

ČESkoslovenská
Socialistická
Republika
(18)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

210604
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/40

(22) Přihlášeno 21 07 78
(21) (PV 4894-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 07 77
(86636) a od 10 03 78 (27244)
Japonsko

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 06 84

(72)
Autor vynálezu

NISHIYAMA RYUZO, TAKATSUKI, HAGA TAKAHIRO a SAKASHITA
NOBUYUKI, KASATSU (Japonsko)

(73)
Majitel patentu

ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD., OSAKA (Japonsko)

(54) Herbicidní prostředek a způsob přípravy účinné látky

1

Vynález se týká nového herbicidního prostředku.

Zejména se týká nových kyselin 4-(5-fluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyalkankarboxylových a jejich derivátů, které jsou použitelné jakožto herbicidně účinné látky v zemědělství a v zahradnictví, jakož i herbicidních prostředků, které uvedené kyseliny a jejich deriváty obsahují; vynález se rovněž týká způsobu kontroly plevelů za použití uvedených herbicidních prostředků.

V posledních letech bylo vyvinuto a uvedeno do praktického použití značné množství nových herbicidních prostředků. V důsledku aplikace těchto herbicidních prostředků došlo k úspoře práce a ke zvýšení produkce v zemědělství. Nicméně je stále trvající poptávka po dalších nových herbicidních prostředcích, které by měly snížený škodlivý účinek na kulturní plodiny při zachovalém nebo zvýšeném herbicidním účinku na nežádoucí rostliny a které by nezamořovaly zemědělské pozemky škodlivými chemickými látkami.

Tak například kyseliny fenoxyalkankarboxylové, jejichž příkladným představitelem je kyselina 2,4-dichlorfenoxykarboxylová a které jsou již delší čas známy, mají znamenitý herbicidní účinek na širokolisté

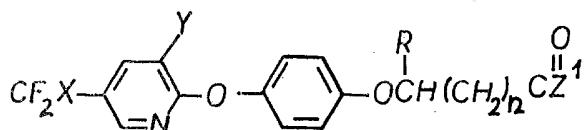
plevely a nacházejí stále široký okruh uplatnění. Nicméně tyto fenoxyalkankarboxylové kyseliny vykazují pouze nízký stupeň herbicidní účinnosti vůči travinovitým plevelům, které přicházejí jako škodlivé plevely hlavně v úvahu; uvedené fenoxyalkankarboxylové kyseliny jsou rovněž fyto-toxiccké vůči širokolistým kulturním plodinám včetně mnoha druhů obilí a pěstěných stromů. Vzhledem k omezené univerzálnosti těchto herbicidně účinných kyselin je možné tyto herbicidně účinné látky použít vždy jen s určitým omezením.

Proto byly v posledních letech navrženy jako herbicidy kyseliny 4-fenoxyalkankarboxylové, které jsou herbicidně účinné i proti travinovitým plevelům a nejsou fyto-toxiccké vůči širokolistým kulturním plodinám; tyto herbicidně účinné látky jsou například popsány v USA-patentovém spisu 3 954 442.

Další zlepšení vlastností tohoto typu herbicidně účinných sloučenin je popsáno v USA patentovém spisu 4 046 553, avšak ani zde popsané sloučeniny nemají zcela uspokojující vlastnosti.

Předmětem vynálezu je herbicidní prostředek, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje herbicidně účinné množství alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I,

210604



(I)

ve kterém znamená

X atom fluoru nebo atom chloru,
Y atom vodíku nebo atom chloru,
n číslo 0 nebo 2,

R atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,

Z¹ hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy, jejíž alkylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu, alkoxyalkoxylovou skupinu, kde každá alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, alkenyloxykskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, alkinyloxykskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, cykloalkoxylovou skupinu; se 3 až 6 atomy uhlíku, jejíž cykloalkylový zbytek může být substituován alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxykarbonylalkoxylovou skupinu, kde každá alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, fenoxykskupinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, benzyloxykskupinu, glycidyloxykskupinu, alkylthioskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkenylthioskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, fenylthioskupinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, aminovou skupinu, alkylaminovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxykarbonylmethylaminovou skupinu, kde alkylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, hydroxykarbonylmethylaminovou skupinu, anilinovou skupinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu, pyridin-2-ylaminovou skupinu, -O-kation nebo atom halogenu,

a zemědělsky přijatelnou příslušnu.

Herbicidní prostředek s výhodou obsahuje herbicidně účinné množství alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém znamená

X atom fluoru,

Y atom vodíku nebo atom chloru,

R methylovou skupinu,

n 0,

Z¹ hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy, jejíž alkylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu, alkoxyalkoxylovou skupinu, kde každá alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, alkenyloxykskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, alkinyloxykskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, cykloalkoxylovou skupinu se 3 až 6 uhlíkovými atomy, je-

jíž cykloalkylový zbytek může být substituován alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, fenoxykskupinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, benzyloxykskupinu, glycidyloxykskupinu nebo -O-kation.

Herbicidní prostředek podle vynálezu obzvláště s výhodou obsahuje herbicidně účinné množství alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém znamená

X atom fluoru,

Y atom vodíku nebo atom chloru,

R methylovou skupinu,

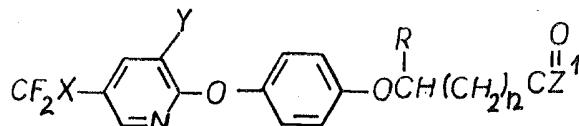
n 0,

Z¹ hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkenyloxykskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, cykloalkoxylovou skupinu se 3 až 6 uhlíkovými atomy nebo -O-kation.

Herbicidní prostředek podle vynálezu s výhodou obsahuje herbicidně účinné množství

- kyseliny α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]-propionové,
- kyseliny α -[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]-propionové,
- α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionátu sodného,
- α -[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionátu sodného,
- methyl- α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionátu,
- methyl- α -[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionátu,
- ethyl- α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-fenoxy]propionátu, jakož i
- ethyl- α -[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionátu.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby výše uvedené účinné látky obecného vzorce I,



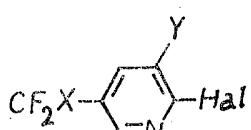
(II)

ve kterém znamená

X atom fluoru nebo atom chloru,
Y atom vodíku nebo atom chloru,
Z atom vodíku, methylovou skupinu nebo
ethylovou skupinu,
n 0 nebo 2,

Z¹ hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy, jejíž alkylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu, alkoxyalkoxylovou skupinu, kde každá alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, alkenyloxykskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, alkinyloxykskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, cykloalkoxylovou skupinu se 3 až 6 uhlíkovými atomy, jejíž cykloalkylový zbytek může být substituován alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxykarbonylalkoxylovou skupinu, kde každá alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, fenoxyskupinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, benzyloxykskupinu, glycidyloxykskupinu, alkylthioskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkenylthioskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, fenyethylthioskupinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, aminovou skupinu, alkylaminovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxykarbonylmethylaminovou skupinu, kde alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, hydroxykarbonylmethylaminovou skupinu, anilinovou skupinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu, pyridin-2-ylaminovou skupinu, -O-kation nebo atom halogenu,

jehož podstata spočívá v tom, že se nejdříve kondenzuje 2-halogen-5-fluormethylpyridin obecného vzorce II,



(II)

ve kterém

Hal znamená atom halogenu,
X a Y mají výše uvedený význam,

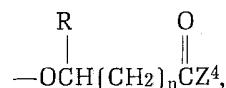
a substituovaný fenol obecného vzorce III,



(III)

ve kterém

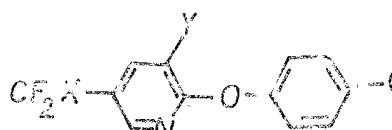
Q znamená hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo skupinu



ve které

R a n mají výše uvedený význam a
Z⁴ znamená hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo aminovou skupinu,

v přítomnosti alkalické látky za vzniku substituovaného pyridylfenyletheru obecného vzorce IV,



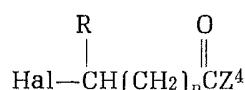
(IV)

ve kterém

X, Y a Q mají výše uvedený význam,
načež se v případě, že Q je jiný než skupina



kondenzuje substituovaný pyridylfenylether obecného vzorce IV a kyselina halogenalkarboxylová nebo její derivát obecného vzorce VII,

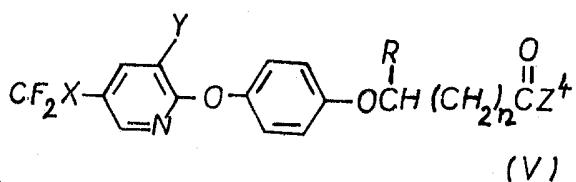


(VII)

ve kterém

Hal, R, n a Z⁴ mají výše uvedený význam,

nebo γ -valerolakton v přítomnosti alkalické látky za vzniku sloučeniny obecného vzorce V,

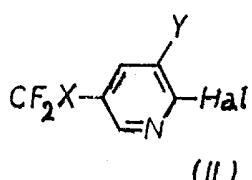


ve kterém

X, Y, R, n a Z^4 mají výše uvedený význam,

nebo její soli, načež se popřípadě převede zbytek Z^4 sloučeniny obecného vzorce V na zbytek Z^1 , kde Z^1 má výše uvedený význam, konvenční metodou pro neutralizační, halogenační, aminační, thioesterifikační, esterifikační nebo reesterifikační reakci.

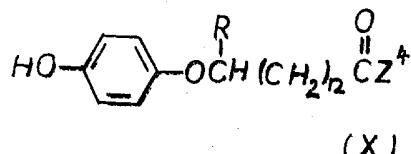
Při způsobu podle vynálezu se s výhodou kondenzuje 2-halogen-5-fluormethylpyridin obecného vzorce II,



ve kterém

Hal, X a Y mají výše uvedený význam,

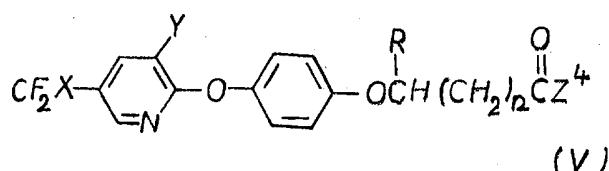
s kyselinou p-hydroxyfenoxyalkankarboxylovou nebo jejím derivátem obecného vzorce X,



ve kterém

N, n a Z^4 mají výše uvedený význam,

v přítomnosti alkalické látky při teplotě alespoň 50 °C po dobu 1 až 20 hodin za vzniku sloučeniny obecného vzorce V,

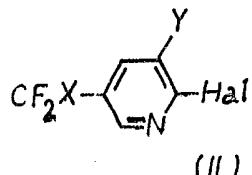


ve kterém

X, Y, R, n a Z^4 mají výše uvedený význam,

načež se popřípadě převede zbytek Z^4 sloučeniny obecného vzorce V na zbytek Z^1 , kde Z^1 má výše uvedený význam, o sobě známou metodou pro neutralizační, aminační, thioesterifikační, esterifikační nebo reesterifikační reakci.

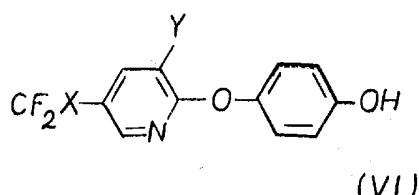
Způsob podle vynálezu může být s výhodou také prováděn tak, že se kondenzuje 2-halogen-5-fluormethylpyridin obecného vzorce II,



ve kterém

Hal, X a Y mají význam uvedený výše,

a hydrochinon v přítomnosti alkalické látky při teplotě alespoň 50 °C po dobu 1 až 20 hodin za vzniku substituovaného pyridyl-p-hydroxyfenoyletheru obecného vzorce VI,



ve kterém

X a Y mají výše uvedený význam,

načež se kondenzuje sloučenina obecného vzorce VI s kyselinou halogenalkankarboxylovou nebo jejím derivátem obecného vzorce VII,

načež se popřípadě převede zbytek Z^4 sloučeniny obecného vzorce V na zbytek Z^1 , který má výše uvedený význam, o sobě známou metodou pro neutralizační, halogenovační, amínační, thioesterifikační, esterifikační nebo reesterifikační reakci.

