



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208490

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/16
C 07 D 309/32

- (22) Přihlášeno 14 03 79
(21) (PV 1691-79)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 15 03 78
(78 08228) Francie
(40) Zveřejněno 31 12 80
(45) Vydáno 15 04 84

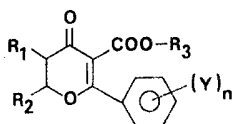
- (72) Autor vynálezu GUIGUES FRANÇOIS, RILLIEUX, PERIS Y SABORIT GILLES, LYON,
BORROD GUY, VILLEURBANNE a RICHARD RAYMOND, LYON (FRANCIE)
(73) Majitel patentu PHILAGRO, LYON (FRANCIE)

(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

1

Vynález se týká herbicidních prostředků obsahujících jako účinné látky nové deriváty 2-fenyl-5,6-dihydro-4-pyronu, a způsobu výroby těchto účinných látek.

Účinné látky podle vynálezu odpovídají obecnému vzorci I



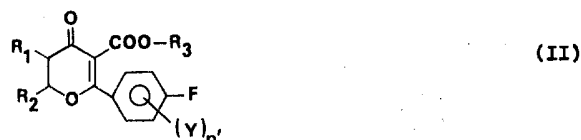
(I)

ve kterém

- R_1 a R_2 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamenají vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo oba tyto symboly společně tvoří alkylenový řetězec se 2 až 3 atomy uhlíku,
 R_3 představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, alkinylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxyalkylovou skupinu se 3 až 5 atomy uhlíku,
 n je číslo o hodnotě 1, 2 nebo 3 a
 Y znamená atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku s tím, že má-li n hodnotu 2 nebo 3, mohou být zbytky ve významu symbolu Y stejné nebo rozdílné.

Pokud R_1 a R_2 znamenají alkylové skupiny, mohou sloučeniny obecného vzorce I existovat ve formě dvou diastereoisomerů, z nichž jeden má cis-konfiguraci a druhý trans-konfiguraci. Tyto diastereoisomery, jejichž herbicidní účinnost může být rozdílná, spadají rovněž do rozsahu vynálezu.

Vynález se zejména týká sloučenin odpovídajících obecnému vzorci II



ve kterém

R_1 , R_2 , R_3 a Y mají význam jako v obecném vzorci I a n má hodnotu 0, 1 nebo 2.

Různé 5,6-dihydro-4-pyronové deriváty byly již popsány v literatuře.

Tak například v Bull. Soc. Chim. de France, 1968, č. 1 jsou na straně 288 až 298 popsány sloučeniny obecného vzorce III



ve kterém každý ze symbolů R , R' a R'' , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu.

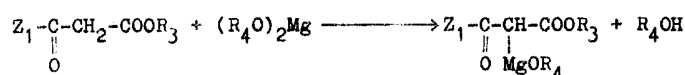
Sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce III nenesou na fenylovém jádře žádný substituent a liší se proto od sloučenin podle vynálezu, které jsou na tomto jádře vždy substituované.

Při pokusech prováděných autory projednávaného vynálezu bylo mimoto zjištěno, že sloučeniny obecného vzorce III nevykazují prakticky vůbec žádnou herbicidní účinnost, na rozdíl od sloučenin podle vynálezu.

Sloučeniny podle vynálezu je možno připravit postupem zahrnujícím následující tři reakční stupně:

Stupeň A

Působení derivátu kyseliny octové na magnesiumalkoxid, popřípadě připravený in situ, ve smyslu následujícího reakčního schématu:



v němž Z_1 představuje zbytek obecného vzorce



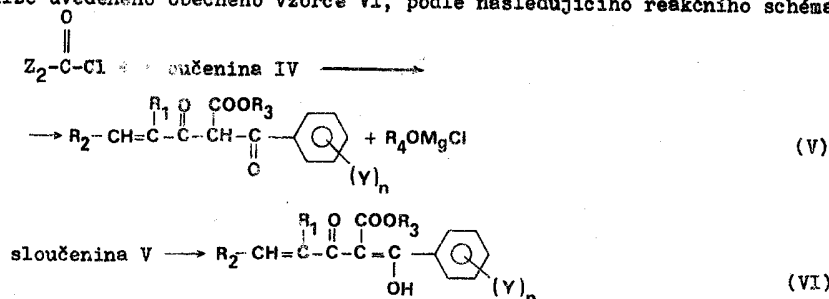
kde R_1 , R_2 , Y a n mají význam jako v obecném vzorci I, R_3 má význam jako v obecném vzorci I a R_4 představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Reakce se provádí v bezvodém inertním organickém prostředí, jako například v benzenu, toluenu, xylenu nebo ethyletheru, a to tak, že se reakční složky uvedou do styku při teplotě zhruba mezi 0 a 100 °C a pak se reakční směs zahřívá na teplotu zhruba mezi 35 a 150 °C (například k varu pod zpětným chladičem) až do ukončení reakce.

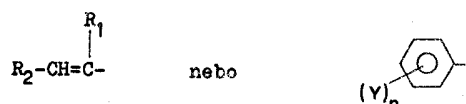
Jako magnesiumalkoxid se s výhodou používá magnesiumethoxid, který je možno připravit in situ reakcí hořčíku s ethanolem v bezvodém inertním organickém prostředí, v přítomnosti tetrachlormethanu.

