



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196247

(11) (B2)

[51] Int. Cl.³

A 01 N 43/08

A 01 N 43/10

(22) Přihlášeno 12 10 73

(21) (PV 7051-73)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 13 10 72
(297561) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 12 82

[72]

Autor vynálezu

PALLOS FERENC MARCUS, WALNUT CREEK, BROKKE
MERVIN EDWARD, STAMFORD a ARNEKLEV DUANE RANDALL,
ANTELOPE (Sp. st. a.)

[73]

Majitel patentu

STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT (Sp. st. a.)

(54) Herbicidní směs

1

Mezi mnoha herbicidními sloučeninami obchodně dostupnými, dosáhly značného obchodního úspěchu thiokarbamáty samotné nebo ve směsi s jinými herbicidy. Tyto herbicidy jsou okamžitě toxické vůči značnému počtu polních plevelů v koncentracích, závislých na odolnosti určitých druhů plevelů. Některé příklady těchto sloučenin jsou uvedeny v amerických patentech č. 2 913 327, 3 037 853, 3 175 897, 3 185 720, 3 198 786 a 3 582 314. V praxi bylo zjištěno, že použití těchto thiokarbamátů ve formě herbicidů na polních plodinách způsobuje někdy vážné ohrožení kulturních plodin. Při použití těchto herbicidů v doporučených dávkách v boji proti dvouděložným plevelům a travám, dochází ke vzniku vážných poškození a deformací kulturních plodin. Abnormální růst má potom za následek ztráty na výnosech.

K zabránění popsanych poškození se dosud používalo ošetření semen určitými antagonistickými činidly před setím, jak je popsáno v amerických patentech č. 3 131 509 a 3 564 768. Tato činidla však nebyla dostatečně úspěšná.

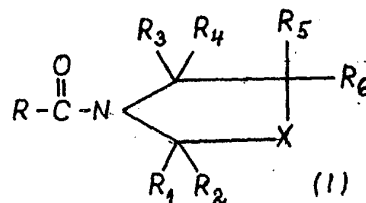
K dalším vhodným herbicidním sloučeninám, které mohou být modifikovány popsany sloučeninami, patří acetanilidy, jako 2-chlor-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilid a herbicidy močovinného typu,

2

jako 3-{3,4-dichlorfenyl}-1,1-dimethylmočovina.

Předkládaná přihláška vynálezu navazuje na americký patent č. 297 561 ze dne 13. 10. 1972.

Nyní bylo zjištěno, že plodiny mohou být chráněny proti poškození herbicidy thiokarbamátového typu, samotnými nebo ve směsi s jinými sloučeninami, popřípadě může být tolerance rostlin podstatně zvýšena vzhledem k účinným sloučeninám, popsaných v uvedených amerických patentech, přidavkem do půdy sloučenin ve formě směsi, sestávající z thiokarbamátů nebo substituovaných acetamidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I



ve kterém

X značí kyslík nebo síru,

R značí haloalkyl, alkyl nebo alkylthio-skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ a R₆ jsou nezávisle voleny ze skupiny, tvořené vodíkem, alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylem se 2 až 4 atomy uhlíku a alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku; za předpokladu, že X značí kyslík, R₁ a R₂ značí vodík nebo methyl a R₃, R₄, R₅ a R₆ značí každý vodík, potom R musí být různý od dichlormethylu.

R značí s výhodou haloalkyl a alkyl s 1 až 10 atomy uhlíku s přímým nebo rozvětveným řetězcem a termín halo zahrnuje chlor a brom ve formě mono, di, tri, tetra a *per* substituentů. Příkladem alkylové části jsou: methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sek.-butyl, 1,1-dimethylbutyl, amyl, isoamyl, 2,4,4-trimethylpentyl, n-hexyl, isohexyl, n-heptyl, n-oktyl, isooktyl, nonyl a decyl.

Termín alkylthio zahrnuje s výhodou členy, které obsahují 1 až 4 atomy uhlíku, například methylthio, ethylthio, n-propylthio, isopropylthio, n-butylthio, t-butylthio apod.

Pro R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ a R₆ zahrnuje termín alkyl členy, obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, například methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sek.-butyl, terc.-butyl apod.

Termín alkoxyalkyl zahrnuje s výhodou členy, obsahující od 2 do 4 atomů uhlíku, například methoxymethyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, ethoxymethyl apod.

Termín nižší alkylol zahrnuje s výhodou členy, obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, například methylol, ethylol, propylol a butylol.

V alternativní formě mohou sloučeniny podle vynálezu zasahovat do normálního herbicidního účinku herbicidů thiokarbamatového typu nebo jiných herbicidů a zvyšovat selektivitu jejich účinku. Všechny formy použití sloučenin podle vynálezu však působí příznivě na požadovaný účinek herbicidů a snižují účinek na pěstované plodiny.

Tato výhoda a použitelnost budou rozvedeny v dalším popisu.

Pojmy, jako herbicid, protilátka (antidot) nebo antidotální množství, popisují uvedený účinek, který slouží k potlačení škodlivého vlivu herbicidů na kulturní plodiny, který může nastat. Kdy bude uvedený účinek nazýván léčebným prostředkem, interferenčním, ochranným nebo jiným prostředkem, závisí na přesném použití odpovídajících látek. Je možno použít různých forem aplikace, avšak výsledkem je ošetření půdy ve které odpovídající plodina bude pěstována. Dosud nebyl znám žádný postup, který by plně vyhovoval uvedeným požadavkům.

