



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

229659

(11) (R2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 39/02

(22) Přihlášeno 06 03 81

(21) (PV 1647-81)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 10 03 80
(1861/80) Švýcarsko

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 11 86

(72)

Autor vynálezu

DE SILVA WIJITHA dr., SCHÖFFLISDORF (Švýcarsko)

(73)

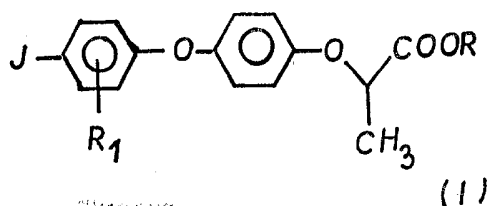
Majitel patentu

F. HOFFMANN — LA ROCHE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT, BASILEJ
(Švýcarsko)

(54) Prostředek k hubení plevelů

1

Předložený vynález se týká prostředku k hubení plevelů, který obsahuje jako účinnou složku alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



v němž

R znamená vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a

R₁ znamená halogen,

v D-formě, spolu s inertní nosnou látkou. Výraz „alkylová skupina“ s 1 až 6 atomy uhlíku zahrnuje — pokud není výslovně uvedeno jinak — jak přímé, tak i rozvětvené uhlovodíkové zbytky s 1 až 6 atomy uhlíku, jako je methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, terc.butyl apod.

„Halogenem“ se rozumí fluor, chlor, brom a jod, přičemž výhodným je chlor a jod.

Výhodnými sloučeninami vzorce I jsou

2

takové, ve kterých R znamená alkylové skupiny s 1 až 2 atomy uhlíku, zejména skupinu methylovou, a R₁ znamená chlor.

Zvláště výhodnými sloučeninami vzorce I jsou:

2-D-[p-(2-chlor-4-jodfenoxy)fenoxy]propionová kyselina a

ethylester 2-D-[p-(2-chlor-4-jodfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny.

Prostředek k hubení plevelů podle vynálezu (tj. herbicidní prostředek) obsahuje vedle účinné látky vzorce I účelně alespoň jednu z následujících látek: nosné látky, smáčedlo, inertní ředidla nebo/a rozpouštědla.

Sloučeniny vzorce I se vyznačují ve srovnání se známými sloučeninami podobnou strukturou, při v podstatě stejném herbicidním účinku, podstatně lepší snášitelností užitkovými rostlinami, například pšenicí nebo cukrovou řepou, jak je patrné z následujících tabulek:

Stanovení % nekrosy, vztaženo na neošetřené rostliny:

Tabulka I

Sloučenina	Sorghum halepense	Echinochloa crus-galli	Setaria faberii	plevele Avena fatua	Bromus inermis	Alopecurus myosuroides
A	100	100	100	100	60	80
B	90	100	100	100	50	100
C	40	100	70	50	50	40

Tabulka II

Sloučenina	cukrová řepa	užitkové rostliny bavlník	sója
A	0	30	0
B	0	0	0
C	20	20	20

Sloučenina A:

ethylester 2-D-[p-(2-chlor-4-jodfenoxi)fenoxi]propionové kyseliny

Sloučenina B:

2-D-[p-(2-chlor-4-jodfenoxi)fenoxi]propionová kyselina

Sloučenina C:

methylester 2-D-[p-(2-chlor-4-fenoxi)fenoxi]propionové kyseliny [známý ze stavu techniky].

Preemergentně a postemergentně aplikovatelné herbicidy podle vynálezu jsou vhodné zejména k hubení plevelů, zejména psárky polní (*Alopecurus myosuroides*), a prosovitých rostlin, jako je například ježatka kuří noha (*Echinochloa crus-galli*), bér (*Setaria faberii*) a *Panicum capillare* v obilovinách, zejména v kulturách ječmene, ovsa a pšenice, jakož i rýže, bavlníku, sóji, cukrové řepy a zeleniny. Zvláště výhodně jsou preemergentně a postemergentně aplikovatelné herbicidy podle vynálezu vhodné k hubení plevelů v kulturách cukrové řepy. Tak má například ethylester 2-D-[p-(2-chlor-4-jodfenoxi)fenoxi]propionové kyseliny při koncentraci 1,25 kg/ha dostatečnou účinnost proti plevelům, aniž by poškozoval kultury cukrové řepy. K dosažení požadovaného herbicidního účinku za použití sloučenin vzorce I podle vynálezu obecně postačí koncentrace 0,3 až 2 kg/ha, výhodně 0,5 až 1,0 kg/ha, zvláště výhodně 0,8 kg/ha.

Sloučeniny vzorce I jsou obecně ve vodě nerozpustné a mohou se zpracovávat na prostředky podle libovolných metod, které jsou obvyklé pro sloučeniny, které nejsou rozpustné ve vodě.

