylsulfoxidu, přidá se 13,8 g uhličitanu draselného a reakční směs se míchá za teploty 60 °C po dobu 48 hodin. Reakční směs se filtruje a filtrát odpaří. Odparek se rozpustí ve 100 ml benzenu a postupně promyje 100 ml nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a vody. Benzenový roztok se odpaří. Získá se tak 32 g požadované sloučeniny. Výtěžek je 68 %.

d) 27,7 g 4-(2',4'-dichlorfenoxi)fenolátu sodného a

25,1 g diethyl-[2-chlorpropionylmalonátu] se rozpustí ve 150 ml dimethylsulfoxidu a reakční směs se udržuje při teplotě 60 °C po dobu 48 hodin za míchání. Reakční směs se potom zfiltruje a filtrát se odpaří. Odparek se rozpustí ve 100 ml benzenu a postupně promyje 10 ml nasyceného vodného roztoku hydrogenuhlíčitanu sodného a vodou. Benzenový roztok se odpaří. Tak se získá 30 g požadované sloučeniny. Výtěžek je 61 %.

#### Příklad 2

Způsob výroby dimethyl-[2-/4'-(4"-trifluormethyl-fenoxy)fenoxy/propionylmalonátu]

50% etherický roztok 39 g 2-/4'-(4"-trifluormethyl-fenoxy)fenoxy/propionylbromidu se přidá po kapkách za míchání ke směsi dimethylethoxymagnesiummalonátu, připraveného z 14,5 g dimethylmalonátu a 50 ml etheru. Když je přidávání bromidu kyseliny ukončeno, reakční směs se zahřeje na dobu 1 hodiny k varu a zpracuje, jak je popsáno v příkladu 1. Získá se tak 37 g požadované sloučeniny ve formě žlutého viskózního oleje, který stáním tuhne. Teplota tání: 40 až 44 °C. Výtěžek je 84 %.

#### Příklad 3

Způsob výroby diethyl-[2-/4'-(4"-kyanofenoxy)-  
propionyl  
fenoxy/malonátu]

a) Směs 30g 2-/4'-(4"-kyanofenoxy)fenoxy/propionylchloridu a 30 ml etheru se přikape k 35% etherickému roztoku di-

ethylmagnesiummalonátu, který byl připraven z 17,6 g diethylmalonátu. <sup>Potom</sup> ~~Poté~~ co přidávání chloridu kyseliny je ukončeno, reakční směs se zahřívá na teplotu varu po dobu jedné hodiny a zpracuje, jako je popsáno v příkladu 1. Získá se tak 30 g požadované sloučeniny ve formě viskózního oleje, který stáním tuhne. Teplota tání: 42 až 46 °C. Výtěžek je 72 %.

b) 11,9 g kyanofenolu a 32,6 g diethyl-[2-(4'-fluorfenoxi)propionylmalonátu] se rozpustí ve 150 ml dimethylsulfidu, <sup>potom</sup> ~~poté~~ se přidá 13,8 g uhličitanu draselného a reakční směs se míchá za teploty 60 °C po dobu 6 hodin. Reakční směs se filtruje a filtrát se odpaří. Získá se tak 36 g požadované sloučeniny. Výtěžek je 86 %.

#### Příklad 4

Způsob výroby diethyl-[2-/4'-(5"-trifluormethyl-2"-pyridyloxy)fenoxi/propionylmalonátu]

a) Do 250ml baňky s kulatým dnem, vybavené magnetickým míchadlem, přikapávací nálevkou a chlorkalciovou trubičkou se vnese 100 ml toluenu a dále odváží 10,1 g triethylaminu a 33 g kyseliny 2-/4'-(5"-trifluormethyl-2"-pyridyloxy)fenoxi/-propionové. Reakční směs se ochladí na teplotu pod 0 °C a <sup>potom</sup> ~~poté~~ se přikape 10,8 g ethyl-chlorformiátu takovou rychlostí, že se udrží teplota mezi -1 a 0 °C. Takto získaná hustá suspenze se míchá po dobu dalších 20 minut. Ke směsi uvedené výše se za míchání přidává směs 50 ml etheru a diethylethoxy-magnesiummalonátu, který byl připraven z 17,6 g diethylmalonátu, a to takovou rychlostí, že se nepřekročí teplota 0 °C.