Sloučeniny podle vynálezu výše uvedeného vzorce mohou být připraveny několika způsoby v závislosti na výchozích sloučeninách.

Oxazolidinové a thiazolidinové meziprodukty byly připraveny kondenzací aminoalkoholu nebo merkaptanu s vhodným aldehydem nebo ketonem ve vroucím benzenu při kontinuálním odvádění vody. Tento po-

stup je popsán Bergmannem a kol., JACS 75 358 (1953). Obvykle byly oxazolidinové a thiazolidinové meziprodukty dostatečně čisté pro přímé použití bez dalšího čištění. Pro přípravu sloučenin podle vynálezu bylo použito alikvotů těchto roztoků.

Vhodný meziprodukt byl ponechán reagovat s kyselým chloridem v přítomnosti akceptoru chlorovodíku, jako je triethylamin, čímž se získala požadovaná sloučenina. Další zpracování a čisticí procedury zahrnovaly standardní postupy extrakce, destilace nebo krystalizace.

Sloučeniny podle vynálezu a jejich příprava budou podrobněji popsány v následujících příkladech.

Další popis rovněž obsahuje tabulku sloučenin, připravených popsánými způsoby výroby. Sloučeniny byly opatřeny čísly pro snazší orientaci v průběhu popisu.

Příklad 1

Příprava 2,2,5-trimethyl-3-dichloracetyl-oxazolidinu

18 ml benzenového roztoku, obsahujícího 4,6 g 2,2,5-trimethyloxazolidinu bylo přidáno k 25 ml benzenu a 4,5 g triethylaminu. 5,9 g dichloracetylchloridu bylo následně přidáváno po kapkách za míchání a chlazení v ledové lázni. Po ukončení reakce byla směs vlita do vody a benzenová vrstva oddělena, vysušena nad bezvodým síranem hořečnatým a benzen oddělen ve vakuu. Výtěžek činil 7,7 g oleje; $n_D^{30} = 1,4950$

Příklad 2

Příprava 2,2-dimethyl-3-dimethyl-3-dichloracetylthiazolidinu

4,7 g 2,2-dimethylthiazolidinu a 4,5 g triethylaminu bylo rozpuštěno v 50 ml methylenchloridu, načež bylo přidáno 5,9 g dichloracetylchloridu po kapkách a za míchání. Směs byla následně ochlazená ve vodní lázni na pokojovou teplotu.

Po ukončení reakce byla směs vlita do vody a vrstva rozpouštědla oddělena, vysušena nad bezvodým síranem hořečnatým a rozpouštědlo odděleno ve vakuu. Výtěžek činil 3,6 g voskové látky. Rekrystalizace jiného vzorku z diethyletheru poskytla bílou pevnou látku, t. t. 109 až 111 °C.

Příklad 3

•Příprava 2,2,5-trimethyl-3(2',3'-dibrompropionyl)oxazolidinu

14 ml benzenového roztoku, obsahujícího 3,5 g 2,2,5-trimethyloxazolidinu bylo přidáno k 25 ml benzenu a 3,5 g triethylaminu. 7,5 g 2,3-dibrompropionylchloridu bylo následně přidáno po kapkách a za míchání a

za chlazení v ledové lázni. Po ukončení reakce byla směs vlita do vody a benzenová vrstva oddělena, vysušena nad bezvodým síranem hořečnatým a rozpouštědlo stripováno ve vakuu.

Výtěžek činil 5,7 g oleje;

$n_D^{30} = 1,5060$.

Příklad 4

Příprava 2,2-dimethyl-3-dibromacetylthiazolidinu

Ke směsi 3,5 g 2,2-dimethylthiazolidinu, 50 ml benzenu a 7,1 g dibromacetylchloridu, smíšených v ledové lázni bylo po kapkách a za míchání a kontinuálního míchání přidáno 3,1 g triethylaminu. Po ukončení reakce byla směs vlita do vody a benzenová vrstva oddělena, vysušena nad síranem hořečnatým a benzen odejmut ve vakuu. Výtěžek činil 8,5 g tmavého oleje.

Příklad 5

Příprava 2-ethyl-3-S-ethylthiokarbonyloxazolidinu

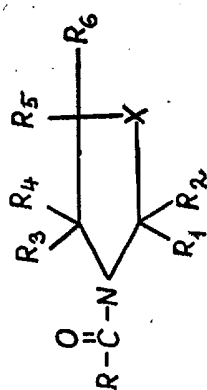
16,5 ml benzenového roztoku, obsahujícího 2-ethyloxazolidin, bylo přidáno k 50 ml benzenu a 4,1 g triethylaminu. Následně bylo přidáno 5 g ethylchlorothiomeravenčanu, po kapkách a za míchání a chlazení v ledové lázni. Směs byla následně vlita do vody a benzenová vrstva oddělena, vysušena nad bezvodým síranem hořečnatým a benzenem stripován ve vakuu. Výtěžek činil 5,6 g oleje; $n_D^{30} = 1,5130$.

Příklad 6

Příprava 2,2-dimethyl-3-heptanoyloxazolidinu

16,5 ml benzenového roztoku, obsahujícího 4,6 g 2,2-dimethyloxazolidinu bylo přidáno k 50 ml benzenu a 4,1 g triethylaminu. K této směsi bylo po kapkách, za míchání a chlazení v ledové lázni, přidáno 6 g n-heptanoylchloridu. Směs byla vlita do vody a benzenová vrstva extrahována, vysušena nad síranem hořečnatým a benzen odejmut ve vakuu, při čemž výtěžek činil 7,5 g oleje; $n_D^{30} = 1,4598$.