Stupeň B

Působení chloridu kyseliny na alkoksymagnesiumderivát obecného vzorce IV, vzniklý ve stupni A, vedoucí k vzniku sloučeniny níže uvedeného obecného vzorce V v rovnováze s její enolformou níže uvedeného obecného vzorce VI, podle následujícího reakčního schématu:



kde R_1 , R_2 , R_3 , Y a n mají význam jako v obecném vzorci I, R_4 má význam jako v obecném vzorci IV a Z_2 představuje zbytek obecného vzorce

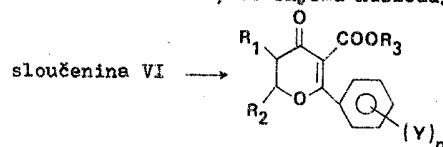


kde R_1 , R_2 , Y a n mají význam jako v obecném vzorci I, s tím, že Z_2 je odlišný od Z_1 .

Shora uvedená reakce se provádí v bezvodém inertním organickém prostředí, jako v ethyl-etheru, toluenu či benzenu, při teplotě zhruba mezi 0 a 20 °C. Za těchto podmínek je rovnováha mezi sloučeninou obecného vzorce V a její enolformou obecného vzorce VI výrazně posunuta ve prospěch vzniku posledně zmíněné sloučeniny.

Stupeň C

Cyklizace sloučeniny obecného vzorce VI, získané v předcházejícím reakčním stupni, za vzniku sloučeniny obecného vzorce I, ve smyslu následujícího reakčního schématu:



kde R_1 , R_2 , R_3 , Y a n mají význam jako v obecném vzorci I, a hydrolytický rozklad sloučeniny vzorce $\text{R}_4\text{O-MgCl}$ vzniklé v předcházejícím reakčním stupni.

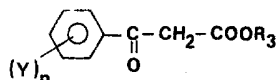
Tato reakce se uskutečňuje tak, že se na reakční směs, obsahující sloučeninu obecného vzorce VI a sloučeninu vzorce $\text{R}_4\text{O-MgCl}$, působí zředěným vodným roztokem silné kyseliny, jako kyseliny sírové, při teplotě zhruba od 0 do 20 °C, čímž dojde k parciální cyklizaci sloučeniny obecného vzorce VI a k hydrolytickému rozkladu sloučeniny vzorce $\text{R}_4\text{O-MgCl}$, načež se na sloučeninu obecného vzorce VI, parciálně cyklizovanou a oddělenou, působí zředěným

bezvodým alkoholickým roztokem silné kyseliny, jako kyseliny chlorovodíkové, při teplotě mezi cca 60 a 100 °C.

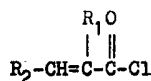
Zmíněná kyselina se popřípadě připravuje in situ. K poslední zmíněné reakci, jejímž účelem je dokončit cyklizaci sloučeniny obecného vzorce VI, se s výhodou používá bezvodý zředěný ethanolický roztok kyseliny chlorovodíkové, který se připravuje in situ působením malého množství acetylchloridu na ethanol.

Výsledná sloučenina obecného vzorce I se pak vyčistí obvyklým způsobem, jako překrytalem, molekulární destilací, kapalinovou chromatografií apod.

Způsob podle vynálezu se s výhodou provádí za použití derivátu kyseliny octové, obecného vzorce



ve kterém R_3 , Y a n mají význam jako v obecném vzorci I, a chloridu kyseliny, odpovídajícího obecnému vzorci



kde R_1 a R_2 mají význam jako v obecném vzorci I.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje. Tyto příklady ilustrují jednak přípravu účinných látek podle vynálezu a jednak jejich herbicidní vlastnosti.

Připravené sloučeniny byly identifikovány NMR spektrometrií. Spektra byla měřena při 60 MHz v tetrachlormethanu nebo deuteriochloroformu, za použití hexamethyldisiloxanu jako vnitřního standardu.

P ř í k l a d 1

Příprava 2-(4-fluorfenyl)-3-ethoxykarbonyl-5-ethyl-5,6-dihydro-4-pyronu (sloučenina 8. 1)

9,1 g (0,08 mol) ethoxidu hořečnatého se při teplotě místnosti smísí s 50 ml suchého toluenu a 16,8 g (0,08 mol) ethyl-4-fluorbenzoylacétátu, směs se 1 hodinu zahřívá k varu pod zpětným chladičem, načež se v chladičí lázni tvořené vodou s ledem ochladí zhruba na 5 °C.

Za udržování teploty mezi 0 a 10 °C se k směsi přidá 0,1 g hydrochinonu a pak 9,5 g (0,08 mol) 2-ethylakryloylchloridu. K udržení reakčního prostředí v kapalném stavu se během tohoto přidávání přidá rovněž 30 ml suchého acetonitrilu.

Reakční směs se 1 hodinu míchá při teplotě místnosti, načež se vylíje do směsi 50 g ledu a 5 ml koncentrované kyseliny sírové.

Po půlhodinovém míchání se toluenová fáze oddekantuje a vodná fáze se extrahuje dvakrát vždy 50 ml toluenu. Spojené toluenové fáze se promyjí 50 ml 10% kyseliny sírové, 50 ml 5% roztoku hydrogenuhlitanu sodného a nakonec 50 ml vody, vysuší se bezvodým síranem sodným a rozpouštědlo se odpaří.

