

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209881

(11)

(B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 28 03 77

(21) (PV 2050-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 29 03 76
(671,219 a 671,226) a od 28 04 76
(681,105) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 03 81

(45) Vydáno 15 06 84

(51) Int. Cl.³
A 01 N 47/10

(72)

Autor vynálezu

MAC DONALD ALAN ANGUS, KENSINGTON, KALIFORNIE (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

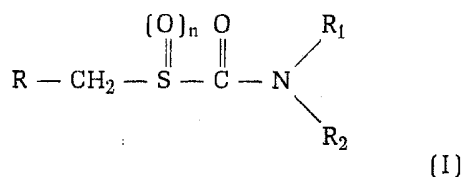
STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT CONNECTICUT (Sp. st. a.)

(54) Herbicidní prostředek

1

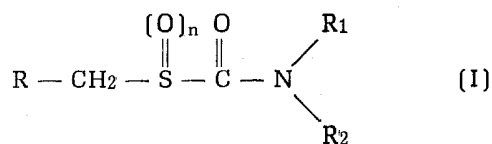
2

Je popsán herbicidní prostředek, který jako účinnou látku obsahuje thiokarbamáty nebo jejich sulfoxidové deriváty obecného vzorce I



kde n je 0 nebo 1, R je vybrané ze skupiny zahrnující terc.butyl, cyklopropyl, cyklobutyl a cyklopentyl, R₁ a R₂ jsou jednotlivě vybrané ze skupiny zahrnující alkyl obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, alkenyl obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, cyklopropylmethyl, cyklohexyl, fenyl a benzyl nebo R₁ a R₂ spolu tvoří alkylenovou skupinu obsahující 4 až 7 atomů uhlíku nebo alkylem obsahujícím 1 až 6 atomů uhlíku substituovanou alkylenovou skupinu obsahující 4 až 7 atomů uhlíku.

Vynález se týká herbicidního prostředku, který jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



kde n je 0 nebo 1; R je vybrané ze skupiny zahrnující terc.butyl, cyklopropyl, cyklobutyl a cyklopentyl; R_1 a R_2 jsou jednotlivě vybrané ze skupiny zahrnující alkyl obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, alkenyl obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, cyklopropylmethyl, cyklohexyl, fenyl a benzyl nebo R_1 a R_2 spolu tvoří alkylenovou skupinu obsahující 4 až 7 atomů uhlíku nebo alkylem obsahujícím 1 až 6 atomů uhlíku substituovanou alkylenovou skupinu obsahující 4 až 7 atomů uhlíku.

Thiokarbamáty, tj. sloučeniny shora uvedeného vzorce, kde n se rovná 0, mohou být připraveny jakoukoliv známou metodou syntézy thiokarbamátů. Typické metody přípravy thiokarbamátů jsou popsány v US paten-tech číslo 2 913 327, 2 983 747, 3 101 263, 3 133 947, 3 175 897 a 3 185 720.

Výhodným způsobem přípravy thiokarbamátů je reakce chlorthioformiátu s žádaným aminem.

Deriváty sulfoxidů podle vynálezu, tj. sloučeniny shora uvedeného vzorce kde $n = 1$, mohou být připraveny reakcí oxidačního činidla, jako je kyselina peroctová nebo m -chlorperoxybenzoová s thiokarbamátem definovaným shora. Reakce se provádí v přítomnosti rozpouštědla, jako je chloroform, methylenchlorid, benzen nebo toluen a za snížené teploty -25°C až 65°C . Množství použitého oxidačního činidla musí činit alespoň 1 molární ekvivalent.

Karbamoylsulfoxidy podle vynálezu jsou výbornými herbicidy a vykazují zlepšenou tepelnou stabilitu.

Následující příklady slouží k ilustraci přípravy typických thiokarbamátů a sulfoxidových sloučenin podle vynálezu a demonstrují jejich herbicidní aktivitu.

Příklad 1

Příprava S-cyklopropylmethyl-di-n-propylthiokarbamátu.

K roztoku 6,0 g (0,040 molu) cyklopropylmethylchlorthioformiátu v 50 ml benzenu se přidá 8,5 g (0,084 molu) di-n-propylaminu rozpouštěného ve 25 ml benzenu za udržování teploty pod 30°C . Reakční směs byla míchána 30 minut, potom promyta 50 ml 0,05 M kyseliny chlorovodíkové a potom dvakrát 50 mililitry vody. Roztok byl sušen nad bezvodým síranem hořečnatým, filtrován a těkavé látky vypuzeny. Bylo získáno 7,9 g (teorie = 8,5 g) produktu majícího $N_D^{30} = 1,4683$. Struktura produktu byla potvrzena NMR a IČ.