Reakční směs se nechá stát za teploty místnosti po dobu 16 hodin a zpracuje, jako je popsáno v příkladu 1. Získá se tak 42 g požadované sloučeniny ve formě viskózního žlutého oleje. Výtěžek je 90 %.  $n_D^{24} = 1,4960$ .

b) 18,1 g 2-chlor-4-trifluormethylpyridinu a 32,4 g diethyl-[2-(4'-hydroxyfenoxi)propionylmalonátu] se rozpustí v 150 ml dimethylformamidu, <sup>potom</sup> ~~načež~~ se reakční směs míchá v přítomnosti 13,8 g uhličitanu draselného za teploty 50 °C po dobu 48 hodin. Reakční směs se filtruje a odpaří. Odparek se čistí na sloupci silikagelu, jako je popsáno v příkladu 1a. Získá se tak 30 g požadované sloučeniny. Výtěžek je 64 %.  
Příklady 5 až 12

Sloučeniny obecného vzorce I očíslované v tabulce I se připravují obdobným způsobem, jako jsou postupy popsány v příkladech 1 až 4.

Tabulka I

| Příklad<br>č. | Substituenty z obecného vzorce I |                   |                 |                               | n | Fyzikální<br>konstanty |
|---------------|----------------------------------|-------------------|-----------------|-------------------------------|---|------------------------|
|               | X                                | R <sup>1</sup>    | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>                |   |                        |
|               |                                  |                   |                 |                               |   | teplota tání °C        |
| 5             | CH                               | Cl                | H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0 | 35 <sup>az'</sup> * 38 |
| 6             | CH                               | CF <sub>3</sub>   | H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0 | olej                   |
| 7             | CH                               | CF <sub>3</sub> O | H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0 | olej                   |
| 8             | CH                               | CF <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0 | olej                   |
| 9             | CH                               | Br                | H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0 | 37 <sup>az'</sup> * 41 |
| 10            | N                                | H                 | H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0 | olej                   |
| 11            | N                                | Cl                | H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0 | olej                   |
| 12            | N                                | Cl                | Cl              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0 | 33 <sup>az'</sup> * 36 |

### Příklad 13

Způsob výroby diethyl-[4-/4'-(4"-trifluormethyl-fenoxy)fenoxy/-2-pentenoylmalonátu]

Postupuje se analogickým způsobem, jako je popsáno v příkladu 4, avšak se nechá reagovat kyselina 4-/4'-(4"-trifluormethylfenoxy)fenoxy/-2-pentenová nejprve s 12 g pivaloylchloridu a potom s diethylethoxymagnesiummalonátem, který byl připraven z 17,6 g diethylmalonátu. Reakční směs se zpracuje a získá se 43 g viskózního oleje požadované sloučeniny, který se stáním změní na slabě nažloutlý krystalický produkt. Teplota tání: 52 až 55 °C. Výtěžek je 87 %.

### Příklad 14

Způsob výroby dimethyl-[4-/4'-(2",4"-dichlorfenoxy)-fenoxy/-2-pentenoylmalonátu]

Z 4,6 g sodíku, 26 g dimethylmalonátu a 60 ml etheru se připraví roztok dimethylnatriummalonátu, který se přidává po kapkách za míchání ke směsi 37 g 4-/4'-(2",4"-dichlorfenoxy)fenoxy/-2-pentenoylchloridu a 50 ml etheru. Reakční směs se zahřívá k varu po dobu 2 hodin a zpracuje, jak je popsáno v příkladu 1. Získá se tak 37 g slabě žluté krystalické požadované sloučeniny. Výtěžek je 79 %. Teplota tání: 50 až 53 °C.

### Příklady 15 až 19

analogickým způsobem, jako je způsob popsáný v příkladech 1 až 4 a 13 a 14 se připravují sloučeniny obecného vzor-

ce I, které jsou očíslovány v tabulce II.

Tabulka II

| Sloučenina<br>č. | Substituenty z obecného vzorce I |                   |                |                                               | n | Fyzikální<br>konstanty |
|------------------|----------------------------------|-------------------|----------------|-----------------------------------------------|---|------------------------|
|                  | R                                | R <sup>1</sup>    | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>                                |   |                        |
|                  |                                  |                   |                |                                               |   | teplota tání °C        |
| 15               | CH                               | Cl                | H              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | 1 | 42 <sup>az</sup> 45    |
| 16               | CH                               | CF <sub>3</sub> O | H              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | 1 | 38 <sup>az</sup> 38    |
| 17               | CH                               | CN                | H              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | 1 | olej                   |
| 18               | N                                | CF <sub>3</sub>   | H              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | 1 | olej                   |
| 19               | CH                               | CF <sub>3</sub>   | Cl             | CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 1 | olej                   |