Kapalný zbytek se vyjme 200 ml 95% ethanolu a 0,5 ml acetylchloridu, a 0,5 hodiny se zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Po odpaření alkoholu se olejovitý zbytek vyčistí molekulární destilací. Získá se 13,5 g (výtěžek 61 %) 2-(4-fluorfenyl)-3-ethoxykarbonyl-5-

-ethyl-5,6-dihydro-4-pyronu ve formě viskózní žluté kapaliny.

$$n_D^{20} = 1,5412.$$

Elementární analýza:

vypočteno: 63,74 % C, 5,86 % H,
nalezeno: 65,57 % C, 5,97 % H.

2-(4-Fluorfenyl)-3-ethoxykarbonyl-5-ethyl-5,6-dihydro-4-pyron (sloučenina č. 1) lze rovněž připravit následujícím postupem:

K suspenzi 6,85 g (0,06 mol) ethoxidu hořečnatého v 60 ml bezvodého toluenu se při teplotě místnosti přidá 10 g (0,06 mol) ethyl-2-ethylakryloylacetátu, směs se 1 hodinu zahřívá k varu pod zpětným chladičem, pak se ochladí na cca 0 °C a při teplotě 0 až 5 °C se k ní přidá 9,5 g (0,06 mol) p-fluorbenzoylchloridu.

Reakční směs se nechá ohřát na teplotu místnosti, 2 hodiny se míchá, pak se k ní přidá 30 g ledu a 3 ml koncentrované kyseliny sírové, a v míchání se pokračuje ještě 1 hodinu.

Organická fáze se dekantuje a vodná fáze se extrahuje toluenem. Spojené organické fáze se promyjí nejprve 10% kyselinou sírovou, pak 5% roztokem hydrogenuhličitanu sodného a nakonec vodou, vysuší se a zahustí.

Zbytek se vyjme 100 ml absolutního ethanolu a 2 ml acetylchloridu, směs se 1 hodinu zahřívá k varu pod zpětným chladičem, načež se znovu zahustí k suchu, a to nejprve za tlaku 1 333 Pa a nakonec za tlaku 1,3 Pa.

Získá se 14,0 g olejovité kapaliny obsahující 90 % 2-(4-fluorfenyl)-3-ethoxykarbonyl-5-ethyl-5,6-dihydro-4-pyronu.

P ř í k l a d 2

Příprava 2-(4-fluorfenyl)-3-ethoxykarbonyl-5,6-dimethyl-5,6-dihydro-4-pyronu (sloučenina č. 2)

Směs 1,9 g jemných hořčičkových hoblin, 12 ml absolutního ethanolu, 50 ml suchého benzenu a 0,4 ml suchého tetrachlormethanu se za mírného míchání zahřeje na 50 až 60 °C.

Po odeznění vývoje vodíku se směs 1 hodinu zahřívá k varu pod zpětným chladičem, načež se ochladí na teplotu místnosti.

Po přidání 16,8 g (0,08 mol) ethyl-4-fluorbenzoylacetátu se směs 1 hodinu zahřívá k varu pod zpětným chladičem, pak se ochladí zhruba na 5 °C, k udržení reakčního prostředí v kapalném stavu se k ní přidá 50 ml acetonitrilu a pak se přikape 9,5 g (0,08 mol) trans-2-methyl-but-2-enoylchloridu.

Reakční směs se 1 hodinu míchá při teplotě místnosti, pak se nechá stát přes noc, načež se vylije do směsi 50 g ledu a 5 ml koncentrované kyseliny sírové.

Po půlhodinovém míchání se toluenová fáze dekantuje a vodná fáze se extrahuje dvakrát vždy 50 ml toluenu. Spojené toluenové fáze se promyjí 50 ml 10% kyseliny sírové, 50 ml 5% roztoku hydrogenuhličitanu sodného a nakonec 50 ml vody, vysuší se bezvodým síranem sodným a rozpouštědlo se odpaří. Kapalný zbytek se vyjme 95% ethanolom (200 ml) a 0,5 ml acetylchloridu, a směs se 0,5 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem.

Olejovitý zbytek o hmotnosti 21,5 g, získaný po odpaření alkoholu, pozvolna zkrystaluje a po překrystalování z 200 ml směsi sestávající ze 2 dílů hexanu a 1 dílu cyklohexanu poskytne 13,6 g (výťažek 58 %) 2-(4-fluorfenyl)-3-ethoxykarbonyl-5,6-dimethyl-5,6-dihydro-4-pyronu ve formě bílých krystalů tajících při 74,2 °C.

Elementární analýza:

vypočteno: 65,74 % C, 5,86 % H,
nalezeno: 65,79 % C, 5,93 % H.

Podle kapalinové chromatografie je tato látka tvořena směsí isomerů obsahující 95 % hmotnostních trans-isomeru a 5 % hmotnostních cis-isomeru.

Trans-isomer, tající při 75 °C, je možno izolovat překrystalováním výše získané směsi isomerů z cyklohexanu.

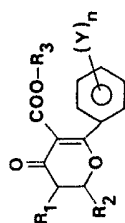
Cis-isomer, tající při 82,5 °C, je možno izolovat z matečných louhů zbyvajících po překrystalování výše získané směsi isomerů, preparativní kapalinovou chromatografií za použití směsi 95 % 2,2,4-trimethylpentanu a 5 % 2-isopropanolu jako elučního činidla.

P ř í k l a d 3

První metodou popsanou v příkladu 1 je možno připravit sloučeniny č. 3 až 28, jejichž fyzikálně chemické charakteristiky jsou uvedeny v následující tabulce:

Symbol t. t. ve sloupci označeném "fyzikální konstanty" znamená teplotu tání.

