



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

227044
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 29 03 82
(21) (PV 2221-82)

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 06 86

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/38
C 07 D 209/48

(72)

Autor vynálezu

NAGANO EIKI, NISHINOMIYA, HASHIMOTO SHUNICHI, TOYONAKA,
YOSHIDA RYO, KAWANISHI, MATSUMOTO HIROSHI, TOYONAKA,
OSHIO HIROMICHI, KAMOSHITA KATSUZO, TOYONO-GUN (Japonsko)

(73)

Majitel patentu

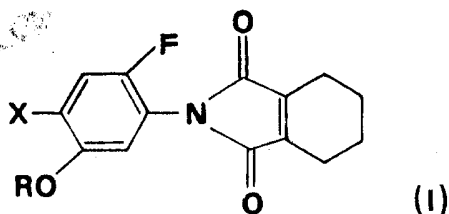
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, OSAKA (Japonsko)

(54) Herbicidní prostředek

1

Vynález se týká herbicidního prostředku obsahujícího jako účinnou látku alespoň jeden derivát N-(2-fluor-4-halogen-5-substituovaný fenyl)-3,4,5,6-tetrahydroftalimidu (v dalším označovaného pouze jako „tetrahydroftalimid“) jakož i způsobu výroby účinné látky.

Tyto tetrahydroftalimidy je možno znázornit obecným vzorcem I



kde

X znamená atom chloru nebo atom bromu a

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 8 tomy uhlíku, s výhodou alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, jako je například methylová, ethylová, n-propylová, isopropylo-

2

vá, n-butylová, isobutylová nebo sek.butylová skupina, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, například allylovou skupinu, nebo alkinyllovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, jako je například 2-propinylová skupina.

Je známo, že určité deriváty N-fenyltetrahydroftalimidu jsou účinnými herbicidy. Tak například je herbicidní použití 2-fluor-4-chlorfenyltetrahydroftalimidu, 2,4-dichlor-5-isopropoxyfenyltetrahydroftalimidu atd. popsáno v patentovém spisu USA č. 4 032 326 nebo v britském patentovém spisu č. 2 046 754 A. Avšak herbicidní účinnost těchto látek není stále ještě ve všech případech uspokojivá.

Nyní bylo zjištěno, že tetrahydroftalimidy obecného vzorce I se vyznačují výraznou herbicidní účinností proti široké paletě plevelů včetně plevelů z čeledi trav, šachorovitých plevelů a širokolistých plevelů při nízkých dávkách, přičemž nemají žádnou závažnější fytotoxicitu vůči různým zemědělským užitkovým plodinám. Příklady plevelů z čeledi trav, proti nimž jsou tetrahydroftalimidy obecného vzorce I herbicidně účinné, jsou ježatka kuří noha (*Echinochloa crus-galli*), bér zelený (*Setaria viridis*), rosička krvavá (*Digitaria sanguinalis*), čirok halepský (*Sorghum halepense*), oves

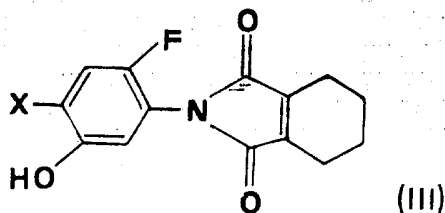
hluchý (*Avena fatua*), psárka kolénkatá (*Alopecurus geniculatus*), Eleusine indica, lipnice roční (*Poa annua*), troskut prstnatý (*Cynodon dactylon*), pýr plazivý (*Agropyron repens*) atd.

Příklady šáchorovitých jsou šáchor sp. (*Cyperus* sp.), šáchor (*Cyperus rotundus*), šáchor (*Cyperus serotinus*), *Scirpus juncoideus*, *Eleocharis kuroguwai*, *Eleocharis acicularis*, atd.

Příklady širokolistých plevelů jsou povijnice (*Ipomoea purpurea*), mračník plstnatý (*Abutilon theophrasti*), *Cassia obtusifolia*, slunečnice (*Helianthus annuus*), řepeň (*Xanthium pennsylvanicum*), ketrán (*Brassica kaber*), ptačinec žabinec (*Stellaria media*), šrucha zelná (*Portulaca oleracea*), durman panenská okurka (*Datura stramonium*), *Sesbania exaltata*, pryšec kolovrátec (*Euphorbia helioscopia*), *Sida spinosa*, ambrosie (*Ambrosia artemisifolia*), rdesno (*Polygonum* sp.), laskavec ohnutý (*Amaranthus retroflexus*), svízel přítula (*Galium aparine*), heřmánek sp. (*Matricaria* sp.), rozrazil perský (*Veronica persica*), pohanka svačkovitá (*Polygonum convolvulus*), rdesno červívec (*Polygonum persicaria* *Bidens* sp.) dvouzubec, merlík bílý (*Chenopodium album*), lilek černý (*Solanum nigrum*), opletník (*Salystegia japonica*), *Monochoria vaginalis*, úpor (*Elatine americana*), *Lindernia procumbens*, *Rotala indica*, šípátka (*Sagittaria pygmaea*).

Jsou proto tetrahydroftalimidy obecného vzorce I vhodné pro použití jako herbicidy v kulturních plodinách a zelenině jakož i rýži. Lze jich rovněž použít jako herbicidy pro ošetření sadů, trávníků, pastvin, besídkových zahrad, morušových hájů, kaučukových plantáží, lesů atd.

Tetrahydroftalimid obecného vzorce I se podle vynálezu připraví tak, že se hydroxyfenyltetrahydroftalimid obecného vzorce III



kde

X má výše uvedený význam, nechá reagovat s halogenidem obecného vzorce



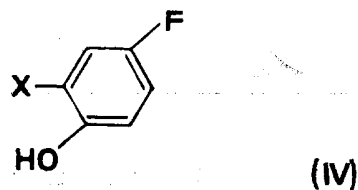
kde

Y znamená atom chloru, atom bromu nebo atom jódu a

R má výše uvedený význam, zpravidla v inertním rozpouštědle, jako je dimethylformamid nebo dimethylsulfoxid, v přítomnosti zásady, jako je uhlíčan alkalického kovu, například uhlíčan draselný, hydroxid alkalického kovu, například hydroxid draselný, hydrid alkalického kovu, například hydrid sodíku, nebo alkoxid alkalického kovu, například natriummethoxid nebo natriumethoxid. Nejvýhodnější zásadou je uhlíčan alkalického kovu. Reakční teplota je obvykle v rozmezí 0 až 100 °C, s výhodou v rozmezí 40 až 90 °C. Poměr molárního množství hydroxyfenyltetrahydroftalimidu obecného vzorce III k molárnímu množství halogenidu obecného vzorce RY je s výhodou v rozmezí od 1 : 1,0 do 1 : 1,1.