Příklad 2

Příprava S-cyklopropylmethyl-n-butyl-cyklopropylmethylthiokarbamátu.

Byl připraven roztok 3,44 g (0,021 molu) hydrochloridu n-butylcyklopropylaminu a 40,5 g (0,04 molu) triethylaminu ve 100 ml vody. Potom byly přidány za míchání po kapkách 3,0 g (0,020 molu) cyklopropylmethylchlorthioformiátu, zatímco teplota byla udržována pod 30°C . V míchání bylo pokračováno 1 hodinu.

Reakční směs byla potom promyta 50 ml (0,05 molu) kyseliny chlorovodíkové a dvakrát 50 ml vody. Roztok byl sušen nad bezvodým síranem hořečnatým, filtrován a těkavé podíly vypuzeny. Bylo získáno 4,4 g (teorie = 4,84 g) produktu $N_D^{30} = 1,4797$. Struktura produktu byla potvrzena NMR a IČ.

Příklad 3

S-cyklopropylmethyl-n-butylcyklopropylmethylthiokarbamátsulfoxid.

Byl připraven roztok rozpuštěním 4,3 g (0,0178 molu) S-cyklopropylmethyl-n-butylcyklopropylmethylthiokarbamátu jak je popsáno v příkladu 2, v 75 ml methylenchloridu ve 250 ml trojhrdlé baňce vybavené mechanickým míchadlem. Roztok byl ochlazen na 0°C a bylo přidáno 3,08 g (0,0178 molu) kyseliny meta-chlorperoxybenzoové v dávkách teplota udržována mezi 0 a 5°C .

Reakční směs byla ponechána zahřátí na teplotu místnosti za míchání a v míchání bylo pokračováno 90 minut. Po 30 minutách ukázal zkušební papír škrob/jodid draselný úplné zmizení peroxidu z reakčního roztoku. Roztok byl promyt 70 ml 5% uhličitany draselného a potom dvakrát 50 ml vody. Roztok byl sušen nad bezvodým síranem hořečnatým, filtrován a vypuzeny těkavé podíly. Výtěžek 4,5 g (teorie = 4,6 g) produktu majícího $N_D^{30} = 1,4890$.

Struktura produktu byla potvrzena NMR a IČ.

Příklad 4

Příprava cyklobutylmethyl-di-m-propylthiokarbamátu.

Do 250 ml trojhrdlé baňky s kulatým dnem opatřené mechanickým míchadlem a teploměrem byl vložen roztok 1,6 g (0,04 molu) hydroxidu sodného v 75 ml vody a 4,05 g (0,04 molu) di-m-propylaminu. Za rychlého míchání bylo přidáno 6,57 g (0,04 molu) S-cyklobutylmethylchlorthioformiátu při udržování teploty pod 40°C .

Roztok byl potom míchán 1 hodinu při teplotě místnosti. Reakční směs byla separována do organické vrstvy a vodné vrstvy a vodná vrstva byla promyta benzenem. Výsledná benzenová vrstva byla spojena s

organickou vrstvou a promyta 50 ml 1 N kyseliny chlorovodíkové a vodou a výsledný roztok sušen nad bezvodým síranem hořečnatým. Bylo získáno 8,6 g (teorie = 9,17 g) produktu majícího $N_D^{30} = 1,4688$. Struktura produktu byla potvrzena NMR a IČ.

Příklad 5

Příprava S-cyklobutylmethyldi-n-propylthiokarbamátsulfoxidu.

Roztok byl připraven rozpuštěním 4,57 g (0,020 molu) S-cyklobutylmethyldi-n-propylthiokarbamátu, připraveného jak popsáno v příkladu 4, v 75 ml methylenchloridu ve 250 mililitrech trojhrdlé baňce opatřené mechanickým míchadlem. Roztok byl ochlazen na 0 °C a bylo přidáno 3,56 g (0,020 molu) kyseliny meta-chlorperoxybenzoové v dávkách tak, aby se udržovala teplota mezi 0 a 5 °C. Reakční směs byla ponechána zahřát na teplotu místnosti za míchání a v míchání bylo pokračováno po dobu 90 minut. Po 30 minutách ukazoval zkušební papírek škrob/jodid draselný úplné odstranění peroxidu z reakčního roztoku. Roztok byl promyt 70 ml 5% uhličitany draselného a potom dvakrát 50 ml vody. Roztok byl sušen nad bezvodým síranem hořečnatým, filtrován a vypuzeny těkavé podíly. Bylo získáno 4,7 g (teorie = 4,9 g) produktu, $N_D^{30} = 1,4793$.