Tabulka I



Sloučenina číslo	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X	t. t. °C nebo n _D ³⁰
1	CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	116 až 118
2	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,4932
3	CBr ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,5560
4	CBr ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	sklo
5	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	1,4842
6	CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	1,4950
7	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4900
8	CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4970
9	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4970
10	CBr ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4970
11	CH ₃ CHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	1,5428
12	CH ₃ CHBr	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4993
13	CH ₂ Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	O	1,4928
14	CHCl ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	O	1,4982
15	CCl ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	O	1,5034
16	CH ₃ CHBr	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	O	1,5058
17	CBr ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	O	95 až 97
18	CH ₂ Br	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	O	1,5097
19	CH ₂ Br	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	O	1,5020
20	CH ₂ Br	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₆	H	CH ₃	H	O	1,5048
21	CH ₃ (CHBr) ₄	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,5658
22	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	1,4843
23	CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	120 až 123
24	CCl ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	1,5031
25	CH ₂ Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	1,5116
26	CH ₃ CHBr	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	1,5140
27	CBr ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	1,6610
28	ClCH ₂ CH ₄	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,4538
29	CHCl ₂	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	S	1,5458
30	CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	S	109 až 111

Sloučenina číslo	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X	t, t. °C nebo n _D ³⁰
31	CH ₂ BrCHBr	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	O	1,5170
32	CH ₂ BrCHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	1,5060
33	CH ₂ BrCHBr	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,5083
34	CH ₂ BrCHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,5178
35	CH ₂ BrCHBr	CH ₃	t-C ₄ H ₉	H	H	H	H	O	1,5165
36	CHCl ₂	CH ₃	t-C ₄ H ₉	H	H	H	H	O	1,4949
37	CBr ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	H	H	H	H	O	1,5431
38	CHCl ₂	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	1,5033
39	CHCl ₂	CH ₃ OCH ₂	H	H	H	H	H	O	1,5132
40	CHCl ₂	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	O	1,4988
41	CHCl ₂	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	O	1,5126
42	CHBr ₂	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	O	1,5750
43	CBr ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	O	1,5610
44	CH ₂ Br	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	O	1,5200
45	CH ₃ CHBr	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	O	1,5140
46	(CH ₃) ₂ CBr	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	O	1,4958
47	CH ₂ BrCHBr	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	O	1,5273
48	CH ₂ Cl	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	O	1,5020
49	CHCl ₂	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	1,4955
50	CH ₂ Cl	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	1,4890
51	CH ₂ Br	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	1,5064
52	CHBr ₂	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	sklo
53	CBr ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	sklo
54	CH ₃ CHBr	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	1,4978
55	CH ₂ BrCHBr	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	1,5138
56	(CH ₃) ₂ CBr	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	1,4851
57	CHCl ₂	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,5030
58	CHBr ₂	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	tmavá kapalina
59	CBr ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,5531
60	CH ₂ Br	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,5173
61	CH ₃ CHBr	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,5076
62	(CH ₃) ₂ CBr	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4852
63	CH ₂ BrCHBr	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,5249
64	CCl ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,5048
65	CH ₂ Cl	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4998
66	CHCl ₂	CH ₃	H	H	H	H	H	O	1,5112
67	CCl ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	O	1,5148
68	CH ₂ Cl	CH ₃	H	H	H	H	H	O	1,5077
69	CHBr ₂	CH ₃	H	H	H	H	H	O	1,5263

Sloučenina číslo	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X	t. t. °C nebo n _D ³⁰
70	CH ₂ Br	CH ₃	H	H	H	H	H	O	1,5471
71	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	O	tmavá kapalina
72	CH ₂ BrCHBr	CH ₃	H	H	H	H	H	O	1,5280
73	CH ₃ CHBr	CH ₃	H	H	H	H	H	O	1,5162
74	(CH ₃) ₂ CBr	CH ₃	H	H	H	H	H	O	1,5013
75	CHCl ₂	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	O	1,4983
76	CCl ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	O	1,4990
77	CH ₂ Cl	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	O	1,4958
78	CHBr ₂	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	O	tmavá kapalina
79	CH ₃ CHBr	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	O	1,5083
80	CHBr ₂	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	S	1,5782
81	CH ₂ BrCHBr	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	S	1,5650
82	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	S	1,5638
83	CHBr ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	S	tmavá kapalina
84	CH ₃ CHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	S	1,5520
85	CHCl ₂	H	H	H	H	H	H	S	75 až 77
86	CHCl ₂	CH ₃	1-C ₃ H ₇	H	H	H	H	S	1,4960
87	CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OH	H	H	O	1,4960
88	CH ₂ BrC(CH ₃)Br	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	O	1,5318
89	CH ₂ BrC(CH ₃)Br	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	1,5225
90	CH ₂ BrC(CH ₃)Br	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	O	1,5210
91	CHCl ₂	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4947
92	C ₂ H ₅ S	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4998
93	C ₂ H ₅ S	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	O	1,4965
94	C ₂ H ₅ S	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	1,4973
95	C ₂ H ₅ S	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	O	1,4928
96	CCl ₃	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4937
97	CH ₂ BrCHBr	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,5198
98	CH ₂ BrC(CH ₃)Br	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,5202
99	CH ₂ BrCH ₂	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4920
100	CHCl ₂	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4960
101	C ₃ H ₇ S	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4900
102	1-C ₃ H ₇ S	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4875
103	CCl ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4990
104	CH ₂ Br	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,5070
105	CH ₂ BrCHBr	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,5168
106	CH ₂ BrC(CH ₃)Br	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,5160
107	CH ₂ BrCH ₂	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4950
108	C ₄ H ₉ S	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4928