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou při první a druhé kondenzaci použije jako alkalické látky hydroxidu alkalického kovu nebo uhličitanu alkalického kovu.

Sloučenina obecného vzorce I, která je podle vynálezu použitelná jakožto herbicidně účinná látka, je nová sloučenina a vykazuje jedinečnou herbicidní účinnost, která se odlišuje od herbicidní účinnosti dosud známých typů herbicidních sloučenin. Herbicidně účinná sloučenina podle vynálezu má následující tři důležité charakteristiky.

1) Sloučenina obecného vzorce I má silnou selektivní herbicidní účinnost vůči travinovitým plevelům. Proto vzhledem k tomu, že působí jen velmi málo na širokolisté plodiny, může být použita se zárukou všude tam, kde je třeba hubit plevel v přítomnosti širokolistých kulturních plodin, včetně širokolistých obilovin a pěstěných stromů. Jinými slovy lze říci, že sloučenina obecného vzorce I má zcela opačnou selektivitu než výše uvedené známé kyseliny fenoxyalkankarboxylové; tato selektivita je však daleko vyšší než u uvedených kyselin.

2) Sloučenina obecného vzorce I má vysokou translokabilitu v rostlinné struktuře. Tato sloučenina je absorbována listovím a kořeny rostliny, přičemž působuje hlavně hnutí a rozklad meristemických buněk v kolínkách rostliny, což má za následek vysušení, vadnutí a konečně uhynutí rostliny. Proto stačí, když je sloučenina obecného vzorce I aplikována pouze na velmi omezenou část rostliny; i v tomto případě má sloučenina obecného vzorce I silnou herbicidní účinnost, jejímž následkem dojde po aplikaci k vadnutí a uhynutí nežádoucího plevelu.

3) Sloučenina obecného vzorce I má znamenitou prodloužovanou herbicidní účinnost vůči víceletým travinovitým plevelům, přičemž nevykazuje v podstatě žádnou fytotoxicitu vůči bavlníku ve srovnání se známými kyselinami 4-fenoxy- nebo 4-(2-pyridyloxy)fenoxyalkankarboxylovými. Vzhledem k vadnutí a hnutí víceletých travinovitých plevelů, které se obecně hubí jen velmi obtížně, má sloučenina obecného vzorce I vyšší translokabilitu než kyseliny 4-fenoxy- nebo 4-(2-pyridyloxy)fenoxyalkankarboxylové a v každé části rostliny, do které je translokována, působí do té míry, že taková rostlina včetně svých kořenů zvadne a uhyně, čímž je zajištěn i prodloužovaný účinek, bránící vzniku rostliny v průběhu následující sezóny. Proto je sloučenina obecného vzorce obzvláště vhodná k vykořenění nežádoucích rostlin nejménším možným počtem aplikací herbicidu.

Ve výše uvedeném vymezení obecných substituentů obecného vzorce I jsou vhodný-

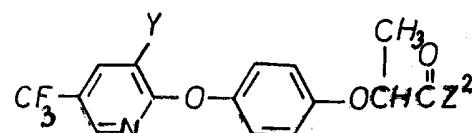
mi příklady atomů halogenu, které mohou být použity jakožto substituenty pro alkoxylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy, fenoxyksupinu, fenylthiosupinu nebo anilinovou skupinu, uváděnou pro obecný substituent Z^1 , atom chloru, atom fluoru, atom bromu a atom iodu, přičemž výhodným příkladem atomu halogenu je v daném případě atom chloru.

Vhodnými příklady alkylových skupin, které mohou být rovněž použity jakožto substituenty pro cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 uhlíkovými atomy, fenoxyksupinu nebo fenylthiosupinu, uváděnou pro obecný substituent Z^1 , jsou methylová, ethylová, n-propylová, isopropylová, n-butylová, isobutylová, sek.butylová a terc.butylová skupina, přičemž výhodnými příklady alkylových skupin jsou v daném případě methylová skupina a ethylová skupina.

Vhodnými příklady kationtů pro skupinu -O-kation jsou ion alkaličkého kovu, jako například sodíkový a draslikový ion, ion kovu alkaličkých zemin, jako například vápenatý nebo hořčecnatý ion, amoniový a organický ion, jako například dimethylamoniiový nebo diethanolamoniiový ion.

Herbicidní sloučenina obecného vzorce I může být komerčně použita jakožto účinná přísada herbicidních prostředků, jak to bude zřejmé z dále uvedených testů.

Ze sloučenin obecného vzorce I jsou výhodnými sloučeninami sloučeniny obecného vzorce Ia,

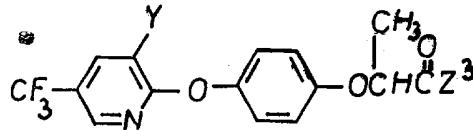


(1a)

ve kterém znamená

Y atom vodíku nebo atom chloru a
 Z^2 hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkenyloxysupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 uhlíkovými atomy nebo -O-kation.

Obzvláště výhodnými sloučeninami obecného vzorce I jsou sloučeniny následujícího obecného vzorce Ib,

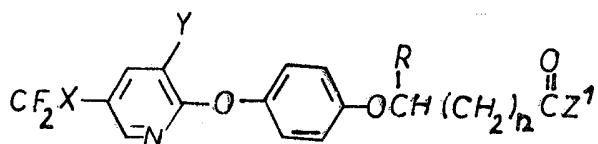


(1b)

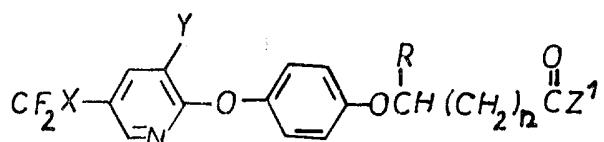
ve kterém znamená

Y atom vodíku nebo atom chloru a
 Z^3 hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu nebo -O-kation.

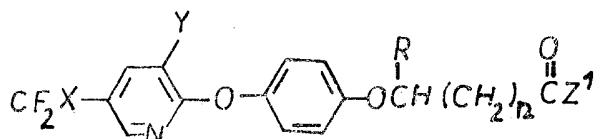
Typickými příklady sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu jsou sloučeniny uvedené v následující tabulce:



Sloučení na číslo	X	Y	R	n	Z ¹	Fyzikální konstanty
1	—F	—H	—H	0	—OH	b. t. 123—124 °C
2	—F	—H	—CH ₃	0	—OH	b. t. 97—100 °C
3	—F	—Cl	—CH ₃	0	—OH	b. t. 107—109 °C
4	—F	—H	—C ₂ H ₅	0	—OH	b. t. 95—97 °C
5	—F	—H	—CH ₃	2	—OH	b. t. 231—235 °C
6	—F	—Cl	—CH ₃	2	—OH	
7	—Cl	—Cl	—CH ₃	0	—OH	b. t. 103—106 °C
8	—F	—Cl	—H	2	—OCH ₃	b. v. 189—192 °C/ /133 Pa
9	—F	—H	—CH ₃	0	—OCH ₃	b. t. 72—74 °C b. v. 175—177 °C/ /267 Pa
10	—F	—Cl	—CH ₃	0	—OCH ₃	b. t. 67—69 °C
11	—F	—H	—H	0	—OC ₂ H ₅	b. t. 55—58 °C
12	—F	—H	—CH ₃	0	—OC ₂ H ₅	b. t. 63—65 °C b. v. 182—185 °C/ /400 Pa
13	—F	—Cl	—CH ₃	0	—OC ₂ H ₅	b. v. 168—170 °C/ /133 Pa
14	—F	—H	—C ₂ H ₅	0	—OC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1,5042
15	—F	—H	—CH ₃	2	—OC ₂ H ₅	b. v. 150—153 °C/ /133 Pa
16	—F	—Cl	—CH ₃	2	—OC ₂ H ₅	b. v. 161—164 °C/ /133 Pa
17	—Cl	—Cl	—CH ₃	0	—OC ₂ H ₅	b. v. 174—176 °C/ /133 Pa
18	—F	—Cl	—CH ₃	0	—O—C ₃ H ₇ (n)	b. v. 205—207 °C/ /267 Pa
19	—F	—Cl	—CH ₃	0	—O—C ₃ H ₇ (iso)	b. v. 164—167 °C/ /133 Pa
20	—Cl	—Cl	—CH ₃	0	—O—C ₄ H ₉ (n)	b. v. 184—187 °C/ /133 Pa
21	—F	—H	—CH ₃	0	—O—C ₄ H ₉ (n)	b. v. 160—163 °C/ /133 Pa
22	—F	—Cl	—CH ₃	2	—O—C ₄ H ₉ (n)	b. v. 194—197 °C/ /133 Pa
23	—F	—H	—CH ₃	0	—OCH ₂ CCl ₃	b. v. 205—208 °C/ /400 Pa
24	—F	—Cl	—CH ₃	0	—OCH ₂ CF ₃	b. v. 159—162 °C/ /133 Pa
25	—F	—H	—CH ₃	0	—OCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	b. v. 185—187 °C/ /267 Pa
26	—F	—H	—CH ₃	0	—OCH ₂ CH=CH ₂	b. v. 198—202 °C/ /400 Pa
27	—F	—Cl	—CH ₃	0	—OCH ₂ CH=CH ₂	b. v. 158—162 °C/ /133 Pa
28	—F	—Cl	—CH ₃	2	—OCH ₂ CH=CH ₂	b. v. 169—173 °C/ /133 Pa
29	—F	—H	—CH ₃	0	—OCH ₂ C≡CH	n _D ²⁰ 1,5212
30	—Cl	—Cl	—CH ₃	0	—OCH ₂ C≡CH	b. v. 169—172 °C/ /133 Pa
31	—F	—Cl	—CH ₃	0	—OCH ₂ C≡CH	b. v. 161—163 °C/ /133 Pa



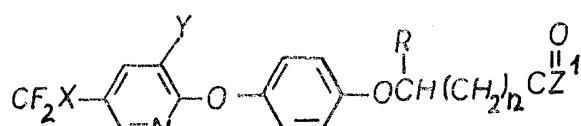
Sloučení- na číslo	X	Y	R	n	Z ¹	Fyzikální konstanty
32	-F	-H	-CH ₃	0		b. v. 207–210 °C/ /133 Pa
33	-F	-Cl	-CH ₃	0		b. v. 211–214 °C/ /133 Pa
34	-F	-H	-CH ₃	0		b. v. 180–184 °C/ /267 Pa
35	-F	-H	-CH ₃	0		b. v. 205–209 °C/ /267 Pa
36	-F	-Cl	-CH ₃	0		b. v. 211–213 °C/ /133 Pa
37	-F	-H	-CH ₃	0		b. v. 187–191 °C/ /133 Pa
38	-F	-H	-CH ₃	0		n _D ²⁰ 1,5220
39	-F	-Cl	-CH ₃	2	-CH ₃	b. v. 182–185 °C/ /133 Pa
40	-F	-H	-CH ₃	0	-SC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1,5435
41	-F	-Cl	-H	0	-S—C ₃ H ₇ (n)	b. v. 174–177 °C/ /133 Pa
42	-F	-Cl	-H	0		b. v. 201–204 °C/ /133 Pa
43	-F	-H	-CH ₃	0		b. v. 232–235 °C/ /400 Pa
44	-F	-Cl	-CH ₃	0		b. v. 224–228 °C/ /133 Pa
45	-F	-Cl	-CH ₃	0	-SCH ₂ CH=CH ₂	b. v. 165–168 °C/ /133 Pa
46	-F	-H	-CH ₃	0	-NH ₂	b. t. 163–166 °C
47	-F	-H	-CH ₃	0	-NH—C ₄ H ₉ (n)	b. t. 63–66 °C
48	-F	-H	-CH ₃	2	-NH—C ₄ H ₉ (n)	n _D ¹⁶ 1,5110
49	-F	-H	-CH ₃	0	-NHCH ₂ COOC ₂ H ₅	b. v. 161–166 °C/ /267 Pa
50	-F	-H	-CH ₃	0	-NHCH ₂ COOH	b. t. 87–89 °C



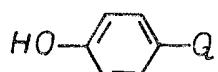
Sloučení- na číslo	X	Y	R	n	Z ¹	Fyzikální konstanty
51	-F	-H	-CH ₃	0		b. t. 139-141 °C
52	-F	-Cl	-CH ₃	0		b. t. 133-135 °C
53	-F	-H	-CH ₃	0		b. t. 95-97 °C
54	-F	-H	-CH ₃	0		b. v. 210-215 °C/ /267 Pa
55	-F	-H	-CH ₃	0	-O ⁻ K ⁺	b. t. 45-50 °C
56	-F	-H	-CH ₃	0	-O ⁻ Na ⁺	b. t. 70-75 °C
57	-F	-Cl	-CH ₃	0	-O ⁻ Na ⁺	b. t. 100-105 °C
58	-F	-H	-CH ₃	2	-O ⁻ Na ⁺	b. t. 300 °C nebo vyšší
59	-F	-H	-CH ₃	0	-O ⁻ NH ₄ ⁺	
60	-F	-H	-CH ₃	0	-O ⁻ NH ₂ (CH ₃) ₂ ⁺	
61	-F	-H	-CH ₃	0	-Cl	b. t. 54-57 °C
62	-F	-H	-CH ₃	0	-OCH ₂ COOC ₂ H ₅	b. v. 181-184 °C/ /267 Pa
63	-F	-Cl	-CH ₃	0	 -OCHCOOC ₂ H ₅	

Herbicidně účinné sloučeniny podle vynálezu obecného vzorce I,

ve kterém
Hal znamená atom halogenu a
X a Y mají výše uvedený význam,



(II)



(III)

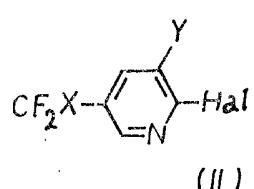
ve kterém

X, Y, R, n a Z¹ mají výše uvedený význam,

mohou být připraveny z níže uvedených metod A a B, přičemž výhodnější metodou je metoda A.

