



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

244444

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 37/18

(22) Přihlášeno 11 07 84
(21) PV 5376-84
(32) (31)(33) Právo přednosti od 12 07 83
(A 83.11858) Francie

(40) Zveřejněno 31 08 85

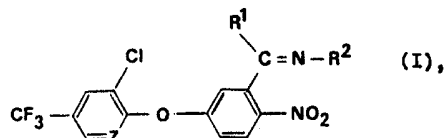
(45) Vydáno 15 07 87

(72) Autor vynálezu CHENE ALAIN, LYON; BORROD GUY, LYON (Francie)

(73) Majitel patentu RHONE-POULENC AGROCHIMIE, LYON (Francie)

(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

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



v němž obecné symboly mají dále uvedený význam, spolu s alespon jednou nosnou látkou použitelnou pro zemědělské účely.
Dále se popisuje způsob výroby účinných látek.

Předložený vynález se týká herbicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku nové deriváty aryloxybenzenkarboximidu. Dále se předložený vynález týká způsobu výroby těchto nových derivátů aryloxybenzenkarboximidu.

Je již známa 5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitrobenzoová kyselina, označovaná také jako "Acifluorfen" jakož i její soli, stejně tak jako je známa jejich herbicidní účinnost.

Zvláště pak bylo navrženo používat Acifluorfen a jeho soli v kulturách sóji při postemergentním ošetření k hubení plevelů, zvláště dvojděložných plevelů. Při aplikaci herbicidů tohoto typu jsou od herbicidů požadovány - při uvažované dávce - následující vlastnosti:

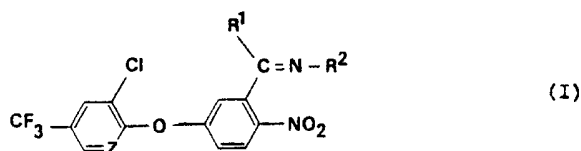
- schopnost hubit statnější druhy plevelů nebo plevelů přicházejících v úvahu, a
- selektivita vůči sóji.

Při pokusech za účelem stanovení herbicidních vlastností Acifluorfenu a jeho soli byl navržen velký počet derivátů těchto sloučenin, zvláště pak alkylestery, cykloalkylestery, tioalkylestery a fenylestery stejně tak jako monoalkylamidy nebo dialkylamidy.

Sloučeniny tohoto typu se popisují v amerických patentových spisech č. 3 652 645, 3 784 635, 3 873 302, 3 983 168, 3 907 866, 3 798 276, 3 928 416, 4 063 929 atd. V evropském patentovém spisu č. 3 416 a 23 392 se popisují sulfonamidy odvozené od fenoxibenzoových kyselin. V této oblasti je známo, že herbicidní vlastnosti nelze předvídat (evropský patentový spis č. 21 692 a 27 387 atd.).

Jedním z cílů tohoto vynálezu je poskytnutí látek, které by představovaly dobrou kombinaci herbicidních vlastností pokud jde o účinnost vůči plevelům, jakož i selektivitu vůči kulturním plodinám. Dalším cílem tohoto vynálezu bylo poskytnutí látek, které by měly dobrou selektivitu i vůči dalším kulturním plodinám než vůči sóji, zvláště pak vůči obilninám, bavlníku a rýži.

Nyní bylo zjištěno, že sloučeniny obecného vzorce I



v němž

Z znamená atom dusíku nebo skupinu $-CH=$,
 R^1 znamená skupinu X^2R^3 ,

ve které

X^2 znamená atom kyslíku nebo atom síry a
 R^3 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R^2 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou alespoň jedním atomem halogenu, dále znamená alkylovou skupinu, skupinu CO_2R^4 , SO_2CR^4 , $-CO-R^4$, $-CO-O-R^4$, $-CO-NR^4R^5$ nebo $-SO_2-NR^4R^5$,

příčemž

- R^4 a R^5 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 3 až 7 atomy uhlíku, propargylovou skupinu, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkylovou skupinu,
 R^7 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a
 R^8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je substituována alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části,

s omezením, že R^2 neznámá skupinu $-\text{CO}-\text{OCH}_3$, jestliže R^1 znamená skupinu OCH_3 a Z znamená skupinu $-\text{CH}=\text{}$, mají velmi dobré herbicidní účinky a splňují shora uvedené požadavky.

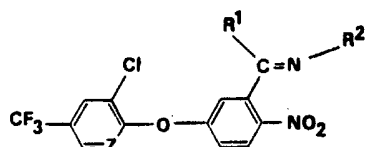
V obecném vzorci I mají obecné symboly následující výhodné významy:

- R^1 znamená alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo tioalkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a
 R^2 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou alespoň jedním atomem halogenu, allylovou skupinu nebo skupinu $-\text{CO}-R^7$, $-\text{CO}-\text{O}-R^8$ nebo skupinu $-\text{CO}-\text{NR}^4R^5$,

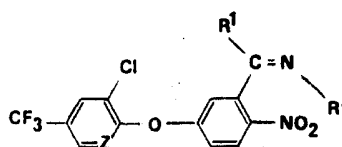
příčemž

- R^4 a R^5 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
 R^7 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a
 R^8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.

I když shora uvedenému vzorci I nutno rozumět jako definici sloučenin účinných podle vynálezu, mohou tyto sloučeniny existovat ve dvou diastereoizomerních formách E a Z (které mohou nebo nemusí být dělitelné chemickými postupy známými pro tento účel) resultující z prostorového uspořádání substituentů na dvojné vazbě $\text{C}=\text{N}$ molekuly, jak ukazují následující vzorce



(Z forma)



(E forma)

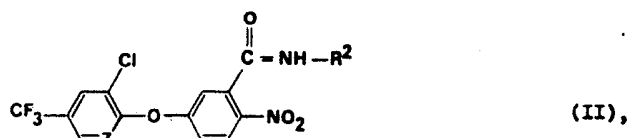
Dále pak se mohou některé sloučeniny vyskytovat v tautomerních formách.

Tyto diastereoizomerní a tautomerní formy spadájí pod rozsah vynálezu stejně jako fyzikálně odlišné formy, které resultují například z rozdílů ve stavbě (tvaru), z nitramolekulárních nebo intermolekulárních rozdílných vazeb nebo z jiných analogických jevů.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž herbicidní prostředek, který se vyznačuje tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu shora uvedeného a definovaného obecného vzorce I spolu s alespoň jednou nosnou látkou použitelnou pro zemědělské účely.

Účinné sloučeniny obecného vzorce I lze připravovat různými postupy:

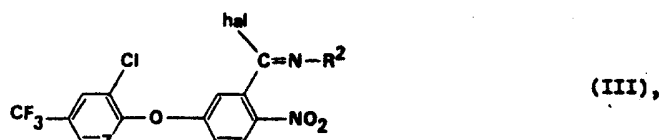
Při jednom z těchto postupů se na sloučeninu obecného vzorce II



v němž

R^2 má shora uvedený význam s výjimkou atomu vodíku, a
 Z má rovněž shora uvedený význam,

působí halogenačním činidlem za vzniku imidoylhalogenidu obecného vzorce III



v němž

hal znamená atom halogenu, výhodně chloru, a
 Z a R^2 mají shora uvedené významy.

Jako halogenační činidla, která se mohou používat při shora uvedené reakci, lze uvést fosgen (COCl_2), sulfonylchlorid (SO_2Cl_2), dále (COCl) $_2$, chlorid fosforečný, chlorid fosforitý, oxychlorid fosforečný, tionylchlorid apod. Výhodnými halogenačními činidly jsou fosgen a chlorid fosforečný. Reakce se provádí výhodně při teplotách mezi -30 a $+150$ °C v rozpouštědle, zejména v případě halogenovaném alifatickém nebo aromatickém uhlovodíku, jako metylenchloridu, 1,2-dichlorethanu, toluenu nebo chlorbenzenu, v přítomnosti nebo za nepřítomnosti činidla vázajícího kyselinu, jako terciárního aminu, například triethylaminu nebo pyridinu.

Imidoylhalogenidy obecného vzorce III se potom uvádějí v reakci se sloučeninou obecného vzorce IV



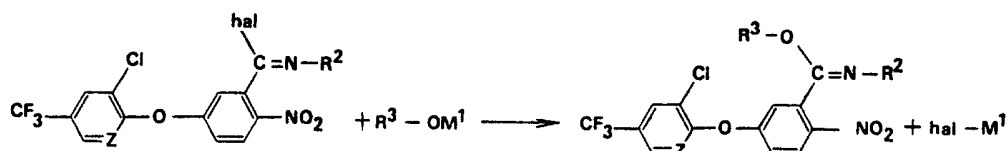
v němž

R^1 má shora uvedený význam,

přičemž se získá sloučenina vzorce I.

Tato reakce se provádí obvykle při teplotách mezi 0 a 150 °C v inertaím rozpouštědle a v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu, jako terciárního aminu, například triethylaminu nebo pyridinu. Jako rozpouštědla, která se mohou pro tuto reakci používat jsou výhodné případně halogenované alifatické nebo aromatické uhlovodíky, jako metylenchlorid, 1,2-dichlorethan nebo toluen, estery nebo nitrily.

V případě, že v obecném vzorci I znamená symbol R^1 skupinu OR^3 , pak se takové sloučeniny obecného vzorce I mohou připravovat podle následujícího reakčního schématu:



(V)

Ve shora uvedeném reakčním schématu znamená symbol M^1 atom vodíku nebo atom alkalického kovu, jako sodíku nebo draslíku, zatímco ostatní symboly mají shora uvedené významy.

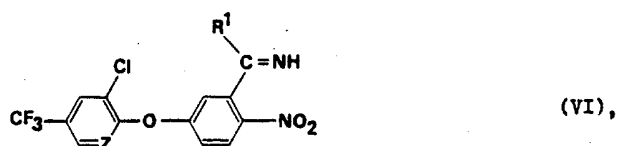
Tato reakce se provádí výhodně při teplotách mezi 10 a 150 °C. Uvedená reakce se může rovněž provádět v rozpouštědle, kterým je sloučenina vzorce $\text{R}^3\text{-OH}$.

V případě, že v obecném vzorci I znamená symbol R^1 skupinu SR^3 , pak se takové sloučeniny obecného vzorce I mohou rovněž připravovat podle shora uvedené reakce, přičemž se reakční složka obecného vzorce $\text{R}^3\text{-CM}^1$ nahradí složkou obecného vzorce $\text{R}^3\text{-SM}^1$.

Tyto posléze uvedené dvě reakce se provádějí výhodně při teplotách mezi 10 a 150 °C v inertním rozpouštědle, jako v případně halogenovaném alifatickém nebo aromatickém uhlovodíku, například v toluenu, xylenu nebo chlorbenzenu.

Některé sloučeniny obecného vzorce II jsou známými látkami. Obecně se sloučeniny obecného vzorce II mohou připravovat reakcí odpovídajícího halogenidu kyseliny se sloučeninou obecného vzorce $\text{R}^2\text{-NH}_2$.

Při dalším z postupů, kterými lze připravovat účinné sloučeniny obecného vzorce I, se uvádí v reakci sloučenina obecného vzorce VI

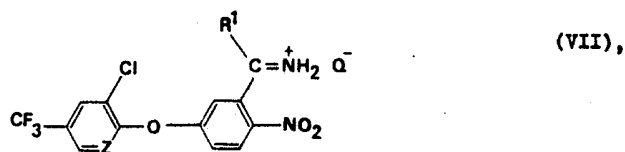


(VI),

v němž

Z a R^1 mají shora uvedená významy,

nebo některé ze solí této sloučeniny obecného vzorce VII



(VII),

v němž

Q znamená halogenidový aniont, zejména chloridový nebo bromidový aniont, nebo jodidový aniont, tetrafluoroborátový aniont nebo různé další anionty odvozené od protonových kyselin, zejména silných kyselin, a

R^1 a Z mají shora uvedené významy,

se sloučeninou obecného vzorce VIII



(VIII),

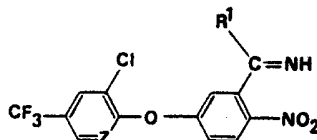
v němž

hal znamená atom halogenu a
 R^2 má shora uvedený význam s výjimkou atomu vodíku.

Tato reakce se provádí obvykle při teplotách mezi -10°C a $+120^\circ\text{C}$ v inertním rozpouštědle a za přítomnosti buď činidla vázajícího organickou kyselinu, jako terciárního aminu, například triethylaminu nebo pyridinu, nebo činidla vázajícího minerální kyselinu, jako hydroxidu alkalického kovu nebo hydroxidu hořečnatého.

V případě, že činidlem vázajícím kyselinu, je terciární amin, používá se jako rozpouštědel případně halogenovaných alifatických nebo aromatických uhlovodíků, eterů, esterů nebo nitrilů. V případě, že se jako činidla vázajícího kyselinu používá hydroxidu alkalického kovu nebo hydroxidu hořečnatého, pak se reakce může provádět ve dvoufázovém systému, který sestává z organické fáze tvořené případně halogenovaným alifatickým nebo aromatickým uhlovodíkem, eterem nebo esterem, a z vodné fáze.

Podle postupu, který je předmětem předloženého vynálezu, se připravují sloučeniny obecného vzorce I, v němž Z a R^1 mají význam definovaný pod vzorcem I, a R^2 znamená skupinu $-\text{CO-NHR}^5$, přičemž R^5 má shora uvedený význam, tím, že se na sloučeninu obecného vzorce



v němž

Z a R^1 mají shora pod vzorcem I definovaný význam,

působí sloučeninou obecného vzorce

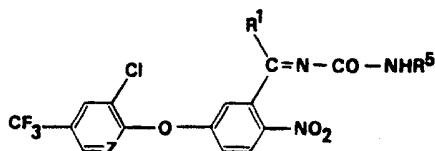


v němž

R^5 má shora uvedený význam,

při teplotách mezi 10 a 150°C .

Sloučeniny vyrobené postupem podle vynálezu lze vyjádřit následujícím obecným vzorcem IX



(IX),

v němž

Z, R¹ a R⁵ mají význam uvedený pod vzorcem I,

Reakce postupem podle vynálezu se provádí výhodně v inertním rozpouštědle, jako v případě halogenovaném alifatickém nebo aromatickém uhlovodíku, eteru nebo nitrilu a popřípadě za přítomnosti katalyzátoru.

Jako katalyzátory se mohou používat katalyzátory v následujícím výčtu, přičemž tento výčet nepředstavuje žádné omezení, pokud jde o použitelný katalyzátor:

- terciární aminy, jako triethylamin, pyridin, N,N-dimetylanilin a N,N-dietylanilin nebo 1,4-diazabicyklo(2,2,2)oktan, nebo

- deriváty cínu, zejména soli alkylcínu, jako dibutylcindiacetát nebo dibutylcindilaurát.

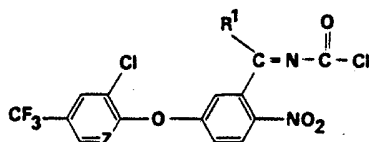
Isokyanáty obecného vzorce R⁵-N=C=O se připravují o sobě známými postupy.

V případě, že v obecném vzorci I znamená symbol R² skupinu -CO-NR⁴R⁵ nebo -CO-O-R⁸, pak se mohou takové sloučeniny obecného vzorce I připravovat také reakcí sloučeniny obecného vzorce VI, v němž Z a R¹ mají shora uvedený význam, se sloučeninou vzorce X



(X),

přičemž in situ vzniká meziprodukt obecného vzorce XI



(XI),

v němž

Z a R¹ mají shora uvedený význam,

a tento meziprodukt se obecně neizoluje z reakčního prostředí.

Shora uvedená reakce se provádí výhodně při teplotách mezi -30 a +30 °C v rozpouštědle, zejména v případě halogenovaném alifatickém nebo aromatickém uhlovodíku, jako metylenchloridu, 1,2-dichloreтанu, toluenu nebo chlorbenzenu, v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu, jako je:

- sloučenina obecného vzorce VI samotná, přičemž v tomto případě se používá dvou molárních ekvivalentů sloučeniny na jeden molární ekvivalent sloučeniny obecného vzorce X nebo
- terciární amin, například 2,6-lutidin nebo 2,4,6-kolidin.

Meziprodukt obecného vzorce XI se poté uvádí v reakci se sloučeninou obecného vzorce XII



(XII),

v němž

R⁴ a R⁵ mají shora uvedený význam,

nebo se sloučeninou obecného vzorce XIII



(XIII),

v němž

R^8 má shora uvedený význam,

ze vzniku sloučeniny obecného vzorce I.

Tato reakce se provádí obvykle při teplotě mezi -30 a $+30$ °C, v inertním rozpouštědle a v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu, jako

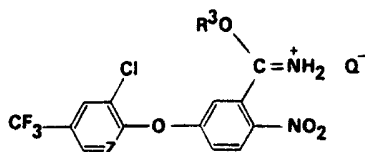
- terciárního aminu, například triethylaminu nebo pyridinu, nebo

- samotné sloučeniny obecného vzorce XII, jestliže R^2 znamená skupinu vzorce $-CO-NR^4R^5$, a v takovém případě se používá dvou molárních ekvivalentů této sloučeniny na jeden molární ekvivalent sloučeniny obecného vzorce XI.

Používané rozpouštědlo je obecně stejné jako rozpouštědlo, kterého se používá při přípravě sloučeniny obecného vzorce XI.

Podobně se sloučeniny obecného vzorce VI nebo jejich soli obecného vzorce VII získávají pomocí o sobě známých metod (srov. například: E. Patai, "The Chemistry of Anilines and Imidates", 1975, Interscience publication, John Wiley and Sons, z mnoha dalších odkazů).

V případě, kdy například symbol R^1 znamená skupinu OR^3 , a R^3 znamená alkylevou skupinu, se takové soli alkylbenzimidátů obecného vzorce XIV

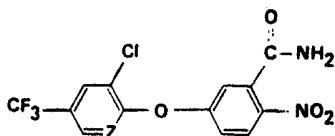


(XIV),

v němž

Z, R^3 a Q mají shora uvedený význam,

mohou připravovat O-alkylací odpovídající benzamidů obecného vzorce XV



(XV),

v němž

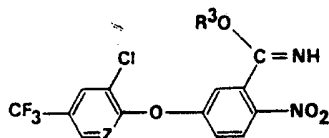
Z má shora uvedený význam,

působením alkylačního činidla, jako dialkylsulfátů, trialkyloxoniové soli, alkylfluorsulfonátu apod.

Tato reakce se provádí obvykle při teplotách mezi 0 a 120 °C v inertním rozpouštědle

jako v případně halogenovaném alifatickém nebo aromatickém uhlovodíku, například metylenchloridu, 1,2-dichlorethanu nebo toluenu.

Alkylbenzimidáty obecného vzorce XVI



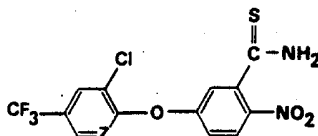
(XVI),

v němž

Z a R^3 mají shora uvedený význam,

se poté mohou uvolnit ze svých solí obecného vzorce XIV o sobě známými postupy, například reakcí s organickou bází, jako s terciárním aminem nebo s anorganickou bází, jako s hydroxidem nebo uhlíčitánem alkalického kovu, v prostředí rozpouštědla, většinou při teplotě místnosti.