Sloučenina

číslo	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X	t, °C nebo n _D ³⁰
109	C ₄ H ₉ S	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4880
110	CH ₃ S	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4980
111	C ₆ H ₁₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,4598
112	CH ₃ S	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4913
113	n-C ₃ H ₇ S	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4858
114	1-C ₃ H ₇ S	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	O	1,4828
115	CH ₂ BrCH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,4912
116	CH ₂ BrCHBr	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	1,5221
117	CH ₂ BrCH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	S	1,5263
118	CH ₂ BrCHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	S	1,5573
119	CH ₂ BrCH ₂	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	1,4890
120	CH ₂ Br	H	H	H	H	H	H	S	1,6032
121	CH ₃ CHBr	H	H	H	H	H	H	S	1,5720
122	CH ₂ BrCH ₂	H	H	H	H	H	H	S	1,5629
123	CH ₂ BrCHBr	H	H	H	H	H	H	S	1,5742
124	CH ₃ C(CH ₃)Br	H	H	H	H	H	H	S	1,5420
125	CH ₂ ClCH ₂	H	H	H	H	H	H	S	1,5475
126	BrCH ₂ (CH ₂) ₈ CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	S	1,4898
127	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,4880
128	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,5183
129	CH ₃ CHClCH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,4896
130	CH ₃ CHClCH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,5115
131	CH ₃ CHClCH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,4701
132	C ₂ H ₅ CHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	1,5020
133	C ₂ H ₅ CHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	S	1,5288
134	C ₂ H ₅ CHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	1,4900
135	C ₃ H ₇ CHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,4972
136	C ₃ H ₇ CHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,5220
137	C ₃ H ₇ CHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	1,4870
138	CH ₂ ClCH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	1,4747
139	CH ₂ Br(CH ₂) ₄	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	O	1,4970
140	CH ₂ Br(CH ₂) ₄	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	1,4886
141	CH ₂ Br(CH ₂) ₄	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	S	1,5249
142	CHCl ₂	H	H	H	H	H	H	O	1,5136
143	CH ₂ BrCHBr(CH ₃)	H	H	H	H	H	H	S	polopecná l.
144	CH ₂ Cl	H	H	H	H	H	H	S	1,5540
145	CHCl ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	S	1,5443
146	CH ₃ CHBr	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	S	1,4327
147	CH ₂ BrCH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	S	1,4293
148	CH ₂ Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	S	1,5279

Sloučeniny podle vynálezu byly použity ve směsích, vykazujících účinnost protilátek vůči herbicidům, přičemž uvedené směsi obsahovaly thiokarbamáty v kombinaci s protilátkami, popsány výše. Tyto sloučeniny a směsi byly zkoušeny následujícím postupem:

Test ošetřeného kukuřičného osiva

Malé misky byly naplněny Feltonovou hlinito-písčitou zemí. Následně byly do země aplikovány herbicidy. Zem z každé misky byla umístěna v míchadle na cement o obsahu 23 l a míšena s herbicidy v předem stanovených množstvích, při použití zásobního roztoku, obsahujícího 936 mg 75,5 % účinné složky na 100 ml vody. Na každých přibližně 0,5 kg požadovaného herbicidu bylo použito 1 ml zásobního roztoku, dávkovaného kalibrovanou pipetou. 1 ml zásobního roztoku obsahoval 7 mg herbicidu, což odpovídá dávce 1,125 kg/ha. Po vpravení herbicidů byla zem opět umístěna do misek.

Misky se zemí, ošetřenou a neošetřenou herbicidy, byly potom připraveny k setí. Z každé misky byl odebrán vzorek v množství asi 0,5 l a umístěn v blízkosti každé z misek pro pozdější použití k pokrytí semen. Zem byla urovňována a pro setí byly vytvořeny brázdy o hloubce asi 1,27 cm. Střídající se brázdy ošetřené a neošetřené půdy byly následně osety. V každém testu bylo do kaž-

dé brázdy uloženo šest semen polní kukuřice PAG 344T. Vzdálenost brázd činila přibližně 3,8 cm. Semena byla ošetřena buď (1) 50 mg protilátkové (antidotální) sloučeniny s 10 g semen kukuřice (0,5 hmotnostních %) ve vhodném zásobníku, kde byla semena třepána za účelem uniformního povlečení sloučeninou, nebo (2) byl připraven zásobní roztok, rozpuštěním 50 mg antidotální sloučeniny v 5 ml acetonu a následným použitím 0,5 ml zásobního roztoku k ošetření 10 g kukuřičného osiva (0,05 hmotnostních %). Antidotální sloučeniny byly rovněž aplikovány ve formě řídkých kaší a prášků nebo popráchů. V některých případech bylo k rozpuštění práškových nebo pevných sloučenin použito acetonu za účelem usnadnění jejich aplikace na semena.

Po vysetí byla semena pokryta zemí, která byla odebrána před setím, misky byly umístěny ve skleníku při teplotě 21 až 32 °C. Pokusné misky byly podle potřeby zalévány postříkem. Vzorky byly odebírány dva, tři a čtyři týdny po ošetření.