Ve sloupci "(Y)_n" označují čísla uvedená v závorce po chemické značce substituentu polohu těchto substituentů na fenylovém jádře.



Sloučenina číslo	R ₁	R ₂	R ₃	(Y) _n	Empirický vzorec	Fyzikální konstanty	Výtěžek (%)	Elementární analýza (%)	vypočteno nalezeno
3	-(CH ₂) ₃	-	-C ₂ H ₅	-F(4)	C ₁₇ H ₁₇ FO ₄	t. t. 121,5 °C	53	C 67,10 H 5,60	67,27 5,60
4	-(CH ₂) ₄	-	-C ₂ H ₅	-F(4)	C ₁₈ H ₁₉ FO ₄	t. t. 95,3 °C	54	C 67,91 H 6,02	67,90 6,07
5	-CH ₃	-H	-C ₂ H ₅	-F(4)	C ₁₅ H ₁₅ FO ₄	t. t. 69,8 °C	36	C 64,74 H 5,43	64,77 5,48
6	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-F(4)	C ₁₅ H ₁₅ FO ₄	n _D ²⁰ = 1,5223	29	C 64,71 H 5,43	64,62 5,52
7	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-F(4)	C ₁₇ H ₁₉ FO ₄	n _D ²⁰ = 1,537	56	C 66,65 H 6,25	66,68 6,59
8	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-F(4)	C ₁₇ H ₁₉ FO ₄	t. t. 88,7 °C	53	C 66,65 H 6,25	66,64 6,36
9	-CH-CH ₃ CH ₃	H	-C ₂ H ₅	-F(4)	C ₁₇ H ₁₉ FO ₄	n _D ²⁰ = 1,5400	59	C 66,65 H 6,25	66,41 6,23
10	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-F(4)	C ₁₇ H ₁₉ FO ₄	t. t. 59,1 °C	33	C 66,65 H 6,25	66,60 6,15
11	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -C≡CH	-F(4)	C ₁₇ H ₁₅ FO ₄	t. t. 99,7 °C	51	C 67,54 H 5,00	67,38 5,15
12	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	-F(4)	C ₁₇ H ₁₇ FO ₄	t. t. 63,0 °C	57	C 67,10 H 5,63	66,92 5,80
13	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -Cl	-F(4)	C ₁₆ H ₁₆ ClFO ₄	t. t. 102,8 °C	42	C 58,81 H 4,94	58,91 5,20
14	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	-F(4)	C ₁₇ H ₁₉ FO ₅	t. t. 75,3 °C	50	C 63,35 H 5,94	63,08 6,09
15	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-F(3)	C ₁₆ H ₁₇ FO ₄	t. t. 82,7 °C	49	C 65,74 H 5,86	65,84 5,95
16	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-Cl(3) F(4)	C ₁₆ H ₁₆ ClFO ₄	t. t. 96,4 °C	55	C 58,81 H 4,94	58,75 5,03
17	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	CH ₃ (3) F(4)	C ₁₇ H ₁₉ FO ₄	t. t. 80,8 °C	49	C 66,65 H 6,25	66,73 6,31

Sloučenina číslo	R ₁	R ₂	R ₃	(Y) _n	Empirický vzorec	Fyzikální konstanty	Výtěžek (%)	Elementární analýza (%) vypočteno nalezeno
18	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃ (4)	C ₁₇ H ₂₀ O ₄	n _D ²⁰ = 1,5528	97	C 70,81 H 7,51 70,72 7,31
19	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃ (3) CH ₃ (4)	C ₁₈ H ₂₂ O ₄	n _D ²⁰ = 1,5498	93	C 71,50 H 7,34 71,73 7,91
20	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-OCH ₃ (4)	C ₁₇ H ₂₀ O ₅	t. t. °C 84,7	48	C 67,09 H 6,62 67,14 6,55
21	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	F(4)	C ₁₅ H ₁₅ FO ₄	t. t. °C 87	72	C 64,74 H 5,43 64,62 5,42
22	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	F(4)	C ₁₆ H ₁₇ FO ₄	t. t. °C 120	71,5	C 65,75 H 5,84 65,77 5,73
23	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₂ -C≡CH	F(4)	C ₁₇ H ₁₅ FO ₄	n _D ²⁰ = 1,5392	23	C 67,55 H 4,97 67,55 4,97
24	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -C≡CH	F(4)	C ₁₈ H ₁₇ FO ₄	n _D ²⁰ = 1,5502	26	C 68,35 H 5,38 68,35 5,38
25	-(CH ₂) ₃	-	-CH ₃	F(4)	C ₁₆ H ₁₅ FO ₄	t. t. °C 83	91	C 66,21 H 5,17 65,67 5,59
26	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	Cl(2) Cl(6)	C ₁₆ H ₁₆ O ₄ Cl ₂	n _D ²⁰ = 1,5494	13,4	C H
27	-nC ₄ H ₉	H	-CH ₃	F(4)	C ₁₇ H ₁₉ FO ₄	t. t. °C 67,7	66	C 66,66 H 6,25 66,69 6,30
28	H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃ (2) -CH ₃ (4) -CH ₃ (6)	C ₁₈ H ₂₂ O ₄	t. t. °C 107,8	28	C 71,50 H 7,34 72,06 7,40
29	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-O-C ₂ H ₅ (4)	C ₁₈ H ₂₂ O ₅	t. t. °C 89	28	C 67,90 H 6,96 67,62 6,94
30	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-O(CH ₂) ₃ -CH ₃ (4)	C ₂₀ H ₂₆ O ₅	t. t. °C 76	32	C 69,34 H 7,56 69,10 7,68
31	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-O(-CH ₂) ₂ -CH ₃ (4)	C ₁₉ H ₂₄ O ₅	pasta	25	C 68,65 H 7,27 69,39 7,31
32	CH ₃	CH ₃	-C ₂ H ₅	-O-CH (4)	C ₁₉ H ₂₄ O ₅	pasta	20	C 68,65 H 7,27 67,97 7,21