M e t o d a A

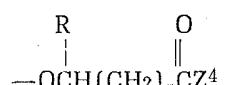
2-halogen-5-fluormethylpyridin obecného vzorce II,



(IV)

ve kterém

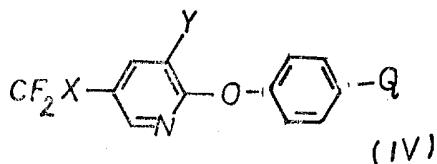
Q znamená hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo skupinu



ve které

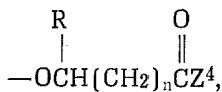
R a n mají výše uvedený význam a
Z⁴ znamená hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo aminovou skupinu,

se nejprve kondenzují, například za použití ekvimolárních množství sloučeniny obecného vzorce II a sloučeniny obecného vzorce III, v přítomnosti alkalické látky v množství rovném 1- až 1,2-molárnímu násobku množství sloučeniny obecného vzorce III za vzniku substituovaného pyridylfenyletheru obecného vzorce IV,

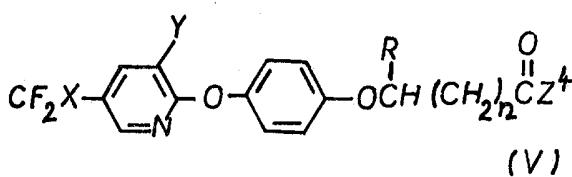


ve kterém

Y , X a Q mají výše uvedený význam.
V případě, že Q znamená skupinu



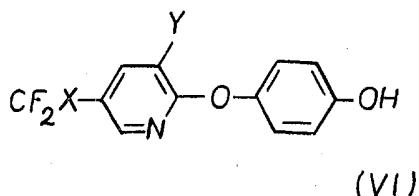
získá se sloučenina obecného vzorce V, ve kterém



X , Y , R , n a Z^4 mají výše uvedený význam.

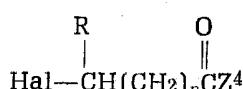
V případě potřeby může být rezultující produkt obecného vzorce V zpracován o sobě známou metodou k dosažení konverze Z^4 na Z^1 , čímž se získá herbicidně účinná sloučenina obecného vzorce I.

V případě, že Q znamená alkoxylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo hydroxylovou skupinu, potom se rezultující substituovaný pyridyl-p-hydroxyfenylether obecného vzorce VI,



ve kterém

X a Y mají výše uvedený význam, a kyselina halogenalkankarboxylová nebo její derivát obecného vzorce VII,



(VII)

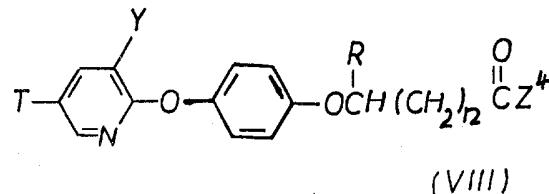
ve kterém

Hal , R , n a Z^4 mají výše uvedený význam,

nebo γ -valerolakton kondenzují, například za použití ekvimolárních množství sloučeniny obecného vzorce VI a sloučeniny obecného vzorce VII nebo γ -valerolaktonu, v přítomnosti alkalické látky v množství rovném 1- až 1,2-molárnímu násobku množství sloučeniny obecného vzorce VI, s předcházející dealkylací nebo bez předcházející dealkylace (to jest odstranění alkylové skupiny s 1 až 6 uhlíkovými atomy) k získání sloučeniny obecného vzorce V nebo její soli.

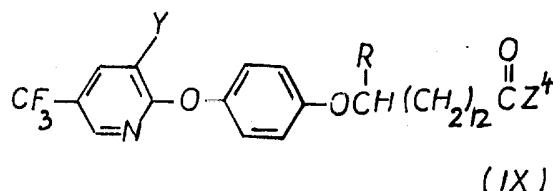
Metoda B

Trifluormethyljodid se uvede v reakci se sloučeninou obecného vzorce VIII,



ve kterém

T znamená atom bromu nebo atom jodu a Y , R , n a Z^4 mají výše uvedený význam, v přítomnosti měděného prachu a polárního aprotického rozpouštědla, jakým je například pyridin, sulfolan, dimethylformamid nebo dimethylsulfoxid, při teplotě 100 až 200 °C po dobu 1 až 24 hodin za vzniku sloučeniny obecného vzorce IX,



ve kterém

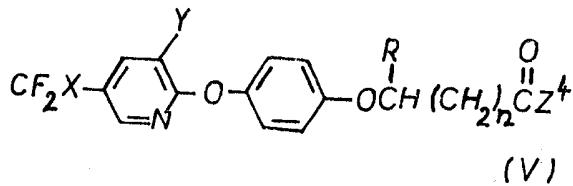
Y , R , n a Z^4 mají výše uvedený význam.

V případě potřeby může být obecný substituent Z^4 v obecném vzorce IX konvertován na obecný substituent Z^1 o sobě známým způsobem k získání herbicidně účinné sloučeniny obecného vzorce I.

V následující části popisu budou popsány detailněji způsoby výroby sloučenin obecného vzorce I a meziproduktů, kterých je při této výrobě zapotřebí.

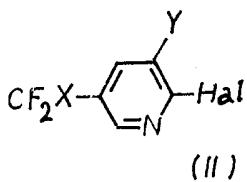
Metoda A-1

Sloučenina obecného vzorce V,



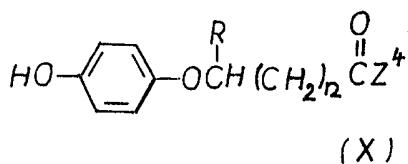
ve kterém

X, Y, R, n a Z⁴ mají výše uvedený význam, může být připravena kondenzací substituovaného pyridinu obecného vzorce II,



ve kterém

Hal, X a Y mají výše uvedený význam, p-hydroxyfenoxyalkankarboxylovou kyselinou nebo jejím derivátem obecného vzorce X,

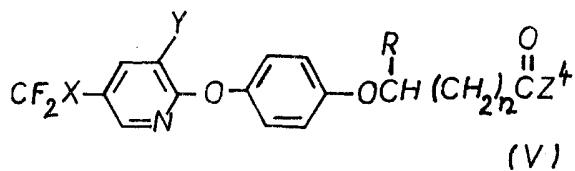


ve kterém

R, n a Z⁴ mají výše uvedený význam, přičemž se sloučenina obecného vzorce II použije v ekvimolárním množství vzhledem ke sloučenině obecného vzorce X, v přítomnosti alkalické látky v množství rovném 1- až 1,2-molárnímu násobku množství sloučeniny obecného vzorce X při teplotě alespoň 50 °C, s výhodou při teplotě 70 až 180 °C, při tlaku s výhodou atmosférickém po dobu 1 až 20 hodin, s výhodou po dobu 1 až 10 hodin.

Metoda A-2

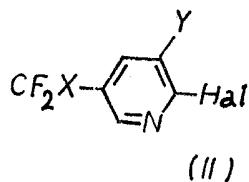
Sloučenina obecného vzorce V,



ve kterém

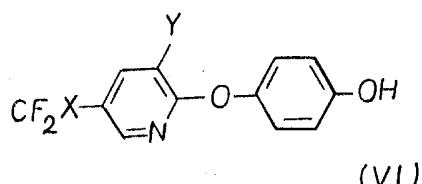
X, Y, R, n a Z⁴ mají výše uvedený význam,

nebo její sůl může být připravena kondenzací substituovaného pyridinu obecného vzorce II,



ve kterém

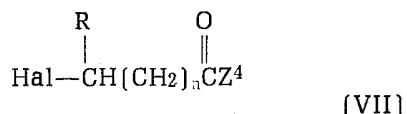
Hal, X a Y mají výše uvedený význam, s hydrochinonem, přičemž se sloučenina obecného vzorce II použije v ekvimolárním množství vzhledem k hydrochinonu, v přítomnosti alkalické látky v množství rovném 1- až 1,2-molárnímu násobku množství hydrochinonu při teplotě alespoň 50 °C, s výhodou při teplotě 70 až 180 °C, v inertní atmosféře, jakou je například dusíková atmosféra, po dobu 1 až 20 hodin za vzniku substituovaného pyridyl-p-hydroxyfenyletheru obecného vzorce VI,



ve kterém

X a Y mají výše uvedený význam,

a potom kondenzací sloučeniny obecného vzorce VI s halogenkarboxylovou kyselinou nebo jejím derivátem obecného vzorce VII,



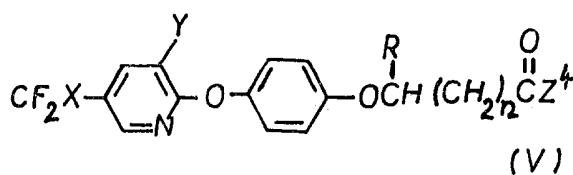
ve kterém

Hal, R, n a Z⁴ mají výše uvedený význam,

nebo s γ -valerolaktonem, přičemž se sloučenina obecného vzorce VI použije v ekvimolárním množství vzhledem k množství sloučeniny obecného vzorce VII nebo vzhledem k množství γ -valerolaktonu; uvedená kondenzace se provádí v přítomnosti alkalické látky v množství rovném 1- až 1,2-molárnímu násobku množství sloučeniny obecného vzorce VI při teplotě 40 až 200 °C, s výhodou při tlaku atmosférickém po dobu 0,5 až 10 hodin.