V každém testu byl herbicid použit samotný, v kombinaci s ochrannou látkou osiva a dále byla tato ochranná látka aplikována samotná pro zjištění její fytoxicity. Neošetřená sousední řada byla použita pro zjištění výhodného laterálního pohybu antidotální sloučeniny půdou. Stupeň účinku byl porovnáván s kontrolou. Výsledky pokusů jsou uvedeny v tabulce II:

Tabulka II

Procento napadení kukuřice z EPTC⁺ testu ošetření osiva

Procento poškození, 2 týdny

sloučenina číslo	ošetřené osivo (0,05 hmot. %)	neošetřené osivo sousední řada
1	0	0
1++	5	30
2	70	80
3++	40	60
4	10	50
5	30	60
6	0	0
7	40	55
8	0	15
9	10	55
10	20	60
11	30	50
12	10	40
13	50	70
14	0	20
15	20	50
16	10	55
17	30	50
18	20	50
19	40	50
20	20	60
21	50	50
22	60	60
23	50	60
24	20	60
25	20	70
26	20	60
27	20	60
28	60	70
29	0	5
30	20	5
142+++	10	75

EPTC 6 E

neošetřené osivo — — —

70

80 (4 týdny)

+ = S-ethylpropylthiokarbamat 6E: 6,75 kg/ha

++ = ošetření osiva 0,01 hmot. %

+++ = ošetření osiva 0,5 hmot. %.

Při použití 2-chlor-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilidu v dávce 2,25 kg/ha ve formě ošetření osiva při množství 0,5 hmot. procenta sloučeniny č. 142 byla dosažena 100% ochrana sorga (Milo).

Postup: víceplodinový antidotální test

Plastické misky byly naplněny Feltonovou hlinito-písčitou zemí. Vzhledem k tomu, že při těchto pokusech bylo použito většího počtu trav a širokolistých plodin, byl EPTAM ® (EPTC) vpraven do půdy v množství 0,56 a 5,62 kg/ha, přičemž bylo použito konstantní dávky 5,62 kg/ha additiva.

EPTAM ® (EPTC) a herbicidní additivum byly aplikovány odděleně, pipetováním změřených množství vhodných zásobních rozto-

ků do půdy během míchání v míchačce na cement o obsahu 22,7 l. Zásobní roztoky pro EPTAM byly připraveny podle následujícího předpisu:

A. 0,56 kg/ha: 670 mg EPTC 6E (75,5%) bylo zředěno 500 ml deionizované vody, takže na jednu plastickou misku připadly 2 ml roztoku, což odpovídá koncentraci 0,56 kg/ha.

B. 5,62 kg/ha: 6700 mg EPTC 6E (75,5%) bylo zředěno 500 ml deionizované vody, přičemž 2 ml roztoku na misku odpovídaly koncentraci 5,62 kg/ha.

Zásobní roztoky byly připraveny zředěním 102 mg technického materiálu s 10 ml acetonu, obsahujícího 1 hmotnostní % poly-

oxylen sorbitan monolaurátu, přičemž 2 ml roztoku odpovídaly dávce 5,62 kg/ha.

Po ošetření půdy herbicidem a additivem byla půda přenesena z míchačky do misky, kde byla následně připravena k setí. Příprava byla začata odebíráním asi 0,5 l půdy z každé misky, která byla později použita k pokrytí semen. Půda byla následně srovnána a v každé misce byly vytvořeny brázdy o hloubce asi 0,83 cm. Misky, ošetřeny EPTAM v dávce, odpovídající 5,62 kg/ha, byly osety kukuřicí DeKalb XL-44 (*Zea mays*), US H9 cukrovkou (*Beta vulgaris*), stripovanou slunečnicí (*Helianthus annuus*), Acala bavlnou (*Gossypium hirsutum*), Brag sójou (*Glycine max*), a ricinem (*Brassica napus*).

Misky, ošetřené EPTAM v dávce 0,56 kg/ha byly osety červeným ovsem (*Avena byzantina*), R-10 Milo sorgem (*Sorghum vulgare*), Fremont HRS pšenicí (*Triticum aestivum*), (*Seteria feberii*), Carlose rýží (*Oryza sativa*) a Blue Mariate ječmenem (*Hordeum vulgare*). Semena byla následně pokryta odebranými vzorky půdy.

Misky byly následně umístěny ve skleníku s teplotou 21 až 32 °C. Půda byla zalévána postřikem.

Poškození semen bylo sledováno 2 a 4 týdny po ošetření. Půda, ošetřená samotným EPTAM o dávce 0,56 kg/ha nebo 5,62 kg/ha byla shromážděna za účelem zajištění výchozí základny pro sledování velikosti poškození herbicidními antidoty. Procento ochrany různých druhů plodin je uvedeno v následující tabulce III. Procento ochrany je stanoveno ve srovnání s miskou, neošetřenou látkou, sloužící jako antidotální.