#### Příprava herbicidních prostředků

##### Příklad 20

Granule s obsahem 0,01 % účinné látky

2,3 g sloučeniny č. 1 o technické jakosti (čistota 89 %) se rozpustí v 97,7 g methylenchloridu na roztok, který má koncentraci 2 % hmotnosti. Nosič na bázi kyselé perličkovité rozšířkové zeminy připravený z 4000 g diatomitu se umístí do turbínového mísiče typu Loedige 20. Průměrná velikost částic nosiče je mezi 0,5 a 2 mm. Na granulovaný nosič se nastříká 20 g premixu aktivní látky (2 % mm/m roztok) pomocí trysek Tee-Jet 10080 při rychlosti 5 g/min, přičemž granule se míchají v mísiči typu Loedige při frekvenci otáček 50/min. Granule sorpčního typu se povléknou.

#### Příklad 21

Postřikovatelný prášek s obsahem účinné látky 95 %  
240 g sloučeniny č. 2 (čistota 97 %, předem rozemleto na prášek v mlyně vybaveném rotačními lopatkami) se promíchá s 2,5 g amorfního oxidu křemičitého (siliky) jako nosiče (Cab-O-Sil M5) a <sup>m</sup>sočkové soli kondenzačního produktu sulfonovaného kresolu a formaldehydu (dispergačního prostředku typu 1494) v množství 7,5 g, zpracováním v moždíři. Prášková směs se mele v turbinovém mlyně (Alpine LMRS-80), za tlaku vzduchu zaváděného injekčně 0,5 MPa a tlaku vzduchu pro mletí 0,45 MPa při rychlosti dávkování 250 g/h. Ačkoliv postřikovatelný prášek takto získaný neobsahuje ~~smáčecí~~ <sup>smáčecí</sup> prostředek, je snadno smáčitelný a má maximální velikost částic 20 μm. U postřiku, který má koncentraci 10 g/litr se projevuje tato schopnost tečení za teploty 30 °C po 30 minutách: 84 % při zkoušce CIPAC standard D - voda a 91 % při zkoušce CIPAC standard A - voda.

#### Příklad 22

Emulgovatelný koncentrát s obsahem účinné látky 24 %  
Ve 400 g cyklohexanonu se za teploty 40 až 45 °C při míchání rozpustí 40 g ethoxylovaného sorbitantrioleátu (Tween 85) a 30 g ethoxylovaného tributylfenolu (Sapogenat T-180) jako emulgátory a 250 g sloučeniny č. 7 o technické jakosti (čistota 96 %). Když se všechny složky rozpustí, roztok účinné látky se za teploty 40 až 45 °C vylije na směs

200 g vody upravené působením iontoměníče a 70 g ethylenglykolu za intenzivního míchání, <sup>potom</sup> ~~než~~ se směs ochladí na teplotu 15 až 20 °C. Před ukončením míchání se k emulzi přidá 10 g prostředku zabraňujícího tvorbě pěny, tvořeného 30% emulzí dimethylsilikonového oleje (Silicon S RE) a o 5 minut později se míchání zastaví.

#### Příklad 23

##### Biologické použití prostředků

Semena travin a semena kulturních rostlin se vysejí do písku z řeky Dunaje v boxech z plastické hmoty o velikosti 10 x 10 x 10 cm. Prostředky připravené z emulgovatelných koncentrátů testovaných sloučenin se nastříkají na povrch písku (preemergentní ošetření) a tři týdny po vysetí (postemergentní ošetření). Boxy z plastické hmoty se zavlažují v množství, které je potřebné pro normální růst rostlin a udržují ve skleníku. Výsledky ošetřování se ohodnotí po testovacím období čtyř týdnů a určují se pomocí stupnice od 0 do 10, kde 0 znamená, že se neobjevily žádné příznaky poškození a 10 znamená, že došlo k úplnému zničení otrávených rostlin (100 %).

Jako porovnávací sloučeniny se použily dvě <sup>a</sup> ~~4~~ komerčně dostupné herbicidy a to dichlofop-methyl [chemické pojmenování: methyl-[2-/4-(2,4-dichlorfenoxy)fenoxy/propionát] I a fluezifop butyl [chemické pojmenování: butyl-[2-/4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)/fenoxypionát] I].

Výsledky jsou shrnuty v tabulce III. Z těchto údajů

je zřejmé, že účinek sloučenin podle tohoto vynálezu, jako průměrný účinek proti travinným plevelům, předčí takovýto účinek u porovnávacích sloučenin, zvláště při preemergentním ošetřování.