Metoda A-3

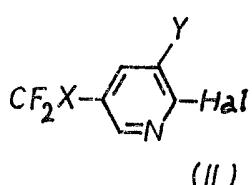
Sloučenina obecného vzorce V,



ve kterém

X, Y, R, n a Z⁴ mají výše uvedený význam,

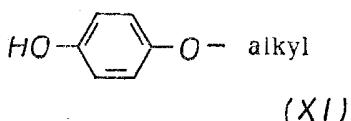
nebo její sůl může být připravena kondenzací substituovaného pyridinu obecného vzorce II,



ve kterém

Hal, X a Y mají výše uvedený význam,

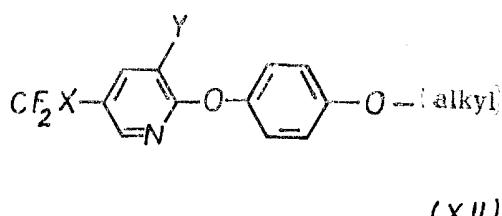
s hydrochinonmonoalkyletherem obecného vzorce XI,



ve kterém

„alkyl“ znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy,

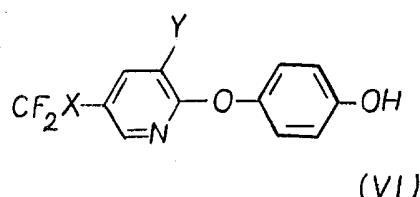
přičemž sloučenina obecného vzorce II se použije v množství rovném ekvimolárnímu množství vzhledem k množství sloučeniny obecného vzorce XI; uvedená kondenzace se provádí v přítomnosti alkalické látky v množství rovném 1- až 1,2-molárnímu násobku množství sloučeniny obecného vzorce XI při teplotě alespoň 50 °C, s výhodou 70 až 180 °C, s výhodou při atmosférickém tlaku po dobu 1 až 20 hodin, s výhodou po dobu 1 až 10 hodin k vytvoření substituovaného pyridyl-p-alkoxyfenyletheru obecného vzorce XII,



ve kterém

X, Y a „alkyl“ mají výše uvedený význam,

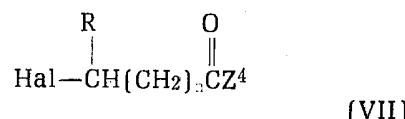
dealkylací sloučeniny obecného vzorce XII za vzniku substituovaného pyridyl-p-hydroxyfenyletheru obecného vzorce VI,



ve kterém

X a Y mají výše uvedený význam,

a potom kondenzací sloučeniny obecného vzorce VI s kyselinou halogenalkankarboxylovou nebo jejím derivátem obecného vzorce VII,



ve kterém

Hal, R, n a Z⁴ mají výše uvedený význam, nebo s γ -valerolaktonem, přičemž se sloučenina obecného vzorce VI použije v ekvimolárním množství vzhledem k množství sloučeniny obecného vzorce VII nebo vzhledem k množství γ -valerolaktonu; uvedená kondenzace se provádí v přítomnosti alkalického materiálu v množství rovném 1- až 1,2-molárnímu násobku množství sloučeniny obecného vzorce VI při teplotě 40 až 200 °C, s výhodou při tlaku atmosférickém po dobu 0,5 až 10 hodin.

Příklady vhodných alkalických láttek, které mohou být použity při výše popsaných kondenzačních reakcích, jsou hydroxidy alkalických kovů, jako například hydroxid sodný nebo draselný, a uhličitanы alkalických kovů, jako například uhličitan sodný nebo draselný.

Při první kondenzaci se s výhodou pracuje při teplotě alespoň 50 °C, obzvláště výhodně při teplotě 70 až 180 °C; reakční doba s pohybuje v rozmezí 1 až 20 hodin, s výhodou v rozmezí 1 až 10 hodin. Při této kondenzaci může být jako rozpouštědlo použit keton, jakým je například methylethylketon nebo methylisobutylketon, nebo polární aprotické rozpouštědlo, jakým je například dimethylformamid, dimethylacetamid, dimethylsulfoxid, N-methylpyrrolidon, hexamethylfosforamid nebo sulfolan.

Při druhé kondenzaci leží vhodná reakční teplota v teplotním rozmezí 40 až 200 °C a reakční doba je rovna 0,5 až 10 hodinám. Při této druhé kondenzaci může být jako roz-

pouštěla použito ketonu, jakým je například methylethylketon nebo methylisobutylketon nebo toluen.

Při dealkylaci se použije dealkylační činidlo v množství rovném 1,5 až 2-molárním násobku množství sloučeniny obecného vzorce XII.

V případě, že se jako dealkylačního činidla použije při dealkylaci pyridinhydrochloridu, provádí se tato reakce s výhodou při teplotě 50 až 250 °C, obzvláště výhodně při teplotě 130 až 200 °C a atmosférickém tlaku po dobu 1 a 10 hodin.

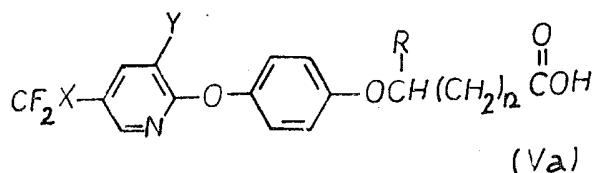
V případě, že se jako dealkylačního činidla použije při dealkylaci kyseliny halogenvodíkové o koncentraci 40 až 60 hmotnostních procent, jako je například kyselina bromovodíková nebo jodovodíková, provádí

se dealkylační reakce s výhodou v přítomnosti rozpouštědla, tvořeného mastnou kyselinou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4, jako například v přítomnosti kyseliny octové nebo anhydridu kyseliny octové, v množství rovném 1- až 50objemovému násobku objemu sloučeniny obecného vzorce XII po dobu 1 až 10 hodin, s výhodou při atmosférickém tlaku a při teplotě 90 až 150 st. Celsia.

V následující části popisu budou popsány metody konverze obecného substituentu Z⁴ v obecném vzorci V na obecný substituent Z¹ v obecném vzorci I.

1. Příprava solí

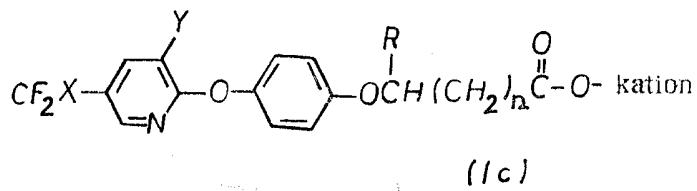
Sloučenina obecného vzorce Va,



ve kterém

X, Y, R a n mají výše uvedený význam, se neutralizuje alkalickým činidlem (například

hydroxidem sodným, hydroxidem draselným nebo amoniakem) za vzniku sloučeniny obecného vzorce Id,



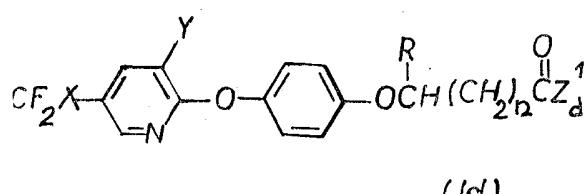
ve kterém

X, Y, R a n mají výše uvedený význam.

2. Příprava halogenidů

Sloučenina obecného vzorce Va se uve-

de v reakci s halogenačním činidlem (jakým je například SOCl₂, PCl₅, PCl₃, POCl₃ a podobně) k získání sloučeniny obecného vzorce Id,

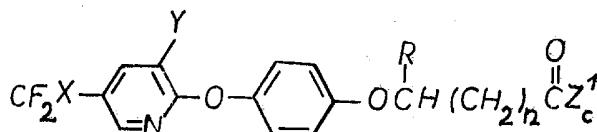
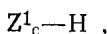


ve kterém

X, Y, R a n mají výše uvedený význam a Z_d^{11} znamená atom halogenu.

3. Příprava amidů

Sloučenina obecného vzorce V nebo sloučenina obecného vzorce Id se aminuje aminem obecného vzorce



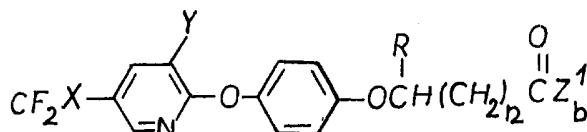
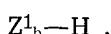
(1e)

ve kterém

X, Y, R, n a Z^1_c mají výše uvedený význam.

4. Příprava thioesterů

Sloučenina obecného vzorce Id se uvede v reakci s merkaptanem obecného vzorce



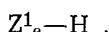
(1f)

ve kterém

X , Y , R , n a Z^1_b mají výše uvedený význam.

5. Příprava esterů

(5-1) Sloučenina obecného vzorce Va nebo obecného vzorce Id se esterifikuje alkoholem obecného vzorce



ve kterém

Z_1^e znamená alkoxylovoú skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy, kde alkylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu, alkoxyalkoxylovoú skupinu, kde každá alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, alkenyloxyksupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, alkinyloxyksupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, cykloalkoxylovoú skupinu s 3 až 6

ve kterém

ve kterém

Z_1^b znamená aminovou skupinu, alkylaminovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxykarbonylmethylaminovou skupinu, kde alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, hydroxykarbonylmethylaminovou skupinu, anilinovou skupinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu, nebo pyridin-2-ylaminovou skupinu, za vzniku sloučeniny obecného vzorce Ie.

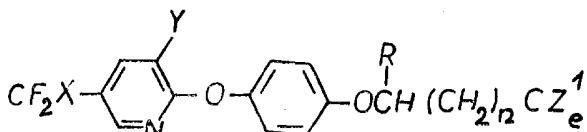
ve kterém

Z₁^b, znamená alkylthioskopinu s 1 až 4 uhlikovými atomy, alkenylthioskopinu se 2 až 4 uhlikovými atomy nebo fenyethylthioskopinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu nebo alkylovanou skupinou s 1 až 4 uhlikovými atomy k získání sloučeniny obecného vzorce If.

(1f)

uhlíkovými atomy, jejíž cykloalkylový zbytek může být substituován alkylou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxykarbonylalkoxylovou skupinou, kde každá alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, fenoxyksupinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu nebo alkylou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, benzyloxysupinu nebo glycidyloxysupinu.

za vzniku sloučeniny obecného vzorce Ig.



(1g)

příklad v USA-patentovém spisu 4 046 553. Trifluormethyljodid, který je rovněž použit jako jedna z výchozích látek při způsobu podle vynálezu, je popsán například v Org. Reaction, sv. 9, str. 358.

V následující části popisu bude uvedeno několik příkladů přípravy herbicidně účinných sloučenin podle výnálezu. V těchto příkladech jsou všechny díly, všechna procenta a všechny poměry hmotnostní, pokud není výslovně uvedeno jinak.

Příklad 1

Příprava ethyl-[α -[(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]propionátu

(A-1)

a) 40 ml dimethylsulfoxidu, 4,2 g hydrochinonu, 5 g 2-chlor-5-trifluormethylpyridinu a 2,3 g hydroxidu draselného se nechá reagovat při teplotě 150 °C po dobu dvou hodin pod dusíkovou atmosférou a za míchání. Reakční produkt se potom nechá vychladnou, načež se takto ochlazený produkt nalije do vhodného množství směsi led-voda. Reakční směs se potom zneutralizuje 30 procentní kyselinou chlorovodíkovou a extrahuje methylenchloridem.

Získaný extrakt se potom promye vodou, vysuší nad bezvodým síranem sodným a methylenchlorid se odstraní destilací za vzniku 2,5 g 2-(4-hydroxyfenoxyl)-5-trifluormethylpyridinu, majícího bod tání 82 až 84 °C.

b) 40 ml dimethylsulfoxidu, 5,0 g hydrochinonomonomethyletheru, 5 g 2-chlor-5-trifluormethylpyridinu a 2,3 g hydroxidu draselného se nechá reagovat při teplotě 150° Celsia po dobu tří hodin. Reakční produkt se nechá vychladnout, načež se takto ochlazený reakční produkt nalije do vhodného množství směsi led—voda. Získaná směs se potom extrahuje methylenchloridem a extrakt se promyje vodou a vysuší nad bezvodým síranem sodným.

Methylenchlorid se potom odstraní destilací a rezultující zbytek, obsahující 2-(4-methoxyfenoxyl)-5-trifluormethylpyridin, se smísí s 5 g pyridinhydrochloridu. Tato směs se nechá reagovat za míchání při teplotě 140 až 160 °C po dobu dvou hodin. Po vychladnutí reakční směsi se tato směs nalije do vhodného množství směsi led-voda, načež se získaná směs extrahuje methylenchloridem.

Methylenchloridová vrstva se potom opět extrahuje 5% vodným roztokem hydroxidu sodného, načež se rezultující vodný extrakt okyseli 30% kyselinou chlorovodíkovou za vzniku pevného produktu. Rezultující produkt se izoluje filtrací, přičemž se po jeho vysušení získá 2,1 g 2-(4-hydroxyfenoxyl)-5-trifluormethylpyridinu.