Tabulka III

Výsledky víceplodinových testů ochrany

sloučenina číslo	dávka EPTC kg/ha	plodina	% ochrany (2 týdny)
31	0,56	ječmen	56
32	0,56	rýže	56
	5,62	ječmen	30
33	0,56	kukuřice	100
	5,62	rýže	30
	0,56	ječmen	44
34	0,56	ječmen	88
	5,62	kukuřice	100
35	0,56	ječmen	44
	5,62	kukuřice	100
36	5,62	kukuřice	100
37	5,62	kukuřice	100
38	0,56	ječmen	88
	5,62	kukuřice	100
	5,62	slunečnice	50
39	5,62	kukuřice	100
	5,62	slunečnice	25
	5,62	ricin	60
40	5,62	kukuřice	100
	5,62	slunečnice	25
41	0,56	ječmen	50
	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
42	5,62	kukuřice	56 (4 týdny)
43	5,62	kukuřice	93 (4 týdny)
44	5,62	kukuřice	28 (4 týdny)
45	0,56	ječmen	50
	5,62	slunečnice	81
46	0,56	rýže	100 (4 týdny)
47	0,56	rýže	100 (4 týdny)
	0,56	ječmen	75 (4 týdny)
48	5,62	ricin	68 (4 týdny)
	0,56	ječmen	25
	5,62	slunečnice	67 (4 týdny)
49	0,56	sorgo	50
	0,56	ječmen	50
	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
50	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
51	5,62	kukuřice	42 (4 týdny)
52	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)

sloučenina číslo	dávka EPTC kg/ha	plodina	% ochrany (2 týdny)
53	0,56	rýže	100 (4 týdny)
	0,56	ječmen	50 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	70 (4 týdny)
54	0,56	ječmen	50
	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
55	0,56	pšenice	20 (4 týdny)
	0,56	ječmen	100 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	93 (4 týdny)
56	0,56	sorgo	10 (4 týdny)
57	0,56	ječmen	50
	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
58	0,56	rýže	100 (4 týdny)
59	5,62	kukuřice	93 (4 týdny)
60	0,56	rýže	100 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	42 (4 týdny)
61	0,56	sorgo	40 (4 týdny)
	0,56	ječmen	75 (4 týdny)
	5,62	rýže	70 (4 týdny)
62	5,62	ricin	65 (4 týdny)
63	0,56	ječmen	75
64	5,62	kukuřice	42 (4 týdny)
65	5,62	kukuřice	70 (4 týdny)
66	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
67	5,62	kukuřice	28 (4 týdny)
68	0,56	rýže	100 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	93 (4 týdny)
69	5,62	kukuřice	42 (4 týdny)
70	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
71	5,62	kukuřice	70 (4 týdny)
72	0,56	rýže	100 (4 týdny)
	0,56	ječmen	50 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
73	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
74	5,62	kukuřice	42 (4 týdny)
75	0,56	sorgo	71
	0,56	pšenice	60
	5,62	kukuřice	87
	5,62	ricin	71
76	5,62	kukuřice	56 (4 týdny)
77	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
	5,62	cukrovka	28 (4 týdny)
78	0,56	rýže	100 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
	5,62	slunečnice	81 (4 týdny)
79	0,56	ječmen	50 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
	5,62	slunečnice	67 (4 týdny)
80	5,62	kukuřice	70 (4 týdny)
	5,62	ricin	56 (4 týdny)
81	0,56	ječmen	70 (4 týdny)
	5,62	slunečnice	67 (4 týdny)
82	5,62	kukuřice	56 (4 týdny)
83	0,56	rýže	100 (4 týdny)
84	0,56	rýže	100 (4 týdny)
	0,56	ječmen	50 (4 týdny)
85	0,56	rýže	100 (4 týdny)
	0,56	ječmen	75 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	93 (4 týdny)
86	0,56	ječmen	50 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
87	5,62	kukuřice	93 (4 týdny)
88	0,56	ječmen	45
89	0,56	pšenice	67
	5,62	ricin	75
90	0,56	pšenice	15
91	0,56	sorgo	50
	5,62	kukuřice	84

sloučenina číslo	dávka EPTC kg/ha	plodina	% ochrany (2 týdny)
92	5,62	ricin	75
93	5,62	ricin	75
94	5,62	ricin	75
95	5,62	ricin	75
96	5,62	kukuřice	80
97	0,56	ječmen	50
98	5,62	slunečnice	60
99		ječmen	88
100	5,62	kukuřice	100
101	5,62	slunečnice	100
102	5,62	ricin	50
103	0,56	sorgo	30 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	100
104	0,56	rýže	30 (4 týdny)
	0,56	sorgo	30 (4 týdny)
105	0,56	pšenice	30 (4 týdny)
	0,56	ječmen	75 (4 týdny)
106	5,62	slunečnice	20 (4 týdny)
107	0,56	pšenice	40 (4 týdny)
	0,56	ječmen	60 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
108	5,62	ricin	75
109	5,62	ricin	75
110	5,62	ricin	75
111	5,62	slunečnice	60
112	5,62	ricin	75
113	5,62	ricin	33
114	5,62	ricin	33
115	0,56	ječmen	70 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	10 (4 týdny)
116	0,56	ječmen	58 (4 týdny)
	5,62	slunečnice	60 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
117	0,56	ječmen	58 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
118	0,56	ječmen	58 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	65 (4 týdny)
119	0,56	ječmen	68 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
120	5,62	slunečnice	30
121	0,56	rýže	67 (4 týdny)
	5,62	ricin	60 (4 týdny)
122	0,56	ječmen	58 (4 týdny)
	5,62	kukuřice	100 (4 týdny)
123	0,56	rýže	44 (4 týdny)
124	0,56	rýže	67 (4 týdny)
	0,56	ječmen	58 (4 týdny)
125	0,56	rýže	88 (4 týdny)
126	0,56	rýže	100
	0,56	ječmen	100
127	0,56	rýže	78
	0,56	ječmen	64
128	0,56	rýže	78
	0,56	ječmen	57
	5,62	ricin	60
129	0,56	rýže	78
	0,56	ječmen	43
	5,62	slunečnice	100
130	0,56	rýže	100
	0,56	ječmen	43
	5,62	ricin	40
	5,62	sója	33
131	0,56	ječmen	43
	5,62	slunečnice	100
	5,62	ricin	80
	5,62	sója	47