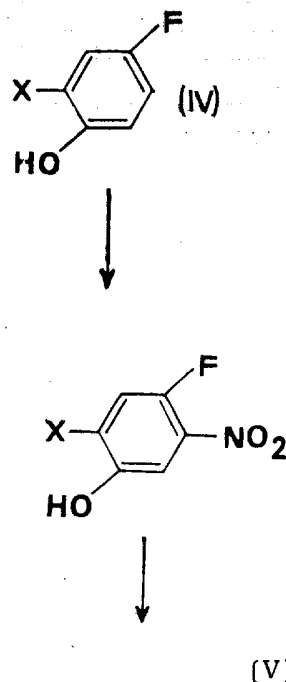
Takto získaný tetrahydroftalimid obecného vzorce I je možno popřípadě přechistit známým postupem, například překrystalováním nebo chromatograficky na koloně.

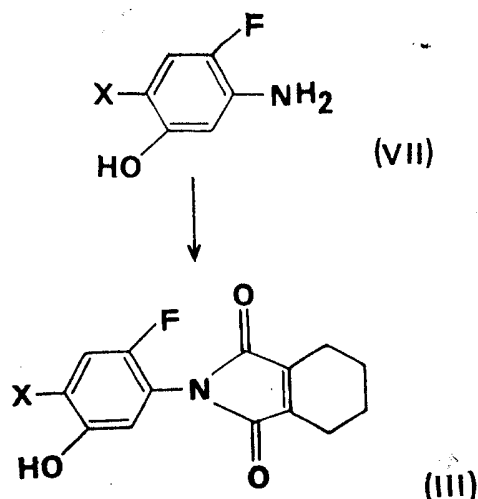
Hydroxyfenyltetrahydroftalimid obecného vzorce III, jenž je výchozí látkou při postupu podle vynálezu je možno připravit z fenolu obecného vzorce IV



kde

X má výše uvedený význam, postupem podle níže uvedeného schématu:



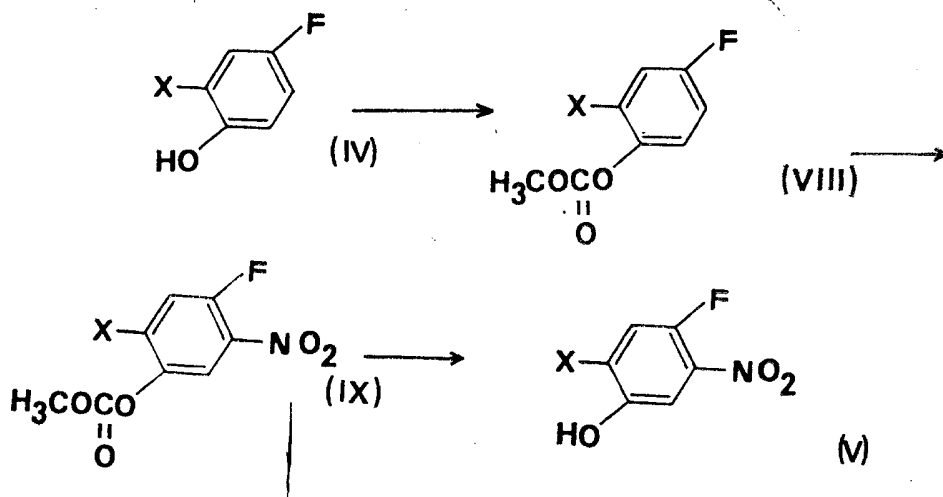


kde

X má výše uvedený význam.

Hydroxyfenyltetrahydroftalimid obecného vzorce III je tedy možno vyrobit z fenolu obecného vzorce IV jeho nitrací, načež se vzniklý nitrofenol obecného vzorce V redukuje a na získaný aminofenol obecného vzorce VII se působí anhydridem kyseliny 3,4,5,6-tetrahydroftalové.

Konverzi fenolu obecného vzorce IV v nitrofenol obecného vzorce V je možno provést známým postupem nitrace fenolu obecného vzorce IV. Obvykle však je výhodnější nepřímá nitrace, která sestává z níže uvedených tří stupňů pro dosažení selektivní nitrace v požadované poloze:



kde

X má výše uvedený význam.

V prvním stupni se fenol obecného vzorce IV přemění ve svou sůl s alkalickým kovem tím, že se na něj působí vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu, například hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného, a vzniklá sůl se nechá reagovat s alkylesterem kyseliny halogenmravenčí, jako je methylester kyseliny chlormravenčí, ve vodě při teplotě v rozmezí 0 až 10 °C. Takto připravený ester obecného vzorce VIII se nitruje směsí koncentrované kyseliny sírové s koncentrovanou kyselinou dusičnou při teplotě místnosti. Pak se vzniklý nitrobenzen obecného vzorce IV hydrolyzuje vodně alkalickým roztokem, jako je například vodný roztok hydroxidu sodného, při teplotě v rozmezí 20 až 120 °C, čímž se získá nitrofenol obecného vzorce V.

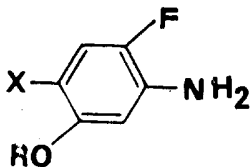
Konverzi nitrofenolu obecného vzorce V v aminofenol obecného vzorce VII je možno provést jakýmkoliv známým redukčním postupem pro přeměnu nitroskupiny v aminoskupinu. Příklady takových redukčních po-

stupů jsou katalytická redukce, redukce práškovým železem, redukce sirníkem sodným, redukce sulforovaným borhydridem sodíku atd. Jako příklad je možno uvést reakci 1 molu nitrofenolu obecného vzorce V se 3 moly vodíku v přítomnosti 0,1 až 0,01 molu kysličníku platičitého v inertním rozpouštědle, jako je ethanol nebo ethylacetát, při teplotě místnosti za atmosférického tlaku, čímž se získá aminofenol obecného vzorce VII. Rovněž se například reakcí 1 molu nitrofenolu obecného vzorce V se 2 až 5 moly práškového železa, jako je redukční železo nebo elektrolytické železo, v 5% roztoku kyseliny octové nebo ve zředěném roztoku kyseliny chlorovodíkové, při teplotě v rozmezí 80 až 100 °C po dobu 1 až 5 hodin získá aminofenol obecného vzorce VII.

Pro přípravu hydroxyfenyltetrahydroftalimidu obecného vzorce III z aminofenolu obecného vzorce VII se tento aminofenol nechá reagovat s anhydridem kyseliny 3,4,5,6-tetrahydroftalové v inertním rozpouštědle, například kyselině octové, za varu pod zpětným chladičem po dobu 1 až 6 hodin, s výhodou 2 až 4 hodin.

Fenol obecného vzorce IV byl však popsán Fingerem a kol. v časopisu J. Am. Chem. Soc., **81**, str. 94 (1959).