5,1 g 2-(4-hydroxyphenoxy)-5-trifluoromethylpyridinu, získaného v předcházejících stupních a) a b), a 3,6 g ethyl-[α -brom]pro-

pionátu se rozpustí v 50 ml methylethylketonu, načež se takto získaný roztok nechá reagovat po dobu dvou hodin v přítomnosti 3,3 g bezvodého uhličitanu draselného zahříváním na teplotu 80 °C pod zpětným chladičem. Po ukončení reakce se k reakčnímu produktu přidá voda k rozpuštění veškerého zbývajícího pevného podílu; směs se potom zahustí destilací za sníženého tlaku k odstranění methylethylketonu.

Zbytek se potom extrahuje toluenem a extrakt se promyje vodou a vysuší nad bezvodým síranem sodným. Toluén se potom oddelí destilací za vzniku olejovitého produktu. Rezultující olejovitý produkt se převede na pevnou látku ochlazením, načež se promyje n-hexanem a vysuší za vzniku 1,8 g požadovaného produktu, majícího bod tání 63 až 65 °C.

{A-2}

9,1 g 2-chlor-5-trifluormethylpyridinu a
21 g ethyl-[α -(4-hydroxyfenoxyl)]propioná-
tu se rozpustí v 50 ml dimethylsulfoxidu, na-
čež se takto získaný roztok nechá reagovat
po dobu dvou hodin při teplotě 150 °C v pří-
tomnosti 13,8 g bezvodého uhličitanu drasel-
ného za míchání.

Reakční produkt se potom nechá vychladnout a takto ochlazený reakční produkt se nalije do směsi led—voda, přičemž se rezultonující pevný podíl extrahuje toluenem. Toluénová vrstva se potom několikrát promyje vodou, vysuší nad bezvodým síranem sodným a toluen se odstraní destilací za vzniku 12,4 g olejovité látky (i).

Vodná vrstva, která byla odstavena při výše uvedené extrakci toluenem, se promyje toluenem a okyselí 30% kyselinou chlorovodíkovou za vzniku olejovité látky. Rezultující olejovitá látka se potom extrahuje methylenchloridem, důkladně promyje vodou a vysuší nad bezvodým síranem sodním. Methylenchlorid se potom odstraní destilací k získání 9 g olejovité látky, která se smíší s objemovým přebytkem ethanolu.

2 ml diethyletherového roztoku fluoridu boritého se přídá k výše uvedené směsi a takto získaná směs se potom zahřívá na teplotu 80 °C pod zpětným chladičem po dobu dvou hodin. K reakční směsi se potom přidá malé množství vody, načež se olejovitá fáze, získaná po oddestilování ethanolu, extrahuje methylenchloridem. Získaný extrakt se promyje vodou a vysuší nad bezvodým síranem sodným, načež se methylenchlorid odstraní destilací za vzniku 6 g olejovité látky (ii).

Olejovité produkty (i) a (ii) získané výše uvedeným způsobem se sloučí a adsorbuje na sloupci silikagelu, odkud se potom eluují toluenem. Z rezultujícího eluátu se odstraní tolulen oddestilováním za vzniku 11,6 gramu olejovité látky; tato olejovitá látka se převede na tuhý produkt ochlazením; zís-

kaný pevný produkt se promyje n-hexanem a vysuší za vzniku 6,5 g požadovaného produktu.

(B)

4,1 g ethyl $\{\alpha$ -[4-(5-jod-2-2-pyridyloxy)fe-
noxy] $\}\text{propionátu}$, 2,45 g trifluormethyljodi-
du, 40 ml pyridinu a 1,62 g měděného prachu se smíší v autoklávu, načež se takto zís-
kaná směs nechá reagovat při teplotě 120
až 130 °C po dobu 12 hodin za míchání. Po
ukončení reakce se nechá reakční směs vy-
chladnout, načež se vyšráží sůl mědi pří-
davkem diethyletheru; vyloučená sůl se od-
straní filtrace.

Rezultující etherický roztok se postupně
promyje vodou, 15% kyselinou chlorovodí-
kovou a opět vodou, načež se vysuší nad
bezvodým síranem sodným. Rezultující ethe-
rický roztok se potom zahustí a rezultující
olejovitá látka (5 g) se vyčistí chromatogra-
ficky na sloupci silikagelu za použití me-
thylenchloridu jako elučního činidla a des-
tiluje za sníženého tlaku za vzniku 1,9 g po-
žadovaného produktu, majícího bod tání 182
až 185 °C/400 Pa.

Příklad 2

Příprava kyseliny α -[4-(5-trifluormethyl-2-
-pyridyloxy)fe-
noxy] $\}\text{propionové}$

(A)

16 g 2-(4-hydroxyfe-
noxy)-5-trifluorme-
thylpyridinu se rozpustí ve 100 ml toluenu,
načež se k takto získanému roztoku přidá
7 g hydroxidu sodného při teplotě 60 °C a
roztok se míchá po dobu 30 minut. K reakč-
ní směsi se potom při teplotě 50 až 80 °C
přidá po kapkách 8,8 g kyseliny α -chlorpro-
pionové a získaná směs se míchá po dobu
jedné hodiny; potom se ke směsi přidá ještě
7,6 g hydroxidu sodného.

Rezultující směs se potom nechá reagovat
po dobu 1 až 1,5 hodiny zahříváním na te-
plotu 110 °C pod zpětným chladičem. K rezul-
tujićímu reakčnímu produktu se přidá voda
a směs se zneutralizuje 10% kyselinou sírovou.
Směs se potom odstaví při teplotě 70 až
80 °C k dosažení oddělení organické a vod-
né vrstvy.

K organické vrstvě se přidá voda a hy-
droxid sodný za míchání při teplotě 70 až 80
stupňů Celsia k nastavení hodnoty pH roz-
toku na 9 až 10. Po odstranění toluenu se
rezultující vodný roztok okyselí 10% kyseli-
nou sírovou. K rezultujícímu roztoku se po-
tom přidá 100 ml toluenu a směs se promyje
vodou, vysuší nad bezvodým síranem sodným
a zfiltruje. Toluen se potom odstraní a zbytek
se promyje n-hexanem za vzniku 16,8 g požadovaného produktu, majícího
bod tání 97 až 100 °C.

(B)

3,55 g ethyl $\{\alpha$ -[4-(5-trifluormethyl-2-pyri-
dyloxy)fe-
noxy] $\}\text{propionátu}$, získaného podle
příkladu 1 (B), se přidá ke směsi 4 g hydro-
xidu sodného, 16 ml vody a 16 ml ethanolu,
načež se takto získaná směs nechá rea-
govat za míchání po dobu dvou hodin při
teplotě mírnosti. Po ukončení reakce se k
reakční směsi přidá vhodné množství směsi
led-voda a směs se okyselí 30% kyselinou
chlorovodíkovou. Vyloučené krystaly se od-
filtrují, promyjí vodou a vysuší za vzniku 2,5
gramu požadovaného produktu.

Příklad 3

Příprava methyl $\{\alpha$ -[4-(5-trifluormethyl-
-2-pyridyloxy)fe-
noxy] $\}\text{propionátu}$

(A)

255 g 2-(4-hydroxyfe-
noxy)-5-trifluorme-
thylpyridinu, 199,1 g methyl-(α -brom) $\}\text{propionátu}$
a 207 g bezvodého uhličitanu dra-
selného se nechá reagovat po dobu dvou
hodin zahříváním na teplotu 80 °C pod zpět-
ným chladičem v 1000 ml methylethylketonu.
Po vychladnutí reakční směsi se veškeré
vyloučené anorganické soli odstraní filtra-
cí a methylethylketon se oddestiluje.
Zbytek se extrahuje methylenchloridem a
extrakt se promyje postupně vodou, 5% vod-
ným roztokem kyslého uhličitanu sodného
a opět vodou.

Rezultující extrakt se potom vysuší nad
bezvodým síranem sodným a methylenchlorid
se odstraní destilací za vzniku 346 g olejovité
látky, která se potom rychle ochladí za
vzniku pevného produktu. Rezultující
pevný produkt se potom promyje n-hexanem
a rekristaluje z ethanolu za vzniku 196 g
požadovaného produktu, majícího bod tání
72 až 74 °C.

(B)

3,27 g kyseliny α -[4-(5-trifluormethyl-2-
-pyridyloxy)fe-
noxy] $\}\text{propionové}$, připravené
podle příkladu 2 (B), se rozpustí ve 33 ml
methanolu, načež se k tomuto roztoku přidá
0,5 g diethyletherového roztoku fluoridu bo-
ritého a získaná směs se nechá reagovat po
dobu 3 hodin zahříváním na teplotu 64 °C
pod zpětným chladičem. Po ukončení reak-
ce se k reakční směsi přidá malé množství
vody a rezultující směs se zahustí za sníže-
ného tlaku a extrahuje methylenchloridem.

Rezultující extrakt se promyje vodou a vysuší
nad bezvodým síranem sodným. Methy-
lenchlorid se odstraní destilací a zbytek se
odpaří za sníženého tlaku za vzniku 2,3 g
požadovaného produktu v olejovité formě,
majícího bod varu 175 až 177 °C/267 Pa. O-

lejovitý produkt se odstaví za vzniku pevného produktu, majícího bod tání 72 až 74 °C.

Příklad 4

Příprava α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]propionátu sodného

3,27 g kyseliny α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]propionové se rozpustí v malém množství ethanolu a takto získaný roztok se smíší s 0,8 g 50% vodného roztoku hydroxidu sodného. Takto získaná směs se potom nechá reagovat za míchání po dobu 30 minut při teplotě místnosti, načež se reakční směs zahustí za sníženého tlaku. Vyloučené krystaly se potom vysuší za vzniku 3 g požadovaného produktu, majícího bod tání 70 až 75 °C.

Příklad 5

Příprava methyl-[α -[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]propionátu

(A-1)

6 g 2,3-dichlor-5-trifluormethylpyridinu, 40 ml dimethylsulfoxidu, 4,2 g hydrochinonu a 2,3 g hydroxidu draselného se nechá reagovat při teplotě 150 °C po dobu dvou hodin za míchání pod dusíkovou atmosférou. Reakční směs se potom nechá vychladnout a takto ochlazená reakční směs se potom nalije do vhodného množství směsi led—voda. Získaná směs se zneutralizuje 30% kyselinou chlorovodíkovou a extrahuje methylenchloridem.

Získaný extrakt se promyje vodou, vysuší nad bezvodým síranem sodným a methylenchlorid se odstraní destilací za vzniku 2,7 g 2-(4-hydroxyfenoxyl)-3-chlor-5-trifluormethylpyridinu, majícího bod tání 70 až 72 °Celsia.

5,8 g rezultujícího 2-(4-hydroxyfenoxyl)-3-chlor-5-trifluormethylpyridinu a 3,3 g methyl-[α -brom]propionátu se rozpustí v 50 ml methylethylketonu a rezultující směs se nechá reagovat zahříváním na teplotu 80 °C pod zpětným chladičem po dobu dvou hodin v přítomnosti 3,3 g bezvodého uhličitanu draselného. K reakční směsi se přidá voda a směs se zahustí za sníženého tlaku k oddestilování methylethylketonu.

Zbytek se extrahuje toluenem a extrakt se promyje vodou, vysuší nad bezvodým síranem sodným a toluen se odstraní destilací za vzniku olejovité látky. Rezultující olejovitý produkt se převede na pevnou látku ochlazením; tento pevný produkt se promyje n-hexanem a vysuší za vzniku 2,2 g požadovaného produktu, majícího bod tání 67 až 69 °C.

(A-2)

4,3 g 2,2-dichlor-5-trifluormethylpyridinu a 4 g methyl-[α -(4-hydroxyfenoxyl)]propionátu se rozpustí ve 30 ml dimethylsulfoxidu a rezultující roztok se nechá reagovat za hřátím na teplotu 150 °C po dobu dvou hodin v přítomnosti 3,3 g bezvodého uhličitanu draselného za míchání. Po vychladnutí reakční směsi se takto ochlazená směs nalije do směsi led—voda a rezultující pevný podíl se extrahuje toluenem.

Toluenu vrstva se několikrát promyje vodou, vysuší nad bezvodým síranem sodným a toluen se odstraní destilací za vzniku 3,5 g olejovitého produktu (iii).