Struktura produktu byla potvrzena NMR.

Příklad 6

Příprava S-cyklopentylmethyldi-n-propylthiokarbamátu.

Do 250 ml trojhrdlé baňky s kulatým dnem opatřené mechanickým míchadlem a teploměrem byl vložen roztok 0,8 g (0,02 molu) hydroxidu sodného v 75 ml vody a 2,02 g (0,02 molu) di-n-propylaminu. Započato s rychlým mícháním a přidán po kapkách S-cyklopentylmethylchlorothioformiát za udržování teploty pod 40 °C. Potom byl roztok 1 hodinu míchán při teplotě místnosti. Reakční směs byla separována do organické a vodné vrstvy a vodná vrstva byla promyta benzenem. Výsledná benzenová vrstva byla spojena s organickou vrstvou a promyta 50 mililitry 1 N kyselinou chlorovodíkovou a

vodou a výsledný roztok byl sušen nad bezvodým síranem hořečnatým. Výtěžek činil 4,6 g (teorie = 4,87 g) produktu, $N_D^{30} = 1,4719$.

Struktura produktu byla potvrzena NMR a IČ.

Příklad 7

Příprava S-neopentylbutylethylthiokarbamátu.

Do 250 ml baňky byl vložen roztok 1,6 g (0,04 molu) NaOH ve 100 ml vody a 4,0 g (0,04 molu) butylethylaminu. Směs byla prudce míchána, zatímco bylo přidáno po kapkách 6,7 g (0,04 molu) neopentylchlorothioformiátu tak, že teplota byla udržována na max. 40 °C. Potom byla směs míchána 1 hodinu při teplotě místnosti. Organická vrstva byla oddělena, vodní vrstva promyta benzenem a spojené organické fáze byly promyty 50 ml 1 NHCl, vodou a sušeny nad $MgSO_4$. Bylo získáno 7,2 g (78 % g teoretického výtěžku) S-neopentylbutylethylthiokarbamátu, $N_D^{30} = 1,4499$.

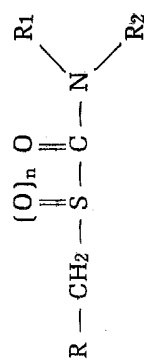
Příklad 8

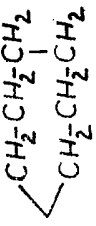
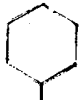
Příprava S-neopentylhexahydro-1 H-azepinekarbothioátsulfoxidu.

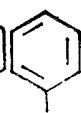
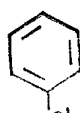
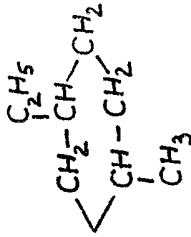
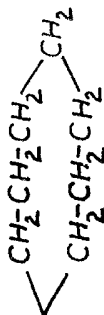
Do 250 ml baňky bylo vloženo 4,6 g (0,02 molu) S-neopentylhexahydro-1 H-azepine-thioátu a 75 ml methylenchloridu. Směs byla ochlazená na 5 °C lázní led/acetón a přidáno 3,5 g (0,02 molu) kyseliny m-chlorperoxybenzoové. Reakční směs byla ponechána zahřát na teplotu místnosti potom dále zahřát na 35 až 40 °C, promyta dvakrát 50 ml 5% vodným uhličitany draselným, potom dvakrát 50 ml vody, sušena nad $MgSO_4$ a odstraněno rozpouštědlo. Bylo získáno 4,3 g (86 procent teoretického výtěžku) S-neopentylhexahydro-1 H-azepinekarbothioátsulfoxidu, $N_D^{30} = 1,4619$.

Další sloučeniny byly připraveny analogickým způsobem z vhodných výchozích materiálů, jak uvedeno výše. Následující tabulka I obsahuje reprezentativní sloučeniny podle vynálezu, jejichž příprava je popsána výše. Sloučeninám byla určena čísla, která jsou použita k identifikaci v popisu vynálezu.

