



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

241526

(11) (32)

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 33/24

(22) Přihlášeno 03 05 83

(21) (PV 3106-83)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 06 05 82
(2804/82-3) Švýcarsko

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(72)

Autor vynálezu

MARTIN HENRY dr., ALLSCHWIL; FRICKER URS, GELTERKINDEN
(Švýcarsko)

(73)

Majitel patentu

CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Prostředek k hubení plevelů v kulturách užitkových rostlin a způsob výroby účinné složky

1

Předložený vynález se týká prostředku k hubení plevelů v kulturách užitkových rostlin, který vedle herbicidně účinných halogenacetanilidů nebo herbicidně účinných thiolkarbamátů obsahuje nové oximethery k ochraně kulturních rostlin před fytotoxickým účinkem těchto herbicidů. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových oximetherů.

Je známo, že herbicidy z nejrůznějších skupin látek, jako jsou triaziny, deriváty močoviny, karbamáty, thiolkarbamáty, halogenacetanilidy, halogenfenoxycetové kyseliny atd. při aplikaci v účinné dávce náhodně vedle plevelů, které mají hubit, poškozují v určité míře také kulturní rostliny. Uvedené látky se často nechtěně a náhodně aplikují ve vyšších dávkách, než je žádoucí, jestliže se okrajová pásma při postřiku v pruzích překrývají ať již účinkem větru, nebo nesprávným odhadnutím šíře účinku postřikovače. Mohou zde působit také klimatické poměry nebo struktura půdy, takže množství herbicidu doporučené pro normální podmínky představuje nežádoucí vyšší dávku. Při snášitelnosti herbicidu může hrát určitou roli také kvalita osiva. Aby se tyto problémy odstranily, byly již navrženy různé látky, které jsou schopny specificky antagonizovat škodlivý účinek herbi-

2

cidu na kulturní rostlinu, tzn., že mají schopnost chránit kulturní rostlinu, aniž by přitom nějakým znatelným způsobem ovlivňovaly herbicidní účinek na plevele, které mají být hubeny. Přitom se ukázalo, že navržené protijedy jsou velmi často specificky účinné, a to co do kulturních rostlin, tak i co do herbicidu a popřípadě také v závislosti na způsobu aplikace, tzn., že určitý protijed se hodí velmi často jen pro určitou kulturní rostlinu a několik málo skupin herbicidních látek.

Tak se popisuje v britském patentovém spisu č. 1 277 557 ošetření semen, popřípadě výhonků pšenice a čiroku určitými estery oxamové kyseliny a amidy za účelem ochrany před napadením N-methoxymethyl-N-chloracetyl-2,6-diethylanilinem, tj. Alachlorem. V německých zveřejněných spisech č. 1 952 910 a 2 245 471, jakož i ve francouzském patentovém spisu 2 021 611 se navrhuje protijedy k ošetřování semen obilí, kukuřice a rýže za účelem ochrany před škodlivým účinkem herbicidně účinných thiolkarbamátů. Podle německého patentového spisu 1 576 676 a amerického patentového spisu 3 131 509 se pro ochranu semen obilovin proti karbamátům používají hydroxyaminoacetanilidy a hydantoiny.

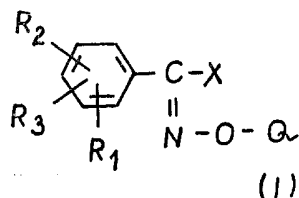
Přímé preemergentní nebo postemergent-

ní ošetření určitých užitkových rostlin protijedy jako antagonisty určitých skupin herbicidů na obdělávané ploše se popisuje v německých zveřejněných spisech č. 2 141 586 a 2 218 097, jakož i v americkém patentovém spisu č. 3 867 444.

Dále se mohou rostliny kukuřice účinně chránit před poškozením chloracetanilidy podle německého zveřejněného spisu číslo 2 402 983 tím, že se půda ošetřuje N-disubstituovaným dichloracetamidem jako protijedem.

Podle DE-OS 2 808 317 a 2 837 204 se mohou jako prostředky k ochraně kulturních rostlin před škodlivým účinkem herbicidů z různých skupin látek používat také alkoxyiminobenzylkyanidy, jejichž alkoxy skupina je substituována různými substituenty.

Podle předloženého vynálezu byly jako látky k ochraně kulturních rostlin před fyto toxickým účinkem herbicidů navrženy nové oximethery obecného vzorce I



v němž

R_1 znamená atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo nitroskupinu,

R_2 a R_3 znamenají atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

X znamená fluorovanou alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, která popřípadě obsahuje také chlor, a

Q znamená

— alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována halogenem, kyanoskupinou, aminoskupinou, alkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, dialkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových částech, pyrrolidinoskupinou, tetrahydrofurylovou skupinou, cykloalkylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinou, která sama je popřípadě substituována halogenem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogenalkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku; alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části, karbamoylovou skupinou, alkylkarbamoylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, dialkylkarbamoylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových částech,

— alkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována halogenem,

— alkinylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku,

— karbamoylovou skupinu, která je popřípadě substituována kyanoalkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části a popřípadě současně alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku,

— trichlorakryloylovou skupinu nebo

— benzoylovou skupinu, která je popřípadě substituována methylovou skupinou, trifluormethylovou skupinou nebo atomy halogenu.

Halogenem ve významu shora uvedených substituentů se rozumí fluor, chlor, brom a jod, zejména však fluor a chlor.

Fluorovaným alkylovým zbytkem ve významu symbolu X je například difluormethylový zbytek, trifluormethylový zbytek, chlordinfluormethylový zbytek, tetrafluorethylový zbytek, pentafluorethylový zbytek, difluorchlorfluorethylový zbytek a heptafluorpropylový zbytek. Z uvedených zbytků X jsou výhodné perfluorované alkylové zbytky, přičemž jeden atom fluoru může být nahrazen atomem chloru. Zvláště výhodnými zbytky X jsou trifluormethylový zbytek, chlordinfluormethylový zbytek, pentafluorethylový zbytek a difluormethylový zbytek.

Výraz „alkyl“ samotný nebo jako součást substituentu zahrnuje rozvětvené nebo nerozvětvené alkylové skupiny s uvedeným počtem atomů uhlíku, zejména s 1 až 4 atomy uhlíku. Jako příklady lze uvést methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, butylovou skupinu, isobutylovou skupinu, sek. butylovou skupinu, terc. butylovou skupinu, jakož i vyšší homology, tj. amylovou skupinu, isoamylovou skupinu, hexylovou skupinu včetně jejich isomerů. Podle smyslu obsahují kyanalkylové skupiny přídatný atom uhlíku.

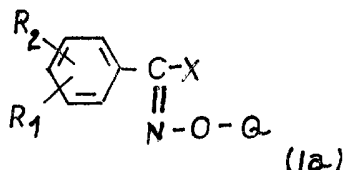
Alkenylové skupiny představují alifatické zbytky s jednou nebo také se dvěma dvojnými vazbami (alkadienylové skupiny) s nejvýše se 6, výhodně se 4 atomy uhlíku.

Halogenalkenylové skupiny obsahují až 3 atomy halogenu, výhodně atomy chloru nebo bromu.

Alkinylovou skupinou je zejména skupina propinylová (propargylová) a skupina butinylová.

Cykloalkylové skupiny se 3 až 6 atomy uhlíku jsou představovány například skupinou cyklopropylovou, skupinou cyklobutylovou, skupinou cyklopentylovou a skupinou cyklohexylovou.

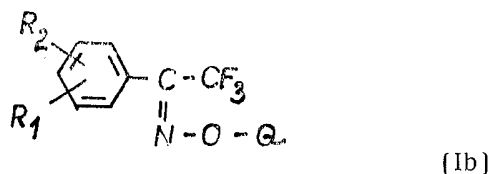
Pod oximy shora uvedeného obecného vzorce I náleží zejména sloučeniny odpovídající obecnému vzorci Ia



v němž

R_1 , R_2 , Q a X mají shora uvedené významy.

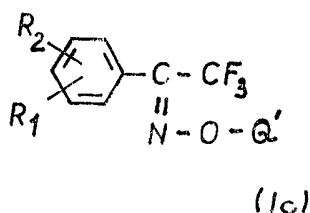
Pro svůj účinek jsou zvláště významné ty sloučeniny obecného vzorce Ia, v němž X znamená trifluormethylovou skupinu, a které odpovídají obecnému vzorci Ib



v němž

R_1 , R_2 a Q mají význam uvedený pod vzorcem I.

Pozoruhodný biologický účinek byl dosažen za použití oximetherů obecného vzorce Ic



v němž

R_1 a R_2 mají význam uvedený pod vzorcem I a

Q znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu a butylovou skupinu, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, jako allylovou skupinu, kyanalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, jako kyanmethylovou skupinu a kyaneth-1-ylovou skupinu, karbamoylovou skupinu, karbamoylalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, jako karbamoylmethylovou skupinu nebo karbamoyleth-1-ylovou skupinu.

Pod tyto sloučeniny spadají především následující sloučeniny:

1-fenyl-1-methoximino-2,2,2-trifluorethan,

1-(3-trifluormethylfenyl)-1-cyklopropylmethoximino-2,2,2-trifluorethan,

1-(4-chlorfenyl)-1-n-propoximino-2,2,2-trifluorethan,

1-(4-chlorfenyl)-1-allyloximino-2,2,2-trifluorethan,

1-fenyl-1-karbamoylmethoximino-2,2,2-trifluorethan,

1-(4-fluorfenyl)-1-karbamoylmethoximino-2,2,2-trifluorethan,

1-(4-chlorfenyl)-1-karbamoylmethoximino-2,2,2-trifluorethan,

1-(3-trifluormethylfenyl)-1-karbamoylmethoximino-2,2,2-trifluorethan,

1-fenyl-1-karbamoylmethoximino-2,2,3,3,3-pentafluorpropan,

1-fenyl-1-karbamoyleth-1-oximino-2,2,2-trifluorethan,

1-(4-chlorfenyl)-1-karbamoyleth-1'-oximino-2,2,2-trifluorethan,

1-(3-trifluormethylfenyl)-1-karbamoyleth-1'-oximino-2,2,2-trifluorethan,

1-(4-chlorfenyl)-1-N-n-propylkarbamoyloximino-2,2,2-trifluorethan,

1-(3-chlorfenyl)-1-karbamoylmethoximino-2,2,2-trifluorethan,

1-(3-chlorfenyl)-1-isopropoxykarbonylmethoximino-2,2,2-trifluorethan.