Tolerance řady kultivovaných rostlin vůči prostředkům podle tohoto vynálezu byla stanovena pomocí ošetřovacích metod, popsanych v tomto příkladě. Bylo nalezeno, že dvouděložné rostliny snášejí velmi dobře prostředky podle tohoto vynálezu a herbicidně účinné dávky sloučenin podle tohoto vynálezu nejsou příčinou jakýchkoli fytotoxických příznaků.

# Tabulka III

Údaje o účinku sloučenin obecného vzorce I na různé plevely a kultivované rostliny při preemergentním a postemergentním ošetření

| Přísada-<br>účinná látka<br>kg/ha | Dávka<br>kg/ha | Alopecurus<br>myosuroides |      | Lolium<br>perenne |      | Digitaria<br>sanguinalis |      | Setaria<br>italica |      | Echinochloa<br>crus-galli |      | Soja |      | Bob |      | Hrách |      | Čočka |      |
|-----------------------------------|----------------|---------------------------|------|-------------------|------|--------------------------|------|--------------------|------|---------------------------|------|------|------|-----|------|-------|------|-------|------|
|                                   |                | pre                       | post | pre               | post | pre                      | post | pre                | post | pre                       | post | pre  | post | pre | post | pre   | post | pre   | post |
| 1                                 | 0,5            | 6                         | 8    | 9                 | 9    | 9                        | 9    | 9                  | 10   | 9                         | 9    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|                                   | 1,5            | 10                        | 10   | 10                | 10   | 10                       | 10   | 10                 | 10   | 10                        | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 2                                 | 0,5            | 4                         | 6    | 6                 | 7    | 7                        | 8    | 6                  | 10   | 6                         | 7    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|                                   | 1,5            | 8                         | 9    | 9                 | 9    | 9                        | 10   | 10                 | 10   | 10                        | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 3                                 | 0,5            | 5                         | 4    | 6                 | 5    | 6                        | 6    | 6                  | 8    | 6                         | 6    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|                                   | 1,5            | 8                         | 8    | 9                 | 9    | 10                       | 10   | 9                  | 10   | 10                        | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 4                                 | 0,5            | 8                         | 8    | 8                 | 9    | 8                        | 9    | 10                 | 10   | 8                         | 8    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|                                   | 1,5            | 10                        | 10   | 10                | 10   | 10                       | 10   | 10                 | 10   | 10                        | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 5                                 | 0,5            | 8                         | 8    | 8                 | 9    | 8                        | 9    | 10                 | 10   | 8                         | 8    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|                                   | 1,5            | 10                        | 10   | 10                | 10   | 10                       | 10   | 10                 | 10   | 10                        | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 6                                 | 0,5            | 5                         | 7    | 6                 | 8    | 7                        | 8    | 7                  | 10   | 6                         | 8    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|                                   | 1,5            | 8                         | 9    | 9                 | 10   | 9                        | 10   | 10                 | 10   | 10                        | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 7                                 | 0,5            | 3                         | 4    | 5                 | 5    | 6                        | 6    | 6                  | 8    | 6                         | 6    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|                                   | 1,5            | 6                         | 7    | 7                 | 8    | 8                        | 9    | 8                  | 10   | 8                         | 9    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 8                                 | 0,5            | 8                         | 8    | 8                 | 9    | 9                        | 10   | 10                 | 10   | 9                         | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|                                   | 1,5            | 10                        | 10   | 10                | 10   | 10                       | 10   | 10                 | 10   | 10                        | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |

Tabulka III - pokračování

| č. | Testova-Dávka účinn-<br>gá slou-né látky<br>příklad kg/ha | Alopecurus |      | Lolium |      | Digitaria |      | Setaria |      | Echinochloa |      | Soja |      | Bob |      | Hrách |      | Čočka |      |
|----|-----------------------------------------------------------|------------|------|--------|------|-----------|------|---------|------|-------------|------|------|------|-----|------|-------|------|-------|------|
|    |                                                           | pre        | post | pre    | post | pre       | post | pre     | post | pre         | post | pre  | post | pre | post | pre   | post | pre   | post |
| 9  | 0,5                                                       | 3          | 3    | 4      | 5    | 4         | 6    | 6       | 8    | 6           | 6    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|    | 1,5                                                       | 4          | 6    | 6      | 7    | 8         | 9    | 8       | 10   | 8           | 8    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 10 | 0,5                                                       | 2          | 2    | 4      | 3    | 5         | 4    | 6       | 8    | 6           | 6    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|    | 1,5                                                       | 4          | 6    | 6      | 8    | 8         | 8    | 8       | 10   | 8           | 8    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 11 | 0,5                                                       | 5          | 6    | 6      | 8    | 6         | 9    | 5       | 10   | 5           | 9    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|    | 1,5                                                       | 8          | 9    | 8      | 10   | 9         | 10   | 8       | 10   | 8           | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 12 | 0,5                                                       | 8          | 8    | 9      | 9    | 9         | 10   | 9       | 10   | 10          | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|    | 1,5                                                       | 10         | 10   | 10     | 10   | 10        | 10   | 10      | 10   | 10          | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 13 | 0,5                                                       | 4          | 6    | 6      | 7    | 7         | 7    | 7       | 9    | 6           | 7    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|    | 1,5                                                       | 8          | 8    | 8      | 9    | 9         | 10   | 10      | 10   | 10          | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 14 | 0,5                                                       | 9          | 9    | 9      | 9    | 9         | 10   | 10      | 10   | 10          | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|    | 1,5                                                       | 10         | 10   | 10     | 10   | 10        | 10   | 10      | 10   | 10          | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 15 | 0,5                                                       | 10         | 10   | 10     | 10   | 10        | 10   | 10      | 10   | 10          | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|    | 1,5                                                       | 10         | 10   | 10     | 10   | 10        | 10   | 10      | 10   | 10          | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 16 | 0,5                                                       | 10         | 10   | 10     | 10   | 10        | 10   | 10      | 10   | 10          | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|    | 1,5                                                       | 10         | 10   | 10     | 10   | 10        | 10   | 10      | 10   | 10          | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 17 | 0,5                                                       | 10         | 10   | 10     | 10   | 10        | 10   | 10      | 10   | 10          | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|    | 1,5                                                       | 10         | 10   | 10     | 10   | 10        | 10   | 10      | 10   | 10          | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| 18 | 0,5                                                       | 10         | 10   | 10     | 10   | 10        | 10   | 10      | 10   | 10          | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|    | 1,5                                                       | 10         | 10   | 10     | 10   | 10        | 10   | 10      | 10   | 10          | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |

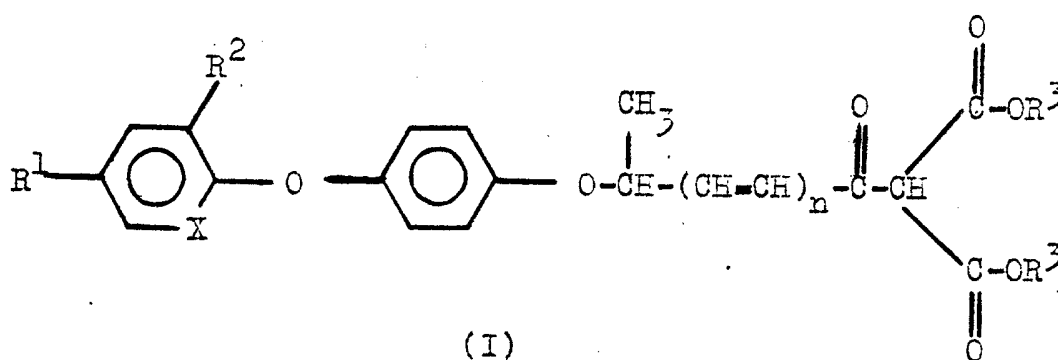
Tabulka III - pokračování

| Účinná látka               | Dávka účinné látky<br>kg/ha | Alopecurus myosuroides |      | Lolium perenne |      | Digitaria sanguinalis |      | Setaria italica |      | Echinochloa crus-galli |      | Soja |      | Bob |      | Hrách |      | Čočka |      |
|----------------------------|-----------------------------|------------------------|------|----------------|------|-----------------------|------|-----------------|------|------------------------|------|------|------|-----|------|-------|------|-------|------|
|                            |                             | pre                    | post | pre            | post | pre                   | post | pre             | post | pre                    | post | pre  | post | pre | post | pre   | post | pre   | post |
| 19                         | 0,5                         | 10                     | 10   | 10             | 10   | 10                    | 10   | 10              | 10   | 10                     | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|                            | 1,5                         | 10                     | 10   | 10             | 10   | 10                    | 10   | 10              | 10   | 10                     | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
| dichlofop-<br>metil<br>ref | 0,5                         | 2                      | 7    | 3              | 8    | 3                     | 8    | 4               | 10   | 5                      | 8    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|                            | 1,5                         | 4                      | 10   | 5              | 10   | 6                     | 10   | 7               | 10   | 6                      | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|                            | ref                         |                        |      |                |      |                       |      |                 |      |                        |      |      |      |     |      |       |      |       |      |
| fluazifop-<br>butil<br>ref | 0,5                         | 3                      | 8    | 4              | 9    | 4                     | 9    | 5               | 10   | 5                      | 6    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|                            | 1,5                         | 4                      | 10   | 6              | 10   | 6                     | 10   | 8               | 10   | 8                      | 10   | 0    | 0    | 0   | 0    | 0     | 0    | 0     | 0    |
|                            | ref                         |                        |      |                |      |                       |      |                 |      |                        |      |      |      |     |      |       |      |       |      |