Tabulka I

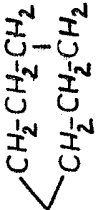
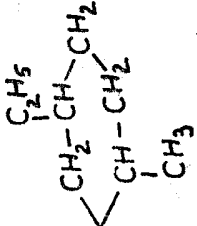


Sloučenina číslo	R	R ₁	R ₂	n	Fyzikální konst- N _D ³⁰ nebo t. t.
1		-C ₂ H ₅	-n-C ₄ H ₉	0	1,4684
2		-C ₂ H ₅	-s-C ₄ H ₉	0	1,4704
3		-n-C ₃ H ₇	-n-C ₃ H ₇	0	1,4683
4		-n-C ₄ H ₉	-n-C ₄ H ₉	0	1,4628
5		-n-C ₄ H ₉	-CH ₂ - 	0	1,4797
6		-i-C ₄ H ₉	-i-C ₄ H ₉	0	1,4620
7			-CH ₂ - 	0	1,5054
8		-C ₂ H ₅	-CH ₂ - 	0	1,4906
9		-n-C ₃ H ₇	-CH ₂ - 	0	1,4875
10		-i-C ₃ H ₇	-CH ₂ - 	0	1,4890
11		-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ - 	0	1,4949
12		-s-C ₄ H ₉	-CH ₂ - 	0	1,4832
13		-CH ₂ - 	-CH ₂ - 	0	1,4970

číslo sloučenina	R	R ₁	R ₂	n	Fyzikální konst- N _D ⁵⁰ nebo t. t.
14		-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂ 	0	1,4840
15		-C ₂ H ₅		0	1,4946
16		-C ₂ H ₅		0	56°—59 °C
17		-C ₂ H ₅	-CH ₂ - 	0	1,5292
18		-n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	0	1,4692
19		-s-C ₄ H ₉	-s-C ₄ H ₉	0	1,4743
20				0	1,4919
21		-i-C ₄ H ₉	-s-C ₄ H ₉	0	1,4666
22		-CH ₂ - 	-CH ₂ - 	0	1,4954
23				0	1,5065
24		-n-C ₃ H ₇	-n-C ₃ H ₇	1	1,4775
25		-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	1	1,4969
26		-C ₂ H ₅	-n-C ₄ H ₉	1	1,4787

Sloučenina číslo	R	R ₁	R ₂	n	Fyzikální konst. N _D ³⁰ nebo t. t.
27		—C ₂ H ₅	-s-C ₄ H ₉	1	1,4813
28		—C ₂ H ₅	-CH ₂ - 	1	1,5000
29		—C ₂ H ₅	- 	1	1,5006
30		—C ₂ H ₅	- 	1	70°—73 °C
31		—C ₂ H ₅	-CH ₂ - 	1	1,5368
32		-n-C ₃ H ₇	-i-C ₃ H ₇	1	1,4796
33		-n-C ₃ H ₇	-CH ₂ - 	1	1,4962
34		-i-C ₃ H ₇	-CH ₂ - 	1	1,4992
35		CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ - 	1	1,5058
36		n-C ₄ H ₉	-CH ₂ - 	1	1,4890
37		i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	1	1,4730
38		s-C ₄ H ₉	s-C ₄ H ₉	1	1,4836
39		s-C ₄ H ₉	—CH ₂	1	1,4920

Sloučenina číslo	R	R ₁	R ₂	n	Fyzikální konst. N _D ³⁰ nebo t. t.
40		-CH ₂ - 	-CH ₂ - 	1	1,5007
41			$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	1	1,4993
42			$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} $	1	1,5144
43		-i-C ₄ H ₉	-s-C ₄ H ₉	1	1,4765
44		-CH ₂ - 	-CH ₂ - 	1	1,5032
45			$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} $	1	1,5163
46		-C ₂ H ₅	-n-C ₄ H ₉	0	1,4691
47		-C ₂ H ₅	-s-C ₄ H ₉	0	1,4712
48		-C ₂ H ₅		0	1,4932
49		-n-C ₃ H ₇	-n-C ₃ H ₇	0	1,4688
50		-n-C ₄ H ₉	-CH ₂ - 	0	1,4805

Sloučenina číslo	R	R ₁	R ₂	n	Fyzikální konst. N _D ³⁰ nebo t. t.
60		-C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	0	1,4723
61		-C ₂ H ₅	s-C ₄ H ₉	0	1,4743
62		-C ₂ H ₅		0	1,4948
63		-n-C ₃ H ₇	-n-C ₃ H ₇	0	1,4719
64		-i-C ₄ H ₉	-i-C ₄ H ₉	0	1,4661
65		-CH ₂ - 	-CH ₂ - 	0	1,4963
66		-i-C ₄ H ₉	-s-C ₄ H ₉	0	1,4700
67		-s-C ₄ H ₉	-s-C ₄ H ₉	0	1,4781
68				0	1,5043
69				0	1,4921
70		-n-C ₄ H ₉	-n-C ₄ H ₉	0	1,4679