Nové oximethery vzorce I mají vynikající měrou schopnost chránit kulturní rostliny před poškozením chemikáliemi, které se používají v zemědělství. Tato ochrana se vztahuje zejména na herbicidy z různých skupin látek, jako jsou 1,3,5-triaziny, 1,2,4-triazinony, deriváty fenylmočoviny, karbamáty, thiolkarbamáty, estery fenoxycetové kyseliny, estery fenoxypropionové kyseliny, halogenacetanilidy, estery halogenfenoxycetové kyseliny, estery substituované fenoxifenoxycetové kyseliny a estery substituované fenoxypropionové kyseliny, estery substituované pyridyloxyfenoxycetové kyseliny a estery substituované pyridyloxyfenoxycetové kyseliny, deriváty benzoové kyseliny atd., pokud tyto látky nejsou kulturními rostlinami snášeny nebo pokud jsou snášeny kulturními rostlinami jen nedostatečně. Nové oximethery obecného vzorce I jsou vhodné především k ochraně kulturních rostlin proti škodlivému účinku halogenacetanilidů a thiolkarbamátů. Oximethery obecného vzorce I se mohou tudíž ve vztahu na své použití v kombinaci se shora uvedenými herbicidy označovat jako protijedy nebo také jako „antidota“ nebo také jako protilátky.

U sloučenin vzorce I existují stereoizomerní formy, tj. syn- a anti-formy oximů,

teré tvoří základ jejich molekuly, a také jednotlivé enantiomery takových sloučenin, které mají ve zbytku Q centrum asymetrie. Stereoisomerní formy spadají rovněž pod rozsah tohoto vynálezu.

Protijed či antidotum vzorce I se může podle účelu použití používat k ošetřování osiva kulturní rostliny (moření semen nebo sazenic) nebo se může používat před nebo po zasetí zapracováním do půdy. Může se však také aplikovat samotný nebo společně s herbicidem před nebo po vzejtí rostlin. Ošetření rostliny nebo osiva protijedem se může tudíž zásadně provádět nezávisle na době aplikace fytotoxické chemikálie. Ošetřování rostliny se však může provádět také současnou aplikací fytotoxické chemikálie a protijedu (tankmix). Preemergentní ošetření zahrnuje jak ošetřování již obdělávané plochy před setím (ppi = pre plant incorporation), tak i ošetření již osetých, avšak ještě nevzrostlých obdělávaných ploch.

Aplikované množství protijedu v poměru k herbicidu se značnou měrou řídí způsobem aplikace. Při ošetřování polních pozemků, při kterém se herbicid a protijed aplikují buď současně (tankmix), nebo odděleně, se tento poměr množství protijedu k herbicidu pohybuje v rozmezí 1:100 až 5:1. Zpravidla se plného ochranného účinku dosahuje při vzájemném poměru protijedu k herbicidu 1:1 až 1:20. Při moření semen a při podobně prováděných ochranných opatřeních je však zapotřebí daleko menší množství protijedu ve srovnání s množstvím herbicidu, které se později aplikuje na 1 ha obdělávané plochy. Obecně je při moření semen zapotřebí na 1 kg semen 0,1 až 10 g protijedu. Zpravidla se plného ochranného účinku dosahuje za použití 0,1 až 2 g protijedu na 1 kg semen. Pokud se protijed má aplikovat krátce před setím botnáním semen, pak se účelně používají roztoky protijedu, které obsahují účinnou látku v koncentraci 1 až 10 000 ppm. Zpravidla se plného ochranného účinku dosahuje při koncentraci protijedu od 100 do 1 000 ppm.

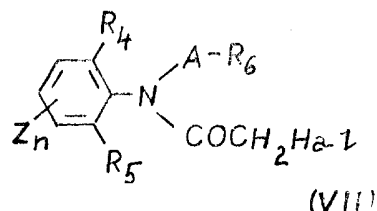
Zpravidla existuje mezi protektivními opatřeními, jako je moření semen a ošetřování semenáčků protijedem vzorce I a možným pozdějším ošetřováním polního pozemku agrochemikálií delší časové období. Předběžně ošetřené osivo a části rostliny mohou později v zemědělství, zahradnictví a lesním hospodářství přijít do styku s různými chemikáliemi. Předložený vynález se tudíž vztahuje také na protektivní prostředky pro kulturní rostliny, které obsahují jako účinnou látku protijed vzorce I společně s obvyklými nosnými látkami. Takovéto prostředky mohou popřípadě navíc obsahovat také agrochemikálie, před jejichž vlivem má být kulturní rostlina chráněna.

Jako kulturní rostliny se v rámci předloženého vynálezu rozumí všechny rostliny, které v libovolné formě produkují látky, které se sklízí, jako jsou semena, kořeny,

stonky, hlízy, listy, květy, dále pak zásobní látky, jako jsou oleje, cukr, škrob, bílkoviny atd. a pro tento účel se pěstují. K těmto rostlinám náleží například veškeré druhy obilovin, jako je pšenice, žito, ječmen a oves, a kromě nich také rýže, kulturní druhy prosa, kukuřice, bavlník, cukrová řepa, cukrová třtina, sója, boby a hrách.

Protijed se může používat všude tam, kde se má chránit kulturní rostlina shora uvedeného typu před škodlivým účinkem agrochemikálie. V úvahu přitom přicházejí jako agrochemikálie již shora uvedené látky, především však herbicidy z nejrozličnějších skupin látek, zejména však halogenacetanilidy a thiolkarbamáty.

Halogenacetanilidy, jejichž škodlivý účinek vůči kulturním rostlinám lze potlačit pomocí nových oximetherů vzorce I, jsou již ve velkém počtu známy (srov. například DE-A 2 305 495, 2 328 340, 2 212 268, 2 726 253 a 2 805 757), jakož i americké patentové spisy 3 946 044, 4 022 608 a 4 039 314]. Takové halogenacetanilidy lze znázornit následujícím obecným vzorcem VII



v němž

Hal znamená halogen, zejména fluor nebo brom,

R₄ a R₅ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

Z znamená vodík, halogen, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

n znamená číslo 0 až 3,

A znamená alkylenovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména methylenovou skupinu, 1,1-a 1,2-ethylenovou skupinu, přičemž 1,2-ethylenová skupina je popřípadě substituována 1 a 2 nižšími alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, a

R₆ znamená alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxykarbonylovou skupinu, alkoxykarbonylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylové části, karbamoylovou skupinu, N-alkylkarbamoylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, N,N-di-alkylkarbamoylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových částech.

Jako zástupce takových halogenacetanilidů lze uvést například následující sloučeniny:

N-ethoxymethyl-N-chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin,

N-chloracetyl-N-methoxymethyl-2,6-diethylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-methoxyethyl)-2,6-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-n-propoxyethyl)-2,6-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-isopropoxyethyl)-2,6-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-methoxyethyl)-2-ethyl-6-methylanilin,
 N-chloracetyl-N-(methoxyethyl)-2,6-diethylanilin,
 N-(2-ethoxyethyl)-N-chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2-methylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2,6-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2,6-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2-ethyl-6-methylanilin,
 N-(2-ethoxyethyl)-N-chloracetyl-2,6-diethylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-propoxyethyl)-2-ethyl-6-methylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-propoxyethyl)-2,6-diethylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-isopropoxyethyl)-2-ethyl-6-methylanilin,
 N-ethoxykarbonylmethyl-N-chloracetyl-2,6-dimethylanilin,
 N-ethoxykarbonylmethyl-N-chloracetyl-2,6-diethylanilin,
 N-chloracetyl-N-methoxykarbonylmethyl-2,6-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2,6-diethoxyethyl)-2,6-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2,3-dimethylanilin,
 N-(2-ethoxyethyl)-N-chloracetyl-2-methylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-methoxyethyl)-2-methylanilin,

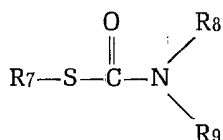
N-chloracetyl-N-(2-methoxy-2-methylethyl)-2,6-dimethylanilin,
 N-(2-ethoxy-2-methylethyl)-N-chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin,
 N-chloracetyl-N-(1-ethyl-2-methoxyethyl)-2,6-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-methoxyethyl)-2-methoxy-6-methylanilin,
 N-n-butoxymethyl-N-chloracetyl-2-terc.butylanilin,
 N-(2-ethoxyethyl-1-methylethyl)-N-chloracetyl-2,6-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-methoxyethyl)-2-chlor-6-methylanilin,
 N-(2-ethoxyethyl)-N-chloracetyl-2-chlor-6-methylanilin,
 N-(2-ethoxyethyl)-N-chloracetyl-2,3,6-trimethylanilin,
 N-chloracetyl-1-(2-methoxyethyl)-2,3,6-trimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-(N,N-dimethylkarbamoylmethyl)-2,6-dimethylanilin,
 N-(n-butoxymethyl)-N-chloracetyl-2,6-diethylanilin,
 N-(2-n-butoxyethyl)-N-chloracetyl-2,6-diethylanilin,
 N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1,2-dimethylethyl)-2,6-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-isopropyl-2,3-dimethylanilin,
 N-chloracetyl-N-isopropyl-2-chloranilin.

Další halogenacetanilidy, jejichž škodlivý účinek na kulturní rostliny lze potlačit novými oximethery vzorce I, jsou uvedeny v publikaci R. Wegler, *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, sv. 8, str. 90 až 93 a str. 322 až 327.

Herbicidně účinné thiolkarbamáty, před jejichž fytotoxickým účinkem mohou být chráněny kulturní rostliny pomocí nových oximetherů vzorce I, jsou rovněž ve velkém počtu známy (srov. například americké patentové spisy 2 913 327, 3 037 853, 3 175 879, 3 185 720, 3 198 786, 3 852 314 a 3 846 115). Ochranný účinek nových oximetherů vzorce I se dá výhodně využít zejména při použití thiolkarbamátů v obilovinách, rýži, kulturních druzích čiroku a prosa.

Thiolkarbamáty, před jejichž fytotox-

kým účinkem mohou být výhodně chráněny kulturní rostliny, jako obiloviny, rýže a kulturní druhy čiroku a prosa, odpovídají obecnému vzorci VIII



(VIII)

v němž

R₇ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, chlorallylovou skupinu, dichlorallylovou skupinu, trichlorallylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo 4-chlorbenzylovou skupinu,

R₈ znamená alkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku a

R₉ znamená alkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku nebo cyklohexylovou skupinu,

příčemž R₈ a R₉ společně s atomem dusíku, na který jsou vázány, mohou tvořit také hexahydro-1H-azepinový kruh.

Jako jednotlivé zástupce takových thiolkarbamátů lze uvést například následující:

S-ethyl-N,N-dipropylthiolkarbamát,

S-ethyl-N,N-diisobutylthiolkarbamát,

S-2,3-dichlorallyl-N,N-diisopropylthiolkarbamát,

S-propyl-N-butyl-N-ethylthiolkarbamát,

S-2,3,3-trichlorallyl-N,N-diisopropylthiolkarbamát,

S-propyl-N,N-dipropylthiolkarbamát,

S-ethyl-N-ethyl-N-cyklohexylthiolkarbamát,

S-ethyl-N-hexahydro-1H-azepin-1-karbothioát,

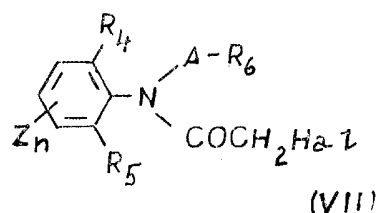
S-(o-chlorbenzyl)-N,N-diethylthiolkarbamát,

S-ethyl-N,N-bis-(n-butyl)thiolkarbamát,

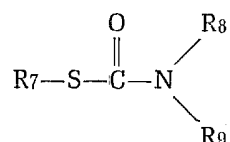
S-terc.butyl-N,N-bis-(N-propyl)thiolkarbamát.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž prostředek k hubení plevelů v kulturách užitkových rostlin, který se vyznačuje tím, že vedle inertních nosných látek a přísad obsahuje jako účinnou složku 1 až 80 proc. hmotnostních směsí sestávající z

a) herbicidně účinného halogenacetanilidu nebo herbicidně účinného thiolkarbamátu obecných vzorců VII nebo VIII



(VII)



(VIII)

v nichž

Hal znamená atom halogenu, zejména atom fluoru nebo atom bromu,

R₄ a R₅ znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

Z znamená atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

n znamená číslo 0 až 3,

A znamená alkylenovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména methylenovou skupinu, 1,1- a 1,2-ethylenovou skupinu, přičemž 1,2-ethylenová skupina je popřípadě substituována 1 až 2 alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku a

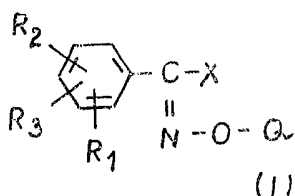
R₆ znamená alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxykarbonylovou skupinu, alkoxykarbonylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylové části, karbamoylovou skupinu, N-alkylkarbamoylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo N,N-dialkylkarbamoylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových částech,

R₇ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, chlorallylovou skupinu, dichlorallylovou skupinu, trichlorallylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo 4-chlorbenzylovou skupinu,

R₈ znamená alkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku a

R₉ znamená alkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku nebo cyklohexylovou skupinu, přičemž R₈ a R₉ společně s atomem dusíku, na který jsou vázány, tvoří popřípadě také hexahydro-1H-azepinový kruh, a

b) 0,01 až 15 dílů hmotnostních oximetheru k ochraně kulturních rostlin před fytotoxickým účinkem herbicidu, vztaženo na 1 díl hmotnostní herbicidu, obecného vzorce I



v němž

R₁ znamená atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo nitroskupinu,

R₂ a R₃ znamenají atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

X znamená fluorovanou alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, která popřípadě obsahuje také chlor, a

Q znamená

— alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována halogenem, kyanoskupinou, aminoskupinou, alkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, dialkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových částech, pyrrolidin skupinou, tetrahydrofurylovou skupinou, cykloalkylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinou, která sama je popřípadě substituována halogenem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogenalkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku; alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části, karbamoylovou skupinou, alkylkarbamoylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, dialkylkarbamoylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových částech,

— alkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována halogenem,

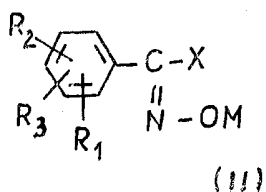
— alkylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku,

— karbamoylovou skupinu, která je popřípadě substituována kyanalkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části a popřípadě současně alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku,

— trichlorakryloylovou skupinu nebo

— benzoylovou skupinu, která je popřípadě substituována methylovou skupinou, trifluormethylovou skupinou nebo atomy halogenu.

Podle tohoto vynálezu se nové oximethery obecného vzorce I vyrábějí tím, že se na sůl oximu obecného vzorce II



v němž

M znamená kation alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, výhodně kation sodíku nebo draslíku, a

R₁, R₂, R₃ a X mají shora uvedené významy, působí reaktivním esterem obecného vzorce III

Y—Q

(III)

v němž

Q má význam uvedený pod vzorcem I a

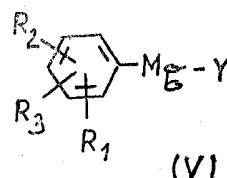
Y znamená zbytek organické nebo anorganické kyseliny, výhodně atom halogenu nebo zbytek sulfonové kyseliny vzorce

Z—SO₃—

v němž Z znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atomem halogenu, popřípadě v přítomnosti polárního rozpouštědla.

Reakce oximu vzorce II s reaktivním esterem vzorce III se provádí výhodně v inertním organickém rozpouštědle. Zvláště vhodná jsou polární rozpouštědla, jako acetonitril, dimethylformamid, dimethylacetamid, methylpyrrolidon a dimethylsulfoxid. Reakční složky se používají zpravidla v ekvimolárním množství. Je však možno jednu nebo obě reakční složky použít v nadbytku k zajištění úplné konverze. Jako reaktivní zbytky kyseliny přicházejí v úvahu zejména halogenidy, ale také zbytky sulfonové kyseliny, například methan-, ethan-, fenyl- nebo toluensulfonové kyseliny. Reakce se provádí výhodně při teplotě 60 až 90 °C. Použije-li se jiné rozpouštědlo, například toluen nebo chlorbenzen, pak reakce probíhá při vyšší teplotě a po delší reakční dobu.

Oximy vzorce II se mohou vyrábět známým způsobem reakcí odpovídajících ketonů s hydroxylaminem. Ketony nutné pro tento účel se mohou opět získat například reakcí Grignardovy sloučeniny obecného vzorce V



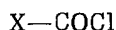
v němž

Y znamená chlor, brom nebo jod a

R₁, R₂ a R₃ mají shora uvedený význam, s karboxylovou kyselinou obecného vzorce

X—COOH

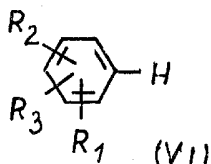
nebo s její solí, s chloridem kyseliny vzorce



nebo s nitrilem vzorce

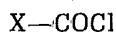


kteréžto sloučeniny jsou odvozeny od zbytku X shora uvedeného významu (srov. americký patentový spis č. 3 748 361). Dále je možno získat ketony, které jsou vhodné pro výrobu oximů vzorce II reakcí benzenu obecného vzorce VI



v němž

R₁, R₂ a R₃ mají shora uvedený význam, s chloridem karboxylové kyseliny obecného vzorce



odvozeným od zbytku X shora uvedeného významu, za přítomnosti chloridu hlinitého.

Jako oximy vzorce II, které jsou vhodné pro výrobu nových oximetherů vzorce I, lze uvést například:

1-fenyl-1-hydroximino-2,2,2-trifluorethan

1-(4-methylfenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluorethan

1-(4-chlorfenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluorethan

1-(4-fluorfenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluorethan

1-(4-trifluormethylfenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluorethan

1-(3-trifluormethylfenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluorethan

1-(4-methoxyfenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluorethan

1-(4-trifluormethoxyfenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluorethan

1-(3-nitrofenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluorethan

1-(3,4-dimethylfenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluorethan

1-(3,4-dichlorfenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluorethan

1-(4-chlorfenyl)-1-hydroximino-2,2-difluorethan

1-(4-chlorfenyl)-1-hydroximino-2-chlor-2,2-difluorethan

1-(4-methoxyfenyl)-1-hydroximino-2-chlor-2,2-difluorethan

1-(4-trifluormethoxyfenyl)-1-hydroximino-2-chlor-2,2-difluorethan

1-(3-nitrofenyl)-1-hydroximino-2-chlor-2,2-difluorethan

1-fenyl-1-hydroximino-2,2,3,3,3-pentafluorpropan

1-(4-methylfenyl)-1-hydroximino-2,2,3,3,3-pentafluorpropan

1-(4-chlorfenyl)-1-hydroximino-2,2,3,3,3-pentafluorpropan

1-(3-nitrofenyl)-1-hydroximino-2,2,3,3,3-pentafluorpropan

1-fenyl-1-hydroximino-2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutan

1-(4-chlorfenyl)-1-hydroximino-2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutan

1-(2-chlorfenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluorethan

1-(3-chlorfenyl)-1-hydroximino-2,2,2-trifluorethan.

Jako reaktivní estery vzorce III přicházejí v úvahu především halogenidy a estery sulfonové kyseliny odpovídající definici symbolu Q, tj. definici substituované alkylové skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku, případně halogenované alkenylové skupině se 2 až 6 atomy uhlíku či alkenylové skupině se 2 až 6 atomy uhlíku. V úvahu dále přicházejí v alkylové části halogenované nebo sulfonované deriváty alkankarboxylové kyseliny, jakož i arylhalogenidy, arylsulfonáty apod.

Takovéto sloučeniny jsou známé nebo se mohou vyrábět reakcí s halogenačními činidly, jako se sulfurylchloridem nebo sulfurylbromidem, thionylchloridem nebo thionylbromidem, s fosforoxysterchloridem nebo s fosforesterchloridem nebo s odpovídajícími bromidy, s koncentrovanou halogenovodíkovou kyselinou nebo reakcí s halogenidy nebo anhydridy sulfonových kyselin.

Používané množství protijedu kolísá mezi asi 0,01 a asi 15 díly hmotnostními, vztaheno na jeden díl hmotnostní herbicidu. Zjišťuje se případ od případu, tj. vždy podle používaného typu herbicidu, jaký poměr je

vzhledem k optimálnímu účinku u speciální kulturní rostliny nejvýhodnější.

Kombinace složek a) a b) v prostředku podle vynálezu se používá v nezměněné formě nebo výhodně společně s pomocnými přípravky, které se používají při výrobě takovýchto prostředků. Zpracovávají se například na emulzní koncentráty, přímo rozstříkovatelné nebo ředitelné roztoky, zředěné emulze, smáčitelné prášky, rozpustné prášky, popraše, granuláty také enkapsulované například v polymerních látkách známým způsobem. Odpovídajícím způsobem se rovněž volí způsoby aplikace, jako postřik, zamlžování, poprašování, posypávání nebo zalévání, stejně tak jako typ prostředku v soulase s požadovanými cíli a danými poměry.

Prostředky podle vynálezu, tj. prostředky obsahující kombinaci složek a) a b) a popřípadě pevnou nebo kapalnou přísadu, aplikační formy nebo koncentráty se vyrábějí známým způsobem, například důkladným smícháním nebo/a rozemletím účinných látek s plnidly, tj. například s rozpouštědly, pevnými nosnými látkami, a popřípadě povrchově aktivními sloučeninami (tensidy).

Jako rozpouštědla mohou přicházet v úvahu aromatické uhlovodíky, výhodně frakce obsahující 8 až 12 atomů uhlíku, jako jsou například směsi xylenů nebo substituované naftaleny, estery kyselin v italové, jako dibutylftalát nebo dioktylftalát, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafinické uhlovodíky, alkoholy, a glykoly, jakož i jejich ethery a estery, jako ethanol, ethylenglykol, ethylenglykolmonoethyl-ether nebo ethylenglykolmonoethylether, ketony, jako cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako N-methyl-2-pyrrolidon, dimethylsulfoxid nebo dimethylformamid, jakož i popřípadě epoxidované rostlinné oleje, jako epoxidovaný kokosový olej nebo sójový olej, nebo voda.

Jako pevné nosné látky, například pro popraše a dispergované prášky se používají zpravidla přírodní kamenné moučky, jako vápenec, mastek, kaolín, montmorillonit nebo attapulgit. Ke zlepšení fyzikálních vlastností se mohou přidávat také vysoce disperzní kyselina křemičitá nebo vysoce disperzní své polymery. Jako zrněné adsorptivní nosné látky granulátů přicházejí v úvahu porézní typy, jako například pemza, cihlová drť, sepiolit nebo bentonit, jako nesorptivní nosné materiály například vápenec nebo písek. Kromě toho se může používat velký počet předem granulovaných materiálů anorganického nebo organického původu, jako zejména dolomit nebo rozmělněné zbytky rostlin.

Jako povrchově aktivní sloučeniny přicházejí v úvahu podle druhu zpracovávané účinné látky vzorce I neionogenní, kation-aktivní nebo/a anionaktivní tensidy s dobrými emulgačními, dispergačními a smáče-

cími vlastnostmi. Tensidy se rozumí také směsi tensidů.

Vhodnými anionickými tensidy mohou být jak tzv. ve vodě rozpustná mýdla, tak i ve vodě rozpustné syntetické povrchově aktivní sloučeniny.

Jako mýdla lze uvést soli vyšších mastných kyselin (s 10 až 22 atomy uhlíku) s alkalickými kovy, s kovy alkalických zemin nebo odpovídající popřípadě substituované amonné soli, jako jsou například sodné nebo draselné soli olejové kyseliny nebo stearové kyseliny nebo směsí přírodních mastných kyselin, které se získávají například z kokosového oleje nebo z oleje získaného z loje. Uvést nutno dále také soli mastných kyselin s methyltaurinem.

Častěji se však používají tzv. syntetické tensidy, zejména mastné sulfonáty, mastné sulfáty, sulfonované deriváty benzimidazolu nebo alkylarylsulfonáty.

Mastné sulfonáty nebo mastné sulfáty se vyskytují zpravidla jako soli s alkalickými kovy, s kovy alkalických zemin nebo popřípadě jako substituované amoniové soli a obsahují alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku, přičemž alkyl zahrnuje také alkylovou část acylových zbytků, jako je například sodná nebo vápenatá sůl ligninsulfonové kyseliny, esteru dodecylsírové kyseliny nebo směs sulfatovaných mastných alkoholů vyrobená z přírodních mastných kyselin. Sem patří také soli esterů sírové kyseliny a sulfonových kyselin aduktů mastných alkoholů s ethylenoxidem. Sulfonované deriváty benzimidazolu obsahují výhodně 2 sulfoskupiny a zbytek mastné kyseliny s 8 až 22 atomy uhlíku. Alkylarylsulfonáty jsou představovány například sodnými, vápenatými nebo triethanolamoniovými solemi dodecylbenzensulfonové kyseliny, dibutyl-naftalensulfonové kyseliny nebo kondenzačního produktu naftalensulfonové kyseliny a formaldehydu.

V úvahu přicházejí dále také odpovídající fosfáty, jako například soli esteru fosforečné kyseliny aduktu p-nonylfenolu s ethylenoxidem (4 až 14).

Jako neionogenní tensidy přicházejí v úvahu především deriváty polyglykoetheru alifatických nebo cykloalifatických alkoholů, nasycených nebo nenasyčených mastných kyselin a alkylfenolů, které mohou obsahovat 3 až 30 glykoetherových skupin a 8 až 20 atomů uhlíku ve zbytku (alifatického) uhlovodíku a 6 až 18 atomů uhlíku v alkylovém zbytku alkylfenolů.

Dalšími vhodnými neionogenními tensidy jsou ve vodě rozpustné adukty polyethylenoxidu s polypropylenglykolem, ethylendiaminopolypropylenglykolem a alkylpolypropylenglykolem s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylovém řetězci, obsahující 20 až 250 ethylenglykoetherových skupin a 10 až 100 propylenglykoetherových skupin. Uvedené sloučeniny obsahují obvykle na jednu jednotku

propylenglykolu jednu až pět jednotek ethylenglykolu.

Jako příklady neionogenních tensidů lze uvést nonylfenolpolyethoxyethanoly, polyglykoletery ricinového oleje, adukty polypropylenu s polyethylenoxidem, tributylfenoxypolyethoxyethanol, polyethylenglykol a oktylfenoxypolyethoxyethanol.

Dále přicházejí v úvahu také estery mastných kyselin odvozené od polyoxyethylen-sorbitanu, jako je polyoxyethylen-sorbitan-trioleát.

U kationických tensidů se jedná především o kvartérní amoniové soli, které obsahují jako substituent na atomu dusíku alespoň jeden alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku, a které obsahují jako další substituenty nižší, popřípadě halogenované alkylové zbytky, benzylové zbytky nebo nižší hydroxyalkylové zbytky. Tyto soli se vyskytují výhodně ve formě halogenidů, methylsulfátů nebo ethylsulfátů a jako příklad lze uvést například stearyltrimethylamoniumchlorid nebo benzyl-di-(2-chlorethyl)-ethylamoniumbromid.

Tensidy upotřebitelné při výrobě takovýchto prostředků podle vynálezu jsou popsány kromě jiného v následujících publikacích: „Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual“ MC Publishing Corp., Ringwood, New Jersey, 1979; Sisely and Wood, „Encyclopedia of Surface Active Agents“, Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1964.

Tyto prostředky obsahují zpravidla 0,1 až 95 %, zejména 0,1 až 80 % účinné látky vzorce I, 1 až 99,9 % pevné nebo kapalné přísady a 0 až 25 %, zejména 0,1 až 25 % tensidu.

Dále jsou uvedeny příklady výhodných prostředků podle vynálezu. Uváděná procenta představují procenta hmotnostní.

Emulgovatelný koncentrát

účinná látka

- 1 až 20 %, výhodně 5 až 10 %
- povrchově aktivní prostředek
- 5 až 30 %, výhodně 10 až 20 %
- kapalný nosič
- 50 až 94 %, výhodně 70 až 85 %.

Popraš

účinná látka

- 0,1 až 10 %, výhodně 0,1 až 1 %
- pevný nosič
- 99,9 až 90 %, výhodně 99,9 až 99 %

Suspenní koncentrát

účinná látka

- 5 až 75 %, výhodně 10 až 50 %
- voda
- 94 až 25 %, výhodně 90 až 30 %
- povrchově aktivní prostředek
- 1 až 40 %, výhodně 2 až 30 %

Smáčitelný prášek

účinná látka

- 0,5 až 90 %, výhodně 1 až 80 %
- povrchově aktivní prostředek
- 0,5 až 20 %, výhodně 1 až 15 %
- pevná nosná látka
- 5 až 95 %, výhodně 15 až 90 %

Granulát

účinná látka

- 0,5 až 30 %, výhodně 3 až 15 %
- pevný nosič
- 99,5 až 70 %, výhodně 97 až 85 %

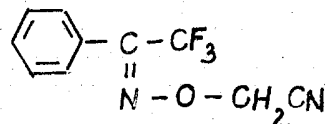
Zatímco jako obchodní přípravky jsou výhodné spíše koncentrované prostředky, používá konečný spotřebitel zpravidla zředěných prostředků. Aplikační formy se mohou ředit až do koncentrace 0,001 % účinné látky. Aplikované množství činí zpravidla 0,01 až 10 kg účinné látky na 1 ha, výhodně 0,025 až 5 kg účinné látky na 1 ha.

Uvedené prostředky mohou obsahovat také další přísady, jako stabilizátory, prostředky proti pění, regulátory viskozity, pojidla, adheziva, jakož i hnojiva nebo další účinné látky k dosažení speciálních účinků.

V následujících příkladech jsou teploty udávány ve stupních Celsia a tlaky v Pa.

Příklad 1

Příprava 1-fenyl-1-kyanmethoximino-2,2,2-trifluorethanu (sloučenina č. 4)



Do roztoku 2,3 g (0,1 mol) kovového sodíku v 50 ml absolutního ethanolu se zavede 19 g (0,1 mol) 1-(hydroximino)-1-fenyl-2,2,2-trifluorethanu a rozpouštědlo se odpaří. Zbytek se rozpustí v 50 ml dimethylsulfoxidu a k roztoku se přikape 15,1 g (0,2 mol) chloracetonitrilu. Po dokončení přidavku chloracetonitrilu se reakční směs nejprve dále míchá 4 hodiny při vnitřní teplotě 60 až 70 °C a potom se reakční směs vylije na směs ledu a vody. Organická fáze se extrahuje methylenchloridem. Po vysušení extraktu a odpaření rozpouštědla se získá 12,1 g krystalické titulní sloučeniny (tj. 53,1 % teorie). Tato sloučenina po překrystalování z isopropanolu taje při 54 až 56 °C.

Analýza:

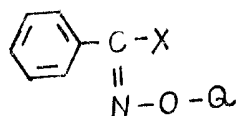
vypočteno:

52,64 % C, 3,09 % H, 12,38 % N, 24,98 % F,

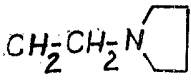
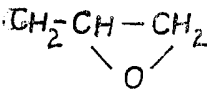
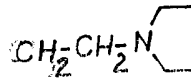
nalezeno:

52,30 % C, 3,20 % H, 12,40 % N, 24,40 % F.

Analogickým způsobem jako ve shora uvedeném příkladu se vyrobí následující sloučeniny:



číslo	substituenty fenylové skupiny	X	Q	fyzikální data
1	—	CF ₃	CH ₃	t. v. 30 — 31 °C/8 Pa
2	—	CF ₃	C ₃ H ₇ n	t. v. 40 — 41 °C/8 Pa
3	—	CF ₃	CH ₂ C≡CH	t. v. 50 — 54 °C/3 Pa
4	—	CF ₃	CH ₂ CN	t. t. 54 — 56 °C
5	—	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	t. t. 84 — 86 °C
6	—	CF ₃	CON(CH ₃)CH ₂ CN	n _D ²⁰ 1,4960
8	—	CF ₃	COC(Cl) = C(Cl) ₂	n _D ²⁰ 1,5210
9	—	CF ₃	CONHC(CH ₃) ₃	t. t. 113 — 115 °C
10	—	CF ₃	CH ₂ OCOC(CH ₃) ₃	t. v. 79 — 80 °C/7 Pa
11	4-F	CF ₃	CH ₃	t. v. 63 — 64 °C/14 Pa
12	4-F	CF ₃	C ₃ H ₇ n	t. v. 82 — 84 °C/12 Pa
13	4-F	CF ₃	CH ₂ CN	t. v. 119 — 122 °C/12 Pa
14	4-F	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	t. t. 52 — 54 °C
15	4-Cl	CF ₃	CON(CH ₃)CH ₂ CN	voskovitý produkt
16	4-Cl	CF ₃	CON(CH ₃)C ₂ H ₄ CN	voskovitý produkt
17	4-Cl	CF ₃	COC ₆ H ₄ CH ₃ (2)	n _D ²⁰ 1,5155
18	4-Cl	CF ₃	COC ₆ H ₄ CF ₃ (3)	n _D ²⁰ 1,4900
19	4-Cl	CF ₃	CONHC(CH ₃) ₃	t. t. 121 — 122 °C
21	4-Cl	CF ₃	CH ₂ CN	olej, n _D ²⁴ 1,4930
22	4-Cl	CF ₃	COC ₆ H ₅	
23	3-Cl	CClF ₂	CH ₃	
24	—	CClF ₂	C ₃ H ₇ n	
25	4-Br	CClF ₂	CH ₂ CH = CH ₂	
26	4-NO ₂	CClF ₂	CH ₃	
27	4-CF ₃	CF ₃	CH ₂ CN	
28	4-OCF ₃	CF ₃	CH ₃	
29	4-C ₄ H ₉	CF ₃	CH ₂ CN	
30	—	C ₂ F ₅	COC ₆ H ₄ Cl(4)	
31	—	C ₂ F ₅	CH ₃	
32	—	C ₂ F ₅	CONH ₂	
33	—	C ₂ F ₅	CH ₂ CN	
34	4-Cl	C ₂ F ₅	CH ₃	
35	4-Cl	C ₂ F ₅	CH ₃	
37	4-OCH ₃	CF ₃	CH ₃	
38	4-OCH ₃	CF ₃	C ₃ H ₇ n	
39	4-OCH ₃	CF ₃	CH ₂ —CH = CH ₂	
40	4-OCH ₃	CF ₃	CH ₂ CN	
41	4-OCF ₃	CF ₃	CH ₃	
42	4-OCF ₃	CF ₃	CH ₂ CN	
43	4-OCF ₃	CF ₂ Cl	C ₃ H ₇ n	
44	3-Cl	CF ₃	CH ₃	
45	2-Cl	CF ₃	CH ₂ CN	t. v. 73 — 74 °C/10 Pa
46	3-Cl	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
47	3-Cl	CF ₃	CH ₂ —CH = CH ₂	
48	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ CN	
49	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
50	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ C(CH ₃) ₃	
51	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ —CH = CH ₂	
52	2-Cl	CF ₃	C ₃ H ₇ n	
53	2-Cl	CF ₃	C ₂ H ₄ CN	
55	2-Cl	CF ₃	CONHCH ₃	
56	4-Br	CF ₃	C ₃ H ₇ i	

číslo	substituenty fenylové skupiny	X	Q	fyzikální data
57	4-Br	CF ₃	CH ₂ C(CH ₃) ₃	
58	4-Br	CF ₃	CH ₂ CN	
59	4-Br	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
60	4-CF ₃	CF ₃	CH ₂ CONHCH ₃	
61	4-CF ₃	CF ₃	CH(CH ₃)CN	
62	4-CF ₃	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
63	4-CF ₃	CF ₃	CH ₂ C(CH ₃) = CH ₂	
64	4-Cl	CF ₃	C ₂ H ₄ —COOC ₂ H ₅	
65	4-OCHF ₂	CF ₃	CH ₂ CN	
66	4-OCHF ₂	CF ₃	CH ₂ COOCH ₃	
67	4-OCHF ₂	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
68	—	CF ₃	CH ₂ —CH ₂ —N(CH ₃) ₂	t. v. 57 — 58 °C/8 Pa
69	—	CF ₃		t. v. 87 — 90 °C/9 Pa
70	—	CF ₃	CH ₂ —CH = CH ₂	
71	—	CF ₃	CH ₂ —CH = CH—CH ₃	t. v. 55 — 57 °C/10 Pa
72	—	CF ₃	CH(CH ₃)CO—NH ₂	n _D ²⁴ 1,4950
73	4-F	CF ₃	CH ₂ —CH = CH ₂	t. v. 38 — 40 °C/15 Pa
74	4-F	CF ₃	CH ₂ C≡CH	t. v. 55 — 56 °C/90 Pa
76	4-F	CF ₃	CO—NH—C(CH ₃) ₃	
77	4-F	CF ₃	CO—NH—C ₃ H ₇ (n)	
78	4-F	CF ₃	CO—N(CH ₃)CH ₂ —CN	
79	4-Cl	CF ₃	CO—NH—C ₃ H ₇ (n)	voskovitý produkt
80	4-Cl	CF ₃	CH ₃	t. v. 80 °C/1 900 Pa
81	4-Cl	CF ₃	C ₃ H ₇ (n)	olej
82	4-Cl	CF ₃	CH ₂ C≡CH	t. v. 55 — 59 °C/20 Pa
83	4-Cl	CF ₃	CH ₂ —CH = CH ₂	t. v. 53 — 56 °C/3 Pa
84	4-Cl	CF ₃	CH ₂ —CO—NH ₂	t. t. 63 — 65 °C
85	4-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)CO—NH ₂	t. t. 79 — 81 °C
86	4-Cl	CF ₃		
87	4-Cl	CF ₃	CH ₂ —CH ₂ —N(CH ₃) ₂	
88	4-Cl	CF ₃		
90	3-Cl	CF ₃	CH ₂ COOC(CH ₃) ₂	
121	2-Cl, 4-CH ₃	CF ₃	COC(Cl) = CCl ₂	
144	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₅	
145	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ (CH ₃)(2)	
146	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ (CH ₃)(3)	
147	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ Cl(4)	
148	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ (CF ₃)(3)	
149	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ (CF ₃)(2)	
152	2-Br	CF ₂ Cl	COC ₆ H ₄ Cl(3)	
172	2,4-Br ₂	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	
173	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl(4)	
174	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	
175	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ Br(4)	
177	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)(4)	
178	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ (C ₃ H ₇ i)(4)	
179	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ F(2)	
180	2-Cl, 4-Br	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₃ F ₂ (2,6)	
183	2-Cl, 4-Br	CF ₃	C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	
186	4-OCH ₃	C ₃ H ₄ F ₃	CONH ₂	
224	4-Cl	CHF ₂	CH ₂ CN	
225	4-Cl	CHF ₂	CH(CH ₃)CN	
226	4-Cl	CHF ₂	CH ₂ CONH ₂	
227	4-Cl	CHF ₂	CH(CH ₃)CONH ₂	
235	4-OCH ₃	CF ₃	CH ₂ CN	

číslo	substituenty fenylové skupiny	X	Q	fyzikální data
236	4-OCH ₃	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
244	—	CHF ₂	CH ₂ CN	
249	4-Cl	CF ₃	CH ₂ —COOCH ₃	t. v. 78 — 80 °C/6 Pa
252	—	CF ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	
253	4-Cl	CF ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	
258	3-CF ₃	CF ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$	t. v. 57 — 57 °C/8 Pa
259	3-CF ₃	CF ₃	CH ₂ —CONH ₂	voskovitý produkt
260	—	C ₂ H ₅	CH ₂ —CONH ₂	t. v. 90 — 100 °C/5 Pa
261	3-CF ₃	CF ₃	CH(CH ₃)CONH ₂	t. v. 102 — 111 °C/8 Pa
262	4-F	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ F(2)	t. v. 81 — 83 °C/3 Pa
263	4-Cl	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ F(2)	t. v. 95 — 96 °C/8 Pa
264	4-F	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	t. v. 76 — 77 °C/4 Pa
265	4-Cl	CF ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ F(4)	t. v. 95 — 97 °C/5 Pa
266	4-CH ₃	CF ₃	CH ₂ CN	t. v. 83 — 84 °C/10 Pa
267	4-F	CF ₃	CH ₂ CN	t. v. 119 — 122 °C/1200 Pa
269	4-Cl	CF ₃	CH ₂ —CO—NHCH ₃	
270	4-Cl	CF ₃	CH ₂ CON(CH ₃) ₂	
271	4-Cl	CF ₃	CH ₂ CONHC ₂ H ₅	
272	4-Cl	CF ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	
273	4-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	
274	2-Cl	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	t. t. 70 — 73 °C
275	2-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)CONH ₂	t. v. 121 — 123 °C/12 Pa
276	2-Cl	CF ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	
277	2-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	
278	4-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	
279	4-Cl	CF ₃	CH(CH ₃)COOC ₃ H ₇ n	
283	4-CH ₃	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	t. t. 92 — 94 °C
284	4-CH ₃	CF ₃	CH(CH ₂)CONH ₂	t. t. 76 — 77 °C
285	3,4(CH ₃) ₂	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
286	3,4(CH ₃) ₂	CF ₃	CH(CH ₃)CONH ₂	
287	—	C ₂ F ₅	CH ₂ CONH ₂	
288	—	C ₂ F ₅	CH(CH ₃)CONH ₂	
289	4-CH ₃	CF ₃	CH ₂ COOCH ₃	
290	4-CH ₃	CF ₃	CH ₂ COOC ₃ H ₇ n	
291	4-CH ₃	CF ₃	CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	
295	4-OCH ₃	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
296	3-NO ₂	CF ₃	CH ₂ CONH ₂	
297	4-Cl	CHF ₂	CH ₂ CONH ₂	
298	4-Cl	CHF ₂	CH(CH ₃)CONH ₂	
300	4-Cl	CHF ₂	CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	
303	4-Cl	CF ₃	CH ₂ —COOC ₃ H ₇ iso	t. v. 90 — 91 °C/9 Pa
306	4-Cl	CHF ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$	
307	4-Cl	CF ₃	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	
308	4-Cl	CF ₃	CH(C ₂ H ₅)CONH ₂	
309	4-Cl	CF ₃	CH ₂ COOCH ₂ CF ₃	t. v. 77 — 78 °C/6 Pa
310	4-F	CF ₃	CH ₂ COOCH ₂ CF ₃	
311	4-CH ₃	CF ₃	CH ₂ COOCH ₂ CF ₃	
312	4-Cl	CF ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	t. v. 127 — 129 °C/3 Pa
313	4-F	CF ₃	CH ₂ COOCH ₃	t. v. 70 — 72 °C/6 Pa
314	4-F	CF ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	t. v. 73 — 75 °C/5 Pa
315	4-F	CF ₃	CH ₂ COOCH(CH ₃) ₂	t. v. 68 — 70 °C/8 Pa
316	3-CF ₃	CF ₃	benzyl	t. v. 123 — 125 °C/7 Pa
317	4-Cl	CF ₃	CH ₂ COOCH(CH ₃) ₂	t. v. 88 — 89 °C/3 Pa
319	4-Cl	CF ₃	CH ₂ COOCH(CH ₃)C ₂ H ₅	t. v. 104 — 105 °C/10 Pa
320	3-CF ₃	CF ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	t. v. 63 — 65 °C/7 Pa
321	3-CF ₃	CF ₃	CH ₂ COOCH(CH ₃) ₂	t. v. 161 — 162 °C/6 Pa

Příklad 2

Příklady prostředků pro účinné látky vzorce I nebo pro směsi těchto účinných látek s herbicidy.

a) Smáčitelný prášek	a)	b)	c)
účinná látka vzorce I nebo směs s herbicidem	20 %	60 %	0,5 %
sodná sůl ligninsulfonové kyseliny	5 %	5 %	5 %
natriumlaurylsulfát	3 %	—	—
natriumdiisobutyl-naftalensulfonát	—	6 %	6 %
oktylfenolpolyethylenglykoether (7 až 8 mol ethylenoxidu)	—	2 %	2 %
vysocedisperzní kyselina křemičitá	5 %	27 %	27 %
kaolín	67 %	—	—
chlorid sodný	—	—	59,5 %

Účinná látka se dobře smísí s přísadami a směs se dobře rozele ve vhodném mlýně. Získá se smáčitelný prášek, který se dá vodou ředit na suspenze každé požadované koncentrace.

b) Emulzní koncentrát	a)	b)
účinná látka vzorce I nebo směs s herbicidem	10 %	1 %
oktylfenolpolyethylenglykoether (4 až 5 mol ethylenoxidu)	3 %	3 %
vápenatá sůl dodecylbenzensulfonové kyseliny	3 %	3 %
polyglykoether ricinového oleje (36 mol ethylenoxidu)	4 %	4 %
cyklohexanon	30 %	10 %
směs xyleneů	50 %	79 %

Z tohoto koncentráту se mohou ředěním vodou vyrábět emulze každé požadované koncentrace.

c) Popraš	a)	b)
účinná látka vzorce I nebo směs s herbicidem	0,1 %	1 %
mastek	99,9 %	—
kaolín	—	99 %

Přímo aplikovatelná popraš se získá smíšením účinné látky s nosnou látkou a rozemletím směsi na vhodném mlýně.

d) Granulát připravený vytlačováním	a)	b)
účinná látka vzorce I nebo směs s herbicidem	10 %	1 %
sodná sůl ligninsulfonové kyseliny	2 %	2 %
karboxymethylcelulóza	1 %	1 %
kaolín	87 %	96 %

Účinná látka se smísí s přísadami, směs se rozele a zvlhčí se vodou. Směs se zpracuje na vytlačovacím stroji a granulát se suší v proudu vzduchu.

e) Obalovaný granulát

účinná látka vzorce I nebo směs s herbicidem 3 %

polyethylenglykol (molekulová hmotnost 2000) 3 %
kaolín 94 %
Jemně rozemletá účinná látka se v mísiči rovnoměrně nanese na kaolín zvlhčený polyethylenglykolem. Tímto způsobem se získá neprášivý obalovaný granulát.

f) Suspenzní koncentrát

a)

b)

účinná látka vzorce I nebo směs s herbicidem	40 %	5 %
ethylenglykol	10 %	10 %
nonylphenolpolyethylenglykoether (15 mol ethylenoxidu)	6 %	1 %
natriumligninsulfonát	10 %	5 %
karboxymethylcelulóza	1 %	1 %
37% vodný roztok formaldehydu	0,2 %	0,2 %
silikonový olej ve formě 75% vodné emulze	0,8 %	0,8 %
voda	32 %	77 %

Jemně rozemletá účinná látka se důkladně smísí s přísadami. Takto se získá suspenzní koncentrát, ze kterého se mohou ředěním vodou vyrábět suspenze každé požadované koncentrace.

g) Roztok soli

účinná látka vzorce I nebo směs s herbicidem	5 %
isopropylamin	1 %
oktylphenolpolyethylenglykoether (78 mol ethylenoxidu)	3 %
voda	91 %

Příklady ilustrující biologickou účinnost:

Schopnost sloučenin vzorce I chránit kulturní rostliny před fytotoxickým účinkem silných herbicidů je možno ilustrovat pomocí následujících příkladů. V popisech testů se sloučeniny vzorce I označují jako protijedy (antidota).

Příklad 3

Pokus s protijedem a herbicidem v čiroku [aplikace herbicidu a protijedu ve formě směsi (tankmix) preemergentně]

Kontejnery z plastické hmoty s rozměry dna 25 × 17 cm a o výšce 12 cm se naplní písčitou jílovitou půdou a do půdy se zasejí semena čiroku druhu Funk 522. Potom se semena překryjí tenkou vrstvou půdy. Poté se postříkem aplikuje zředěný vodný roztok, který obsahuje v žádané směsi herbicid a protijed. Stav rostlin se posoudí po 30 dnech. Ochranný účinek se vyjádří v % a udává o kolik je protijed schopen snížit fytotoxický účinek herbicidu. Významného účinku se dosahuje, jestliže se fytotoxicita z oblasti těžkého až středního poškození rostlin sníží na lehké, reversibilní poškození nebo jestliže se poškození zcela potlačí.

Výsledky testu jsou shrnuty v níže uvedené tabulce:

Herbicid: N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2-ethyl-6-methylanilin
(„Metolachlor“)

číslo	protijed kg/ha	herbicid kg/ha	relativní ochranný účinek v %
4	1,5	1,5	25
5	1,5	1,5	13
8	1,5	1,5	25
14	1,5	1,5	63
71	1,5	1,5	13
81	1,5	1,5	38
83	1,5	1,5	25
84	1,5	1,5	63
85	1,5	1,5	13
259	1,5	1,5	50
261	1,5	1,5	38
264	1,5	1,5	38
267	1,5	1,5	25

Příklad 4

Pokus s protijedem a herbicidem v čiroku při preemergentní aplikaci (aplikace protijedu mořením semen).

Semena čiroku druhu Funk G 522 se smísí s protijedem ve skleněné baňce. Semena a testovaná sloučenina se třepáním a otáčením skleněné baňky dobře promísí. Potom

se takto namořená semena zasejí do květináčů (horní průměr 11 cm) naplněných písčitou půdou. Semena se překryjí tenkou vrstvou půdy. Poté se postříkem aplikuje v požadovaném množství vodná emulze herbicidu. Stav rostlin se posoudí 8 dnů po ošetření herbicidem a relativní ochranný účinek protijedu se vyjádří v procentech. Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce:

Herbicide: N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2-ethyl-6-methylanilin („Metolachlor“)

číslo	protijed g/kg osiva	herbicide kg/ha	relativní ochranný účinek v %
5	2	4	88
5	1	4	50
5	0,5	4	25
5	2	2	63
5	1	2	50
5	0,5	2	50
5	2	1	75
5	1	1	38
5	0,5	1	38
13	2	4	50
13	1	4	50
13	0,5	4	25
13	2	2	75
13	1	2	63
13	0,5	2	25
13	2	1	75
13	1	1	63
13	0,5	1	38
84	2	4	38
84	1	4	50
84	0,5	4	50
84	2	2	38
84	1	2	50
84	0,5	2	50
84	2	1	38
84	1	1	50
84	1	1	50
312	2	2	63
313	2	2	63
314	2	2	63
315	2	2	50
316	2	2	63
317	2	2	50
318	2	2	50
319	2	2	50
320	2	2	75
321	2	2	75

Příklad 5

Pokus s protijedem a herbicidem v sóji

[aplikace protijedu a herbicidu ve formě směsi (tankmix) preemergentně]

Květináče (horní průměr 6 cm) se naplní písčitou jílovitou půdou a do půdy se zasejí

semena sóji druhu „Hark“. Po přikrytí semen se postříkem na povrch půdy aplikuje ve formě směsi látka, která se testuje jako protijed, spolu s herbicidem ve formě zředěného roztoku připraveného v zásobní nádrži (tankmix). 21 dnů po aplikaci herbicidu se hodnotí ochranný účinek protijedu v procentech. Výsledky testu jsou shrnuty v následující tabulce:

Herbicide: 4-amino-3-methylthio-6-terc.butyl-1,2,4-triazin-5-on („Metribuzin“)

číslo	protijed kg/ha	herbicide kg/ha	relativní ochranný účinek
1	1,5	0,75	50

Příklad 6

Pokus s protijedem a herbicidem v pšenici

[aplikace protijedu a herbicidu preemergentně ve formě směsi (tankmix)]

Semena pšenice druhu „Farnese“ se ve skleníku zasejí do květináčů z plastické

hmoty (horní průměr 11 cm), které obsahují 0,5 litru zahradnické zeminy. Po přikrytí semen se ve formě směsi připravené v zásobní nádrži aplikuje látka testovaná jako protijed společně s herbicidem. 24 hodin po aplikaci se hodnotí ochranný účinek protijedu v procentech.

Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce:

Herbicide: propinylester α -[4-(3,5-dichlorpyridyl-2-oxy)]fenoxy]propionové kyseliny

číslo	protijed kg/ha	herbicide kg/ha	relativní ochranný účinek v %
5	1,5	0,75	38
8	1,5	0,75	25
14	1,5	0,75	38
72	1,5	0,75	25
79	1,5	0,75	38
81	1,5	0,75	25
84	1,5	0,75	38
85	1,5	0,75	38

Příklad 7

Pokus s protijedem a herbicidem v kukuřici [aplikace protijedu mořením semen]

Semena kukuřice druhu „LG 5“ se smísí ve skleněné nádobě s látkou, která se testuje jako protijed. Semena a protijed se dobře promísí třepáním a otáčením skleněné nádoby. Květináče z plastické hmoty (horní průměr 11 cm) se naplní zeminou

a do té se zasejí namořená semena. Po přikrytí semen se preemergentně ve značném předávkování aplikuje herbicide. 18 dnů po aplikaci herbicidu se hodnotí ochranný účinek protijedu v procentech. Ke srovnání přitom slouží rostliny, které byly ošetřeny pouze herbicidem, jakož i zcela neošetřené kontrolní rostliny.

Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce:

Herbicide: N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2-ethyl-6-methylanilin
(„Metolachlor“)

číslo	protijed g/kg osiva	herbicide kg/ha	relativní ochranný účinek v %
84	2	6	75
84	1	6	75
84	1,5	6	75

Herbicide: N,N-di-n-propyl-5-ethylthiokarbamat („EPTC“)

číslo	protijed g/kg osiva	herbicide kg/ha	relativní ochranný účinek v %
84	2	6	50
84	1	6	63
84	0,5	6	38
84	2	4	63
84	1	4	63
84	0,5	4	38

Herbicide: N-isopentyl-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin („Penoxalin“)

číslo	protijed g/kg osiva	herbicide kg/ha	relativní ochranný účinek v %
84	2	4	50
84	1	4	50
84	0,5	4	25
84	2	2	25
84	2	2	25
84	0,5	2	38

Příklad 8

Pokus s protijedem a herbicidem v kukuřici
[aplikace protijedu a herbicidu preemergentně ve formě směsi (tankmix)]

Kontejnery z plastické hmoty (délka 25 centimetrů, šířka 17 cm a výška 12 cm) se naplní písčitou jílovitou půdou a do půdy se zasejí semena kukuřice druhu LG 5. Po přikrytí semen se postříkem na povrch pů-

dy aplikuje látka, která se testuje jako protijed, společně s herbicidem (v předávkování) ve formě zředěného roztoku připraveného v zásobní nádrži (tankmix). 21 dnů po aplikaci se hodnotí ochranný účinek protijedu v %. Ke srovnání přitom slouží rostliny, které byly ošetřeny samotným herbicidem, jakož i zcela neošetřené kontrolní rostliny. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Herbicide: N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2-ethyl-6-methylanilin
(„Metolachlor“)

číslo	protijed kg/ha	herbicide kg/ha	relativní ochranný účinek v %
84	3	6	50
84	1,5	6	38
84	0,75	6	25

Příklad 9

Pokus s protijedem a herbicidem v rýži pěstované za sucha [aplikace herbicidu a protijedu preemergentně ve formě směsi (tank-mix)]

Semena rýže se zasíjí do kontejneru (47 centimetru dlouhého, 29 cm širokého a 24 centimetru vysokého), překryjí se vrstvou

Herbicide: N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylalkyl)-2-ethyl-6-methylanilin („Metolachlor“)

číslo	protijed kg/ha	herbicide kg/ha	relativní ochranný účinek v %
260	1,5	0,25	25

Příklad 10

Pokus s protijedem a herbicidem v rýži zaseté za sucha a poté přeplavené vodou (aplikace herbicidu a protijedu preemergentně ve formě směsi)

Semena rýže druhu IR-36 se zasíjí do kontejneru (47 cm dlouhého, 29 cm širokého a 24 cm vysokého), překryjí se vrstvou půdy a půda se lehce stlačí. Potom se postřikem ve formě směsi aplikuje látka, která

Herbicide: N-chloracetyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2-ethyl-6-methylanilin („Metolachlor“)

číslo	protijed kg/ha	herbicide kg/ha	relativní ochranný účinek v %
260	1,5	0,25	25

Příklad 11

Pokus s protijedem a herbicidem v rýži zaseté ve vodě (aplikace protijedu během botání semen)

Semena rýže se po dobu 48 hodin impregnují roztoky, které obsahují 10, 100 a 1 000 ppm látky, která se testuje jako protijed. Potom se semena nechají oschnout během asi 2 hodin až již nejsou lepivá. Kontejnery z plastické hmoty (25 cm dlouhé, 17 cm široké a 12 cm vysoké) se až 2 cm pod okraj naplní písčitou jílovitou půdou. Na povrch půdy v kontejneru se zasejí předem nabot-

půdy a půda se lehce stlačí. Potom se postřikem aplikuje látka, která se testuje jako protijed, společně s herbicidem ve formě zředěného roztoku připraveného v zásobní nádrži. 24 dnů po zasetí se hodnotí ochranný účinek protijedu v procentech. Ke srovnání přitom slouží rostliny, které byly ošetřeny samotným herbicidem, jakož i zcela neošetřené kontrolní rostliny. Výsledek testu je následující:

se testuje jako protijed, společně s herbicidem. Asi 20 dnů po zasetí (rostliny rýže jsou ve stadiu 3 listů) se povrch půdy přeplaví vrstvou vody o výšce 4 cm. 30 dnů po aplikaci se hodnotí ochranný účinek protijedu v procentech. Ke srovnání přitom slouží rostliny, které byly ošetřeny pouze herbicidem, jakož i zcela neošetřené kontrolní rostliny.

Výsledek testu je uveden v následující tabulce:

nalá semena rýže a překryjí se jen velmi slabou vrstvou půdy. Půda se udržuje ve vlhkém (nikoliv však v bahnitém) stavu. Potom se postřikem na povrch půdy aplikuje herbicide ve formě zředěného roztoku. Stav vody se v souladu s růstem postupně zvyšuje. 18 dnů po aplikaci herbicidu se hodnotí ochranný účinek protijedu v procentech. Ke srovnání přitom slouží rostliny, které byly ošetřeny samotným herbicidem, jakož i zcela neošetřené kontrolní rostliny.

Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce:

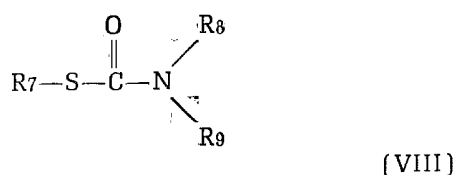
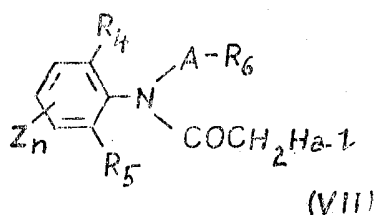
Herbicid: N-chloracetyl-N-(2-n-propyloxyethyl)-2,6-diethylanilin („Pretilachlor“)

číslo	protijed	ppm	herbicid kg/ha	relativní ochranný účinek v. %
18		100	0,25	25
260		100	0,25	50

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Prostředek k hubení plevelů v kulturech užitkových rostlin, vyznačující se tím, že vedle inertních nosných látek a přísad obsahuje jako účinnou složku 1 až 80 % hmotnostních směsi sestávající z

a) herbicidně účinného halogenacetanilidu nebo herbicidně účinného thiolkarbamátu obecných vzorců VII nebo VIII



v nichž

Hal znamená atom halogenu, zejména atom fluoru nebo atom bromu,

R4 a R5 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

Z znamená atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

n znamená číslo 0 až 3,

A znamená alkylenovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména methylenovou skupinu, 1,1- a 1,2-ethylenovou skupinu, přičemž 1,2-ethylenová skupina je popřípadě substituována 1 až 2 alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku a

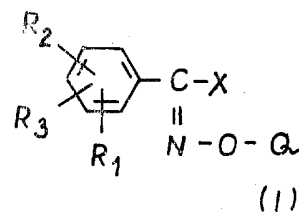
R6 znamená alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxykarbonylovou skupinu, alkoxykarbonylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku v alkoxylové části, karbamoylovou skupinu, N-alkylkarbamoylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části nebo N,N-dialkylkarbamoylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových částech,

R7 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, chlorallylovou skupinu, dichlorallylovou skupinu, trichlorallylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo 4-chlorbenzylovou skupinu,

R8 znamená alkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku a

R9 znamená alkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku nebo cyklohexylovou skupinu, přičemž R8 a R9 společně s atomem dusíku, na který jsou vázány, tvoří popřípadě také hexahydro-1H-azepinový kruh, a

b) 0,01 až 15 dílů hmotnostních oxime-theru k ochraně kulturních rostlin před fyto-toxickým účinkem herbicidu, vztaženo na 1 díl hmotnostní herbicidu, obecného vzorce I



v němž

R1 znamená atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo nitroskupinu,

R2 a R3 znamenají atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

X znamená fluorovanou alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, která popřípadě obsahuje také chlor, a

Q znamená

— alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována halogenem, kyanoskupinou, aminoskupinou, alkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, dialkylaminoskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových částech, pyrrolidinoskupinou, tetrahydrofurylovou skupinou, cykloalkylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinou, která sama je popřípadě substituována halogenem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogenalkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku;

alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části, karbamoylovou skupinou, alkylkarbamoylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, dialkylkarbamoylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylových částech,

— alkenylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována halogenem,

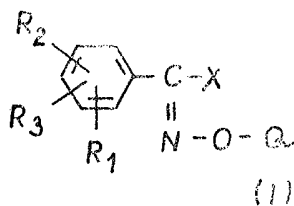
— alkynylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku,

— karbamoylovou skupinu, která je popřípadě substituována kyanoalkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části a popřípadě současně alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku,

— trichlorakryloylovou skupinu nebo

— benzoylovou skupinu, která je popřípadě substituována methylovou skupinou, trifluormethylovou skupinou nebo atomy halogenu.

2. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako složku b) obsahuje alespoň jeden oximether obecného vzorce I



v němž

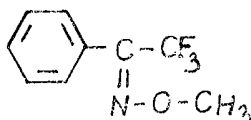
R₁ znamená atom vodíku, atom halogenu, methylovou skupinu, methoxyskupinu, trifluormethylovou skupinu nebo nitroskupinu,

R₂ znamená atom vodíku, atom halogenu nebo methylovou skupinu,

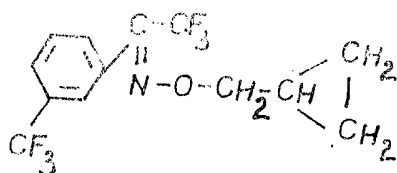
R₃ znamená atom vodíku a

Q a X mají význam uvedený v bodě 1.

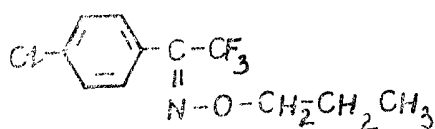
3. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako složku b) obsahuje 1-fenyl-1-methoximino-2,2,2-trifluorethan vzorce



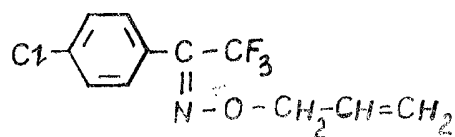
4. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako složku b) obsahuje 1-(3-trifluormethylfenyl)-1-cyklopropylmethoximino-2,2,2-trifluorethan vzorce



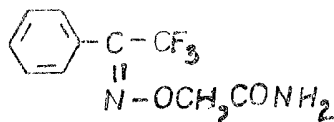
5. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako složku b) obsahuje 1-(4-chlorfenyl)-1-n-propoximino-2,2,2-trifluorethan vzorce



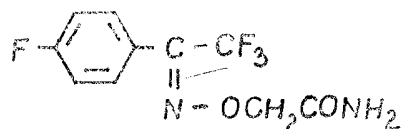
6. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako složku b) obsahuje 1-(4-chlorfenyl)-1-allyloximino-2,2,2-trifluorethan vzorce



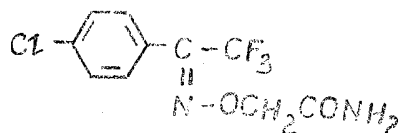
7. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako složku b) obsahuje 1-fenyl-1-karbamoylmethoximino-2,2,2-trifluorethan vzorce



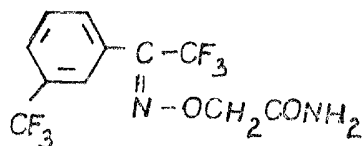
8. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako složku b) obsahuje 1-(4-fluorfenyl)-1-karbamoylmethoximino-2,2,2-trifluorethan vzorce



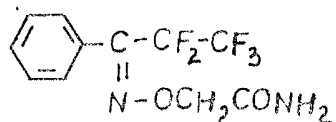
9. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako složku b) obsahuje 1-(4-chlorfenyl)-1-karbamoylmethoximino-2,2,2-trifluorethan vzorce



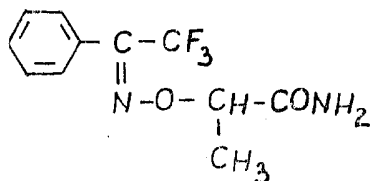
10. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako složku b) obsahuje 1-(3-trifluormethylfenyl)-1-karbamoylmethoximino-2,2,2-trifluorethan vzorce



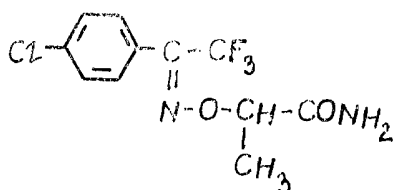
11. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako složku b) obsahuje 1-fenyl-1-karbamoylmethoximino-2,2,3,3,3-pentafluorpropan vzorce



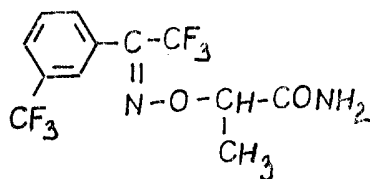
12. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako složku b) obsahuje 1-fenyl-1-karbamoyleth-1'-oximino-2,2,2-trifluor-ethan vzorce



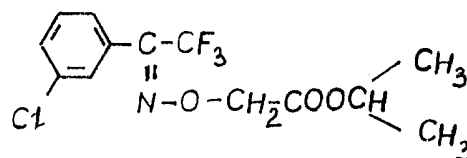
13. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako složku b) obsahuje 1-(4-chlorfenyl)-1-karbamoyleth-1'-oximino-2,2,2-trifluorethan vzorce



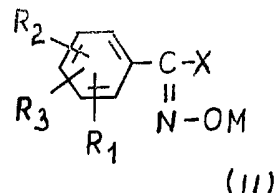
14. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako složku b) obsahuje 1-(3-trifluormethylfenyl)-1-karbamoyleth-1'-oximino-2,2,2-trifluorethan vzorce



15. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako složku b) obsahuje 1-(3-chlorfenyl)-1-isopropoxykarbonylmethoximino-2,2,2-trifluorethan vzorce



16. Způsob výroby oximetheru obecného vzorce I, účinného podle bodu 1 vyznačující se tím, že se na sůl oximu obecného vzorce II



v němž

M znamená kation alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, výhodně kation sodný nebo draselný,

R₁, R₂, R₃ a X mají význam uvedený v bodě 1, působí reaktivním esterem obecného vzorce III

Y—Q

(III)

v němž

Q má význam uvedený v bodě 1 a

Y znamená zbytek organické nebo anorganické kyseliny, výhodně atom halogenu nebo zbytek sulfonové kyseliny vzorce

Z—SO₃—

v němž Z znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atomem halogenu, popřípadě v přítomnosti polárního rozpouštědla.