Pokud je to žádoucí, mohou se sloučeniny vzorce I rozpustit v rozpouštědle, které není mísitelné s vodou, jako například ve vysokovroucím uhlovodíku, a které účelně

obsahuje rozpuštěné emulgátory tak, aby prostředek při přidavku vody působil jako samoemulgovatelný olej.

Sloučeniny vzorce I se mohou také mísit společně se smáčedlem a popřípadě s inertním ředidlem na smáčitelný prášek, který je ve vodě rozpustný nebo dispergovatelný, nebo se mohou mísit s inertním ředidlem na pevný nebo práškový produkt.

Inertními ředidly, s kterými se mohou zpracovávat sloučeniny vzorce I, jsou pevné inertní látky, včetně práškových nebo jemně dispergovaných pevných látek, jako je například alumina, písek, mastek, slída, hnojiva apod., přičemž takovéto produkty jsou buď práškové, nebo se mohou vyskytovat jako materiály s většími částicemi.

Jako smáčedla se mohou používat anionické sloučeniny, jako například mýdla, sulfatované mastné estery, jako dodecylsulfát, oktaedecylsulfát a cetyltrimethylamonijsulfát, mastné-aromatické sulfonáty, jako alkylbenzensulfonáty nebo butyl-naftalensulfonáty, komplexní mastné sulfonáty, jako amidické kondenzační produkty olejové kyseliny a N-methyltaurinu nebo natriumsulfonát dioktylsukcinátu.

Jako smáčedla se mohou používat také neionogenní smáčedla, jako například kondenzační produkty mastných kyselin, mastných alkoholů nebo mastně substituovaných fenolů s ethylenoxidem, nebo estery a ethery mastných kyselin s cukry nebo vícemocnými alkoholy, nebo s produkty, které se získají z posléze uvedených látek kondenzací s ethylenoxidem, nebo produkty, které jsou známy jako blokové polymery ethylenoxidu a propylenoxidu. Jako smáčedla se mohou používat také kationické prostředky, jako například cetyltrimethylamonijsulfát apod.

Herbicidní prostředky se mohou vyskytovat také ve formě aerosolu, přičemž se účelně navíc k hnacímu plynu, kterým je vhodně polyhalogenovaný alkan, jako dichlordifluormethan, přidává pomocné rozpouštědlo a smáčedlo.

Herbicidní prostředky podle předloženého vynálezu mohou navíc kromě sloučenin vzorce I obsahovat synergicky účinné látky a další insekticidy, baktericidy, herbicidy a fungicidy.

Sloučeniny podle vynálezu se mohou používat v různém množství v závislosti na různých aplikačních oblastech.

Prostředky k hubení plevelů podle vynálezu se mohou vyskytovat ve formě, která je vhodná pro skladování a dopravu. Takovéto formy mohou obsahovat například 2 až 90 % alespoň jedné účinné látky vzorce I. Tyto formy se pak mohou ředit stejnými nebo jinými nosnými látkami, a to až na koncentrace, které jsou vhodné pro praktické upotřebení. Prostředky pro přímé upotřebení mohou pak obsahovat účinnou látku v koncentraci od 2 do 80 % (% hmotnostní). Koncentrace účinné látky může však být také menší nebo větší. Podle účelu použití je zvláště výhodná koncentrace účinné látky od 2 do 8 %, popřípadě od 25 do 50 %.

Následující příklady blíže ilustrují předložený vynález. Všechny teploty jsou udávány ve stupních Celsia.

Příklad 1

K získání emulgovatelného koncentrátu se vzájemně smísí dále uvedené složky:

sloučenina vzorce I	500 g
kondenzační produkty alkylfenolu	
a ethylenoxidu; vápenatá sůl	
dodecylbenzensulfonové kyseliny	100 g
epoxidovaný sójový olej s obsahem	
oxiranového kyslíku asi 6 %	25 g
butylovaný hydroxytoluen	10 g

Tato směs se doplní xylenem na objem 1 litru.

Příklad 2

Výroba účinné látky, tj. D-2-[p-(2-chlor-4-jodfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny:

Do sulfonační baňky o obsahu 2,5 litru, která je opatřena míchadlem, teploměrem, kapací nálevkou a chladičem se předloží 269,5 g hydrochinonu a 90,6 g hydroxidu vápenatého v 1224 ml dimethylsulfoxidu. Potom se za míchání přidá roztok 235,0 g 3,4-dichlornitrobenzenu v 367 ml dimethylsulfoxidu a reakční směs se dále míchá při teplotě 80 °C. Potom se reakční směs okyselí 800 ml 2N roztoku chlorovodíkové kyseliny až na pH 1 a třikrát se extrahuje vždy 800 ml ethylacetátu. Ethylacetátová fáze se potom promyje 800 ml roztoku hydrogenuhličitanu sodného a 800 ml vody. Po vysušení síranem sodným se rozpouštědlo odpaří. Zbytek se překrystaluje ze směsi alkoholu a vody (1:1). Získá se p-(2-chlor-4-nitrofenoxy)fenol o teplotě tání 152 °C.