Sloučenina číslo	R ₁	R ₂	R ₃	(Y) _n	Empirický vzorec	Fyzikální konstanty	Výtěžek (%)	Elementární analýza (%) vypočteno nalezeno
33	CH ₃	CH ₃	-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ (4) \end{array}$	C ₂₀ H ₂₆ O ₅	pasta	20	C 69,34 69,42 H 7,56 7,75
34	CH ₃	CH ₃	-C ₂ H ₅	-O-C ₂ H ₅ (3)	C ₁₈ H ₂₂	pasta	34	
35	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-O-CH ₃ (3)	C ₁₇ H ₂₀ O ₅	pasta	30	
36	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-Cl (4)	C ₁₆ H ₁₇ ClO ₄	t. t. °C 71-72 °C	36	
37	H	CH ₃	C ₂ H ₅	$\begin{array}{l} -\text{OCH}_3 \quad (3) \\ -\text{OCH}_3 \quad (4) \\ -\text{OCH}_3 \quad (5) \end{array}$	C ₁₈ H ₂₂ O ₇	t. t. 101-102 °C	60	C 61,70 61,97 H 6,33 6,42

Herbicidní účinnost při preemergentním ošetření užitkových rostlin a plevelů (skleníkový pokus)

Příslušný počet semen (volený podle druhu rostliny a velikosti semen) se zasije do misek o rozměrech 9x9x9 cm, naplněných lehkou zemědělskou půdou.

Semena se překryjí vrstvou půdy o tloušťce cca 3 mm.

Po zvlhčení půdy se misky ošetří postřikem kapalným preparátem v množství odpovídajícím objemu 500 litrů/ha a obsahujícím příslušnou dávku účinné látky.

Kapalný preparát se připraví zředěním emulgovatelného koncentrátu o následujícím složení (hmotnostní %):

testovaná účinná látka	20 %
emulgátor (kondenzační produkt nonylfenolu se 17 mol ethylenoxidu)	10 %
rozpouštědlo (xylen)	70 %

vodou na prostředek obsahující účinnou látku v požadované koncentraci. Při testech se účinné látky aplikují v dávkách v rozmezí od 0,25 kg do 8 kg účinné látky na hektar.

Ošetřené misky se vloží do koryt pro zavlažování misek otvory ve dně a udržují se 35 dnů při teplotě místnosti a 70% relativní vlhkosti vzduchu.

Po 35 dnech se vyhodnotí stupeň poškození vzhledem ke kontrolním rostlinám pěstovaným za stejných podmínek a ošetřených pouze postřikem neobsahujícím účinnou látku. Během testu se sledují rovněž všechny možné změny v morfologii jednotlivých druhů rostlin.

K testu se používají následující druhy užitkových rostlin a plevelů, označovaných v tabulce níže uvedenými zkratkami:

Plevely:

oves hluchý (<i>Avena fatua</i>)	AF
rosička krvavá (<i>Digitaria sanguinalis</i>)	DS
ježatka kuří noha (<i>Echinochloa crus-galli</i>)	EC
jílek mnohokvětý (<i>Lolium multiflorum</i>)	LM
bér (<i>Setaria faberii</i>)	SF
psárka polní (<i>Alopecurus myosuroides</i>)	AM
merlík (<i>Chenopodium</i> sp.)	CH
lilek černý (<i>Solanum nigrum</i>)	SN
hořčice polní (<i>Sinapis arvensis</i>)	SA
ptačinec žabinec (<i>Stellaria media</i>)	SM

Užitkové rostliny:

pšenice obecná (<i>Triticum vulgare</i>)	TV
fazol obecný (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	PV
rýže (<i>Oryza sativa</i>)	OS
podzemnice olejná (<i>Arachis hypogea</i>)	AH
rajče (<i>Lycopersium esculentum</i>)	TE
bavlník (<i>Gossypium barbadense</i>)	GB
sója (<i>Glycine max</i>)	GM
slunečnice (<i>Helianthus annuus</i>)	HA

Jako srovnávací sloučenina se při shora popsaném testu používá 2-fenyl-3-ethoxykarbonyl-5,6-dimethyl-5,6-dihydro-4-pyron (látka A), popsáný v Bull. Soc. Chim. France, 1968, č. 1, str. 288.

Výsledky dosažené při shora popsaných testech jsou shrnuty do níže uvedeného přehledu. Výsledky jsou udávány v procentech poškození ošetřených rostlin v porovnání s neošetřenými kontrolními rostlinami. Hodnota 100 znamená, že příslušná rostlina byla úplně zničena.