V současné době výhodné a v praxi vyhovující provedení přípravy tetrahydroftalimidu obecného vzorce I, jakož i meziproductů včetně meziprojektu obecného vzorce



kde

X má výše uvedený význam, je popsáno v níže uvedených příkladech.

Příklad 1

Příprava tetrahydroftalimidu obecného vzorce I

K roztoku 1 g N-(4-chlor-2-fluor-5-hydroxyfenyl)-3,4,5,6-tetrahydroftalimidu v 10 ml dimethylformamidu se za míchání při teplotě místnosti přidá 0,34 g bezvodého uhlíčitanu draselného. Reakční směs se pak míchá 30 minut při teplotě přibližně 40 °C, načež se k ní přidá 1 g propargylbromidu a vzniklá směs se míchá 3 hodiny při teplotě v rozmezí 50 až 60 °C. Směs se pak ponechá zchladnout na teplotu místnosti, načež se vlije do vody a extrahuje etherem. Etherová vrstva se promyje vodou, vysuší bezvodým síranem sodným a zahustí. Zahuštěný zbytek se přečistí chromatograficky na silikagelu, čímž se získá 0,8 g N-[4-chlor-2-fluor-5-(2-propinyloxy)fenyl]-3,4,5,6-tetrahydroftalimidu (sloučenina č. 10) o teplotě tání 136,4 °C.

Elementární analýza

vypočteno:

61,09 % C, 4,00 % H, 4,20 % N;

nalezeno:

61,18 % C, 4,19 % H, 3,92 % N.

NMR spektrum (CDCl₃) δ (ppm):

1,8 (4H, m),
2,4 (4H, m),
2,55 (1H),
4,7 (1H),
6,95 (1H, d, J = 6 Hz),
7,25 (1H, d, J = 10 Hz).

IR spektrum ν_{nujol} (cm⁻¹): 3260, 1700.

Příklad 2

Příprava tetrahydroftalimidu obecného vzorce I

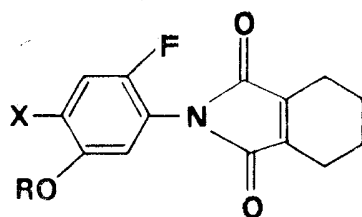
K roztoku 2,95 g N-(4-chlor-2-fluor-5-hydroxyfenyl)-3,4,5,6-tetrahydroftalimidu ve 20 mililitrech dimethylformamidu se přidá 7,6 gramu bezvodého uhlíčitanu draselného a 1,6 g n-amylobromidu v uvedeném pořadí. Výsledná směs se míchá 3 hodiny při teplotě v rozmezí 70 až 80 °C. Pak se přidá voda a směs se extrahuje etherem. Etherová vrstva se promyje vodou, vysuší a odpaří. Zbytek po odpaření se přečistí chromatograficky na silikagelu, čímž se získá 0,63 g N-(4-chlor-2-fluor-5-n-amyloxyfenyl)-3,4,5,6-tetrahydroftalimidu (sloučenina č. 13) o teplotě tání 100,8 °C.

NMR spektrum δ (ppm):

0,9 (3H, t, jako m),
1,5 (4H, m),
1,8 (6H, m),
2,4 (4H, m),
3,9 (2H, t, J = 6 Hz),
6,65 (1H, d, J = 6 Hz),
7,25 (1H, d, J = 10 Hz).

Příklady tetrahydroftalimidu obecného vzorce I, připraveného způsobem podle vynálezu jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I



sloučenina č.	X	R	Fyzikální vlastnosti
1	Cl	iso-C ₃ H ₇ —	teplota tání 81—82 °C
2	Br	iso-C ₃ H ₇ —	teplota tání 116,5—117,5 °C
3	Cl	CH ₃ —	teplota tání 115,2 °C
4	Cl	C ₂ H ₅ —	teplota tání 90—91 °C
5	Cl	n-C ₃ H ₇ —	n _D ²² 1,5472
6	Cl	sek.-C ₄ H ₉ —	n _D ^{23,5} 1,5512
7	Cl	iso-C ₄ H ₉ —	teplota tání 58—59 °C
8	Cl	CH ₂ =CHCH ₂ —	teplota tání 56—57 °C
9	Cl	CH ₂ =CHCH ₂ —	n _D ^{25,5} 1,5512
10	Cl	CH ₃ CH≡CCH ₂ —	teplota tání 136,4 °C
11	Cl	n-C ₄ H ₉ —	teplota tání 74—75 °C
12	Cl	CH ₃ CH≡CCH—	teplota tání 115—116 °C
13	Cl	n-C ₅ H ₁₁ —	teplota tání 100,8 °C
14	Cl	n-C ₆ H ₁₃ —	teplota tání 60—61,6 °C
15	Cl	n-C ₇ H ₁₅ —	n _D ^{25,5} 1,5381
16	Cl	n-C ₈ H ₁₇ —	n _D ^{25,5} 1,5303
17	Cl	iso-C ₅ H ₁₁ —	teplota tání 85—87 °C
18	Br	CH ₃ —	teplota tání 105—106 °C
19	Br	C ₂ H ₅ —	teplota tání 110—111 °C
20	Br	n-C ₃ H ₇ —	teplota tání 76—77 °C
21	Br	sek.-C ₄ H ₇ —	teplota tání 84,5—85,5 °C
22	Br	CH≡CCH ₂ —	teplota tání 127—128 °C
23	Br	CH ₂ =CHCH ₂ —	teplota tání 69—70 °C

Příklad 3

Příprava hydroxyfenyltetrahydroftalimidu obecného vzorce III, kde X znamená Cl

Ve 20 ml kyseliny octové se rozpustí 6,6 gramů 2-chlor-4-fluor-5-aminofenolu a 6 g anhydridu kyseliny 3,4,5,6-tetrahydroftalové, a vzniklý roztok se zahřívá 2 hodiny pod zpětným chladičem. Pak se reakční směs ponechá zchladnout na teplotu místnosti, načež se vlije do ledové vody a extrahuje etherem. Etherový extrakt se promyje nasyceným roztokem hydrouhličitánu sodného a vodou v uvedeném pořadí, pak se vysuší bezvodým síranem hořečnatým a zahustí. Zbytek po zahuštění se chromatograficky přečistí na silikagelu, čímž se získají 4,0 g N-(4-chlor-2-fluor-5-hydroxyfenyl)-3,4,5,6-tetrahydroftalimidu o teplotě tání 151 °C.

NMR spektrum (CDCl₃, D₆-DMSO) δ (ppm):

1,5—2,0 (4H, m),
2,1—2,6 (4H, m),
6,8 (1H, d, J = 6 Hz),
7,15 (1H, d, J = 10 Hz).

IR spektrum ν_{max} (cm⁻¹): 3380, 1680.