pre = preemergentní ošetření  
post = postemergentní ošetření  
ref = srovnávací sloučenina

# P A T E N T O V E   N A R O K Y

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



kde

- $R^1$         představuje atom vodíku, atom halogenu, trifluormethylovou skupinu, trifluormethoxyskupinu nebo kyanoskupinu,
- $R^2$         znamená atom vodíku, atom halogenu nebo methylovou skupinu,
- $R^3$         znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, přičemž substituenty  $R^3$  mohou být stejné nebo rozdílné,
- X        představuje skupinu vzorce  $-N\equiv$  nebo  $-CH=$  a
- n        představuje nulu nebo 1.

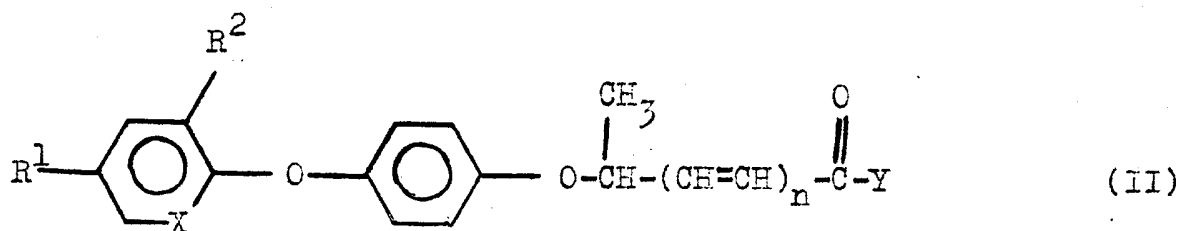
~~ve směsi s vhodným pevným nebo/a kapalným nosičem, s výhodou rozsvrkovou zemínou, oxidem křemičitým nebo/a cyklohexanem,~~

~~a popřípadě pomocnými prostředky, s výhodem ethoxylovaným tributylfenolem nebo alkylsulfonátem.~~

2. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde  $R^1$  a  $R^2$  znamenají atom chloru,  $R^3$  značí ethylovou skupinu, X představuje skupinu vzorce  $-CH_2-$  a n znamená nulu.

3. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde  $R^1$  znamená trifluormethylovou skupinu,  $R^2$  znamená atom vodíku,  $R^3$  představuje ethylovou skupinu, X značí  $-N-$  a n představuje nulu.

4. Způsob výroby účinné látky obecného vzorce I prostředku podle bodu 1, vyznačující se tím, že se derivát kyseliny aryloxyfenoxycarboxylové obecného vzorce II



kde

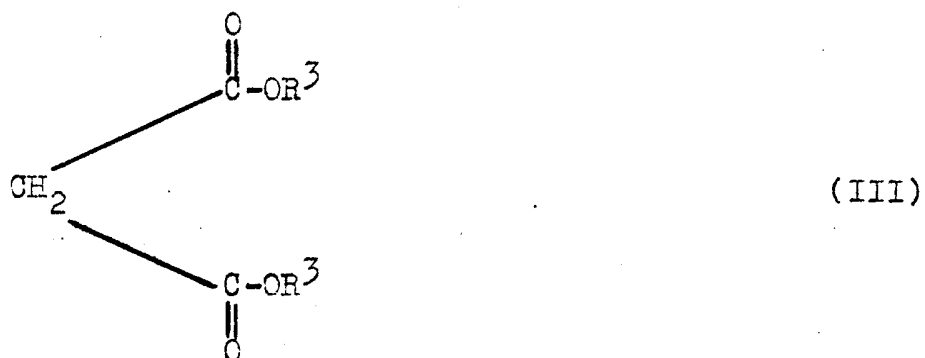
$R^1$ ,  $R^2$ , n a X mají význam uvedený v bodu 1 a