Slou- čení- na č.	Dávka (kg/ha)	Plevely										Užitkové rostliny									
		AF	DS	EC	LM	SF	AM	CH	SN	SA	SM	TV	PV	OS	AH	TE	GB	GM	HA		
1	2	10	100	100	85	100	85	100	100	60	100	0	30	15	0	15	0	10	0		
	4	40	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95	30	25	0	100	0	80	0		
2	2	0	100	100	20	100	25	100	100	60	95	0	30	0	10	60	0	30	0		
	4	10	100	100	70	100	50	100	100	100	100	0	100	0	20	90	0	80	0		
3	2	0	100	100	80	100	80	90	100	85	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	4	0	100	100	95	100	95	100	100	85	15	0	0	15	0	0	0	0	0		
4	2	0	100	100	15	95	25	100	80	15	60	0	0	0	0	0	0	0	0		
	4	0	100	100	85	100	85	100	100	90	95	0	10	5	0	15	0	0	0		
5	2	0	90	80	0	95	10	0	25	5	60	0	0	0	0	-	0	0	0		
	4	0	100	100	30	100	40	80	30	30	80	0	0	0	0	-	0	0	0		
6	4	0	100	80	15	100	25	15	50	30	60	0	0	0	0	50	0	0	0		
7	2	0	100	100	15	100	0	100	100	50	60	0	0	0	0	60	0	0	0		
	4	0	100	100	20	100	60	100	100	90	80	0	10	0	15	70	0	0	0		
8	2	0	100	100	15	100	15	100	100	85	10	0	10	0	0	95	0	0	0		
	4	0	100	100	20	100	25	100	100	95	15	0	10	0	10	100	0	10	0		
17	4	0	100	100	15	90	10	100	100	60	80	0	10	0	0	90	0	0	0		
látka A	4	0	0	0	0	0	0	0	20	10	0	0	-	0	-	-	0	-	0		
9	8			100	95					90			0								
10	8			100	40					100			0								
11	8			100	100					100			0								
12	8			100	60					60			30								
13	8			30	0					30			0								
14	8			0	0					30			0								
15	8			40	20					95			0								
16	8			80	95					20			0								
18	8			85	30					95			0								
19	8			0	15					100			0								
20	8			95	60					100			0								
21	2	5	100	60	95	100	100	0	60	5	20	0	0	0				5	0		
	4	20	100	95	100	100	100	80	95	50	80	0	0	0				10	0		
22	4	0	100	85	80	100	80	95	100	50	85	0	0	0				0	0	0	
23	4	10	100	100	90	100	100	90	100	80	90	0	0	0				0	0	0	
24	4	20	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	0	5				50	0	0	0
25	4	20	100	85	80	100	80	30	60	30	0	0	0	0				90	5	10	0
26	8			50	0			60					0					15	0	0	0
29	8	60		100	80		100			100			50								
30	8			0	20			90		60			0								
31	8			50	10			100		100			0								
32	8			100	80			100		100			0								
33	8	20		80	40			100		100			0								
34	8	0		100	100			100		100			0								
35	8	0		60	50			100		50			0								
36	8	40		100	100			100		100			0								
37													50								

Výsledky dosažené v předchozím příkladu svědčí o dobré herbicidní účinnosti sloučenin podle vynálezu, jakož i o jejich selektivitě vůči užitkovým rostlinám.

Obecně lze říci, že zejména při použití k preemergentnímu ošetření užitkových rostlin a plevelů vykazují sloučeniny podle vynálezu vynikající herbicidní účinky proti velkému počtu jak travnatých tak dvojděložných plevelů.

Tato herbicidní účinnost se u citlivých rostlin projevuje, v souladu s konkrétním mechanismem působení, albinismem provázeným rychlým zpomalením růstu rostlin a/nebo jejich zasycháním, a nakonec jejich zničením.

Zvlášť cenných výsledků bylo dosaženo při aplikaci následujících sloučenin:

- 2-(4-fluorfenyl)-3-ethoxykarbonyl-5-ethyl-5,6-dihydro-4-pyronu (sloučenina č. 1),
- 2-(4-fluorfenyl)-3-ethoxykarbonyl-5,6-dimethyl-5,6-dihydro-4-pyronu (sloučenina č. 2),
- 2-(4-fluorfenyl)-3-ethoxykarbonyl-4a,5,6,7,7a-pentahydrocyklopenta[b]pyr-4-onu (sloučenina č. 3),
- 2-(4-fluorfenyl)-3-ethoxykarbonyl-4a,5,6,7,8,8a-hexahydroflavonu (sloučenina č. 4),
- 2-(4-fluorfenyl)-3-ethoxykarbonyl-5-ethyl-6-methyl-5,6-dihydro-4-pyronu (sloučenina číslo 7) a
- 2-(4-fluorfenyl)-3-ethoxykarbonyl-5-methyl-6-ethyl-5,6-dihydro-4-pyronu (sloučenina číslo 8).

Při použití k preemergentnímu ošetření užitkových rostlin a plevelů způsobují tyto sloučeniny č. 1, 2, 3, 4, 7 a 8 v dávce 1 kg/ha 100% zničení rosičky krvavé. Ve stejné dávce ničí sloučeniny č. 1, 3, 4, 7 a 8 stoprocentně rovněž ježatku kuří nohu, sloučeniny č. 1, 2, 3, 7 a 8 bér a sloučeniny č. 3 a 8 lilék černý. V dávce 4 kg/ha vykazují sloučeniny č. 1, 2, 3 a 4 vynikající účinnost proti všem pokusným plevelům, tj. jak proti travnatým tak dvojděložným plevelům, s výjimkou ovsa hluchého a, v případě sloučeniny č. 3, s výjimkou ptačince žabince.