sloučenina číslo	dávka EPTC kg/ha	plodina	% ochrany (2 týdny)
132	0,56	rýže	78
	0,56	oves	50
	0,56	ječmen	57
	5,62	ricin	100
	5,62	kukuřice	58
133	0,56	ječmen	57
	0,56	oves	40
	5,62	cukrovka	45
	5,62	ricin	100
134	0,56	ječmen	43
	5,62	sója	33
	5,62	ricin	80
135	0,56	oves	60
	5,62	kukuřice	100
	5,62	ricin	100
136	0,56	rýže	55
	0,56	ječmen	57
	5,62	kukuřice	100
	5,62	ricin	80
137	0,56	ječmen	43
	5,62	slunečnice	70
	5,62	sója	33
138	0,56	rýže	78
	0,56	ječmen	71
	5,62	ricin	60
139	5,62	slunečnice	70
	5,62	ricin	60
140	5,62	slunečnice	100
	5,62	ricin	60
	5,62	sója	33
141	5,62	sója	47
	5,62	ricin	60
142	0,56	rýže	86
	0,56	ječmen	62,5
143	0,56	rýže	100
	0,56	ječmen	87,5
144	0,56	sorgo	100
	0,56	rýže	86
	0,56	ječmen	100
	5,62	kukuřice	100
145	0,56	rýže	100
	0,56	ječmen	100
146	0,56	ječmen	75
	5,62	ricin	100
147	0,56	rýže	72
	5,62	kukuřice	88

Při použití 2-chlor-2',6'-diethyl-N-(metoxy-methyl)acetanilidu v dávce 2,25 kg/ha, sloučeniny číslo 30 a 1 v dávce 5,62 kg/ha, byla po 4 týdnech zjištěna 100%ní ochrana sor-ga. Sloučenina č. 1 rovněž poskytla 67%ní ochranu pšenici.

Při použití 3-(3,4-dichlorfenyl)-1,1-dime-thylmočoviny v dávce 1,125 kg/ha, slouče-niny č. 1 a 30 v dávce 5,62 kg/ha, byla zjiš-těna 60%ní ochrana bavlny. Sloučenina č. 1 poskytla rovněž 60%ní ochranu kukuřici a sloučenina č. 30 43%ní ochranu kukuřici.

Antidotální sloučeniny a směsi podle vy-nálezu mohou být použity v jakékoliv vhod-né formě, to znamená ve formě emulgovat-el-ných kapalin, emulgovatelných koncentrátů, v kapalně formě, ve formě zvlhčitel-ného prášku, popráchů, granulí apod. Ve výhod-

ném provedení je nefytotoxické množství herbicidně antidotální sloučeniny smíšeno se selektivním herbicidem a směs vpravena do půdy před nebo po zasetí semene. Je zřejmé, že je možno nejprve zapravit herbicid a ná-sledně aplikovat antidotální sloučeninu. Dá-le je možno použít nejprve antidotální slou-čeninu a následně herbicid. Přídavek uve-dené antidotální látky neovlivňuje herbicid-ní účinnost příslušných herbicidů.

Množství antidotální sloučeniny, použité podle vynálezu se pohybuje v rozmezích od asi 0,0001 do 30 hmotnostních dílů na jeden hmotnostní díl herbicidů. Přesné množství antidotální sloučeniny se řídí ekonomický-mi hledisky v závislosti na použitém herbi-cidu. Je pochopitelné, že se vždy používá ne-fytotoxické množství této látky.

Herbicidy, uvedené v popisu, jsou užívány v dávkách, zjišťujících účinek na nežádoucí vegetaci. Množství se pohybují v předepsaných rozmezích pro příslušný herbicid.

Je zřejmé, že třídy herbicidních činidel, popsané v této přihlášce, představují účinné herbicidní přípravky. Stupeň herbicidní účinnosti závisí na specifických sloučeninách a na kombinacích těchto sloučenin v rozmezí uvedené třídy. Podobně závisí stupeň účinnosti na druhu rostlin, proti kterým má být herbicidní sloučenina nebo směs použita. Tak je možno snadno provádět volbu specifické herbicidní sloučeniny. Vynález poskytuje ochranu požadovaných druhů rostlin před nežádoucím účinkem herbicidních sloučenin. Skupina rostlin, které je možno chránit činidly podle vynálezu není omezena příklady, uvedenými v textu.

Herbicidní sloučeniny, použité podle vynálezu, představují účinné herbicidy obecného typu. To znamená, že členy uvedených tříd jsou herbicidně účinné proti široké skupině rostlin bez ohledu na žádoucí a nežádoucí druhy. Způsob ošetření vegetace zahrnuje použití herbicidně účinného množství popsanych herbicidních sloučenin a činidel na požadovanou plochu vegetace. Sloučeniny, používané v postupu podle tohoto vynálezu zahrnují herbicidní činidla, jejichž účinná složka je tvořena následujícími sloučeninami:

EPTC,

S-ethylidisobutylthiokarbamat,

S-propyldipropylthiokarbamat,
S-2,3,3-trichlorallyldiisopropylthiokarbamat,

S-ethylcyklohexylethylthiokarbamat,
2-chlor-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)-acetanilid,