Sloučenina číslo	R	R ₁	R ₂	n	Fyzikální konst- N _D ³⁰ nebo t. t.
71				0	1,5062
72		C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	0	
73		C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	0	
74		C ₂ H ₅	sec.-C ₄ H ₉	0	
75		n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	0	
76		n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	0	
77		allyl	allyl	0	

Sloučenina číslo	R	R ₁	R ₂	n	Fyzikální konst- N _D ³⁰ nebo t. t.
78	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	i-C ₃ H ₇	i-C ₄ H ₉	0	
79	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	0	
80	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	sec.-C ₄ H ₉	sec.-C ₄ H ₉	0	
81	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	i-C ₄ H ₉	sec.-C ₄ H ₉	0	1,4492
82	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$		0	1,4792
83	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₂ H ₅	allyl	0	1,4600
84	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₂ H ₅	cyklohexyl	0	1,4727

Sloučenina číslo	R	R ₁	R ₂	n	Fyzikální konst- N _D ³⁰ nebo t. t.
85	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n-C ₄ H ₉	cyklopropyl- methyl	0	1,4602
86	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	1,4698
87	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	cyklopropyl- methyl	cyklopropyl- methyl	0	1,4741
88	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$		0	1,4833
89	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₂ H ₅	sec.-C ₄ H ₉	1	1,4625
90	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	i-C ₄ H ₉	sec.-C ₄ H ₉	1	1,4587
91	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	1	102°—106 °C

Sloučenina číslo	R	R ₁	R ₂	n	Fyzikální konst- N _D ³⁰ nebo t. t.
92	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	1	1,4602
93	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	1	1,4615
94	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	i-C ₃ H ₇	i-C ₄ H ₉	1	45°—47 °C
95	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	sec.-C ₄ H ₉	sec.-C ₄ H ₉	1	1,4613
96	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₂ CH = CH ₂	CH ₂ CH = CH ₂	1	1,4804
97	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	1	1,4608
98	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₂ H ₅	CH ₂ CH = CH ₂	1	1,4729

Sloučenina číslo	R	R ₁	R ₂	n	Fyzikální konst- N _D ³⁰ nebo t. t.
99	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₂ H ₅	cyklohexyl	1	74°—77 °C
100	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₄ H ₉	cyklopropyl- methyl	1	1,4703
101	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	1,4800
102	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	cyklopropyl- methyl	cyklopropyl- methyl	1	1,4843
103	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	1	53°—56 °C
104	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$		1	1,4619
105	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$		1	50°—52 °C

Herbicidní třídící zkouška

Jak bylo uvedeno shora popsané nové thio-karbamáty a sulfoxidy jsou fyto toxické sloučeniny, které jsou použitelné a cenné při řízení různých druhů rostlin. Sloučeniny podle vynálezu se zkouší jako herbicidy následujícím způsobem.

Pre-emergentní herbicidní třídící zkouška

Za použití analytické váhy se naváží 20 mg zkoušené sloučeniny na kus pergamenového vážicího papíru. Papír a sloučenina se vloží do 30 ml širokohlavé láhve a přidají se 3 ml acetonu obsahujícího 1 % Tween 20 [®] [polyoxyethylensorbitanmonolaurát] k rozpuštění sloučeniny. Jestliže materiál není rozpustný v acetonu, použije se jiné rozpouštědlo jako voda, alkohol nebo dimethylformamid (DMF). Jestliže se použije DMF, používá se ho k rozpuštění sloučeniny 0,5 ml nebo méně a potom se použije jiné rozpouštědlo k doplnění objemu 3 ml. 3 ml roztoku se rozstříkuje rovnoměrně na půdu obsaženou v malé ploché misce z pěnového polystyrenu jeden den po zasetí semen plevle do půdy. Používá se rozprašovač č. 152 De Vilbiss používající vzduch při tlaku 35 kPa. Rozsah aplikace je 8,8 kg/ha a objem postřiku je 1573 l/ha.

V den předcházející ošetření se plochá miska z pěnového polystyrenu, která je 17,5 cm dlouhá, 12,5 cm široká a 6,8 cm hluboká, naplní do hloubky 5 cm hlinitou písčitou půdou. Semena sedmi různých druhů plevle se zasadí do jednotlivých řad vždy jeden druh na řádku přes šířku ploché misky. Semena se překryjí půdou tak, že jsou zasazena v hloubce 1,25 cm. Použitá semena jsou

Digitaria sanguinalis, *Setaria glauca*, *Amaranthus retroflexus*, *Brassica juncea*, *Rumex crispus*, *Echinochloa crusgalli* a *Avena sativa*. Zasadí se hodně semen, aby vyrostlo po vzejití asi 20 až 50 sazenic na řádek, závisí to na velikosti rostlin.

Po ošetření se misky uloží ve skleníku při teplotě 21 až 30 °C a zalévají sprchou. Dva týdny po ošetření se stanoví stupeň poškození nebo zničení srovnáním s neošetřenými druhy rostlin stejného stáří. Ohodnocení poškození od 0 do 100 % se zaznamenává pro každý druh, procento zničení s 0 % značí nepoškozenou a 100 % značí zcela zničenou rostlinu.

Post-emergentní herbicidní zkouška

Semena šesti druhů rostlin: *Digitaria sanguinalis*, *Avena sativa*, *Brassica juncea*, *Rumex crispus* a *Phaseolus vulgaris* se zasadí do ploché misky jako popsáno shora pro post-emergentní zkoušku. Misky se umístí ve skleníku při 21 až 30 °C a zalévají denně sprchou. Kolem 10 až 14 dní po zasetí, když první rostliny bobu jsou většinou úplně rozšířeny a první třílisté právě se začínají tvořit, se rostliny postříkují. Postřik se připraví navážením 20 mg zkoušené sloučeniny, jejím rozpuštěním v 5 ml acetonu obsahujícím 1 %

Tween 20 [®] a přidáním 5 ml vody. Roztok se nastříká na listy za použití rozstříkovače č. 152 De Vilbiss za tlaku vzduchu 35 kPa. Koncentrace postřiku je 0,22 a dávka je 8,8 kg/ha. Objem postřiku je 4236 l/ha. Poškození se zaznamenává 14 dní po ošetření. Hodnocení je stejné, jak je popsáno shora u pre-emergentní zkoušky.

Výsledky těchto textů jsou shrnuty v tabulce II.

Tabulka II

Sloučenina č.	Procento zničení při 8,8 kg/ha	
	Pre-emergentní	Post-emergentní
1	75	25
2	55	5
3	56	30
4	54	43
5	57	63
6	55	25
7	59	52
8	87	37
9	77	53
10	92	42
11	91	42
12	91	37
13	71	28
14	53	20
15	76	44
16	13	13
17	85	39
18	55	28
19	31	5
20	81	73

Sloučenina č.

Procento zničení při 8,8 kg/ha
Pre-emergentní Post-emergentní

Sloučenina č.	Pre-emergentní	Post-emergentní
21	45	3
22	76	70
23	82	59
24	98	63
25	67	65
26	94	77
27	92	58
28	88	66
29	85	86
30	6	8
31	38	31
32	92	74
33	97	87
34	91	79
35	79	79
36	96	79
37	99	83
38	68	60
39	97	81
40	63	48
41	99	84
42	89	67
43	100	93
44	94	76
45	98	56
46	40	42
47	44	72
48	51	46
49	52	34
50	51	31
51	51	35
52	26	3
53	49	5
54	24	46
55	69	50
56	81	58
57	68	81
58	17	73
59	76	66
60	52	47
61	51	27
62	17	35
63	30	41
64	14	35
65	36	36
66	16	15
67	14	27
68	28	35
69	52	31
70	0	27
71	32	48
72	42	12
73	47	32
74	59	0
75	67	28
76	44	12
77	21	2
78	58	0
79	42	3
80	31	0
81	50	12
82	32	32
83	47	0
84	33	43

Sloučenina č.

Procento zničení při 8,8 kg/ha
Pre-emergentní Post-emergentní

85	50	28
86	55	28
87	82	45
88	65	55
89	91	83
90	83	74
91	93	73
92	97	67
93	100	63
94	100	62
95	89	73
96	70	66
97	93	77
98	84	68
99	98	83
100	85	64
101	84	72
102	90	71
103	100	77
104	83	68
105	89	51

průměr pro sedm druhů rostlin v pre-emergentní zkoušce a pro šest druhů rostlin v post-emergentní zkoušce

V tabulce III je uvedeno pre-emergentní herbicidní vyhodnocení komerčních herbicidů.

Tabulka III

Pre-emergentní herbicidní zhodnocení komerčních herbicidů při 0,35 kg/km²

	průměrné % zničení
S-ethylpropylthio- karbamát (herbicid)	71
S-ethylcyklohexylethyl- thiokarbamát	58
S-propyldipropyl- thiokarbamát	76
S-ethylisobutyl- thiokarbamát	65
S-ethylhexahydro-1H-azepin- -1-karbothioát	68

Herbicidní sloučeniny podle vynálezu se aplikují do půdy k řízení růstu nežádoucí vegetace ve formě kompozic nebo formulací obsahujících sloučeninu a inertní nosič.