Tyto sloučeniny č. 1, 2, 3, 4, 7 a 8 jsou dobře snášeny slunečnicí s bavlníkem, a v konkrétních případech následujícími užitkovými rostlinami:

- pšenicí (sloučeniny č. 2, 3, 4, 7 a 8),
- ryží (sloučeniny č. 2, 4, 7 a 8),
- sójou (sloučeniny č. 3, 4, 7 a 8),
- podzemnicí olejnou (sloučeniny č. 1, 3 a 4),
- fazolem (sloučenina č. 3) a
- rajčetem (sloučenina č. 3).

Při herbicidním použití se dávky účinných látek podle vynálezu mohou pohybovat od 0,25 do 8 kg/ha, a to v závislosti na použité sloučenině, na druhu užitkové rostliny a na charakteru půdy. S výhodou se tyto dávky pohybují zhruba od 0,5 kg/ha do 5 kg/ha.

V praxi se sloučeniny podle vynálezu zřídka používají samotné, ale nejčastěji tvoří součást prostředků obsahujících obecně, kromě účinné látky podle vynálezu, ještě nosič a/nebo povrchově aktivní činidlo, přičemž množství účinné látky v těchto prostředcích se obecně pohybuje od 0,01 do 95 % hmotnostních.

Výrazem nosič se ve smyslu tohoto vynálezu označuje organický nebo anorganický, přírodní nebo syntetický materiál, s nímž se účinná látka kombinuje k usnadnění své aplikace na rostliny, na jejich semena nebo na půdu či do půdy, nebo k usnadnění svého transportu či manipulace. Nosič může být pevný (hlínky, přírodní nebo syntetické silikáty, pryskyřice, vosky, pevná hnojiva apod.) nebo kapalný (voda, alkoholy, ketony, ropné frakce, chlorované uhlovodíky a zkapalněné plyny).

Povrchově aktivním činidlem může být emulgátor, dispergátor nebo smáčedlo, přičemž tyto materiály mohou být ionogenní nebo neionogenní. Jako příklady zmíněných činidel je možno uvést soli polyakrylových kyselin a ligninsulfonových kyselin, a kondenzační produkty ethylenoxidu s mastnými alkoholy, mastnými kyselinami nebo aminy mastné řady.

Prostředky podle vynálezu je možno vyrábět ve formě smáčitelných prášků, popraší, granulátů, roztoků, emulzí, emulgovatelných koncentrátů, suspenzních koncentrátů a aerosolů.

Smáčitelné prášky se obvykle připravují tak, aby obsahovaly od 20 do 95 % hmotnostních účinné složky a kromě pevného nosiče obvykle obsahují ještě 0 až 5 % hmotnostních smáčedla a od 3 do 10 % hmotnostních jednoho nebo několika stabilizátorů a/nebo jiných přísad, jako penetračních činidel, adheziv, činidel proti spékání, barviv apod. Jako příklad je možno uvést následující složení smáčitelného prášku:

účinná látka (sloučenina č. 2)	50 %
lignosulfonát vápenatý (deflokulační činidlo)	5 %
isopropyl-naftalensulfonát (anionické smáčedlo)	1 %
nespékavý kysličník křemičitý	5 %
kaolin (plnidlo)	39 %

Granuláty, určené k aplikaci do půdy, se obvykle vyrábějí tak, aby se velikost jejich částic pohybovala od 0,1 do 2 mm a lze je připravovat aglomerací nebo impregnací. Granuláty obecně obsahují od 0,5 do 25 % účinné látky a od 0 do 10 % hmotnostních dalších přísad, jako stabilizátorů, modifikátorů umožňujících pomalé uvolňování účinné látky, pojidel a rozpouštědel.

Emulgovatelné koncentráty, které je možno aplikovat postřikem, obvykle obsahují kromě rozpouštědla a popřípadě korozpouštědla 10 až 50 % (hmotnost/objem) účinné složky a 2 až 20 % (hmotnost/objem) vhodných přísad, jako stabilizátorů, penetračních činidel, inhibitorů koroze, barviv a adheziv.

Jako příklad se uvádí následující složení emulgovatelného koncentrátu, kde jednotlivá množství jsou vyjadřována v gramech na litr:

účinná látka (sloučenina č. 3)	400 g/litr
dodecylbenzensulfonát alkalického kovu	24 g/litr
kondenzační produkt nonylfenolu s 10 mol ethylenoxidu	16 g/litr
cyklohexanon	200 g/litr
aromatické rozpouštědlo - doplnit do	1 litru

Suspenzní koncentráty, které lze rovněž aplikovat postřikem, se připravují tak, aby se získal stabilní kapalný produkt, z něhož se jednotlivé složky neusazují. Tyto suspenzní koncentráty obvykle obsahují 10 až 75 % hmotnostních účinné složky, 0,5 až 10 % hmotnostních thixotropních činidel, 0 až 10 % vhodných přísad, jako protipěnových přísad, inhibitorů koroze, stabilizátorů, penetračních činidel a adheziv, a jako nosič vodu nebo organickou kapalinu, v níž je účinná látka prakticky nerozpustná.

Ve zmíněném nosiči mohou být rozpuštěny určité organické pevné látky nebo anorganické soli, kteréžto přísady mají za úkol napomáhat prevenci sedimentace nebo působit jako čidla proti zmrznutí vody.