Y představuje atom halogenu, kyanoskupinu, alkyloxy-  
karbonyloxyskupinu nebo alkylkarbonyloxyskupinu s

1 až 6 atomy uhlíku v alkylové části,

nechá reagovat <sup>se solí</sup> ~~s derivátem~~ alkalického kovu nebo kovu alka-

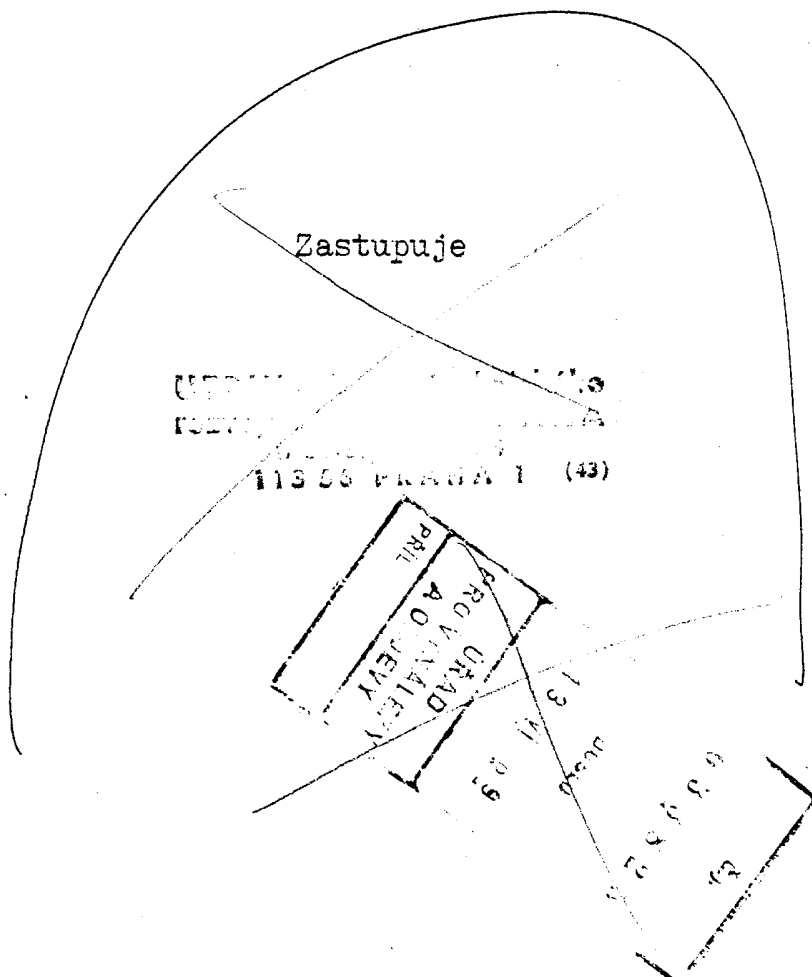
lické zeminy malonátu obecného vzorce III



kde

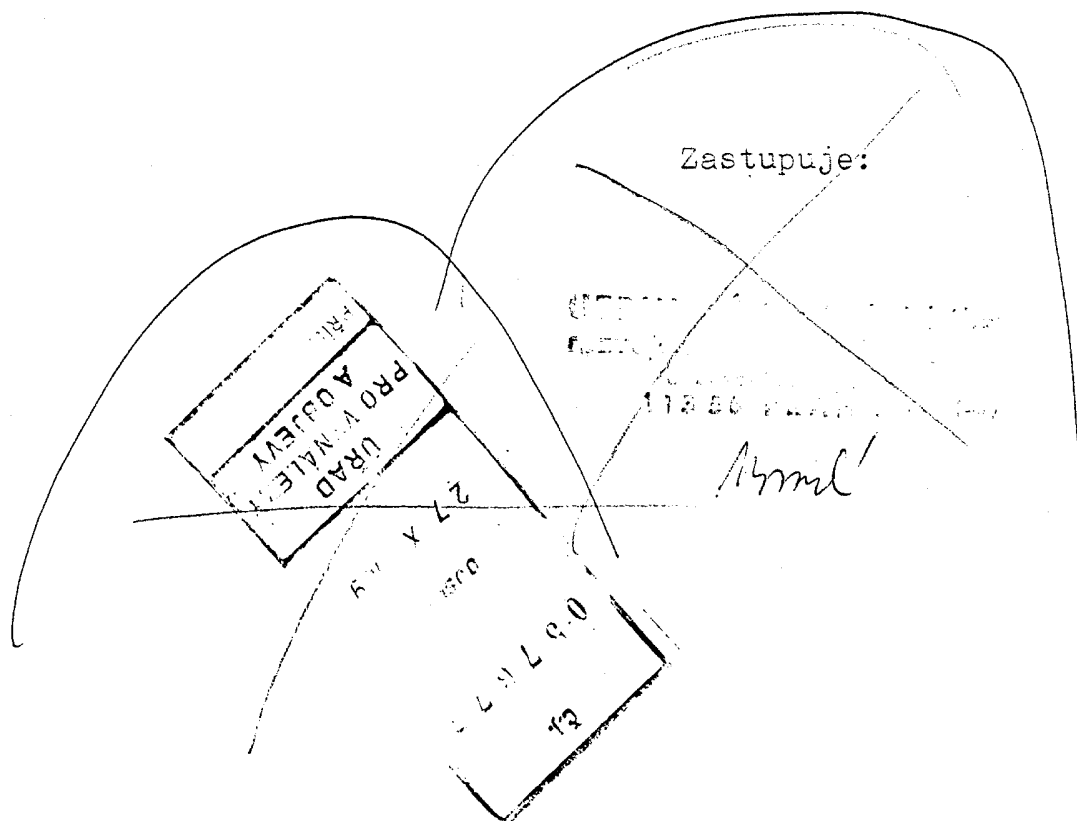
$\text{R}^3$  má význam uvedený v bodu 1,