Vodná vrstva, získaná při extrakci toluenem, se promyje toluenem a okyselí 30% kyselinou chlorovodíkovou za vzniku olejovitého produktu. Získaný olejovitý produkt se extrahuje methylenchloridem a extrakt se promyje vodou a vysuší nad bezvodým síranem sodným.

Methylenchlorid se potom z extraktu odstraní za vzniku 1,5 g olejovitého produktu. Tento produkt se smíší s objemovým přebytkem methanolu a k takto získané směsi se přidají 2 ml diethyletherového roztoku fluoridu boritého, načež se získaná směs zahřívá na teplotu 64 °C pod zpětným chladičem po dobu dvou hodin. K reakční směsi se potom přidá malé množství vody a methanol se odstraní destilací k získání olejovitého produktu.

Rezultující olejovitý produkt se extrahuje methylenchloridem a takto získaný extrakt se promyje vodou, vysuší nad bezvodým síranem sodným a methylenchlorid se odstraní destilací za vzniku 1,2 g olejovitého produktu (iv).

Sloučené olejovité produkty (iii) a (iv) se adsorbuji na chromatografický sloupec silikagelu, načež se tento sloupec eluuje tolueinem. Z rezultujícího eluátu se toluen odstraní za vzniku 2,5 g olejovitého produktu. Uvedený produkt se převede na pevnou látku ochlazením; pevný produkt se potom promyje n-hexanem a vysuší za vzniku 2,1 g požadovaného produktu.

(B)

3,9 g methyl-[α -[(3-chlor-5-jod-2-pyridyloxy)fenoxyl]propionátu, 2,45 g trifluormethyljodidu, 40 ml pyridinu a 1,62 g měděného prachu se smíší v autoklávu a takto získaná směs se nechá reagovat za míchání při teplotě 140 °C po dobu dvou hodin, načež se reakční směs udržuje ještě jednu hodinu na teplotě 160 až 170 °C.

Po vychladnutí reakční směsi se k této směsi přidá diethylether a vyloučené soli mědi se odstraní filtrace. Etherický filtrát se postupně promyje vodou, 10% kyselinou chlorovodíkovou a opět vodou, načež se vy-

suší nad bezvodým síranem sodným. Ethernický roztok se zahustí za vzniku 1,5 g olejovitého produktu, který se potom vyčistí chromatograficky na sloupce silikagelu, potom se eluuje methylenchloridem; z eluátu se rozpouštědlo odstraní destilací za vzniku 500 mg požadovaného produktu.

Příklad 6

Příprava kyseliny γ -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]valerové

50% vodný roztok hydroxidu sodného (1,8 gramu) a 20 ml toluenu se přidá k 10 g 2-(4-hydroxyfenoxyl)-5-trifluormethylpyridinu, načež se rezultující směs míchá po dobu 10 minut. Z této směsi se potom odstraní toluen azeotropní destilací ve směsi s vodou. K rezultující směsi se potom přidá 20 gramů γ -valerolaktonu a získaná směs se nechá reagovat za míchání po dobu 5 hodin při teplotě 170 až 180 °C. Po ukončení reakce se reakční směs nalije do vody a okyseli 30% kyselinou chlorovodíkovou k vyloučení pevné látky.

Rezultující pevný podíl se extrahuje 20 ml methylenchloridu a získaný extrakt se promye vodou, vysuší nad bezvodým síranem sodným, zfiltruje a rozpouštědlo se odstraní destilací za vzniku 4 g požadovaného produktu, majícího bod tání 231 až 235 °C.

Příklad 7

Příprava ethyl-[γ -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]valerátu

40 g kyseliny γ -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]valerové se rozpustí v 10 mililitrech ethanolu a k takto získanému roztoku se přidá 0,5 ml diethyletherového roztoku fluoridu boritého. Tato směs se potom nechá reagovat po dobu 3 hodin zahříváním na teplotu 78 °C pod zpětným chladicím, načež se reakční směs nechá vychladnout. K takto vychladlé reakční směsi se potom přidá 10 ml methylenchloridu a získaná směs se několikrát promye vodou.

Methylenchloridová vrstva se vysuší nad bezvodým síranem sodným, zfiltruje a methylenchlorid se odstraní z filtrátu destilací za vzniku 4,1 g požadovaného produktu, majícího bod varu 150 až 153 °C/133 Pa.

Příklad 8

Příprava α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]propionanilidu

4 g α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]propionylchloridu, připraveného z α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]propionové kyseliny a thionylchloridu o sobě známým postupem, a 1,3 g anilinu se rozpustí v 10 ml benzenu, načež se k takto

vzniklému roztoku za míchání po kapkách přidá 1,2 g pyridinu.

Směs se potom nechá reagovat zahříváním na teplotu 80 °C pod zpětným chladicím po dobu tří hodin a reakční produkt se několikrát promye 20 ml vody. Benzenová vrstva se oddělí, vysuší nad bezvodým síranem sodným a zfiltruje. Benzen se potom odstraní destilací za vzniku 4,3 g požadovaného produktu, majícího bod tání 139 až 141 stupňů Celsia.

Herbicidně účinná sloučenina podle vynálezu může být dispergována ve vodě za účelem získání vodní disperze. Uvedená herbicidně účinná sloučenina může být rovněž formulována v rozličných dalších obvyklých formách, jako například ve formě emulgovatelného koncentrátu, smáčitelného prášku, s vodou mísetelného roztoku, popraše nebo granulátu.

V uvedených formulacích mohou být kromě herbicidně účinné látky obsaženy ještě obvyklé zemědělsky přijatelné přísady, jako například:

nosiče, jakými jsou například rozsivková zemina, hydroxid vápenatý, uhličitan vápenatý, talek, kostní moučka, kaolin, bentonit nebo Jeeklite (obchodní označení kaolinitu, vyráběněho firmou Jeeklite Co.);

rozpouštědla, jakými jsou například n-hekan, toluen, xylen, solventní nafta, ethanol, dioxan, aceton, isophoron, methylisobutylketon, dimethylformamid, dimethylsulfoxid nebo voda;

nebo aniontová nebo neionogenní povrchově aktivní činidla, jakými jsou například alkylsulfát sodný, alkylbenzensulfonát sodný, ligninsulfonát sodný, polyoxyethylenlaurylether, polyoxyethylenalkylarylether, polyoxyethylenester mastné kyseliny, popřípadě polyoxyethylenorbitanester mastné kyseliny.

Vhodný poměr herbicidně účinné sloučeniny podle vynálezu k uvedeným přísadám činí v uvedených formulacích 1 až 90 : 99 až 10, s výhodou 1 až 70 : 99 až 30.

Herbicidní prostředek podle vynálezu může být rovněž smíšen s dalšími vhodnými zemědělskými chemikáliemi, jakými jsou například jiné herbicidní prostředky, insekticidní a fungicidní prostředky,

jakož i s ostatními zemědělskými přípravky, jakými jsou například hnojiva, půdní modifikátory, půda nebo písek, přičemž toto smíšení může být provedeno během formulování anebo během vlastní aplikace herbicidního prostředku podle vynálezu. Mnohdy se takovým smíšením dosáhne i kombinačního účinku.

V následující části popisu bude uvedeno několik příkladů přípravy herbicidních formulací, obsahujících herbicidně účinnou sloučeninu podle vynálezu.

Příklad 9

Za účelem získání emulgovatelného koncentrátu se homogenně smísí:

20 dílů ethyl[α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]propionátu,

60 dílů xylenu a

20 dílů Sorpolu 2806B (obchodní označení směsi polyoxyethylenfenolového derivátu, polyoxyethylenalkylaryletheru, polyoxyethylensorbitanalkylátu a alkylaryl-sulfonátu, vyráběné firmou Toho Chemical Co., Ltd.), jakožto povrchově aktivního činidla.

Příklad 10

Za účelem získání emulgovatelného koncentrátu se homogenně smísí:

15 dílů ethyl[γ -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]valerátu,

60 dílů xylenu a

20 dílů polyoxyethylenstearátu.

Příklad 11

Smísí se:

58 dílů bentonitu,

30 dílů Jeeklitu a

5 dílů ligninsulfonátu sodného,

načež se tato směs granuluje. Za účelem přípravy herbicidního prostředku ve formě granulátu se uvedeným způsobem získaný granulát postříká roztokem, připraveným zředěním 7 dílů allyl[α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]propionátu acetonem.

Příklad 12

Za účelem získání smáčitelného prášku se homogenně smísí a rozemle na prášek:

40 dílů N-[pyridin-2-yl]- α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]propionamidu,

55 dílů Jeeklitu,

2 díly alkylbenzensulfonátu sodného a

3 díly směsi stejných množství kostní moučky a polyoxyethylenalkylaryletheru.

Příklad 13

Za účelem získání smáčitelného prášku se smísí:

78 dílů Jeeklitu,

15 dílů kostní moučky,

2 díly Lavelinu S (obchodní označení konzentrátu naftalensulfonátu sodného s formaldehydem, vyráběného firmou Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) a

5 dílů Sorpolu 5039 (obchodní označení pro

sulfát polyoxyethylenalkylaryletheru, vyroběný firmou Toho Chemical, Co., Ltd.).

Získaná směs se potom smísí s methyl[α -[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxyl]propionátem v poměru 4 : 1.

Příklad 14

Za účelem získání s vodou mísetelného roztoku se smísí:

20 dílů α -[4-(5-trifluormethylpyridyloxy)fenoxyl]propionátu sodného,

5 dílů polyethylenglykolotylenfeneletheru,

2 díly dodecylbenzensulfonátu sodného a

73 dílů vody.

V následující části popisu bude detailněji popsána jedinečná herbicidní účinnost herbicidního prostředku podle vynálezu.

1) Herbicidně účinná sloučenina může být použita ke kontrole travinovitých plevelů preemergentní půdní aplikací nebo foliární aplikací v průběhu růstu nežádoucího plevelu. Herbicidně účinná sloučenina podle vynálezu může být použita zejména k hubení travinovitých plevelů, které již dosáhly výšky okolo jednoho metru, foliárním postříkem.

Vzhledem k tomu, že herbicidně účinná sloučenina podle vynálezu je extrémně netoxicální vůči širokolistým kulturním plodinám, jakými jsou například sýra, podzemnice olejná a bavlna, je tato sloučenina vhodná pro selektivní kontrolu plevelů na vysokohorských farmách.

2) V případě, že se vhodně zvolí způsob aplikace, dávka a čas aplikace, například v případě, že plevel rostou společně s kulturními plodinami, jakou je například kukurice a podobně, a podrobí se foliární aplikaci malou dávkou (5 až 20 g/100 m²) účinné látky podle vynálezu potom, co kulturní plodina vzrostla do určitého stupně, může být herbicidně účinná sloučenina podle vynálezu aplikována na pole, kde jsou pěstovány travinovité kulturní plodiny.

Rovněž v případě, kdy je dávka herbicidně účinné sloučeniny patřičně zvýšena nebo kdy je sloučenina podle vynálezu použita ve směsi s ostatními herbicidy, mohou být kontrolovány i jiné než travinovité plevely.

3) Herbicidně účinná sloučenina podle vynálezu má jen velmi nízkou toxicitu vůči rybám, v důsledku čehož nemá škodlivý účinek na vodní hospodářství.

Herbicidně účinné látky podle vynálezu se s výhodou aplikují ve výše položených farmách, zejména ve farmách, kde se pěstují širokolisté kulturní plodiny; uvedená herbicidně účinná látka může být rovněž aplikována v ovocných sadech, lesích a na rozličných nezemědělských pozemcích.

Herbicidně účinná sloučenina podle vynálezu může být aplikována půdní nebo foliární

ní aplikací v podmínkách výše položených farem nebo při závlahových podmínkách.

Vhodná aplikační dávka závisí na rozličných faktorech, jako například na klimatických a půdních podmínkách, typu formulace účinné látky, času a způsobu aplikace a na typu kulturní plodiny a plevele, na které se herbicidně účinná látka aplikuje.

V případě, že se herbicidně účinná sloučenina podle vynálezu použije ve formě pevného prostředku (jako například ve formě popraše nebo granulátu), činí množství účinné látky 0,01 až 100 kg/ha, s výhodou 0,05 až 50 kg/ha, a obzvláště výhodně 0,1 až 25 kg/ha.

V následující části popisu bude formou testů demonstrována herbicidní účinnost herbicidně účinných láték obsažených v herbicidních prostředcích podle vynálezu.

Příklad 15

Na ploché mísy o ploše 1/30 m² se nasype

T a b u l k a 1

Sloučenina číslo	Množství účinné látky (kg/ha)	JJKN	Stupeň inhibice růstu		Travinovitý plevel
			Ř	S	
1	5	8	1	1	10
	2,5	7	1	1	9
2	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
3	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
4	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
5	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
6	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
7	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
9	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
10	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
11	5	8	1	1	10
	2,5	7	1	1	9
12	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
13	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
14	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
15	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
16	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
17	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
18	5	10	2	1	10
	2,5	10	1	1	10
19	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
20	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10

půda imituje podmínky výše položených pozemků. Do této půdy se zaseje předem stanovené množství semen šlechtěné jedlé ježatky kuří nohy (JJKN), ředkvičky (Ř) a sóji (S). Tato půda se potom překryje půdou obsahující semena travinovitých plevele, jakými jsou například rostlinné druhy Digitaria adscendens, HENR., Echinochloa crus-galli REAUV. a Setaria viridis BEAUV., o tloušťce asi 1 cm. Dva dny po zasetí se mísy pokropí vodními disperzem každé z herbicidních sloučenin, uvedených v následující tabulce 1, načež se po dalších 30 dnech vyhodnotí vizuálně stav nárůstu plevele. Stupeň inhibice růstu se vyhodnocuje podle desetistupňové škály, kde známka 10 znamená totální inhibici růstu a známka 1 znamená žádný vliv na růst.

210604

Sloučenina číslo	Množství účinné látky (kg/ha)	JJKN	Stupeň inhibice růstu		Travínovitý plevel
			R	S	
21	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
22	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
23	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
24	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
25	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
26	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
27	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
28	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
29	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
30	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
31	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
32	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
33	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
34	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
35	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
36	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
37	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
38	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
39	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
40	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
43	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
44	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
45	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
46	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
47	5	10	1	1	10
	2,5	9	1	1	9
48	5	10	1	1	10
	2,5	9	1	1	9
49	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
50	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
51	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
52	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
53	5	9	1	1	9
	2,5	8	1	1	8
54	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10

Sloučenina číslo	Množství účinné látky (kg/ha)	JJKN	Stupeň inhibice růstu		Travinovitý plevel
			Ř	S	
55	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
56	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
57	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
58	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
59	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
60	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
61	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
62	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10
63	5	10	1	1	10
	2,5	10	1	1	10

Příklad 16

Na ploché mísy o ploše 1/30 m² se nasype půda imituující podmínky výše položeného pozemku a do této půdy se zaseje šlechtěná jedlá ježatka kuří noha a sója. Takto upravená půda se potom překryje asi 1 cm silnou vrstvou půdy. Když se ježatka kuří noha dostane do stadia 2,5 listu, aplikuje se

na listoví předem stanovené množství vodné disperze každé z herbicidně účinných sloučenin uvedených v následující tabulce 2. Dvacet dnů po aplikaci této disperze se vyhodnotí stav vyrůstu ježatky a sóji vizuálně, přičemž se použije stejněho klasifikačního systému jako v předcházejícím příkladu provedení. Získané výsledky jsou shrnutý v následující tabulce 2.

Tabulka 2

Sloučenina číslo	Koncentrace účinné látky (ppm)	JJKN	Stupeň inhibice růstu	
			S	Sója
2	400	10	1	1
	200	10	1	1
3	400	10	1	1
	200	10	1	1
9	400	10	1	1
	200	10	1	1
10	400	10	1	1
	200	10	1	1
12	400	10	1	1
	200	10	1	1
13	400	10	1	1
	200	10	1	1
15	400	10	1	1
	200	10	1	1
16	400	10	1	1
	200	10	1	1
17	400	10	1	1
	200	10	1	1
18	400	10	1	1
	200	10	1	1
21	400	10	1	1
	200	10	1	1
25	400	10	1	1
	200	10	1	1
26	400	10	1	1
	200	10	1	1
27	400	10	1	1
	200	10	1	1

Sloučenina číslo	Koncentrace účinné látky (ppm)	JJKN	Stupeň inhibice růstu Sója
32	400	10	1
	200	10	1
37	400	10	1
	200	10	1
58	400	10	1
	200	10	1
59	400	10	1
	200	10	1

Příklad 17

Předem stanovené množství semen bavlny se zasadí do kořenáčů o průřezu rovném 1/50 m². Když bavlna dospěje do stadia čtvrtého listu, pokropí se kořenáče předem stanoveným množstvím vodné disperze každé ze sloučenin uvedených v následující tabulce 3. Dvacet dní po aplikaci uvedené disperze se vyhodnotí stav růstu bavlny vizuálně za účelem zjištění stupně fytotoxicity herbi-

cidně účinných látek podle vynálezu. Stupeň fytotoxicity je vyhodnocen v následujících stupních: nekróza, omezený růst a inhibice růstu, a získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 3. Stupeň fytotoxicity byl určován podle desetistupňové škály, ve které známka 10 znamená, že bavlna úplně uvadla, a známka 1 znamená růst, který je obdobný růstu na pozemku, kde nebyla herbicidně účinná látka aplikována.

Tabulka 3

Testovaná sloučenina	Množství účinné látky (kg/ha)	Nekróza	Fytotoxicita Vadnutí	Inhibice růstu
Sloučenina č. 12	0,5	1	1	1
	1	1	1	1
	2	2	1	1
			(1)	
	0,5	3	2	3
	1	6	5	4
	2	7	6	5
			(2)	
	0,5	3	2	3
	1	4	4	4
	2	7	5	5
			(3)	
	0,5	2	3	1
	1	4	3	2
	2	4	3	3

(1) Sloučenina z USA-patentového spisu 3 954 442

(2) Sloučenina z německého spisu DOS 2 433 067

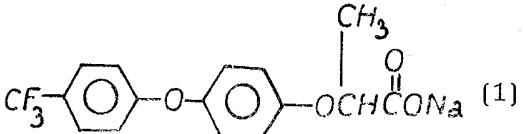
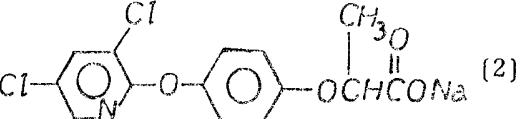
(3) Sloučenina z USA-patentového spisu 4 046 553

Příklad 18

Travinovitá rostlina druhu Agropyrum repens, získaná rozdělením mateřského trsu o průměru asi 10 cm na dva díly, se zasadí do dvou kořenáčů o průřezu 1/50 m² (každý díl do jednoho kořenáče). Když uvedená travina dospěje do stadia 4,5 listu (50 až 60 stonků) a má výšku asi 25 až 30 cm, každý z kořenáčů se pokropí předem stanoveným množstvím vodní disperze každé ze sloučenin uvedených v následující tabulce 4.

Padesát dní po uvedené aplikaci disperze se vyhodnotí stupeň regenerace traviny. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 4; tento stupeň regenerace je vyhodnocen v šestistupňové škále, kde známka 5 znamená, že regenerace traviny je kompletně kontrolovaná, a známka 0 znamená, že regenerace není inhibována a růst je obdobný růstu na pozemku, na kterém nebyl aplikován herbicid.

Tabulka 4

Testovaná sloučenina	Množství účinné látky (kg/ha)	Stupeň inhibice regenerace
Sloučenina č. 56	0,125	5
	0,5	5
	1	5
	0,125	1
	0,5	2
	1	3
	0,125	2
	0,5	3
	1	4

[1] Sloučenina z německého patentového spisu DOS 2 433 067.

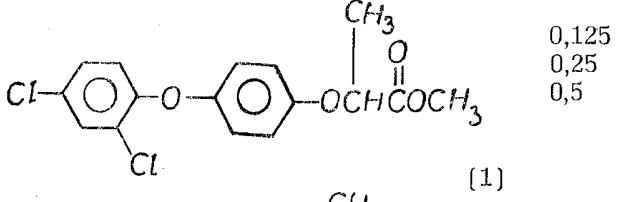
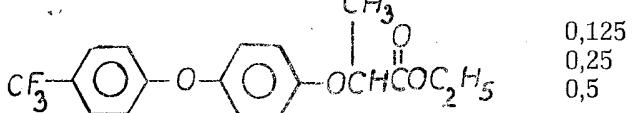
[2] Sloučenina z USA-patentového spisu 4 046 553.

Příklad 19

Dva podzemní stonky (10 až 20 cm dlouhé) rostliny Sorghum halepence (L.) Pers., obsahující 4 až 5 kolének, se přesadí do kořenáčů o průřezu 1/50 m² (každý stonek do jednoho kořenáče). Když rostlina dospěje

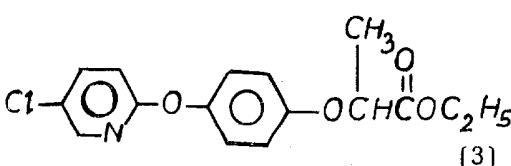
do stadia 4 až 5 listů, postříkají se kořenáče vodnou disperzí každé ze sloučenin uvedených v následující tabulce 5. Asi po čtyřiceti dnech po aplikaci disperze se stanoví počet regenerovaných rostlin. Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce 5.

Tabulka 5

Testovaná sloučenina	Množství účinné látky (kg/ha)	Počet regenerovaných rostlin
Sloučenina č. 12	0,125	0
	0,25	0
	0,5	0
	0,125	15
	0,25	13
	0,5	13
	0,125	7
	0,25	6
	0,5	3

Testovaná sloučenina

Množství účinné látky (kg/ha) Počet regenerovaných rostlin

Testovaná sloučenina	Množství účinné látky (kg/ha)	Počet regenerovaných rostlin
	0,125 0,25 0,5 (3)	3 1 0
Kontrolní pokus	—	13

(1) Sloučenina z USA-patentového spisu 3 954 442.

(2) Sloučenina z německého patentového spisu DOS 2 433 067.

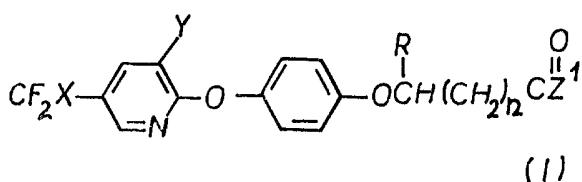
(3) Sloučenina z USA-patentového spisu 4 046 553.

Je samozřejmě, že jsou možné i rozličné modifikace opatření podle vynálezu, aniž je

překročen rámec vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí předmětu vynálezu.

PŘEDMET VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné množství alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I,



ve kterém znamená

X atom fluoru nebo atom chloru,
Y atom vodíku nebo atom chloru,

n číslo 0 nebo 2,

R atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,

Z¹ hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy, jejíž alkylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu, alkoxyalkoxylovou skupinu, kde každá alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, alkenyloxyskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, alkinyloxyskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, cykloalkoxylovou skupinu se 3 až 6 uhlíkovými atomy, jejíž cykloalkylový zbytek může být substituován alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxykarbonylalkoxylovou skupinu, kde každá alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, fenoxykskupinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, benzyloxyskupinu, glycidyloxyskupinu, alkylthioskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alketylthioskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, fenyethylthioskupinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, aminovou skupinu, alkylaminovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxykarbonylmethylaminovou skupinu, kde alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, hydroxykarbonylmethylaminovou skupinu, anilinovou skupinu,

jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu, pyridin-2-ylamino-vou skupinu, -O-kation nebo atom halogenu, a zemědělsky přijatelnou příslušadu.

2. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné množství alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém znamená

X atom fluoru,
Y atom vodíku nebo atom chloru,
R methylovou skupinu,
n 0,

Z¹ hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy, jejíž alkylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu, alkoxyalkoxylovou skupinu, kde každá alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, alkenyloxyskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, alkinyloxyskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, cykloalkoxylovou skupinu se 3 až 6 uhlíkovými atomy, jejíž cykloalkylový zbytek může být substituován alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, fenoxykskupinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, benzyloxyskupinu, glycidyloxyskupinu nebo -O-kation.