Příklad 4

Příprava hydroxyfenyltetrahydroftalimidu obecného vzorce III, kde X znamená Br

Postupem podle příkladu 3, avšak za použití 2-brom-4-fluor-5-aminofenolu místo 2-chlor-4-fluor-5-aminofenolu se připraví N-(4-brom-2-fluor-5-hydroxyfenyl)-3,4,5,6-tetrahydroftalimid o teplotě tání v rozmezí 167 až 168 °C.

NMR spektrum (CDCl₃, D₆-DMSO) δ (ppm):

1,5—2,0 (4H, m),
2,1—2,7 (4H, m),
6,8 (1H, d, J = 6 Hz),
7,25 (1H, d, J = 10 Hz).

IR spektrum ν_{max} (cm⁻¹): 3380, 1690.

Příklad 5

Příprava aminofenolu obecného vzorce VII, kde X znamená Cl

Suspenze 9,17 g 2-chlor-4-fluor-5-nitrofenolu a 500 mg kysličníku platichitého ve 120 mililitrech ethanolu se podrobí katalytické redukci vodíkem při teplotě místnosti a za atmosférického tlaku tak dlouho, až se pohltí určené množství vodíku. Pak se katalyzátor odfiltruje a filtrát se zahustí. Zbytek po zahuštění se extrahuje etherem. Etherová vrstva se zahustí, čímž se získá 6,6 g 3-amino-6-chlor-4-fluorfenolu o teplotě tání v rozmezí 145 až 146 °C (za rozkladu).

NMR spektrum (CDCl_3 , D_6 -DMSO) δ (ppm):
6,4 (1H, d, $J = 8$ Hz),
6,85 (1H, d, $J = 11$ Hz).

IR spektrum $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$ (cm^{-1}): 3400, 3320.

Příklad 6

Příprava aminofenolu obecného vzorce VII, kde X znamená Br

Postupem podle příkladu 5, avšak za použití 2-brom-4-fluor-5-nitrofenolu místo 2-chlor-4-fluor-5-nitrofenolu se získá 3-amino-6-brom-4-fluorfenol o teplotě tání v rozmezí 129 až 130,5 °C (za rozkladu).

NMR spektrum (CDCl_3 , D_6 -DMSO) δ (ppm):
6,57 (1H, d, $J = 8$ Hz),
7,1 (1H, d, $J = 11$ Hz).

IR spektrum $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$ (cm^{-1}): 3400, 3320.

Příklad 7

Příprava nitrofenolu obecného vzorce V, kde X znamená Cl

K roztoku 27,7 g hydroxidu sodného ve 450 ml vody se přidá 83,4 g 2-chlor-4-fluorfenolu a při teplotě pod 10 °C se přikape 69,2 g methylesteru kyseliny chlormravenčí. Vyloučené krystaly se odfiltrují a promyjí vodou, čímž se získá 134,8 g methylesteru kyseliny (2-chlor-4-fluorfenyl)mravenčí o teplotě tání v rozmezí 69 až 71 °C.

Získaných 134,8 g methylesteru kyseliny (2-chlor-4-fluorfenyl)mravenčí, připraveného postupem popsaným v předchozím odstavci, se suspenduje v 50 ml koncentrované kyseliny sírové. K této suspenzi se při teplotě přibližně 30 °C přidá směs 50 ml koncentrované kyseliny sírové s 50 ml koncentrované kyseliny dusičné, a tato směs se míchá při uvedené teplotě po 1 hodinu. Pak se reakční směs vlije do ledové vody, vyloučené krystaly se odfiltrují a promyjí vo-

dou. Získá se tak 143 g methylesteru kyseliny (2-chlor-4-fluor-5-nitrofenyl)mravenčí o teplotě tání v rozmezí 53 až 55 °C.

Výše získaný produkt se přidá k roztoku 27 g hydroxidu sodného ve 300 ml vody a vzniklá směs se zahřívá 4 hodiny pod zpětným chladičem. Za použití celitu (filtrační pomůcka) se vyloučené nerozpustné podíly odfiltrují a filtrát se okyslí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Vyloučené krystaly se odfiltrují a promyjí vodou, čímž se získá 76,3 g 2-chlor-4-fluor-5-nitrofenolu o teplotě tání v rozmezí 106 až 107 °C.

NMR spektrum (CDCl_3 , D_6 -DMSO) δ (ppm):
7,25 (1H, d, $J = 10$ Hz),
7,64 (1H, d, $J = 6$ Hz).

IR spektrum $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$ (cm^{-1}): 3370.

Příklad 8

Příprava nitrofenolu obecného vzorce V, kde X znamená Br

K roztoku 7 g hydroxidu sodného ve 100 mililitrech vody se přidá 28 g 2-brom-4-fluorfenolu a ke vzniklé směsi se při teplotě pod 10 °C přikape methylester kyseliny chlormravenčí. Vyloučené krystaly se odfiltrují a promyjí vodou, čímž se získá 41 g methylesteru kyseliny (2-brom-4-fluorfenyl)mravenčí o teplotě tání 80,7 °C.

Takto získaný methylester kyseliny (2-brom-4-fluorfenyl)mravenčí se suspenduje ve 13 ml koncentrované kyseliny sírové. Ke vzniklé suspenzi se při teplotě přibližně 30 stupňů Celsia přidá směs 13 ml koncentrované kyseliny sírové se 13 ml koncentrované kyseliny dusičné. Vzniklá směs se míchá 30 minut, načež se vlije na rozdrcený led. Vyloučené krystaly se důkladně promyjí vodou, čímž se získá 38,3 g žlutých krystalů methylesteru kyseliny (2-brom-4-fluor-5-nitrofenyl)mravenčí o teplotě tání v rozmezí 63,5 až 64,5 °C.

Takto získaný produkt se zahřívá 3 hodiny pod zpětným chladičem spolu s 6,2 g hydroxidu sodného a 100 ml vody. Nerozpustné podíly se odfiltrují a filtrát se okyslí kyselinou chlorovodíkovou. Vyloučené krystaly se odfiltrují a promyjí vodou, čímž se získá 25 g 2-brom-4-fluor-5-nitrofenolu o teplotě tání v rozmezí 126 až 127 °C.

NMR spektrum (CDCl_3 , D_6 -DMSO) δ (ppm):
7,42 (1H, d, $J = 10$ Hz),
7,65 (1H, d, $J = 6$ Hz).

IR spektrum $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$ (cm^{-1}): 3450.

Při použití tetrahydroftalimidů obecného vzorce I v praxi se tyto sloučeniny mohou aplikovat jako takové nebo v jakémkoliv ap-

likační podobě, jako jsou například smáčitelné prášky, emulgovatelné koncentráty, granulát, suspenze nebo popraše.

Při výrobě těchto aplikačních forem je možno použít tuhého nebo kapalného nosiče. Jako tuhé nosiče se hodí minerální práškové látky (například kaolin, bentonit, montmorillonit, mastek, rozsvivková zemina, slída, vermikulit, sádra, uhličitán amonný, apatit, syntetický hydroxid křemičitý obsahující vodu), rozmělněné rostlinné látky (například sójová moučka, pšeničná mouka, dřevná moučka, tabáková moučka, škrob, krystalová celulóza), vysokomolekulární sloučeniny (například ropné pryskyřice, polyvinylchlorid, damarová pryskyřice, ketonová pryskyřice), kysličník hlinitý, vosk apod.

Pokud jde o kapalné nosiče, je jako příklad možno uvést alkoholy (například methanol, ethanol, ethylenglykol, benzylalkohol), aromatické uhlovodíky (například toluen, benzen, xylen, methylnaftalen), halogenované uhlovodíky (například chloroform, chlorid uhličitý, monochlorbenzen), ethery (například chloroform, chlorid uhličitý, monochlorbenzen), ethery (například dioxan, tetrahydrofuran), ketony (například aceton, methylethylketon, cylohexanon), estery (například ethylacetát, butylacetát, ethylenglykolacetát), amidy kyseliny (například dimethylformamid), nitrily kyselin (například acetonitril), etheralkoholy (například ethylenglykolethylether), vodu apod.

Povrchově aktivními činidly, použitými pro emulgování, dispergování nebo rozptýlení mohou být kterékoliv z neiontových, aniontových, kationtových a amfoterních typů těchto činidel. Příklady povrchově aktivních činidel zahrnují polyoxyethylenalkyl-ethery, polyoxyethylenalkylarylethery, polyoxyethylenové estery mastných kyselin, sorbitanové estery mastných kyselin, polyoxyethylen-sorbitanové estery mastných kyselin, polymery oxyethylenu s oxypropylenem, polyoxyethylenalkylfosfáty, soli mastných kyselin, alkylsulfáty, alkylsulfonáty, alkylarylsulfonáty, alkylfosfáty, polyoxyethylen-alkylsulfáty, kvartérní amoniové soli apod. Avšak povrchově aktivní činidla, používaná v prostředku podle vynálezu, nejsou samozřejmě omezena na tyto sloučeniny. Je-li to nutné, je rovněž možno použít želatiny, kaseinu, alginátu sodného, škrobu, agaru, polyvinylalkoholu, kyseliny ligninsulfonové apod., jakožto pomocného činidla.

Při přípravě herbicidního prostředku podle vynálezu je možno použít tetrahydroftalimidu obecného vzorce I v hmotnostním množství v rozmezí od 1 do 95 % s výhodou od 3 do 80 %.

Tetrahydroftalimidu obecného vzorce I, obsaženého v prostředku podle vynálezu jako účinná látka, je možno použít společně s jinými herbicidy pro zlepšení herbicidní účinnosti těchto herbicidů a v některých případech je možno očekávat synergický úči-

nek. Dále je možno uvedené tetrahydroftalimidy obecného vzorce I používat v kombinaci s insekticidy, nematocidy, fungicidy, regulátory růstu rostlin nebo umělými hnojivy, jako to odpovídá potřebě v jednotlivých případech.

Aplikační množství tetrahydroftalimidu obecného vzorce I může být různé podle toho, který tetrahydroftalimid se použije, dále podle druhu pěstované užitkové plodiny, podle způsobu aplikace atd. Zpravidla se však pracuje s aplikační dávkou v rozmezí od 0,01 až 5 kg, s výhodou od 0,05 do 3 kg aktivní složky na 1 ha.

V dále uvedených příkladech jsou popsány formulace herbicidního prostředku podle vynálezu, vhodné pro praktické použití. Díly a procenta v nich uvedené jsou hmotnostní.

Příklady formulací

Příklad 1

80 dílů sloučeniny č. 1, 2 nebo 3, 3 díly alkylsulfátu, 2 díly ligninsulfonátu a 15 dílů hydroxidu křemičitého obsahujícího vodu se během rozmělnování spolu důkladně promísí, čímž se získá smáčitelný prášek.

Příklad 2

10 dílů sloučeniny č. 1, 2, nebo 5, 3 díly alkylarylsulfátu, 7 dílů polyoxyethylenalkylaryletheru, 60 dílů cyklohexanonu a 20 dílů xyleny se během rozmělnování spolu důkladně promísí, čímž se získá emulgovatelný koncentrát.

Příklad 3

5 dílů sloučeniny č. 1 nebo 2, 1 díl hydroxidu křemičitého obsahujícího vodu, 35 dílů bentonitu a 59 dílů kaolinu se během rozmělnování spolu dobře promísí. Vzniklá směs se pak prohněte s vodou, granuluje a vysuší, čímž se získá granulát.

Příklad 4

3 díly sloučeniny č. 1, 2 nebo 3, 0,3 dílu isopropylfosfátu, 66,7 dílu kaolinu a 30 dílů mastku se během rozmělnování spolu důkladně promísí, čímž se získá popraš.

Příklad 5

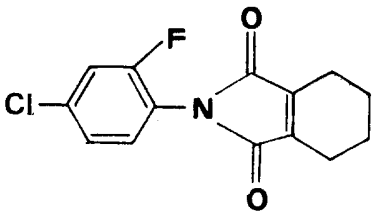
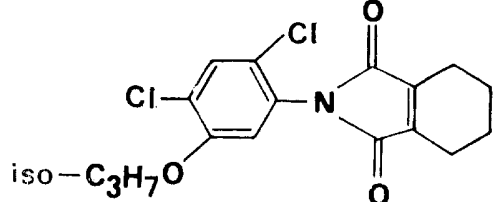
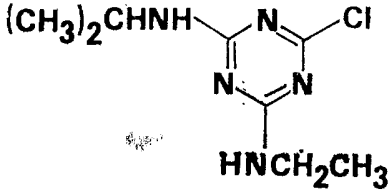
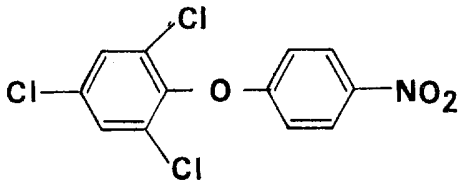
20 dílů sloučeniny č. 14 se smísí s 60 díly vodného roztoku obsahujícího 3 % polyoxyethylen-sorbitanového monoesteru kyseliny laurové a vzniklá směs se rozmělnuje, až velikost částic aktivní složky je menší než 3 mikrony. Pak se přidá 20 dílů vodného roztoku obsahujícího 3 % alginátu sodného jakožto dispersní činidlo, čímž se získá suspenze.

Použití tetrahydroftalimidů obecného vzorce I jakožto herbicidů je popsáno v dále uvedených příkladech, přičemž se fytotoxicita vůči užitkovým plodinám a herbicidní účinnost na plevely vyhodnotí takto: Nadzemní části testovaných rostlin se odříznou a zváží (hmotnost v čerstvém stavu); určí se poměr hmotnosti ošetřených rostlin v čerstvém stavu k hmotnosti neošetřených rostlin rovněž v čerstvém stavu, kterýžto poměr se vyjádří v %, přičemž se za základ

(100) vezme hmotnost neošetřených rostlin v čerstvém stavu; poškození užitkových plodin a herbicidní účinnost se vyhodnotí podle stupnice uvedené v následující tabulce. Jmenovité hodnoty stupnice fytotoxicity, 0 a 1, a hodnoty herbicidního účinku, 5 a 4, se zpravidla považují za uspokojivé pro ochranu užitkových plodin, resp. při potírání plevelů. Jmenovité hodnoty při samotném polním testu s rýží se vypočtou z hmotnosti sušiny testovaných rostlin.

jmenovitá hodnota	hmotnost v čerstvém stavu (v procentech hodnot, zjištěných na neošetřené parcele)	
	užitková plodina	plevely
5	0—39	0
4	40—59	1—10
3	60—79	11—20
2	80—89	21—40
1	90—99	41—60
0	100	61—100

V dále uvedených testovacích příkladech je použito těchto kontrolních sloučenin:

sloučenina č.	strukturní vzorec	poznámky
A		patentový spis USA č. 4 032 326
B		britský patentový spis č. 2 046 754 A
C		atrazin
D		chlornitrofen

Testovací příklad 1

Lísky z plastické hmoty o rozměrech 35 centimetrů × 25 cm × 10 cm se naplní ornicí a do jednotlivých lísek se pak odděleně nasejí semena kukuřice, mračníku, plstnatého, slunečnice, Cassia obtusifolia, povijnice, katránu a ptačince žabince a lísky se ponechají 2 týdny ve skleníku. Vždy dvě lísky se vloží do rámu o rozměrech 50 cm × 100 cm × 40 cm a listí testovaných rostlin se shora postříká daným množstvím testované sloučeniny pomocí malé ruční stříkač-

ky. Po postříkání se testované rostliny ponechají další 3 týdny růst ve skleníku, načež se stanoví herbicidní účinnost a fytotoxicita. Výsledky jsou uvedeny v tabulce IV. Při této aplikaci na listy jsou testované sloučeniny formulovány jakožto emulgovatelný koncentrát, připravený podle výše uvedeného příkladu 2 formulací a aplikují se po rozptýlení ve 25 ml vody za přidání disperzního činidla. V době ošetření jsou testované rostliny ve stadiu 1 až 3 listů a jsou 2 až 20 cm vysoké.

Tabulka IV

sloučenina č.	dávková- ní (hmot- nostní množství účinné složky kg/ha)	herbicidní účinnost						
		fytoxi- cita kukuřice	mračník plstnatý	slunečnice	Cassia ob- tusifolia	povijnice	katrán	ptačinec - žabinec
1	0,25	1	5	5	5	5	5	5
	0,125	1	5	5	5	5	5	4
	0,063	0	5	5	4	5	4	3
2	0,25	1	5	5	5	5	5	5
	0,125	1	5	5	5	5	5	4
	0,063	0	5	4	3	5	4	3
10	0,125	1	5	5	5	5	5	5
	0,063	0	5	5	4	5	5	4
	0,032	0	5	5	4	5	3	3
22	0,125	1	5	5	5	5	5	5
	0,063	1	5	5	4	5	5	4
	0,032	0	5	4	3	5	5	3
A	1,0	3	5	5	4	5	5	2
	0,5	3	5	5	4	5	4	1
	0,25	2	5	4	3	4	3	1
B	0,125	1	3	2	1	3	2	0
	10	3	5	5	4	5	5	3
	5	2	5	5	3	4	4	2
C	2,5	2	4	4	2	4	3	1
	1,25	0	2	3	0	2	1	0
	10	0	5	5	2	5	5	5
	5	0	3	5	0	4	5	5

Testovací příklad 2

Kádinky z plastické hmoty o průměru 10 centimetrů a výšce 10 cm se naplní ornicí a do jednotlivých kádinek se pak odděleně nasejí semena kukuřice, ježatky kuří nohy, ovsa hluchého, katránu a mračníku plstnatého a kádinky se pak ponechají růst 2 týdny ve skleníku. Listí testovaných rostlin se pak malou ruční stříkačkou postříká daným množstvím testované sloučeniny. Po

postříkání se testované rostliny ponechají další 3 týdny růst ve skleníku, načež se stanoví herbicidní účinnost. Výsledky jsou uvedeny v tabulce V. Při této aplikaci na listy jsou testované sloučeniny formulovány jakožto emulgovatelný koncentrát, připravený podle výše uvedeného příkladu 2 formulací a aplikují se v postříkovém objemu 500 l/ha rozptýlením ve vodě za přidání disperzního činidla.

Tabulka V

sloučenina č.	dávkování (hmotnostní množství účinné složky) kg/ha	fytotoxicity		herbicidní účinnost			
		kukuřice	ježatka kuří noha	oves hluchý	katrán	mračník plstnatý	
3	0,5	1	5	5	5	5	
	0,125	0	1	1	5	5	
4	0,5	1	5	5	5	5	
	0,125	0	3	3	5	5	
5	0,5	1	5	5	5	5	
	0,125	0	4	4	5	5	
6	0,5	1	5	5	5	5	
	0,125	0	1	2	4	5	
7	0,5	0	4	4	5	5	
	0,125	0	2	1	3	5	
8	0,5	1	5	5	5	5	
	0,125	1	4	4	5	5	
9	0,5	1	5	5	5	5	
	0,125	0	5	4	5	5	
10	0,5	1	5	5	5	5	
	0,125	1	5	5	5	5	
11	0,5	0	4	3	5	5	
	0,125	0	3	1	4	5	
12	0,5	1	5	5	5	5	
	0,125	1	5	5	5	5	
18	0,5	1	5	5	5	5	
	0,125	1	2	1	4	5	
19	0,5	1	5	5	5	5	
	0,125	0	2	2	5	5	
20	0,5	1	5	5	5	5	
	0,125	0	3	3	5	5	
21	0,5	1	5	5	5	5	
	0,125	0	2	2	5	5	
22	0,5	1	5	5	5	5	
	0,125	0	3	4	5	5	
23	0,5	1	5	5	5	5	
	0,125	1	4	5	5	5	
A	0,5	2	3	1	5	5	
	0,125	1	1	0	3	3	
B	0,5	1	2	1	3	5	
	0,125	0	0	0	2	5	

Testovací příklad 3

Semeny kukuřice a širokolistých plevelů, jako je řepeň, šrucha zelná a povijnice, se osije pole, předem rozdělené na záhony, z nich každý má šířku 1 m. V době, kdy kukuřice vyroste do stadia 6 listů a širokolisté plevely do stadia 2 až 5 listů se listy testovaných rostlin shora postříkají pomocí

malé ruční stříkačky daným množstvím testované sloučeniny formulované jako emulgovatelný koncentrát, připravený podle příkladu 2 formulace a dispergovaný ve vodě, v postřikovém objemovém množství 500 litrů/ha, načež se postřik ještě třikrát opakuje. Herbicidní účinnost a fytoxicita se určují 3 týdny po ošetření rostlin. Výsledky jsou uvedeny v tabulce VI.

Tabulka VI

slouč. č.	dávkování (hmotnostní množství účinné složky), kg/ha	fytotoxicita		Herbicidní účinnost		
		kukuřice	řepěň	šrucha zelná	povijnice	
1	0,063	1	5	5	5	
	0,032	1	5	5	4	
	0,016	0	5	5	3	
10	0,063	2	5	5	5	
	0,032	1	5	5	4	
	0,016	1	5	5	4	
13	0,063	0	5	5	4	
	0,032	0	4	5	3	
	0,016	0	4	5	2	
A	0,125	1	4	3	2	
	0,063	0	1	2	2	
B	0,125	1	4	4	4	
	0,063	1	2	3	3	

Testovací příklad 4

Lísy z plastické hmoty o rozměrech 35 centimetrů × 25 cm × 15 cm se naplní ornicí a osejí semeny povijnice, mračníku plstnatého a Cassia obtusifolia, jakož i semeny kukuřice. Dané množství testovaných sloučenin formulovaných jako smáčitelný

prášek podle příkladu 1 formulace, se disperguje ve vodě a vzniklou disperzí se v postřikovém objemovém množství 500 l/ha pokropí povrch ornice. Po postřiku se lísy umístí do skleníku, kde se rostliny ponechají růst 20 dní, načež se zjistí herbicidní účinnost a fytotoxicita. Výsledky jsou uvedeny v tabulce VII.

Tabulka VII

slouče- nina č.	dávkování (hmotnostní množství účinné složky), kg/ha	fytotoxicita		herbicidní účinnost		
		kukuřice	povijnice	Cassia ob- tusifolia	mračník plstnatý	
4	1	0	4	5	5	
	0,5	0	4	4	5	
5	1	0	5	5	5	
	0,5	0	4	4	5	
6	1	0	5	4	5	
	0,5	0	4	4	5	
7	1	0	5	4	5	
	0,5	0	4	4	5	
8	1	0	5	4	5	
	0,5	0	4	4	5	
9	1	1	5	4	5	
	0,5	0	4	4	5	
11	1	0	4	4	5	
	0,5	0	4	4	5	
12	1	0	5	4	5	
	0,5	0	4	4	5	
A	1	3	0	1	4	
	0,5	2	0	0	3	
B	1	0	0	1	3	
	0,5	0	0	0	1	

Testovací příklad 5

Kelímky z plastické hmoty o průměru 10 centimetrů a výšce 10 cm se naplní ornici a pak se odděleně osijí semeny kukuřice, bavlníku a sójového bobu jakož i semeny povijnice, mračníku plstnatého, čiroku halepského a bér zeleného. Malou ruční stříkačkou se povrch ornice postříká daným množstvím testované sloučeniny. Po postři-

ku se testované rostliny nechají růst 20 dní ve skleníku, načež se stanoví herbicidní účinnost a fytotoxicita. Výsledky jsou uvedeny v tabulce VIII. Při tomto preemergentním ošetření jsou testované sloučeniny formulovány jako emulgovatelné koncentráty, připravené podle příkladu 2 formulace, a aplikují se v postřikovém objemovém množství 500 l/ha dispergováním ve vodě za přídatku dispergačního činidla.

Tabulka VIII

sloučena č.	dávková-ní (hmot-nostní množství účinné složky), kg/ha	fytoxicita				herbicidní účinnost			
		kukuřice	bavlník	sójový bob	povijnice	mračník plstnatý	čirok halepský	bér zelený	
3	1	2	2	0	5	5	5	5	
	0,25	1	0	0	4	5	5	4	
4	1	1	0	0	4	5	5	5	
	0,25	0	0	0	4	5	4	4	
5	1	1	—	—	4	5	5	5	
	0,25	0	—	—	4	5	4	4	
10	1	1	2	—	5	5	5	5	
	0,25	1	0	—	4	5	4	4	
18	1	1	—	0	5	5	5	5	
	0,25	0	0	0	—	5	5	5	
19	1	0	1	1	5	5	5	5	
	0,25	0	0	0	—	4	4	4	
20	1	0	0	1	4	5	4	4	
	0,25	0	0	0	—	4	4	4	
21	1	0	1	1	5	5	4	4	
	0,25	0	0	0	—	4	4	—	
22	1	1	2	2	5	5	5	5	
	0,25	0	1	0	4	5	4	4	
23	1	0	—	—	4	5	4	4	
	0,25	0	—	—	—	4	4	4	
A	1	2	—	—	2	5	3	4	
	0,25	0	—	—	1	4	1	1	
B	2	1	—	—	1	3	2	0	
	0,5	0	—	—	0	1	1	0	

Testovací příklad 6

Lísky z plastické hmoty o rozměrech 35 centimetrů × 25 cm × 15 cm se naplní ornici a osijí semeny povijnice, mračníku plstnatého, durmanu panenské okurky, Sesbania exaltata, Sida spinosa, Cassia obtusifolia, bér zeleného, rosičky krvavé a čiroku halepského, jakož i semeny bobu sójového. Dané množství testované sloučeniny,

formulované jako smáčitelný prášek podle příkladu 1 formulace a dispergované ve vodě, se pomocí malé ruční stříkačky v rozstřikovém objemovém množství 500 l/ha nastříká na povrch ornice. Po ošetření se lísky vnesou do skleníku, kde se rostliny ponechají růst 20 dnů, načež se zjišťuje fytotoxicita a herbicidní účinnost.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce IX.