Do rozsahu vynálezu spadájí rovněž vhodné disperze nebo vodné emulze, například prostředky získané zředěním smáččitelých prášků nebo emulgovatelných koncentrátů podle vynálezu vodou. Tyto emulze mohou být typu "voda v oleji" nebo "olej ve vodě" a mohou mít i hustou konzistenci, jako konzistenci majonézy.

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat i další přísady, například ochranné koloidy, adheziva nebo zahušťovadla, thioxotropní činidla, stabilizátory nebo komplexotvorná činidla, jakož i další známé účinné látky vykazující pesticidní vlastnosti, zejména insekticidní nebo fungicidní vlastnosti.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Herbicidní prostředek pro použití v zemědělství, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje účinné množství alespoň jednoho derivátu 2-fenyl-5,6-dihydro-4-pyronu, obecného vzorce I



ve kterém

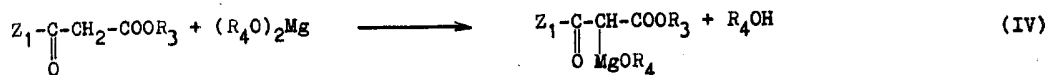
- R_1 a R_2 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamenají vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo oba tyto symboly společně tvoří alkylenový řetězec se 2 až 6 atomy uhlíku,
- R_3 představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, alkinylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo alkoxyalkylovou skupinu se 3 až 5 atomy uhlíku,
- n je číslo o hodnotě 1, 2 nebo 3 a
- Y znamená atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku s tím, že má-li n hodnotu 2 nebo 3, mohou být zbytky ve významu symbolu Y stejné nebo rozdílné.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že kromě účinné látky obsahuje nosič a/nebo povrchově aktivní činidlo, které je možno použít v zemědělství a které je kompatibilní s účinnou látkou.

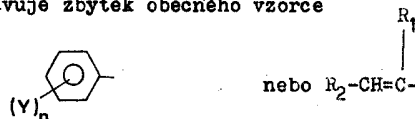
3. Prostředek podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že obsahuje 0,01 až 95 % hmotnostních účinné látky.

4. Způsob výroby účinných látek podle bodu 1, vyznačující se tím, že se postupně provedou následující reakční stupně, a to

působení derivátu kyseliny octové na magnesiumalkoxid, popřípadě připravený in situ, ve smyslu následujícího reakčního schématu:



v němž Z_1 představuje zbytek obecného vzorce

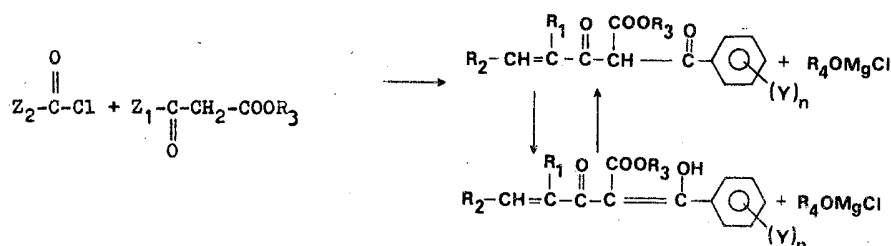


kde R_1 , R_2 , Y a n mají význam jako v bodu 1,

R_3 má význam jako v bodu 1 a

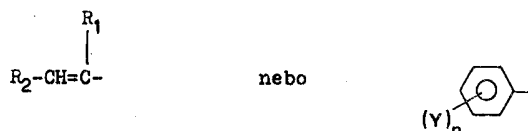
R_4 představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

působení chloridu kyseliny na alkoxy-magnesiu-derivát vzniklý v předchozím stupni, za vzniku ethylenicky nenasyceného diketoesteru, který je v rovnováze se svojí enolovou formou, přičemž tato rovnováha je silně posunuta ve prospěch vzniku enolové formy shora uvedené sloučeniny, podle následujícího reakčního schématu:



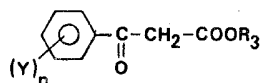
kde R_1 , R_2 , R_3 , Y a n mají význam jako v bodu 1,

R_4 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a Z_2 , odlišný od Z_1 , představuje zbytek obecného vzorce

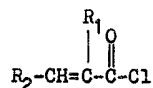


kde R_1 , R_2 , Y a n mají význam jako v bodu 1, a cyklizace sloučeniny v enolové formě, vzniklé v předchozím stupni.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že se jako derivát kyseliny octové použije sloučenina obecného vzorce



ve kterém R_3 , Y a n mají význam jako v bodu 1, a jako chlorid kyseliny sloučenina obecného vzorce



kde R_1 a R_2 mají význam jako v bodu 1.

6. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že se první reakční stupeň provádí v bezvodém inertním reakčním prostředí, přičemž se během přidávání reakčních složek udržuje teplota mezi 0 a 100 °C, a po skončení přidávání se reakční směs zahřívá na teplotu 35 až 150 °C až do ukončení reakce.

7. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že se druhý reakční stupeň provádí v bezvodém inertním organickém prostředí při teplotě mezi 0 a 20 °C.

8. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že se ve třetím reakčním stupni působí na reakční prostředí, obsahující meziprodukt v enolové formě a organohorečnatou sloučeninu, zředěným vodným roztokem silné kyseliny při teplotě mezi 0 a 20 °C, vzniklá parciálně cyklizovaná sloučenina v enolové formě se oddělí a působí se na ni zředěným bezvodým roztokem silné kyseliny, popřípadě připravené in situ, při teplotě mezi 60 a 100 °C.