V sulfonační baňce o obsahu 1,5 litru se 110 g takto získaného p-(2-chlor-4-nitrofenoxy)fenolu zahřívá společně s 9,4 g aktivního uhlí a 5,4 g chloridu železitého v 680 mililitrech methanolu k varu pod zpětným chladičem. Během 30 minut se nyní za míchání přikape 33,0 g hydrazinhydrátu. Reakční směs se dále míchá 20 hodin k varu pod zpětným chladičem, načež se ochladí, zfiltruje se a rozpouštědlo se odpaří. Zbytek se vyjme 400 ml ethylacetátu, nerozpustné podíly se odfiltrují a fenol se vysráží přidáním 400 ml n-hexanu a produkt se překrystaluje. Získá se p-(4-amino-2-chlorfenoxy)fenol.

Do sulfonační baňky o obsahu 250 ml se předloží 5,4 g jodu a 6,0 g isopentynitrilu ve 100 ml acetonitrilu a směs se zahřívá na teplotu 65 °C. Nyní se pomalu, za míchání přikape roztok 10,0 g p-(4-amino-2-chlorfenoxy)fenolu v 50 ml acetonitrilu. Potom se reakční směs dále míchá 20 minut při teplotě 65 °C. Reakční směs se potom vylije na 200 g ledu, třikrát se extrahuje vždy 200 mililitry ethylacetátu, dvakrát se promyje 200 ml nasyceného roztoku thiosíranu sodného a dvakrát 200 ml vody. Po vysušení síranem sodným se rozpouštědlo odpaří. Zbytek se filtruje přes desetinásobné množství silikagelu (rozpuštědlový systém: směs hexanu a ethylacetátu, 9:1).

12 g takto získaného p-(2-chlor-4-jodfenoxy)fenolu se rozpustí ve 100 ml dimethylformamidu. Za chlazení se přidá 0,83 g hydridu sodného. Po ukončení vývinu vodíku se pozvolna přikape roztok tolylsulfínátu ethylesteru L-(—)-mléčné kyseliny v 50 ml dimethylformamidu a potom se reakční směs míchá 1 hodinu při teplotě místnosti. Potom se reakční směs vylije na 500 ml vody, směs se třikrát extrahuje vždy 500 ml ethylacetátu, extrakt se dvakrát promyje vždy 150 ml 2N roztoku hydroxidu sodného a 600 mililitrů vody do neutrální reakce. Po vysušení síranem sodným se rozpouštědlo odpaří. Získaný zbytek se filtruje přes desetinásobné množství silikagelu (eluční činidlo: hexan; na konci směs hexanu a ethylacetátu 9:1). Získá se ethylester 2-D-[p-(2-chlor-4-jodfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny.
 $[\alpha]_D^{20} = +15,03^\circ$ (c = 1,57 % v chloroformu).

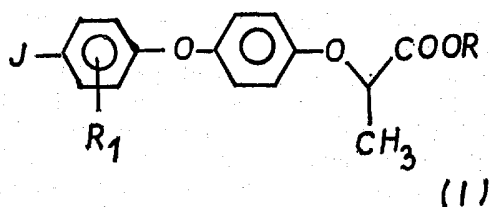
V sulfonační baňce o obsahu 200 ml se zahřívá za míchání k varu pod zpětným chladičem 8,8 g takto získaného ethylesteru 2-D-[p-(2-chlor-4-jodfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny a 6 ml Claisenova louhu ve 100 ml methanolu. Potom se reakční směs dále míchá 1 hodinu. Reakční směs se potom okyselí 100 ml 2N roztoku chlorovodíkové kyseliny až do pH 1, třikrát se extrahuje vždy 150 ml ethylacetátu a promyje se 600 ml vody do neutrální reakce. Po vysušení síranem sodným se rozpouštědlo odpaří. Takto získaný zbytek se filtruje přes de-

setinásobné množství silikagelu (eluční činidlo: směs hexanu a ethylacetátu 7:3). Získá se 2-D-[p-(2-chlor-4-jodfenoxy)fenoxy]propionová kyselina.

$[\alpha]_D^{20} = +8,89^\circ$ ($c = 1,61\%$ v chloroformu).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Prostředek k hubení plevelů, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



v němž

R znamená vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a

R₁ znamená halogen, v D-formě, společně s inertní nosnou látkou.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje 2-D-[p-(2-chlor-4-jodfenoxy)fenoxy]propionovou kyselinu.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje ethylester 2-D-[p-(2-chlor-4-jodfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny.