



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

251778

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 39/02

(22) Přihlášeno 05 12 84
(21) PV 9382-84
(32) (31) (33) Právo přednosti od 06 12 83
(6509/83-6) Švýcarsko

(40) Zveřejněno 18 12 86

(45) Vydáno 15 07 88

(72) Autor vynálezu

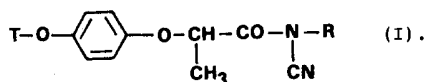
BÖHNER BEAT dr., BINNINGEN, REMPLER HERMANN dr., ETTINGEN,
SCHURTER ROLF dr., BINNINGEN (Švýcarsko)

(73) Majitel patentu

CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

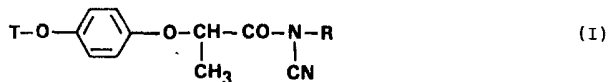
(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

Herbicidní prostředek, zejména k hubení plevelů v kulturách užitkových rostlin, vyznačující se tím, že vedle nosných látek nebo/a dalších přísad obsahuje jako účinnou složku alespoň jeden kyanamid 2-fenoxypropionové kyseliny obecného vzorce I



Předložený vynález se týká herbicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku nové herbicidně účinné kyanamidy 2-fenoxypropionové kyseliny. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových herbicidně účinných kyanamidů 2-fenoxypropionové kyseliny a jejich použití k selektivnímu potírání plevelů v porostech kulturních rostlin.

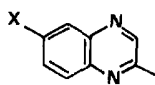
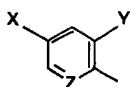
Kyanamidy 2-fenoxypropionové kyseliny podle vynálezu odpovídají obecnému vzorci I



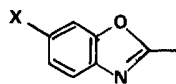
v němž

R znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxyalkylovou skupinou se 2 až 4 atomy uhlíku a

T znamená skupinu obecného vzorce



nebo



v němž

X znamená fluor, chlor, brom nebo trifluormetylovou skupinu,

Y znamená atom vodíku, fluoru nebo chloru,

Z znamená atom dusíku nebo methinový můstek.

Herbicidně účinné amidy 2-fenoxypropionové kyseliny s dalšími substituenty v p-poloze fenylového kruhu jsou známy z literatury, jako například z německých zveřejněných spisů 2 433 067, 2 531 643, 2 639 796, 2 640 730 nebo 3 004 770.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že nové účinné látky podle předloženého vynálezu převyšují ve svém účinku v literatuře popsané sloučeniny této skupiny sloučenin při selektivním hubení plevelů v kulturách užitkových rostlin.

V rámci předloženého vynálezu spadají pod rozsah symbolů používaných při definování obecného vzorce I například následující substituenty:

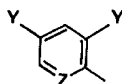
R znamená obecně atom vodíku, metylovou skupinu, etylovou skupinu, isopropylovou skupinu, n-propylovou skupinu, všechny čtyři isomery butylové skupiny, allylovou skupinu, metyllylovou skupinu, 2-butenylovou skupinu, 3-butenylovou skupinu, methoxymetylovou skupinu, methoxyetylovou skupinu, ethoxymetylovou skupinu, jakož i ethoxyetylovou skupinu,

T znamená obecně zbytek substituovaný alespoň jedním zbytkem X ze skupiny tvořené fenylovou skupinou, 2-pyridinylovou skupinou, 2-chinolinyllovou skupinou, 2-chinoaxalinylovou skupinou, 2-chinoxalinylovou skupinou, 2-benzoxazolylovou skupinou nebo 2-benzthiazolylovou skupinou.

Symbol R znamená výhodně atom vodíku nebo nasycenou skupinu, jako alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxyalkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku a symbol T znamená výhodně 2-benzoxazolylovou skupinu nebo 2-chinoxalinylovou skupinu.

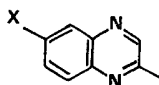
Vzhledem ke svému dobrému selektivnímu herbicidnímu účinku jsou ze sloučenin obecného vzorce I výhodné ty sloučeniny, ve kterých buď

- a) R znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo
- b) T znamená skupinu vzorce



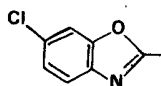
nebo

- c) T znamená skupinu vzorce



nebo

- d) T znamená skupinu vzorce



V rámci podskupiny a) jsou výhodné ty sloučeniny, ve kterých R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

V rámci podskupiny b) jsou výhodné ty sloučeniny, ve kterých buď X znamená trifluormetylovou skupinu, Y znamená atom vodíku a Z znamená methinový můstek; nebo X znamená trifluormetylovou skupinu, Y znamená atom vodíku a Z znamená atom dusíku; nebo X a Y znamenají chlor a Z znamená atom dusíku; nebo X znamená chlor, Y znamená fluor a Z znamená dusík; tzn. T znamená skupinu zvolenou ze skupiny tvořené 4-trifluormetylfenylovou skupinou, 5-trifluormetylpyridin-2-yllovou skupinou, 3,5-dichlorpyridin-2-yllovou skupinou a 5-chlor-3-fluorpyridin-2-yllovou skupinou.

V rámci podskupiny c) jsou výhodné ty sloučeniny, ve kterých X znamená fluor nebo chlor. Zcela zvláště výhodné podskupiny sloučenin obecného vzorce I jsou charakterizovány tím, že R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a T znamená buď 4-trifluormetylfenylovou skupinu nebo 5-trifluormetylpyridin-2-yllovou skupinu nebo 3,5-dichlorpyridin-2-yllovou skupinu nebo 5-chlor-3-fluorpyridin-2-yllovou skupinu, přičemž posléze uvedený typ je vhodný, dále tím, že R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a T znamená 6-fluor-chinoxalin-2-yllovou skupinu nebo 6-chlorchinoxalin-2-yllovou skupinu, nebo R znamená alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy a T znamená 6-chlorbenzoxazol-2-yllovou skupinu.

Jako výhodné jednotlivé sloučeniny lze jmenovat:

N-kyan-N-metylamid 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy] propionové kyseliny,
N-kyan-N-metylamid 2-[4-(5-trifluormetylpyridin-2-yloxy)fenoxy] propionové kyseliny,

N-kyan-N-etylamid 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy) fenoxý] propionové kyseliny,
 N-kyan-N-etylamid 2-[4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)-fenoxý] propionové kyseliny,
 N-kyan-N-metylamid 2-[4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)-fenoxý] propionové kyseliny,
 N-kyan-N-etylamid 2-[4-(6-fluorchinoxalin-2-yloxy)-fenoxý] propionové kyseliny,
 N-kyan-N-metylamid 2-[4-(6-fluorchinoxalin-2-yloxy)-fenoxý] propionové kyseliny nebo
 N-kyan-N-n-butylamid 2-[4-(6-chlorbenzoxazol-2-yloxy) fenoxý] propionové kyseliny.

Sloučeniny obecného vzorce I se mohou podle tohoto vynálezu vyrábět tím, že se na halogenid 2-fenoxypionové kyseliny obecného vzorce II



v němž

T znamená význam uvedený pod vzorcem I a

Hal znamená chlor nebo brom,

působí v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu kyanaminem obecného vzorce III



v němž

R má uvedený pod vzorcem I.

Kromě postupem podle vynálezu se mohou účinné sloučeniny obecného vzorce I vyrábět i podle dalších postupů.

V případě, že R má jiný význam než atom vodíku, mohou se sloučeniny obecného vzorce Ia



v němž

T má význam uvedený pod vzorcem Ia

R¹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxyalkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, získat tím, že se na odpovídající kyanaminoderivát obecného vzorce Ib



v němž

T má význam uvedený pod vzorcem I, působí v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu halogenderivátem obecného vzorce IV



v němž

R^1 má význam uvedený pod vzorcem Ia a
Hal znamená chlor, brom nebo jod.

Podle dalšího způsobu se mohou sloučeniny obecného vzorce I uvedeného a definovaného shora získat také tím, že se na derivát fenoxypionové kyseliny obecného vzorce V



v němž

R má význam uvedený pod vzorcem I, působí v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu halogenidem obecného vzorce VI



v němž

T má význam uvedený pod vzorcem Ia
Hal znamená fluor, chlor, brom nebo jod.

Podle dalšího způsobu se mohou sloučeniny obecného vzorce I uvedeného a definovaného shora získávat tím, že se na derivát propionové kyseliny obecného vzorce VII



v němž

R má význam uvedený pod vzorcem Ia
Hal znamená chlor, brom, tosylovou skupinu nebo mesylovou skupinu, působí v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu derivátem hydrochinonu obecného vzorce VIII



v němž

T má význam uvedený pod vzorcem I.

Různé reakce vedoucí ke sloučeninám obecného vzorce I, popřípadě Ia ze sloučeniny vzorce Ib, se mohou provádět výhodně v aprotických, inertních organických rozpouštědlech. Takovými rozpouštědly jsou uhlovodíky, jako benzen, toluen, xylén nebo cyklohexan, chlorované uhlovodíky, jako metylenchlorid, chloroform, tetrachlormetan nebo chlorbenzen, ethery, jako diethylether, etylenglykoldimethylether, diethylenglykoldimethylether, tetrahydrofuran nebo dioxan, nitrily, jako acetonitril nebo propionitril, amidy, jako dimethylformamid, diethylformamid nebo N-methylpyrrolidinon. Reakční teploty se pohybují výhodně mezi -20 a $+120$ °C. Jako báze jsou vhodné

zejména terciární aminy, jako trimethylamin, triethylamin, chinuklidin, 1,4-diazabicyklo-2,2,2-oktan, 1,5-diazabicyklo 4,3,0 non-5-en nebo 1,8-diazabicyklo 5,4,0, undec-7-en. Jako báze se mohou však používat také anorganické báze, jako hydridy, například hydrid sodný nebo hydrid vápenatý, hydroxidy, jako hydroxid sodný a hydroxid draselný, uhličitany, jako uhličitán sodný a uhličitán draselný nebo hydrogenuhličitany, jako hydrogenuhličitán draselný nebo hydrogenuhličitán sodný.

Meziprodukty obecných vzorců II, III, IV, VI a VIII jsou z valné části známými sloučeninami nebo se mohou vyrábět analogicky podle známých postupů.

Meziprodukty obecných vzorců V a VII jsou nové a byly zvláště připraveny pro syntézu sloučenin obecného vzorce I.

Derivát propionové kyseliny obecného vzorce VII



v němž

R a Hal mají shora uvedené významy, se získá tak, že se na halogenid propionové kyseliny obecného vzorce IX



v němž

Hal má význam uvedený pod vzorcem VII a

Hal¹ znamená chlor nebo brom, působí v přítomnosti činidla, které váže kyselinu, kyanaminem vzorce X



v němž

R má význam uvedený pod vzorcem VII.

Podle jedné varianty shora uvedeného postupu je možno také nejdříve vyrobit sloučeniny obecného vzorce VIIa



v němž

Hal má shora uvedený význam, tím, že se na halogenid propionové kyseliny obecného vzorce IX působí nejdříve v přítomnosti činidla, které váže kyselinu, kyanamidem vzorce XI



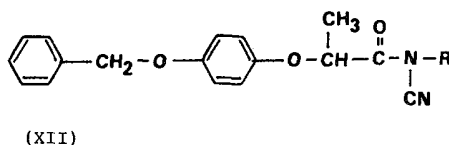
a na získané sloučeniny obecného vzorce VIIa se popřípadě působí alkylačním činidlem, zavádějícím zbytek R^1 , jak je definován pod vzorcem IV.

Meziprodukty obecného vzorce V se mohou vyrábět ze sloučenin obecného vzorce VII tím, že se na sloučeninu obecného vzorce VII



v němž

Hal a R mají shora uvedené významy, působí v přítomnosti báze 4-benzyloxyfenolem a na získanou sloučeninu obecného vzorce XII



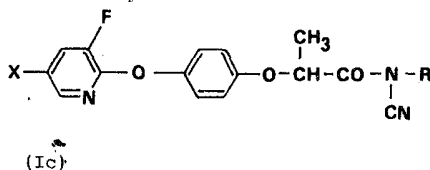
v němž

R má význam uvedený pod vzorcem I, se působí vodíkem v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru, jako například na uhlí.

Výchozí látky obecných vzorců IX, X nebo XI jsou známe nebo se mohou vyrábět podle známých metod. Nové meziprodukty obecného vzorce XII byly zvláště navrženy a připraveny pro syntézu sloučenin obecného vzorce I.

Nové meziprodukty obecných vzorců V a VII se připravují o sobě známými metodami. Reakční podmínky se vždy volí podle použitých reakčních složek.

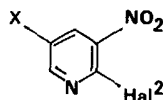
Novým postupem je možno vyrábět sloučeniny obecného vzorce Ic



v němž

R a X mají významy uvedené pod vzorcem I, tím, že se buď

a) 3-nitropyridin obecného vzorce XIII

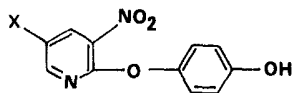


(XIII),

v němž

X má význam uvedený pod vzorcem I a

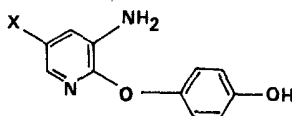
Hal² znamená fluor, chlor nebo brom, nechá reagovat v přítomnosti báze s hydrochinonem za vzniku sloučeniny obecného vzorce XIV



(XIV),

v němž

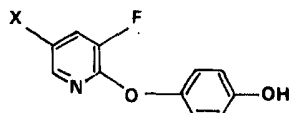
X má význam uvedený pod vzorcem I, tento meziprodukt se redukuje v přítomnosti kovového katalyzátoru na aminosloučeninu obecného vzorce XV



(XV),

v němž

X má význam uvedený pod vzorcem I, tato sloučenina se diazotuje a působením fluoračního činidla se převede na sloučeninu obecného vzorce XVI

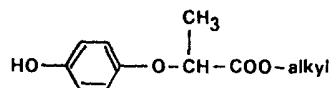


(XVI),

v němž

X má význam uvedený pod vzorcem I, a tento fluorovaný meziprodukt se nechá reagovat v přítomnosti báze s derivátem propionové kyseliny obecného vzorce VII, nebo tím, že se

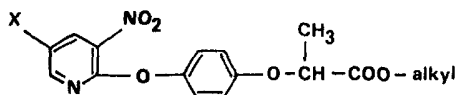
b) nitropyridin obecného vzorce XIII nechá reagovat v přítomnosti báze s esterem propionové kyseliny obecného vzorce XVII



(XVII),

v němž

"alkyl" znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, získaný meziprodukt obecného vzorce XVIII

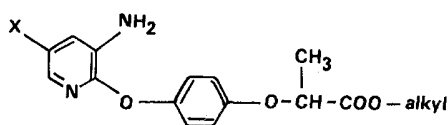


(XVIII)

v němž

X a "alkyl" mají shora uvedené významy, se redukuje v přítomnosti kovového katalyzátoru

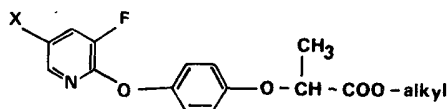
na aminosloučeninu obecného vzorce XIX



(XIX),

v němž

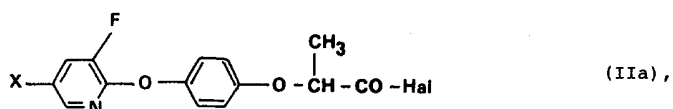
X a "alkyl" mají shora uvedené významy, aminosloučenina se diazotuje a na diazotovaný produkt se působí fluoračním činidlem za vzniku sloučeniny obecného vzorce XX



(XX),

v němž

X a "alkyl" mají shora uvedený význam, tento ester se zmýdelní a působením halogenačního činidla se převede na halogenid 2-fenoxypropionové kyseliny obecného vzorce IIa



(IIa),

v němž

Hal a X mají významy uvedené pod vzorcem II, a v přítomnosti báze se nechá reagovat s kyanaminem obecného vzorce III.

Podle jedné varianty shora uvedeného postupu je možno meziprodukty obecného vzorce XVIII získat také tak, že se na sloučeniny obecného vzorce XIV působí v přítomnosti báze esterem propionové kyseliny obecného vzorce XXI



(XXI)

v němž

Hal znamená chlor nebo brom a

"alkyl" znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Reakční podmínky pro o sobě známé reakční stupně, jako katalyzátory, rozpouštědla a reakční teploty, jsou známé z literatury.

Výchozí látky obecných vzorců XIII a XVII jsou známé.

Uváděné meziprodukty obecných vzorců XIV, XV a XVIII jsou nové a byly zvláště připraveny pro syntézu sloučenin obecného vzorce Ic.

Rovněž tak jsou nové sloučeniny obecného vzorce IIa, v němž X znamená halogen.

Sloučeniny vzorce I vznikají jako racemáty. Předložený vynález se týká obou enantiomerů účinných látek vzorce I jakož i jejich směsí. Pokud není výslovně zmíněn určitý isomer, vztahují se údaje uvedené v popisné části vždy na racemáty.

Účinné látky vzorce I jsou stálými sloučeninami. Manipulace s těmito sloučeninami nevyžaduje žádných bezpečnostních opatření.

Při velmi malých aplikovaných množstvích se sloučeniny vzorce I vyznačují dobrými selektivními herbicidními vlastnostmi, zejména proti jednoděložným plevelům. Pro tyto vlastnosti se uvedené sloučeniny výtečně hodí pro použití v kulturách dvojděložných užitkových rostlin, zejména v bavlníku, sóji, řepce, cukrové řepě a krmné řepě, jakož i ve slunečnici. Z části se mohou sloučeniny vzorce I podle vynálezu používat také jako selektivní herbicidy v jednoděložných kulturních rostlinách, jako jsou obiloviny, například pšenice a ječmen. Přitom se dílem hubí rovněž plevel, který dosud bylo hubit jen pomocí totálních herbicidů.

Při vyšších aplikovaných množstvích mají sloučeniny vzorce I totální herbicidní vlastnosti.

Selektivní herbicidní účinek sloučenin podle vynálezu byl zjištěn jak při preemergentní tak i při postemergentní aplikaci. Tyto účinné látky se mohou používat se stejným úspěchem jak při preemergentní aplikaci tak i při postemergentní aplikaci k selektivnímu hubení plevelů, zejména proti jednoděložným plevelům.

Předložený vynález se rovněž týká herbicidního prostředku, který se vyznačuje tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I.

Prostředky podle vynálezu se používají k hubení jednoděložných plevelů, zejména trav, při preemergentní a postemergentní aplikaci.

Sloučeniny vzorce I se používají v nezměněné formě nebo výhodně ve formě prostředků společně s pomocnými látkami obvyklými při přípravě takovýchto prostředků a zpracovávají se tudíž například na emulzní koncentráty, na přímo rozstřikovatelné roztoky nebo na roztoky, které se ještě dále ředí, zředěné emulze, smáčitelné prášky, rozpustné prášky, popraše, granuláty, také enkapsulované například v polymerních látkách. Způsoby aplikace jako postřik, zamlžování, poprašování, posypávání nebo zalévání se stejně jako druh prostředků volí podle požadovaných cílů a daných poměrů.

Uvedené prostředky, tj. prostředky obsahující účinnou látku vzorce I a popřípadě pevnou nebo kapalnou přísadu, koncentráty nebo aplikační formy se vyrábějí známým způsobem, například dukladným smícháním nebo/a rozemletím účinných látek s ředidly, jako například s rozpouštědly, pevnými nosnými látkami a popřípadě povrchově aktivními sloučeninami (tensidy).

Jako rozpouštědla mohou přicházet v úvahu: aromatické uhlovodíky, výhodně frakce s 8 až 12 atomy uhlíku, jako například směsi xylenů nebo substituované naftaleny, estery ftalové kyseliny, jako dibutylftalát nebo dioktylftalát, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafiny, alkoholy a glykoly, jakož i jejich ethery a estery, jako etanol, etylenglykol, etylenglykolmonomylether nebo etylenglykolmonoethylether, ketony, jako cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako N-metyl-2-pyrrolidon, dimetylsulfoxid nebo dimetylformamid, jakož i popřípadě epoxidované rostlinné oleje, jako epoxidovaný kokosový olej nebo sojový olej nebo voda.

Jako pevné nosné látky, například pro popraše a dispergovatelné prášky, se používají zpravidla přírodní moučky, jako vápenec, mastek, kaolin, montmorillonit nebo attapulgit. Ke zlepšení fyzikálních vlastností se může přidávat také vysoce disperzní kyselina křemičitá nebo vysoce disperzní savé polymery.

Jako zrněné adsorptivní mosiče granulátu přicházejí v úvahu porézní typy, jako například pemza, cihlová drť, sepiolit nebo bentonit; jako nesorptivní nosné látky pak například vápenec nebo písek. Kromě toho se může používat celá řada předem granulovaných materiálů anorganického nebo organického původu, jako zejména dolomit nebo rozmělněné zbytky rostlin.

Jako povrchově aktivní sloučeniny přicházejí v úvahu podle druhu použití účinné látky vzorce I neionogenní, kationaktivní nebo/a anionaktivní tensidy s dobrými emulgačními, dispergačními a smáčecími vlastnostmi. Tensidy se rozumí také směsi tensidů.

Výhodnými anionickými tensidy mohou být jak takzvaná 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) s alkalickými kovy, s kovy alkalických zemin nebo popřípadě substituované aminové soli, jako například soli sodné nebo draselné olejové kyseliny nebo stearové kyseliny, nebo směsí přírodních mastných kyselin, které se získávají například z kokosového oleje nebo z loje. Uvést nutno také směsi metyltaurinu s mastnými kyselinami.

Častěji se však používá tzv. syntetických tensidů, zejména mastných sulfonátů, mastných sulfátů, sulfonovaných derivátů benzimidazolu nebo alkylarylsulfonátů.

Mastné sulfonáty nebo sulfáty se vyskytují zpravidla ve formě solí s alkalickými kovy, s kovy alkalických zemin nebo ve formě popřípadě substituovaných amoniových solí a obsahují alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku, přičemž alkylový zbytek může zahrnovat také alkylovou část zbytků, jako je například sodná nebo vápenatá sůl lignisulfonové kyseliny, esteru dodecylsírové kyseliny nebo směsi sulfátovaných mastných alkoholů, které byly vyrobeny z přírodních mastných kyselin.

Sem náleží také soli esterů sírové kyseliny a sulfonových kyselin s adukty mastných alkoholů s etylenoxidem. Sulfonované deriváty benzimidazolu obsahují výhodně 2 zbytky sulfonové kyseliny a zbytek mastné kyseliny s 8 až 22 atomy uhlíku. Alkylarylsulfonáty jsou představované například sodnými, vápenatými nebo trietanolaminovými solemi dodecylbenzensulfonové kyseliny, dibutylnaftalensulfonové kyseliny nebo kondenzačního produktu naftalensulfonové kyseliny a formaldehydu.

V úvahu přicházejí také odpovídající fosfáty, jako například soli esteru fosforečné kyseliny aduktu 4 až 14 mol etylenoxidu s p-nonylfenolem nebo fosfolipidy.

Jako neionogenní tensidy přicházejí v úvahu především deriváty polyglykoetherů alifatických nebo cykloalifatických alkoholů, nasycených nebo nenasycených mastných kyselin a alkylfenolů, které mohou obsahovat 3 až 10 glykoetherových skupin a 8 až 20 atomů uhlíku v (alifatickém) uhlovodíkovém zbytku a 6 až 18 atomů uhlíku v alkylovém zbytku alkylfenolů.

Dalšími vhodnými neionogenními tensidy jsou ve vodě rozpustné adukty polyetylenoxidu s propylenglykolem, etylendiaminopolypropylenglykolem a alkylpolypropylenglykolem s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylovém řetězci, které obsahují 20 až 250 etylenglykoetherových skupin a 10 až 100 propylenglykoetherových skupin. Uvedené sloučeniny obsahují obvykle na jednu jednotku propylenglykolu 1 až 5 jednotek etylenglykolu.

Jako příklady neionogenních tensidů lze uvést nonylfenolpolyethoxyetanol, polyglykoethery ricinového oleje, adukty polypropylenu s polyetylenoxidem, tributylfenoxypolyethoxyetanol, polyetylenglykol a oktylfenoxypolyethoxyetanol.

Dále přicházejí v úvahu také estery polyoxyetylenorbitanu s mastnými kyselinami, jako polyoxyetylenorbitan-trioleát.

U kationických tensidů se jedná především o kvarterní amoniové soli, které jako substituenty na atomu dusíku obsahují alespoň jeden alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku a jako další substituenty obsahují nižší, popřípadě halogenované alkyl-, benzyl- nebo nižší hydroxyalkylové zbytky. Tyto soli se vyskytují výhodně ve formě halogenidů, metylsulfátů nebo etylsulfátů, jako například stearyltrimetylamoniumchlorid nebo benzyl-di-(2-chloretyl)etylamoniumbromid.

Tensidy běžné při přípravě takovýchto prostředků jsou kromě jiného popsány v následujících publikacích: "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ringewood, New Jersey, 1981. H. Stache, "Tensid-Tauschenbuch", 2. Aufl., C. Hanser Verlag, München, Wien, 1981.

M. a J. Ash. "Encyclopedia of Surfactants", Vol. 1/III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-1981.

Prostředky s obsahem účinných látek obsahují zpravidla 0,1 až 95 % hmotnostních účinné látky vzorce I, zejména 0,1 až 80 % hmotnostních účinné látky vzorce I, 1 až 99,9 % hmotnostních pevné nebo kapalné přísady a 0 až 25 % hmotnostních, zejména 0,1 až 25 % hmotnostních tensidů.

Výhodné prostředky mají zejména následující složení (% = % hmotnostní):

Emulgovatelné koncentráty:

účinná látka	1 až 20 %, výhodně 5 až 10 %
povrchově aktivní prostředek	5 až 30 %, výhodně 10 až 20 %
kapalná nosná látka	50 až 94 %, výhodně 70 až 85 %

Popraš:

účinná látka	0,1 až 10 %, výhodně 0,1 až 1 %
pevná nosná látka	99,9 až 90 %, výhodně 99,9 až 99 %

Suspenzní 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 %
pevná nosná látka	99,9 až 70 %, výhodně 97 až 85 %

Zatímco jako obchodní zboží jsou výhodné spíše koncentrované prostředky, používá konečný spotřebitel zpravidla zředěných prostředků. Aplikační formy se mohou ředit až na obsah 0,001 % účinné látky.

Aplikované množství činí zpravidla 0,01 až 10 kg účinné látky/ha, výhodně 0,025 až 5 kg účinné látky na 1 ha.

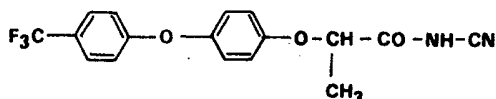
Tyto prostředky mohou obsahovat také další přísady, jako stabilizátory, prostředky proti pění, regulátory viskozity, pojidla, adheziva, jakož i hnojiva nebo další účinné látky k dosažení speciálních účinků.

Následující příklady vynález blíže objasňují, avšak jeho rozsah v žádném směru neomezují.

Příklady ilustrující způsob výroby účinných látek:

P ř í k l a d H1

N-kyanamid 2-[4-(4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny (sloučenina č. 1.4), 127 °C.



10,4 g (0,1575 mol) 85% hydroxidu draselného se rozpustí v 75 ml vody. Při teplotě 20 °C se přidá 3,5 g (0,0825 mol) kyanamidu a čirý bezbarvý roztok se ochladí na 10 °C. Potom se přikape roztok 25,8 g (0,075 mol) chloridu 2-[4-(4-trifluormethylfenoxy)-fenoxy]propionové kyseliny v 15 ml acetonu tak, aby teplota nepřesáhla 15 °C. Reakční směs se poté míchá 45 minut při této teplotě a potom se k ní nechá přikapat 9 g (0,09 mol) 37% vodné chlorovodíkové kyseliny při teplotě 5 °C. Produkt se přitom vyloučí v olejovité formě, avšak stáním během 30 minut vykřystaluje.

Bezbarvé krystaly se odfiltrují a promyjí se vodou. Po vysušení oxidem fosforečným se získá 24,9 g (95,0 % teorie) N-kyanamidu 2-[4-(4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny o teplotě tání 125 až 127 °C.

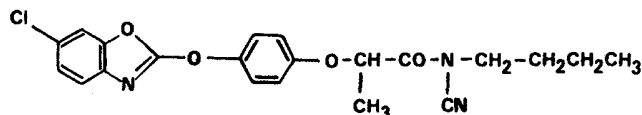
P ř í k l a d H2

N-kyan-N-metylamid 2-[4-(4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny (sloučenina č. 1.3)

17,5 g (0,05 mol) N-kyanamidu 2-[4-(4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny se rozpustí v 60 ml metyletylketonu a roztok se zahřívá společně s 7,6 g (0,055 mol) uhličitany draselného po dobu 30 minut k varu pod zpětným chladičem. K bezbarvé suspenzi se přidá potom při teplotě 30 °C 3,6 ml (0,057 mol) metyljodidu a směs se míchá další 2 hodiny při stejné teplotě. Reakční směs se nyní zfiltruje a filtrát se odpaří. Olejovitý zbytek se chromatografuje na silikagelu za použití směsi petroletheru a etylacetátu v poměru 3:1 jako elučního činidla. Odpařením hlavní frakce se získá 10,9 g (59,9 % teorie) N-kyan-N-metylamidu 2-[4-(4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny ve formě bezbarvého čirého oleje i indexu lomu $n_D^{23} = 1,5228$.

P ř í k l a d H3

N-kyan-N-butylamid 2-[4-(6-chlorbenzoxazol-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny (sloučenina č. 2.4)



a) N-kyan-N-metylamid 2-brompropionové kyseliny

10,5 g (0,25 mol) kyanamidu se rozpustí ve 250 ml 2N roztoku hydroxidu draselného a roztok se ochladí na +10 °C. Při této teplotě se přikape 26,5 ml (0,25 mol) bromidu 2-brompropionové kyseliny a reakční směs se míchá 1 hodinu při stejné teplotě. Potom se přidá 16,8 g (0,2 mol) hydrogenuhlčitanu sodného. Při teplotě 20 °C se potom přikape 63 g (0,5 mol) dimetylsulfátu. Reakční směs se míchá 4 hodiny a poté se reakční směs extrahuje metylenchloridem. Spojené organické fáze se vysuší síranem sodným a odpaří se. Jako zbytek se získá 27,5 g surového produktu. Z tohoto surového produktu se vakuovou destilací získá 13,6 g (28,5 % teorie) N-kyan-N-metylamidu 2-brompropionové kyseliny o teplotě varu 45 až 47 °C/0,8 Pa.

b) N-kyan-N-metylamid 2-(4-benzyloxyfenoxyp)propionové kyseliny

K roztoku 20,0 g (0,1 mol) monobenzyletheru hydrochinonu a 16,5 g (0,12 mol) uhličitane draselného ve 200 ml dimetylformamidu se za silného míchání přikape 19,1 g (0,1 mol) N-kyan-N-metylamidu 2-brompropionové kyseliny. Po odeznění slabé exotermní reakce se reakční směs zahřívá 3 hodiny na teplotu 40 °C. Potom se vyloučené soli odfiltrují a filtrát se odpaří. Zbytek se rozpustí v etheru a k roztoku se přidá zředěný roztok hydroxidu sodného a směs se protřepává. Po vysušení organické fáze síranem sodným se rozpouštědlo odpaří a zbytek se destiluje ve vakuu. Získá se 19,5 g (63 % teorie) N-kyan-N-metylamidu 2-(4-benzyloxyfenoxyp)propionové kyseliny o teplotě tání 56 až 58 °C.

c) N-kyan-N-butylamid 2-(4-hydroxyfenoxyp)propionové kyseliny

16,5 g (0,047 mol) N-kyan-N-butylamidu 2-(4-benzyloxyfenoxyp)propionové kyseliny, který byl vyroben analogicky podle příkladu b), se hydrogenuje ve 170 ml dioxanu v přítomnosti 1,7 g paladia na uhlí jako katalyzátoru (5%) vodíkem. Potom se katalyzátor odfiltruje a filtrát se odpaří. Chromatografováním na silikagelu za použití směsi etylacetátu a hexanu v poměru 3:1 jako elučního činidla se získá 7,5 g (61 % teorie) N-kyan-N-butylamidu 2-(4-hydroxyfenoxyp)propionové kyseliny ve formě bezbarvého oleje. $n_D^{25} = 1,5132$.

d) 4,4 g (0,017 mol) N-kyan-N-butylamidu 2-(hydroxyfenoxyp)propionové kyseliny, 3,8 g (0,02 mol) 2,6-dichlorbenzoxazolu a 3,5 g (0,025 mol) uhličitane draselného se míchá v 50 ml acetonitrilu 10 hodin při teplotě místnosti. Potom se soli odfiltrují a filtrát se odpaří. Chromatografováním na silikagelu za použití směsi etylacetátu a hexanu v poměru 1:3 se získá N-kyan-N-butylamid 2-[4-(6-chlorbenzoxazol-2-yloxy)fenoxyp]propionové kyseliny o teplotě tání 91 až 92 °C.

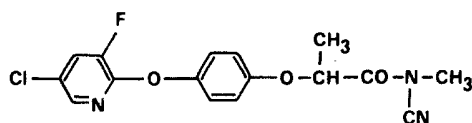
P ř í k l a d H4

N-kyan-N-butylamid 2-brompropionové kyseliny

K 13,4 g (0,137 mol) butylkyanamidu a 13,8 g (0,137 mol) triethylaminu ve 150 ml etheru se při teplotě 15 °C přikape 29,5 g (0,137 mol) bromidu 2-brompropionové kyseliny. Reakční směs se míchá 3 hodiny při teplotě 20 až 25 °C a vzniklá sůl se odfiltruje, filtrát se extrahuje zředěnou chlorovodíkovou kyselinou, vysuší se síranem sodným a odpaří se. Olejovitý zbytek se destiluje ve vysokém vakuu. Získá se 22,6 g (70,8 % teorie) N-kyan-N-butylamidu 2-brompropionové kyseliny o teplotě varu 53 až 54 °C/0,52 Pa.

P ř í k l a d H5

N-kyan-N-metylamid 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny
(sloučenina č. 1.26)



a) 4-(5-chlor-3-nitropyridin-2-yloxy)fenol

Směs 85,9 g (0,78 mol) hydrochinonu, 1 200 ml acetonitrilu a 53,9 g (0,39 mol) uhličitane draselného se zahřívá na teplotu 60 °C. Potom se nechá během 6 hodin přikapat roztok 115,8 g (0,60 mol) 2,5-dichlor-3-nitropyridinu v 500 ml acetonitrilu a směs se míchá dalších 36 hodin. Rozpouštědlo se oddestiluje a zbytek se vylíje do směsi ledové vody a chlorovodíkové kyseliny. Po extrakci metylenchloridem se spojené organické fáze vysuší síranem hořečnatým, vyčeří se aktivním uhlím, zfiltrují se a zahustí se. Zbytek se čistí krystalizací ze směsi hexanu a etylacetátu. Získá se 99 g (62 % teorie) 4-(5-chlor-3-nitropyridin-2-yloxy)fenolu o teplotě tání 125 až 126 °C.

b) 4-(3-amino-5-chlorpyridin-2-yloxy)fenol

110,7 g (0,415 mol) 4-(5-chlor-3-nitropyridin-2-yloxy)fenolu se rozpustí v 1 200 ml dioxanu a po přidání 22,0 h Raneyova niklu jako katalyzátoru se hydrogenuje při teplotě 20 až 25 °C vodíkem. Potom se katalyzátor odfiltruje, roztok se zahustí a zbytek se rozmíchá s hexanem. Po filtraci a vysušení se získá 96,0 g (98 % teorie) 4-(3-amino-5-chlorpyridin-2-yloxy)fenolu o teplotě tání 174 °C.

c) 4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenol

Do 400 g (20 mol) předloženého fluorovodíku se přidá při teplotě mezi -8 °C a 0 °C 122,5 g (0,518 mol) 4-(3-amino-5-chlorpyridin-2-yloxy)fenolu. Potom se během jedné hodiny po částech přidá 37,3 g (0,540 mol) dusitanu sodného. Směs se míchá 2 hodiny při teplotě 0 °C a pomalu se zahřívá v autoklávu na 55 °C. Nadbytečný fluorovodík se odestiluje, zbytek se vyjme 200 ml metylenchloridu, zneutralizuje se ledovou vodou a amoniakem. Po vysušení a odpaření organické fáze se získá 112 g 4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenolu o teplotě tání 97 až 98 °C.

d) 48, g (0,20 mol) 4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenolu a 38,2 g (0,20 mol) N-kyan-N-metylamidu 2-brompropionové kyseliny se rozpustí ve 400 ml acetonitrilu, k roztoku se přidá 35,9 g (0,26 mol) uhličitane draselného a 0,33 g (0,002 mol) jodidu draselného a reakční směs se zahřívá 13 hodin na teplotu 80 °C. Poté se sraženina oddělí, filtrát se odpaří a zbytek se vyjme 500 ml metylenchloridu. Za účelem čištění se k roztoku přidá aktivní uhlí a poté se směs zfiltruje přes silikagel. Filtrát se odpaří a zbytek krystaluje ze směsi hexanu a etylacetátu, přičemž se získá 61 g N-kyan-N-metylésteru 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny.

P ř í k l a d H6

N-n-butyl-N-kyanamid 2-[4-(5)chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenyl]propionové kyseliny
(sloučenina č. 1.28)

a) Metylester 2-[4-(5-chlor-3-nitropyridin-2-yloxy)-fenoxy]propionové kyseliny

38,6 g (0,20 mol) 2,5-dichlor-3-nitropyridinu, 41,2 g (0,21 mol) metylesteru 2-(4-hydroxy-fenoxy)propionové kyseliny, 400 ml acetonitrilu, 35,9 g (0,26 mol) uhlíčitanu draselného a 0,33 g (0,002 mol) jodidu draselného se zahřívá 13 hodin na teplotu 80 °C. Reakční směs se zfiltruje a filtrační koláč se promyje acetonitrilem. Filtrát se odpaří a zbytek se vyjme 500 ml metylenchloridu. Potom se k roztoku přidá 15 g aktivního uhlí a směs se zfiltruje přes silikagel a filtrát se odpaří. Zbytek krystaluje ze směsi hexanu a etylacetátu. Získá se 65,7 g (93,1 % teorie) metylesteru 2-[4-(5-chlor-3-nitropyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny, teplota tání 91 až 92 °C.

b) Metylester 2-[4-(3-amino-5-chlorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny

190,8 g (0,541 mol) metylesteru 2-[4-(5-chlor-3-nitropyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny se rozpustí v 1,9 litru dioxanu, potom se přidá 40 g Raneyova niklu jako katalyzátoru a hydrogenuje se vodíkem při teplotě 20 až 25 °C. Potom se katalyzátor odfiltruje, rozpouštědlo se oddestiluje a ještě teplý olejovitý zbytek krystaluje za vmíchávání do hexanu. Sraženina se oddělí a vysuší se. Takto se získá 167,4 g (96 % teorie) metylesteru 2-[4-(3-amino-5-chlorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny o teplotě tání 92 až 94 °C.

c) Metylester 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny

Předloží se 400 g (20 mol) fluorovodíku a při teplotě -8 °C až 0 °C se po částech přidá 167,4 g (0,518 mol) metylesteru 2-[4-(3-amino-5-chlorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny. Během jedné hodiny se potom přidá 37,3 g (0,540 mol) dusitanu sodného a směs se míchá další 2 hodiny, když předtím byla zahřáta v autoklávu pozvolna na 55 °C. Potom se nadbytečný fluorovodík oddestiluje a zbytek se zneutralizuje ve směsi 200 ml metylenchloridu a ledové vody koncentrovaným amoniakem. Trojnásobnou extrakcí metylenchloridem, promytím vodou, vysušením a odpařením organických extraktů se získá 81,0 g (48 % teorie) metylesteru 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny o teplotě tání 63 až 64 °C.

d) 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionová kyselina

Směs 67,0 g (0,206 mol) metylesteru 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny, 350 ml dioxanu a 250 ml 1N roztoku hydroxidu sodného se míchá 2 hodiny při teplotě 40 °C. Reakční směs se vylije na směs ledu a 150 ml 2N roztoku chlorovodíkové kyseliny a dvakrát se extrahuje etylacetátem. Extrakty se promyjí nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým, zfiltrují se a odpaří se. Získá se 63,6 g (99 % teorie) 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny o teplotě tání 95 až 97 °C.

e) 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionylchlorid

63,6 g 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny se rozpustí v 700 ml toluenu. Z tohoto roztoku se oddestiluje 200 ml toluenu. Po ochlazení na 90 °C se přikape 25 ml (0,34 mol) thionylchloridu a roztok se míchá dalších 14 hodin při této teplotě. Zahuštěním se objem sníží na 200 ml. Získaný toluenový roztok 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionylchloridu se přímo používá pro následující reakční stupeň.

f) K roztoku 3,5 g (0,035 mol) triethylaminu a 3,2 g (0,033 mol) N-butylkyanaminu ve 40 ml toluenu se nechá za chlazení ledem přikapat roztok 9,9 g (0,030 mol) 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionylchloridu ve 30 ml toluenu. Po reakční době 5 hodin se sraženina oddělí a filtrát se čistí chromatografií na silikagelu. Odpařením eluátu se získá N-n-butyl-N-kyanamid 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny ve formě nažloutlého oleje. $n_D^{25} = 1,5482$.

P ř í k l a d H7

N-etyl-N-kyanamid 2R [4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny

K roztoku 2,1 g (0,030 mol) etylkyanaminu a 9,9 g (0,030 mol) 2R-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionylchloridu (teplota tání 47 až 47 °C) ve 30 ml acetonitrilu se za chlazení ledem přikape roztok 4,43 g (0,030 mol) 1,8-diazabicyklo [5,4,0 undec-7-enu (97%) v 10 ml acetonitrilu. Po čtyřhodinové reakční době se reakční směs zahustí. Žádaný N-etyl-N-kyanamid-2R-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2 yloxy)fenoxy]propionové kyseliny se získá chromatografováním na silikagelu a odpařením eluátu (směs rozpouštědel: směs etylacetátu a hexanu 1:1).

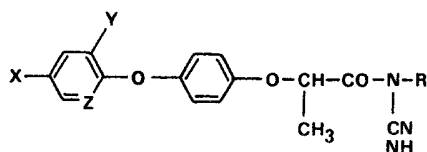
P ř í k l a d H8

N-kyan-N-etylamid 2-[4-(6-fluorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny (sloučenina č. 3.18)

10 g (0,039 mol) 4-(6-fluorchinoxalin-2-yloxy)fenolů. 9,6 g (0,047 mol) N-kyan-N-etylamiidu 2-brompropionové kyseliny a 8,1 g (0,058 mol) uhličitanu draselného se míchá ve 100 ml acetonitrilu 14 hodin při teplotě místnosti. Vyloučené soli se odfiltrují, a filtrát se odpaří. Zbytek se chromatografuje na silikagelu za použití směsi etylacetátu a hexanu v poměru 1:3 jako elučního činidla. Získá se 7,1 g (48 % teorie) N-kyan-N-etylamiidu 2-[4-(6-fluorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny o teplotě tání 108 až 111 °C.

Analogickým způsobem se získají meziprodukty a sloučeniny vzorce I v následujících tabulkách.

T a b u l k a 1

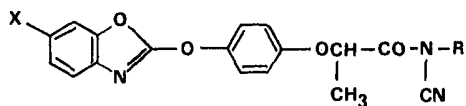


Sloučenina číslo	X	Y	Z	R	fyzikální vlastnosti
1.1	CF ₃	H	N	CH ₃	$n_D^{23} = 1,5210$
1.2	CF ₃	H	N	H	t.t. 137 - 138 °C
1.3	CF ₃	H	CH	CH ₃	$n_D^{23} = 1,5228$
1.4	CF ₃	H	CH	H	t.t. 125 - 127 °C
1.5	Cl	Cl	N	CH ₃	t.t. 89 - 90 °C
1.6	Cl	Cl	N	H	$n_D^{23} = 1,5574$

Sloučenina číslo	X	Y	Z	R	fyzikální vlastnosti
1.7	Cl	Cl	N	C ₂ H ₅	
1.8	Cl	Cl	N	C ₄ H ₉ -n	
1.9	Cl	Cl	N	-CH ₂ -CH=CH ₂	
1.10	Cl	Cl	N	-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	
1.11	CF ₃	H	N	C ₂ H ₅	t.t. 50 až 55 °C
1.12	CF ₃	H	N	C ₄ H ₉ -n	
1.13	CF ₃	H	N	-CH ₂ -CH=CH ₂	
1.14	CF ₃	H	N	-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	n _D ³¹ = 1,5122
1.15	CF ₃	H	CH	C ₂ H ₅	
1.16	CF ₃	H	CH	C ₄ H ₉	
1.17	CF ₃	H	CH	-CH ₂ -CH=CH ₂	t.t. 79 až 80 °C
1.18	CF ₃	H	N	-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	

Sloučenina číslo	X	Y	Z	R	fyzikální vlastnosti
1.19	CF ₃	Cl	N	H	t.t. 93 až 94 °C
1.20	CF ₃	Cl	N	CH ₃	t.t. 94 až 95 °C
1.21	CF ₃	Cl	N	C ₂ H ₅	
1.22	CF ₃	Cl	N	C ₄ H ₉ -n	n _D ²⁵ = 1,5180
1.23	CF ₃	Cl	N	-CH ₂ -CH=CH ₂	
1.24	CF ₃	Cl	N	-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	n _D ³¹ = 1,5162
1.25	Cl	F	N	H	
1.26	Cl	F	N	CH ₃	
1.27	Cl	F	N	C ₂ H ₅	n _D ²⁵ = 1,5545
1.28	Cl	F	N	C ₄ H ₉ -n	n _D ²⁵ = 1,5482
1.29	Cl	F	N	-CH ₂ -CH=CH ₂	
1.30	Cl	F	N	-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	

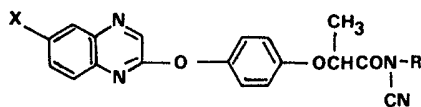
T a b u l k a 2



Sloučenina č.	X	R	fyzikální vlastnosti
2.1	Cl	H	
2.2	Cl	CH ₃	
2.3	Cl	C ₂ H ₅	
2.4	Cl	C ₄ H ₉ -n	t.t. 91 až 92 °C
2.5	Cl	-CH ₂ -CH=CH ₂	
2.6	Cl	-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	
2.14	F	H	

Sloučenina č.	X	R	fyzikální vlastnosti
2.15	F	CH ₃	
2.18	CF ₃	H	
2.19	CF ₃	CH ₃	

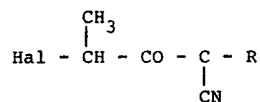
T a b u l k a 3



Sloučenina č.	X	R	fyzikální vlastnosti
3.1	Cl	H	t.t. 152 až 154 °C
3.2	Cl	CH ₃	t.t. 106 až 108 °C
3.3	Cl	C ₂ H ₅	t.t. 106 až 111 °C

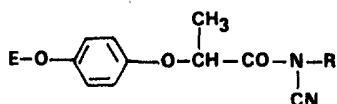
Sloučenina č.	X	R	fyzikální vlastnosti
3.4	Cl	C ₄ H ₉ -n	t.t. 62 až 65 °C
3.5	Cl	-CH ₂ -CH=CH ₂	
3.6	Cl	-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	n _D ⁴⁰ = 1,5794
3.13	F	H	t.t. 167 až 169 °C
3.14	F	CH ₃	t.t. 141 až 143 °C
3.17	F	C ₄ H ₉ -n	t.t. 94 až 95 °C
3.18	F	C ₂ H ₅	t.t. 108 až 111 °C

T a b u l k a 4



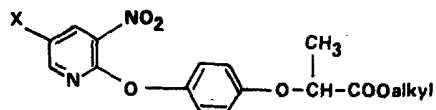
Sloučenina číslo	Hal	R	fyzikální vlastnosti
4.1	Br	H	
4.2	Br	CH ₃	t.v. 45 až 47 °C/0,8 Pa
4.3	Cl	H	
4.4	Cl	CH ₃	
4.5	Cl	C ₄ H ₉ -n	
4.6	Br	C ₄ H ₉ -n	t.v. 53 až 54 °C/0,52 Pa
4.7	Br	C ₂ H ₅	t.v. 40 až 45 °C/0,75 Pa
4.8	Br	-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	t.v. 85 °C/2 Pa

T a b u l k a 5



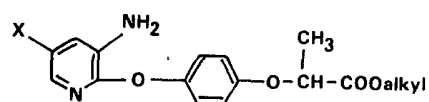
Sloučenina číslo	E	R	fyzikální vlastnosti
5.1	benzyl	H	
5.2	benzyl	CH ₃	t.t. 56 až 58 °C
5.3	benzyl	C ₂ H ₅	t.t. 57 až 63 °C
5.4	benzyl	C ₄ H ₉ -n	t.t. 108 až 109 °C
5.5	H	H	
5.6	H	CH ₃	olej
5.7	H	C ₂ H ₅	
5.8	H	C ₄ H ₉ -n	n _D ²⁵ = 1,5132

T a b u l k a 6



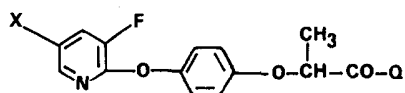
Sloučenina číslo	X	alkyl	fyzikální vlastnosti
6.1	Cl	CH ₃	t.t. 91 až 92 °C
6.2	Br	CH ₃	
6.3	F	CH ₃	
6.4	Cl	C ₂ H ₅	
6.5	Cl	C ₄ H ₉ -n	
6.6	CF ₃	CH ₃	
6.7	CF ₃	C ₄ H ₉ -n	

T a b u l k a 7



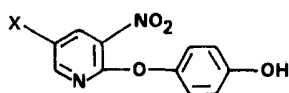
Sloučenina číslo	X	alkyl	fyzikální vlastnosti
7.1	Cl	CH ₃	t.t. 92 až 94 °C
7.2	Br	CH ₃	
7.3	F	CH ₃	
7.4	Cl	C ₂ H ₅	
7.5	Cl	C ₄ H ₉ -n	olej
7.6	CF ₃	CH ₃	
7.7	CF ₃	C ₄ H ₉ -n	

T a b u l k a 8



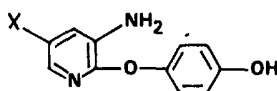
Sloučenina číslo	X	Q	fyzikální vlastnosti
8.1	Cl	OH	t.t. 95 až 97 °C
8.2	Cl	ONa	
8.3	Cl	OK	
8.4	Br	OH	
8.5	F	OH	
8.6	CF ₃	OH	
8.7	Cl	Cl	olej
8.8	Cl	Br	
Sloučenina číslo	X	Q	fyzikální vlastnosti
8.9	Cl	F	
8.10	Br	Cl	
8.11	F	Cl	
8.12	CF ₃	Cl	

T a b u l k a 9



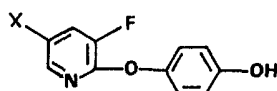
sloučenina číslo	X	fyzikální vlastnosti
9.1	Cl	t.t. 125 až 126 °C
9.2	Br	
9.3	F	
9.4	CF ₃	

T a b u l k a 10



Sloučenina číslo	X	fyzikální vlastnosti
10.1	Cl	t.t. 174 °C
10.2	Br	
10.3	F	
10.4	CF ₃	

T a b u l k a 11



Sloučenina číslo	X	fyzikální vlastnosti
11.1	Cl	t.t. 97 až 98 °C
11.2	Br	
11.3	F	
11.4	CF ₃	

Příklady ilustrující složení a přípravu prostředků:

P ř í k l a d F1

Příklady ilustrující složení a přípravu prostředků pro kapalné účinné látky vzorce I (% hmotnostní)

a) Emulzní koncentráty	a)	b)	c)
účinná látka	20 %	40 %	50 %
vápenatá sůl dodexylbenzen-sulfonové kyseliny	5 %	8 %	5,8 %
polyetylglykolether ricinového oleje (36 mol etylenoxidu)	5 %	-	-
tributylfenolpolyetylglykol-ether (30 mol etylenoxidu)	-	12 %	4,2 %
cyklohexanon	-	15 %	20 %
směs xylenu	70 %	25 %	20 %

Z takovýchto koncentrátů se mohou ředěním vodou připravovat emulze každé požadované koncentrace.

b) Roztoky	a)	b)	c)	d)
účinná látka	80 %	10 %	5 %	95 %
etylglykolmonometylether	20 %	-	-	-
polyetylglykol)molekulová hmotnost 400)	-	70 %	-	-
N-metyl-2-pyrrolidon	-	20 %	-	-
epoxidovaný kokosový olej	-	-	1 %	5 %
benzin) rozmezí teploty varu 160 až 190 °C)	-	-	94 %	-

Tyto roztoky jsou vhodné k aplikaci ve formě velmi malých kapek.

c) Granulát	a)	b)
účinná látka	5 %	10 %
kaolin	94 %	-
vysocedisperzní kyseliny	-	-
křemičitá	1 %	-
attapulgit	-	90 %

Účinná látka se rozpustí v metylenchloridu, získaný roztok se nastříká na nosič a rozpouštědlo se potom ve vakuu.

d) Popraš	a)	b)
účinná látka	2 %	5 %
vysocedisperzní kyselina	-	-
křemičitá	1 %	5 %
mastek	97 %	-
kaolin	-	90 %

Důkladným smísením nosných látek s účinnou látkou se získá popraš pro přímé upotřebení.

P ř í k l a d F2

Příklady ilustrující složení a přípravu prostředků pro pevné účinné látky I (% = % hmotnostní)

a) Smáčitelný prášek	a)	b)	c)
účinná látka	25 %	50 %	0,5 %
sodná sůl ligninsulfonové kyseliny	5 %	5 %	5 %
natriumlaurylsulfát	3 %	-	-
natriumdiidobutyl-naftalensulfonát	-	6 %	6 %
oktylfenolpolyetylenglykol-ether (7 až 8 mol etylenoxidu)	-	2 %	2 %
vysocedisperzní kyselina křemičitá	5 %	27 %	27 %
kaolin	67 %	-	-
chlorid sodný	-	-	59,5 %

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

b) Emulzní koncentrát	a)	b)
účinná látka	10 %	1 %
oktylfenolpolyetylenglykol-ether (4 až 5 mol etylenoxidu)	3 %	3 %
vápená sůl dodecylbenzensulfonové kyseliny	3 %	3 %
polyglykolether ricinového oleje (36 mol etylenoxidu)	4 %	4 %
cyklohexanon	30 %	10 %
směs xylenu	50 %	79 %

Z tohoto koncentrátu se mohou ředěním vodou připravit emulze každé požadované koncentrace.

c) Popraš	a)	b)	c)
účinná látka	5 %	8 %	0,1 %
mastek	95 %	-	99,9 %
kaolin	-	92 %	

Získá se popraš pro přímé upotřebení tím, že se účinná látka smísí s nosnými látkami a směs se pak rozemele ve vhodném mlýnu.

d) Granulát připravovaný vytlačováním	a)	b)
účinná látka	10 %	1 %
natriumlignisulfonát	2 %	2 %
karboxymethylcelulosa	1 %	1 %
kaolin	87 %	96 %

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

e) Obalovaný granulát

účinná látka	3 %
polyetylen glykol	
(molekulová hmotnost 200)	3 %
kaolin	94 %

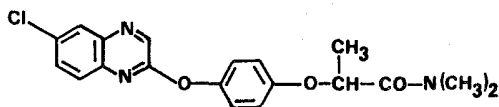
Jemně rozemletá účinná látka se v mísiči nanese rovnoměrně na kaolin, který je zvlhčen polyetylen glykolem. Tímto způsobem se získá neprášivý obalovaný granulát.

f) Suspenzní koncentrát

	a)	b)
účinná látka	40 %	5 %
etylen glykol	10 %	10 %
nonylphenolpolyetylen glykol- ether (15 mol etylenoxidu)	6 %	1 %
natriumlignisulfonát	10 %	5 %
karboxymethylcelulosa	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 připravit suspenze každé požadované koncentrace.

Příklady ilustrující biologickou účinnost: Pro srovnání jsou k výsledkům biologických příkladů B1 a B2 připojeny vždy výsledky pokusů se sloučeninou A



(A)

známou s DE-OS 3 004 770, str. 12, č. 58.

P ř í k l a d B1

Herbicidní účinnek při preemergentním ošetření

Ve skleníku se bezprostředně po zasetí pokusných rostlin do misek určených k setí ošetří povrch půdy vodnou disperzí účinných látek, získanou z 25% emulzního koncentrátu, popřípadě z 25% smáčitelného prášku v případě účinných látek, které se pro nedostatečnou rozpustnost nedají zpracovávat na emulzní koncentrát. Použito bylo dvou různých koncentrací účinných látek, odpovídajících 1 a 0,5 kg účinné látky na 1 ha. Secí misky se udržují ve skleníku při teplotě 22 až 25 °C a při 50 až 70% relativní vlhkosti vzduchu a pokus se vyhodnocuje 3 týdny podle následující stupnice:

- 1 = rostliny neklíčí nebo jsou úplně odumřelé
 2 až 3 = velmi silný účinek
 4 až 6 = střední účinek
 7 až 8 = nepatrný účinek
 9 = žádný účinek

Testované sloučeniny vzorce I vykazují při tomto pokusu výtečný účinek proti jednoděložným plevelům typu trav, zatímco kulturní rostliny, jako pšenice, ječmen, cukrová řepa, sója a bavlník zůstávají při použití množství účinné látky nepoškozeny nebo jsou poškozeny jen nevýznamně. Srovnávací sloučenina A je při tomto pokusu téměř neúčinná.

Výsledky:

Sloučenina číslo	1.1		1.2		1.3		1.4	
	kg/ha		kg/ha		kg/ha		kg/ha	
pokusná rostlina	1	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5
jílek (Lolium)	1	1	1	2	1	2	1	2
psárka (Alopecurus)	1	1	1	1	1	2	2	2
rosička (Digitaria)	1	1	1	1	1	1	1	1
ježatka (Echinochloa)	1	1	1	2	1	1	1	1
čirok (Sorghum)	1	1	1	1	1	1	1	2
Rottboellia	1	1	1	1	1	1	1	1
sója	9	9	7	7	9	9	9	9
bavlník	9	9	9	9	9	9	9	9
cukrová řepa	9	9	9	9	9	9	9	9

Sloučenina číslo	1.5		1.6	
	kg/ha		kg/ha	
pokusná rostlina	1	0,5	1	0,5
jílek (Lilium)	1	1	1	3
psárka (Alopecurus)	1	2	2	4
rosička (Digitaria)	1	1	1	1
ježatka (Echinochloa)	1	1	1	3
čirok (Sorghum)	1	1	1	2
Rottboellia	1	1	2	2
ječmen	7	9	7	8
pšenice	6	8	8	9

Sloučenina číslo	3.3		3.4		3.17		3.18		A
	kg/ha		kg/ha		kg/ha		kg/ha		kg/ha
pokusná rostlina	1	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5	1 0,5
jílek (Lolium)	7	9	5	8	3	3	2	4	9 9
psárka (Alopecurus)	4	4	3	4	1	2	1	2	8 9
rosička (Digitaria)	2	4	1	1	1	1	1	1	4 6
ježatka (Echinochloa)	2	2	2	6	1	1	1	1	9 9
čirok (Sorghum)	1	3	2	7	1	3	1	2	9 9
Rottboellia	2	6	3	7	4	4	1	2	8 9
ječmen	9	9	8	9	8	9	8	9	9 9
pšenice	8	9	7	9	4	4	3	5	9 9

Herbicidní účinek postemergentním ošetření (kontaktní herbicid)

Také při tomto testu vykazují sloučeniny vzorce I výtečný účinek proti jednoduchým plevelům typu trav, přičemž kulturní rostliny, jako pšenice, ječmen, cukrová řepa, bavlník a sója zůstávají nepoškozeny nebo jsou poškožovány teprve při vyšších aplikovaných množstvích účinné látky. Srovnávací sloučenina A zůstává při tomto pokusu téměř neúčinná.

Sloučenina číslo	1.1	1.2	1.3	1.4
	kg/ha	kg/ha	kg/ha	kg/ha
pokusná rostlina	1 0,5	1 0,5	1 0,5	1 0,5
jílek (Lolium)	1 2	2 3	2 2	3 3
psárka (Alopecurus)	1 2	2 3	1 2	2 6
rosička (Digitaria)	1 1	1 1	1 1	1 1
ježatka (Echinochloa)	1 1	1 1	1 1	1 1
čirok (Sorghum)	1 1	1 1	1 1	1 2
Rottboellia	1 1	1 2	1 1	1 2
sója	9 9	9 9	6 9	9 9
bavlník	7 9	9 9	8 8	9 9
cukrová řepa	8 9	8 9	8 8	8 9

Sloučenina číslo	1.5	1.6
	kg/ha	kg/ha
pokusná rostlina	1 0,5	1 0,5
oves (Avena)	1 2	2 5
jílek (Lolium)	2 2	4 5
psárka (Alopecurus)	1 2	4 8
rosička (Digitalaria)	1 1	1 2
ježatka (Echinochlosa)	1 1	1 1
čirok (Sorghum)	1 1	1 3
Rottoboellia	1 1	1 3
ječmen	3 7	9 9
pšenice	8 9	9 9

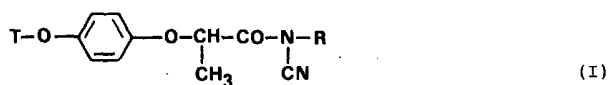
[illegible]

T a b u l k a pokračování

Sloučenina číslo	3.3 kg/ha		3.4 kg/ha		3.17 kg/ha		3.18 kg/ha		A kg/ha	
pokusná rostlina	0,5	0,25	0,5	0,25	0,5	0,25	0,5	0,25	0,5	0,25
sója	9	9	7	8	8	8	8	9	7	9
bavlník	8	9	8	9	7	9	8	8	7	9
cukrová řepa	8	9	8	9	7	8	8	8	8	9

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že vedle nosných látek nebo/a dalších přísad obsahuje jako účinnou složku alespoň jeden kyanamid 2-fenoxypropionové kyseliny obecného vzorce I



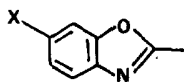
v němž

R znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxyalkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku a

T znamená skupinu vzorce



nebo



příčemž

X znamená fluor, chlor, brom nebo trifluormetylovou skupinu,

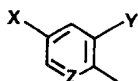
Y znamená vodík, fluor nebo chlor, a

Z znamená dusík nebo methinový můstek

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž R znamená vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a T má význam uvedený v bodě 1.

3. Prostředek podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a T má význam uvedený v bodě 1.

4. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž T znamená skupinu vzorce



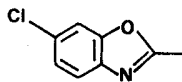
kde

X, Y a Z mají význam uvedený v bodě 1, a

R má význam uvedený v bodě 1.

5. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž T znamená 6-fluorchinoxalin-2-ylovou skupinu nebo 6-chlorchinoxalin-2-ylovou skupinu, a R má význam uvedený v bodě 1.

6. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž T znamená skupinu vzorce



a R má význam uvedený v bodě 1.

7. Prostředek podle bodu 4, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž T znamená skupinu vzorce uvedeného v bodu 4, v němž X znamená chlor, Y znamená fluor a Z znamená dusík a R má význam uvedený v bodě 1.

8. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a T znamená 6-fluorchinoxalin-2-ylovou skupinu.

9. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a T znamená 6-chlorchinoxalin-2-ylovou skupinu.

10. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a T znamená 6-chlorbenzoxazol-2-ylovou skupinu.

11. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a T znamená 5-chlor-3-fluorpyridin-2-ylovou skupinu.

12. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu zvolenou ze skupiny, která je tvořena N-kyan-N-metylámidem 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny,

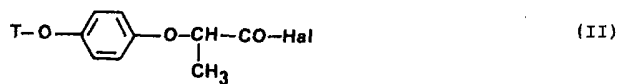
N-kyan-N-metylámidem 2-[4-(5-trifluormetylpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny,

N-kyan-N-etylámidem 2-[4-(5-chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny,

N-kyan-N-etylámidem 2-[4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny,

N-kyan-N-metylamidem 2-[4-(6-chlorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny,
 N-kyan-N-etylamidem 2-[4-(6-fluorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny,
 N-kyan-N-metylamidem 2-[4-(6-fluorchinoxalin-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny a
 N-kyan-N-n-butylamidem 2-[4-(6-chlorbenzoxazol-2-yloxy)fenoxy]propionové kyseliny.

13. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se na halogenid 2-fenoxypropionové kyseliny obecného vzorce II



v němž

T má význam uvedený pod vzorcem I v bodě 1,

Hal znamená chlor nebo brom, působí v přítomnosti činidla, které váže kyselinu, kyanamidem obecného vzorce III



v němž

R má význam uvedený v bodě 1.