S-ethylhexahydro-1H-azepin-1-karbothioát,

2-chlor-N-isopropylacetanilid,

N,N-diallyl-2-chloracetamid,

S-4-chlorbenzyl-diethylthiokarbamat,

2-chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazin,

2-chlor-4,6-bis(ethylamino)-s-triazin,

2(4-chlor-6-ethylamin-s-triazin-2-yl-amino)-2-methylpropionitril,

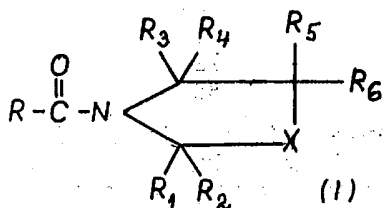
2-chlor-4-cyklopropylamino-6-isopropylamino-s-triazin,

2,4-dichlorfenoxycetová kyselina, její estery a soli a 3-(3,4-dichlorfenyl)-1,1-dimethylmočovina a kombinace uvedených sloučenin.

Pod pojmem herbicid se v tomto popisu míní sloučenina, která reguluje nebo modifikuje růst vegetace nebo rostlin. Taková regulace nebo modifikace zahrnují všechny odchylky od přirozeného vývoje; například zničení, zpoždění, odlistění, desikaci, regulaci, zakrsnutí, odnožování, stimulaci, trpasličí růst apod. Pod pojmem „rostlina“ jsou míněna germinovaná semena, sazenice a vzrostlá vegetace, včetně kořenů a nadzemních částí.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní směs, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetamidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I



ve kterém

X značí kyslík nebo síru,

R značí haloalkyl, alkyl nebo alkylthioskupinu s 1 až 10 atomy uhlíku,

R1, R2, R3, R4, R5 a R6 jsou nezávisle voleny ze skupiny, tvořené vodíkem, alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylem se 2 až 4 atomy uhlíku a alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku; za předpokladu, že X značí kyslík, R1 a R2 značí vodík nebo methyl a R3, R4, R5 a R6 značí každý vodík, potom R musí být různý od dichlormethylu, přičemž se množ-

ství protilátky pohybuje v rozmezí od 0,0001 do 30 hmotnostních dílů na hmotnostní díl herbicidu.

2. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetamidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

X značí kyslík, R značí haloalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku,

R1 značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo vodík,

R2 značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku nebo vodík a

R3, R4, R5 a R6 každý značí vodík; za předpokladu, že X značí kyslík, R1 a R2 značí vodík nebo methyl a R3, R4, R5 a R6 každý značí vodík, potom R musí být odlišný od dichlormethylu.

3. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetamidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

R značí dichlormethyl,
R₁ značí methyl a
R₂ značí ethyl.

4. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetamidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

R značí dichlormethyl,
R₁ značí methyl a
R₂ značí t-butyl.

5. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetamidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

R značí dichlormethyl,
R₁ značí methyl a
R₂ značí i-propyl.

6. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetamidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

X značí kyslík,
R značí haloalkyl s 1 až 4 atomy uhlíku,
R₁ značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku,
R₂ značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku a
R₃, R₄, R₅ a R₆ každý značí vodík.

7. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetamidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

X značí síru,
R značí haloalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku,
R₁ značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku,
R₂ značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku a
R₃, R₄, R₅ a R₆ každý značí vodík.

8. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetamidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

R značí dichlormethyl,
R₁ značí methyl a
R₂ značí methyl.

9. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetamidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

X značí kyslík,
R značí haloalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku,
R₁ značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku,

R₂ značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku,
R₅ značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku a
R₃, R₄ a R₆ každý značí vodík.

10. Herbicidní směs podle bodu 9, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetanilidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

R značí dichlormethyl,
R₁ značí methyl,
R₂ značí methyl a
R₅ značí methyl.

11. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetanilidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

X značí kyslík,
R značí haloalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku,
R₁ značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku,
R₂ značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku,
R₃ značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku a
R₄, R₅ a R₆ každý značí vodík.

12. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetanilidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

X značí kyslík,
R značí haloalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku,
R₁, R₂, R₃ a R₄ značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku a
R₅ a R₆ každý značí vodík.

13. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že

X značí kyslík,
R značí haloalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku,
R₁, R₂, R₃, R₄ a R₅ nezávisle na sobě značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku a
R₆ značí vodík.

14. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetanilidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

X značí kyslík,
R značí haloalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku,
R₁ značí alkoxyalkyl se 2 až 4 atomy uhlíku,
R₂, R₃, R₄, R₅ a R₆ každý značí vodík.

15. Herbicidní směs podle bodu 14, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetanilidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

R značí dichlormethyl a
R₁ značí methoxymethyl.

16. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetamidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

X značí kyslík,
R značí haloalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku,
R₁ a R₅ nezávisle značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku a
R₂, R₃, R₄ a R₆ každý značí vodík.

17. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetamidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

X značí kyslík,

R značí haloalkyl s 1 až 10 atomy uhlíku,
R₃ značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku a
R₁, R₂, R₄, R₅ a R₆ každý značí vodík.

18. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetamidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

X značí kyslík,
R značí dichlormethyl,
R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ a R₆ každý značí vodík.

19. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že sestává z thiokarbamatů nebo substituovaných acetanilidů a protilátky těchto sloučenin obecného vzorce I,

ve kterém

X značí síru,
R značí dichlormethyl,
R₁ značí ethyl,
R₂, R₃, R₄, R₅ a R₆ každý značí vodík.