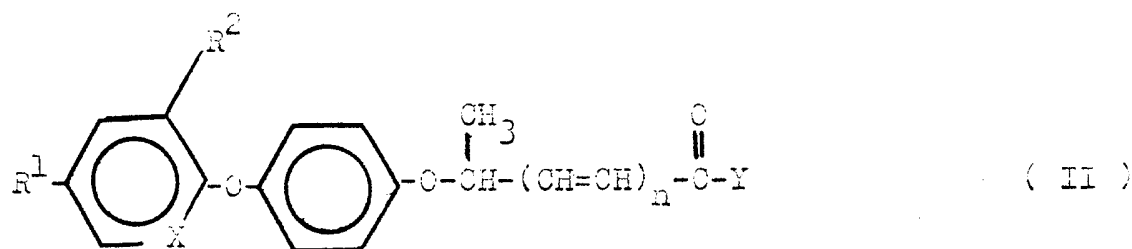
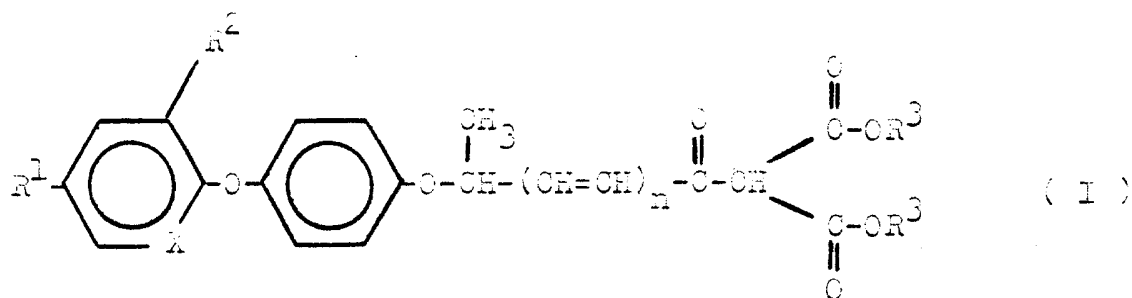
nebo v přítomnosti halogenidu kovu alkalické zeminy s malonátem obecného vzorce III.



~~2004~~

5. Způsob výroby účinné látky obecného vzorce I prostředkem podle bodu 4, vyznačující se tím, že se derivát kyseliny aryloxyfenoxykarboxylové shora uvedeného obecného vzorce II, <sup>kteřím</sup> ~~v němž~~  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $n$  a  $X$  mají význam uvedený v bodu 1 a  $Y$  znamená atom halogenu, kyanoskupinu, alkoxykarbonyloxyskupinu nebo alkylkarbonyloxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, nechá reagovat s derivátem malonátu alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy shora uvedeného obecného vzorce III, <sup>kteřím</sup> ~~v němž~~  $R^3$  má význam uvedený v bodu 1, nebo v přítomnosti halogenidu kovu alkalické zeminy s malonátem shora uvedeného obecného vzorce III.





*Blauhorn*