3. Herbicidní prostředek podle bodu 2, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné množství alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém znamená

X atom fluoru,
Y atom vodíku nebo atom chloru,
R methylovou skupinu,
n 0,
Z¹ znamená hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkenyloxykskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, cykloalkoxylovou skupinu se 3 až 6 uhlíkovými atomy nebo -O-kation.

4. Herbicidní prostředek podle bodu 2, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné množství alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém znamená

X atom fluoru,
Y atom vodíku nebo atom chloru,
R methylovou skupinu,
n 0,
Z¹ hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo -O-kation.

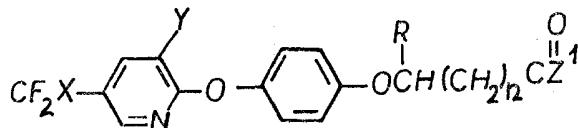
5. Herbicidní prostředek podle bodu 2, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné množství alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém znamená

X atom fluoru,
Y atom vodíku nebo atom chloru,
R methylovou skupinu,
n 0,
Z¹ hydroxylovou skupinu.

6. Herbicidní prostředek podle bodu 2, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné množství alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém znamená

X atom fluoru,
Y atom vodíku nebo atom chloru,
R methylovou skupinu,
n 0,
Z¹ alkoxylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy.

7. Herbicidní prostředek podle bodu 2, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné



(1)

ve kterém znamená

X atom fluoru nebo atom chloru,
Y atom vodíku nebo atom chloru,
R atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,
n 0 nebo 2

Z¹ hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy, jejíž alkylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu, alkoxyalkoxylovou skupinu, kde každá alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, alkenyloxykskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, alkinyloxykskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, cykloalkoxylovou skupinu se 3 až 6 uhlíkovými atomy, jejíž cykloalkylový zbytek může být substituován alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxykarbonylalkoxylovou skupinu,

množství alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém znamená

X atom fluoru,
Y atom vodíku nebo atom chloru,
R methylovou skupinu,
n 0,
Z¹ -O-kation.

8. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné množství kyseliny α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-fenoxy]propionové.

9. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné množství kyseliny α -[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionové.

10. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné množství α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionátu sodného.

11. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné množství α -[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionátu sodného.

12. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné množství methyl- α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionátu.

13. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné množství methyl- α -[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionátu.

14. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné množství ethyl- α -[4-(5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionátu.

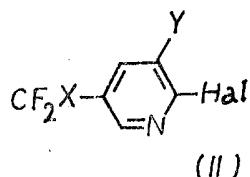
15. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje herbicidně účinné množství ethyl- α -[4-(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)fenoxy]propionátu.

16. Způsob přípravy účinné látky podle bodu 1 obecného vzorce I,

kde každá alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, fenoxykskupinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, benzyloxykskupinu, glycidyloxykskupinu, alkylthioskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkenylthioskupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy, fenylthioskupinu, jejíž arylový zbytek může být substituován 1 až 3 atomy halogenu nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy, aminovou skupinu, alkylaminovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, alkoxykarbonylmethylaminovou skupinu, kde alkoxylová skupina má 1 až 4 uhlíkové atomy, hydroxykarbonylmethylaminovou skupinu, anilinovou skupinu, jejíž arylový zbytek může být substituo-

ván 1 až 3 atomy halogenu, pyridin-2-ylamino skupinu, -O-kation nebo atom halogenu,

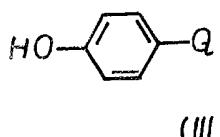
vyznačený tím, že se nejdříve kondenzuje 2-halogen-5-fluormethylpyridin obecného vzorce II,



ve kterém

Hal znamená atom halogenu,
X a Y mají výše uvedený význam,

a substituovaný fenol obecného vzorce III,



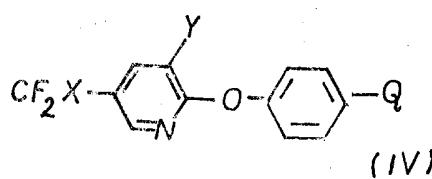
ve kterém

Q znamená hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo skupinu



ve které

R, n mají výše uvedený význam a Z⁴ znamená hydroxylovou skupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo aminovou skupinu, v přítomnosti alkalické látky za vzniku substituovaného pyridylfenyletheru obecného vzorce IV,



ve kterém

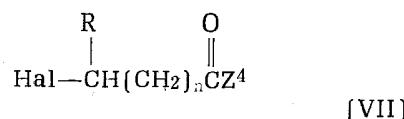
X, Y a Q mají výše uvedený význam,

načež se v případě, že Q je jiný než skupina



kondenzuje substituovaný pyridylfenylether

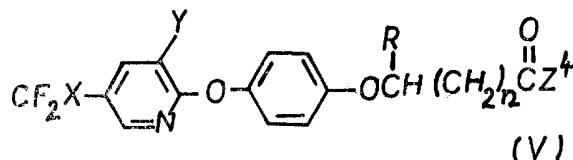
obecného vzorce IV a kyselina halogenalkankarboxylové nebo její derivát obecného vzorce VII,



ve kterém

Hal, R, n a Z⁴ mají výše uvedený význam,

nebo γ -valerolakton v přítomnosti alkalické látky za vzniku sloučeniny obecného vzorce V,

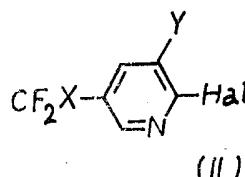


ve kterém

X, Y, R, n a Z⁴ mají výše uvedený význam,

nebo její soli, načež se popřípadě převede zbytek Z⁴ sloučeniny obecného vzorce V na zbytek Z¹, kde Z¹ má výše uvedený význam, metodou pro neutralizační, halogenační, aminační, thioesterifikační, esterifikační nebo reesterifikační reakci.

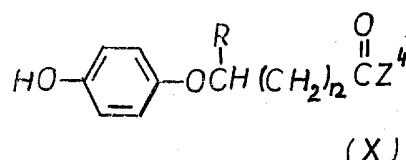
17. Způsob podle bodu 16, vyznačený tím, že se kondenzuje 2-halogen-5-fluormethylpyridin obecného vzorce II,



ve kterém

Hal, X a Y mají význam jako v bodě 16,

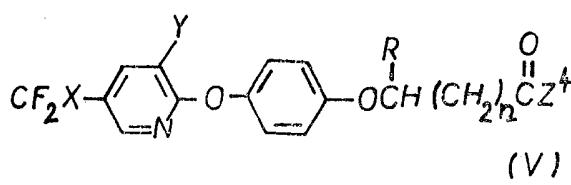
s kyselinou p-hydroxyfenoxyalkankarboxylovou nebo jejím derivátem obecného vzorce X,



ve kterém

R, n a Z⁴ mají význam jako v bodě 16,

v přítomnosti alkalické látky při teplotě alespoň 50 °C po dobu 1 až 20 hodin za vzniku sloučeniny obecného vzorce V,

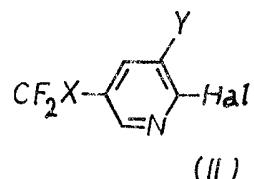


ve kterém

X, Y, R, n a Z⁴ mají význam jako v bodě 16,

načež se popřípadě převede zbytek Z⁴ sloučeniny obecného vzorce V na zbytek Z¹, kde Z¹ má význam uvedený v bodě 16, metodou pro neutralizační, halogenační, aminační, thioesterifikační, esterifikační nebo reesterifikační reakci.

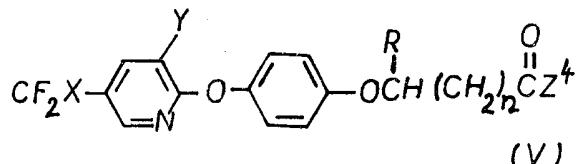
18. Způsob podle bodu 16, vyznačený tím, že se kondenzuje 2-halogen-5-fluormethyl-pyridin obecného vzorce II,



ve kterém

Hal, X a Y mají význam jako v bodě 16,

s hydrochinonem v přítomnosti alkalické látky při teplotě alespoň 50 °C po dobu 1 až

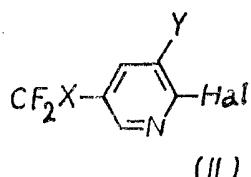


ve kterém

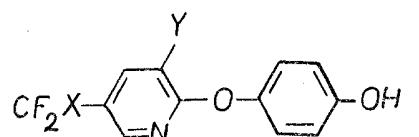
X, Y, R, n a Z⁴ mají význam jako v bodě 16,

načež se popřípadě převede zbytek Z⁴ sloučeniny obecného vzorce V na zbytek Z¹, který má význam jako v bodě 16, metodou pro neutralizační, halogenační, aminační, thioesterifikační, esterifikační a reesterifikační reakci.

19. Způsob podle bodu 16, vyznačený tím, že se kondenzuje 2-halogen-5-fluormethyl-pyridin obecného vzorce II,



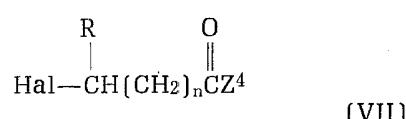
20 hodin za vzniku substituovaného pyridyl-p-hydroxyfenyletheru obecného vzorce VI,



ve kterém

X a Y mají význam jako v bodě 16,

načež se kondenzuje sloučenina obecného vzorce VI s kyselinou halogenalkankarboxylovou nebo jejím derivátem obecného vzorce VII,



ve kterém

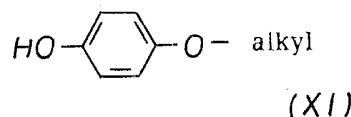
Hal, R, n a Z⁴ mají význam uvedený v bodě 16,

nebo s γ -valerolaktonem v přítomnosti alkalické látky při teplotě 40 až 200 °C po dobu 0,5 až 10 hodin za vzniku sloučeniny obecného vzorce V,

ve kterém

Hal, X a Y mají význam jako v bodě 16,

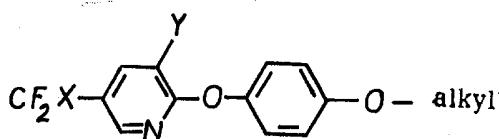
s hydrochinonmonoalkyletherem obecného vzorce XI,



ve kterém

„alkyl“ znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy,

v přítomnosti alkalické látky při teplotě alespoň 50 °C po dobu 1 až 20 hodin za vzniku substituovaného pyridyl-p-alkoxyfenyletheru obecného vzorce XII,

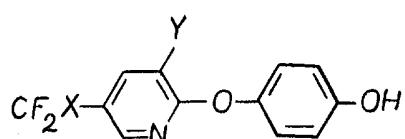


(XII)

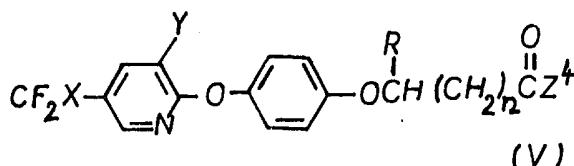
ve kterém

„alkyl“ má výše uvedený význam a
X a Y mají význam jako v bodě 16,

načež se sloučenina obecného vzorce XII dealkyuluje za vzniku substituovaného pyridyl-p-hydroxyfenyletheru obecného vzorce VI,



(VI)



(V)

ve kterém

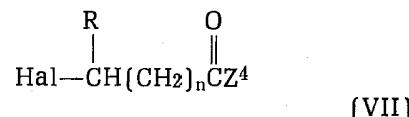
X, Y, R, n a Z⁴ mají význam jako v bodě 16,

načež se popřípadě převeze zbytek Z⁴ sloučeniny obecného vzorce V na zbytek Z¹, kde Z¹ má význam jako v bodě 16, metodou pro

ve kterém

X a Y mají význam jako v bodě 16,

a sloučenina obecného vzorce VI se potom kondenzuje s kyselinou halogenalkankarboxylovou nebo s jejím derivátem obecného vzorce VII,



(VII)

ve kterém

Hal, R, n a Z⁴ mají význam jako v bodě 16,

anebo s γ -valerolaktonem v přítomnosti alkalické látky při teplotě 40 až 200 °C po dobu 0,5 až 10 hodin za vzniku sloučeniny obecného vzorce V,