Herbicidní formulace mají obvykle formu prášku, smáčivého prášku, granulí, roztoků nebo emulgovatelných koncentrátů.

Prášky jsou práškovité kompozice obsahující herbicidní sloučeninu napuštěnou v nosiči. Velikost částí nosiče je obvykle v rozmezí 30 až 50 mikronů. Příklady vhodných nosičů jsou klouzek, bentonit, infuziozová

hlínka a profylit. Je-li to žádoucí mohou být přidána antistatická činidla a prostředky proti spékání. Kompozice obvykle obsahuje do 50 % aktivní složky.

Smáčivé prášky jsou jemně dělené kompozice obsahující částice nosiče napuštěné herbicidní sloučeninou a dále obsahují jeden nebo několik povrchově aktivních činidel. Povrchově aktivní činidlo podporuje rychlou disperzi prášku ve vodném prostředí k vytvoření stabilních, rozstřikovatelných suspenzí. Může být použita řada povrchově aktivních činidel, například mastné alkoholy s dlouhým řetězcem a alkalické soli sulfatovaných mastných alkoholů; soli sulfonových kyselin, estery mastných kyselin s dlouhým řetězcem a polyhydroalkoholy, ve kterých jsou alkoholové skupiny volné, omega-substituované polyethylenglykoly s relativně dlouhým řetězcem.

Seznam povrchově aktivních činidel vhodných pro použití v zemědělských formulacích může být nalezen v Pesticide Formulation, Wade Van Valkenburg, Marcel Dekker, Inc., N. Y. 1973, str. 79–84.

Granule obsahují herbicidní sloučeninu impregnovanou na inertním nosiči, který má velikost částic v průměru 1 až 2 milimetry. Granule mohou být připraveny rozstřikováním roztoku aktivní složky v těkavém rozpouštědle na granulovaný nosič. Vhodnými nosiči pro přípravu granulí jsou škrob, piliny, granulovaný uhlík apod.

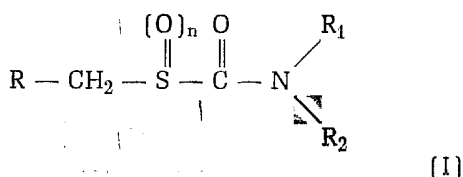
Herbicidní sloučeniny mohou být také aplikovány do země ve formě roztoku ve vhodném rozpouštědle. Rozpouštědla, která se používají v herbicidních formulacích jsou petrolej, topný olej, xylén, frakce ropy s

bodem varu nad xylemem a aromatické ropné frakce bohaté na methylované naftaleny.

Emulgovatelné koncentráty sestávají z olejového roztoku herbicidu spolu s emulgačním činidlem. Před použitím se koncentrát rozpustí ve vodě a vytvoří suspendovanou emulsi olejových kapiček. Použité emulgátory jsou obvykle aniontová a neionogenní povrchově aktivní činidla. Emulgovatelné koncentráty mohou obsahovat další přísady jako mazací činidla a lepidla.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



kde

n je 0 nebo 1,

R je vybrané ze skupiny zahrnující terc.-butyl, cyklopropyl, cyklobutyl a cyklopentyl,

R_1 a R_2 jsou jednotlivě vybrané ze skupiny zahrnující alkyl obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, alkenyl obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, cyklopropylmethyl, cyklohexyl, fenyl a benzyl nebo

R_1 a R_2 spolu tvoří alkylenovou skupinu obsahující 4 až 7 atomů uhlíku nebo alkylem obsahujícím 1 až 6 atomů uhlíku substituovanou alkylenovou skupinu obsahující 4 až 7 atomů uhlíku.

2. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

n je 0 nebo 1,

R je terc.-butyl,

R_1 a R_2 jsou jednotlivě vybrané ze skupiny zahrnující alkyl obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, allyl, cyklohexyl, cyklopropylmethyl nebo

R_1 a R_2 spolu tvoří alkylenovou skupinu obsahující 4 až 7 atomů uhlíku nebo alkylem s 1 až 6 atomy uhlíku substituovanou alkylenovou skupinu obsahující 5 atomů uhlíku.

3. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

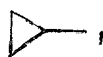
R je vybrané ze skupiny zahrnující cyklopropyl, cyklobutyl a cyklopentyl a

n , R_1 a R_2 mají význam uvedený v bodě 1.

4. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

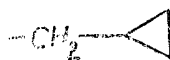
R je

Kompozice se aplikují do země k řízení růstu nežádoucí vegetace v množství 1,1 až 55 kg/ha aktivní herbicidní složky. Množství skutečné ingredience použité na ha závisí na celkové ceně a žádaném výsledku. Odborníkovi je zřejmé, že sloučeniny vykazující nižší herbicidní aktivitu budou používány ve větších dávkách pro stejný stupeň řízení než sloučeniny s větší aktivitou.



R_1 je $-\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7$

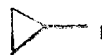
R_2 je



a n je 0.

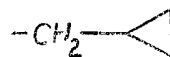
5. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je



R_1 je $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$,

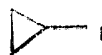
R_2 je



a n je 0.

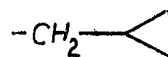
6. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je



R_1 je -sek. C_4H_9 ,

R_2 je



a n je 0.

7. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je



R_1 je $-\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7$,

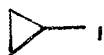
R_2 je $-\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7$ a

n je 1.

8. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vy-

značený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je



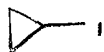
R₁ je —C₂H₅,

R₂ je —n—C₄H₉ a

n je 1.

9. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je



R₁ je —C₂H₅,

R₂ je sek. C₄H₉ a

n je 1.

10. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je



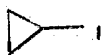
R₁ je —n—C₃H₇,

R₂ je —i—C₃H₇ a

n je 1.

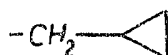
11. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je



R₁ je —n—C₃H₇,

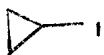
R₂ je



a n je 1.

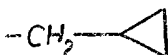
12. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je



R₁ je —i—C₃H₇,

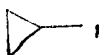
R₂ je



a n je 1.

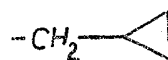
13. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je



R₁ je —n—C₄H₉,

R₂ je



a n je 1.

14. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je



R₁ je i—C₄H₉,

R₂ je i—C₄H₉ a

n je 1.

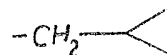
15. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je



R₁ je sek.—C₄H₉,

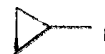
R₂ je



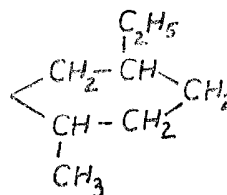
a n je 1.

16. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je



R₁ a R₂ spolu znamenají



a n je 1.

17. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je



R₁ je —i—C₄H₉,

R₂ je sek.C₄H₉ a

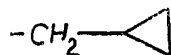
n je 1.

18. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

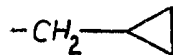
R je



R₁ je



R₂ je



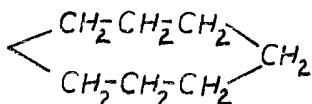
a n je 1.

19. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je

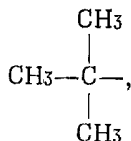


R₁ a R₂ spolu znamenají



20. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

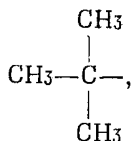
R je



R₁ je C₂H₅,
R₂ je sek.-C₄H₉ a
n je 1.

21. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

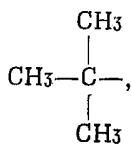
R je



R₁ je C₂H₅,
R₂ je n-C₄H₉ a
n je 1.

22. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

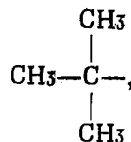
R je



R₁ je C₂H₅,
R₂ je i-C₄H₉ a
n je 1.

23. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

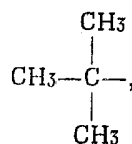
R je



R₁ je C₃H₇,
R₂ je i-C₃H₇ a
n je 1.

24. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

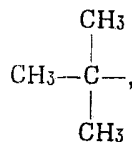
R je



R₁ je i-C₃H₇,
R₂ je i-C₄H₉ a
n je 1.

25. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

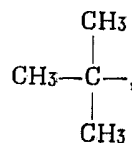
R je



R₁ je n-C₃H₇,
R₂ je n-C₃H₇ a
n je 1.

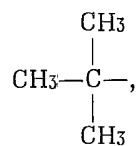
26. Herbicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde

R je



R₁ je C₂H₅,
R₂ je cyklohexyl a
n je 1.

27. Herbicidní prostředek podle bodu 1,
vyznačený tím, že jako účinnou látku obsa-
huje sloučeninu obecného vzorce I, kde
R je



R₁ je i-C₄H₉,
R₂ je i-C₄H₉ a
n je 1.