Tabulka IX

sloučenina č.	dávkování (hmotnostní množství účinné složky), kg/ha	fytotoxicity sójový bob	povijnice plstnatý	mračník durman	panenská okurka	herbicidní účinnost				rosička krvavá	čirok halepský
						Sesbania exaltata	Sida spinosa	Cassia ob- tusifolia	bér zelený		
3	0,9	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5
18	0,3	0	4	5	5	5	5	4	5	5	5
A	0,9	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0,3	0	4	5	5	4	5	4	5	5	5
B	2	2	1	5	5	5	5	2	5	5	5
	1	1	0	5	4	3	5	1	5	5	4
	2	0	0	5	4	2	4	2	4	4	3
	1	0	0	4	4	1	3	0	3	3	2

Testovací příklad 7

Semeny kukuřice, řepně, povijnice, mrač-níku plstnatého, durmanu panenské okur-ky, ambrosie, rdesna, laskavce ohnutého a bérů zeleného se osije pole, předem rozdě-lené na záhony, každý o šířce 1 m. Pak se záhony rozdělí na parcely o velikosti 3 m² a tyto parcely se postříkají malou ruční stří-

kačkou daných množství testovaných slou-čenin, formulovaných jako emulgovatelné koncentráty podle příkladu 2 formulace, a dispergovaných do vody, v postřikovém ob-jemovém množství 500 l/ha. Postřik se pak ještě třikrát opakuje. Po pěti týdnech růstu rostlin se stanoví herbicidní účinnost a fy-totoxicita. Výsledky jsou uvedeny v tabul-ce X.

Tabulka X

sloučenina č.	dávkování (hmotnostní množství účinné složky), kg/ha	fytotoxicity kukuřice	řepík	povijnice	mračník plstnatý	herbicidní účinnost durman ambrosie panenská okurka	rdesno	laskavec bér zelený ohnutý
1	0,8	0	5	5	5	5	5	5
C	0,4	0	4	5	5	5	5	4
	2	0	0	3	2	5	5	0
	1	0	0	2	1	3	4	0

Testovací příklad 8

Wagnerovy hrnce, každý o ploše 2 dm², se naplní ornicí obsahující semena širokolistých plevelů (například *Monochoria vaginalis*, *Lindernia procumbens*, *Rotala indica*) a semena ježatky kuří nohy a *Scirpus juncoides*, načež se ornice zaleje vodou, až výška vodné vrstvy činí 4 cm. Nyní se do vodou zalité ornice nasázejí rostlinky rýže ve stadiu 3,5 listu a hlízy šípky. Po zasazení se hrnce ponechají dva dny ve skle-

níku, načež se perfúzí do hrnců vnese dané množství testované sloučeniny, formulované jako emulgovatelný koncentrát podle příkladu 2 formulace. Pak se testované rostliny ponechají růst další 3 týdny ve skleníku, načež se stanoví herbicidní účinnost a fytotoxicita. Výsledky jsou uvedeny v tabulce XI. V tomto případě se emulgovatelný koncentrát disperguje ve vodě pro aplikaci v perfúzním objemovém množství 1000 litrů/ha.

Tabulka XI

sloučenina č.	dávkování (hmotnostní množství účinné složky), kg/ha	fytotoxicity rýže	herbicidní účinnost			
			ježatka kuří noha	šírokolistý plevel	<i>Scirpus juncoides</i>	šípka
1	0,25	1	5	5	5	5
	0,125	0	5	5	4	4
2	0,25	1	5	5	5	5
	0,125	0	4	5	4	4
3	0,25	1	5	5	4	5
	0,125	1	4	5	—	4
10	0,25	1	5	5	5	5
	0,125	1	5	5	4	4
22	0,25	1	5	5	5	5
	0,125	1	5	5	4	—
A	0,25	1	2	5	3	0
	0,125	0	1	5	2	0
B	0,25	0	3	5	2	0
	0,125	0	1	5	1	0

Testovací příklad 9

Wagnerovy hrnce, každý o ploše 2 dm², se naplní ornicí a zplaví vodou. Do zaplavené vody se nasází rostlinky rýže ve stadiu tří lístků a hlízy *Echlecharis acicularis* a šípky jakož i semena ježatky kuří nohy, *Monochoria vaginalis* a širokolistých plevelů, a vše se ponechá růst 5 dnů. Jakmile rostlinky počnou klíčit, přikape se do hrnců dané množství testované sloučeniny, formulované jako emulgovatelný koncentrát podle příkladu 2 formulace. Testované rostliny se ponechají růst další tři týdny, načež se zjistí herbicidní účinnost a fytoto-

xicity. Výsledky jsou uvedeny v tabulce XII. Herbicidní účinnost se vyhodnotí stupnicí od 0 do 5. Fytotoxicita užitkových plodin je uvedena podle téže stupnice hodnocení jako herbicidní účinnost.

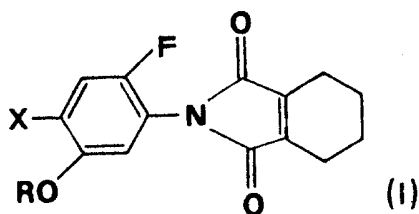
stupnice	procento inhibice růstu (%)
0	0— 9
1	10— 29
2	30— 49
3	50— 69
4	70— 89
5	90—100

Tabulka XII

sloučenina č.	dávkování (hmotnostní množství účinné složky), kg/ha	fytotoxicity		herbicidní účinnost			
		rýže	jeřotka kuří noha	Monochoria vaginalis	široko- listý plevel	Echleo- charis acicularis	šípka
13	0,5	0	5	5	5	5	5
	0,25	0	5	5	5	5	4
	0,125	0	4	5	5	4	3
14	0,5	0	5	5	5	5	5
	0,25	0	5	5	5	4	5
	0,125	0	4	5	5	4	4
15	0,5	0	5	5	5	4	4
	0,25	0	4	5	5	4	4
	0,125	0	4	5	5	3	3
16	0,5	0	5	5	5	4	4
	0,25	0	4	5	5	3	4
	0,125	0	3	5	5	3	3
17	0,5	0	5	5	5	5	5
	0,25	0	5	5	5	4	4
	0,125	0	4	5	5	4	3
A	1	2	4	5	5	4	3
	0,5	1	3	5	5	3	3
	0,25	1	1	4	4	2	2
D	1	1	4	5	5	4	3
	0,5	0	3	4	5	3	1
	0,25	0	2	3	4	1	0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje nejméně jednu sloučeninu obecného vzorce I

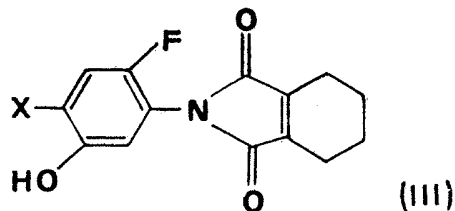


kde

X znamená atom chloru nebo atom bromu a

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku nebo alkinylovou skupinu se 3 až 4 atomy uhlíku, spolu s inertním nosičem.

2. Způsob výroby sloučeniny obecného vzorce I, obsažené jako účinná složka v herbicidním prostředku podle bodu 1, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce III



kde

X má význam uvedený v bodu 1, nechá reagovat s halogenidem obecného vzorce

R—Y,

kde

R má význam uvedený v bodu 1 a

Y znamená atom chloru, atom bromu nebo atom jódu, v přítomnosti zásady.