Rovněž tak v případě, že R^1 znamená skupinu SR^3 , přičemž R^3 znamená alkylovou skupinu, se mohou takové sloučeniny obecného vzorce VI nebo jejich soli obecného vzorce VII přivést také podle shora uvedené reakce, přičemž se benzamidy obecného vzorce XV nahradí tiobenzamidy obecného vzorce XVII



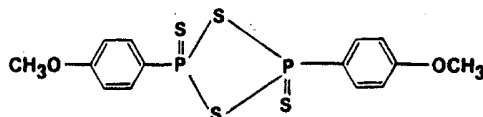
(XVII),

v němž

Z má shora uvedený význam,

Tiobenzamidy obecného vzorce XVII se získávají o sobě známými metodami (srov. například z mnoha dalších odkazů: S. Patai a J. Zabicky, "The chemistry of amides", 1970, Interscience Publishers, John Wiley and Sons).

Tak se mohou připravovat například tionací odpovídajících benzamidů obecného vzorce XV pomocí tionálních činidel, jako například P_4S_{10} nebo sloučeniny vzorce



(Lawessonovo činidlo) apod.

Tato reakce se provádí výhodně při teplotách mezi +60 a +180 °C v rozpouštědle, výhodně v pyridinu nebo v případně halogenovaném alifatickém nebo aromatickém uhlovodíku, jako toluenu, xylenu nebo chlorbenzenu.

Dále uvedené příklady vynález blíže ilustrují, aniž by jeho rozsah v nějakém směru omezovaly.

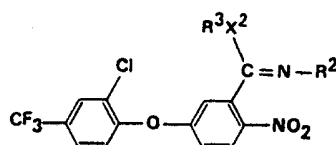
Struktura chemických látek byla ověřena NMR spektrografií (nukleární magnetickým rezonančním spektrem), IČ spektrografií, MS (hmotnostní spektrografií) a mikroanalýzou.

Různé analytické metody, kterých bylo používáno, ukazují, že:

- především, za podmínek analýzy existují sloučeniny vzorce I v jedné nebo druhé ze dvou možných diastereoizomerních forem E nebo Z, nebo ve formě směsi dvou stereoizomerů, ve které jsou oba stereoizomery zastoupeny buď v ekvimolárním poměru nebo je jeden ze dvou diastereoizomerů přítomen v převažujícím množství.

Příklady 1 až 49 ilustrují přípravu a fyzikální vlastnosti sloučenin obecného vzorce I.

Různé sloučeniny připravované podle různých příkladů 1 až 38 a 41 až 47 (sloučenina má vždy číslo, které odpovídá danému příkladu) odpovídají následujícímu obecnému vzorci



Významy substituentů X^2R^3 a R^2 pro různé sloučeniny a rovněž výtěžek dosažený v uvedeném příkladu jakož i hodnoty teploty tání (nebo jiné spektrální charakteristiky) jsou shrnuty v tabulce I.

Sloučeniny, které obsahují asymetrický uhlíkový atom, existují ve dvou enantiomerních formách R nebo S. V tomto případě nutno vzorci uvedenému shora rozumět jako definici jedné nebo druhé z těchto dvou forem nebo jako definici směsi obou těchto forem, ve které jsou obě formy zastoupeny v ekvivalentním poměru (racemát) nebo jedna z obou forem je zastoupena v převažující míře.

V tabulce I vyjadřují písmena IČ, že se jedná o infračervené absorpční pásy v cm^{-1} . Písmena NMR vyjadřují, že se jedná o chemické posuny protonů v nukleárním magnetickém resonančním spektru měřené v deuterovaném chloroformu v přítomnosti tetrametylsilanu jako standardu.

Příklad 50 ilustruje aplikaci sloučenin podle vynálezu při preemergentním ošetření.

Příklad 51 ilustruje aplikaci prostředků podle vynálezu při postemergentním ošetření.

V těchto příkladech, které ilustrují biologickou účinnost, se používá kulturních plodin a plevelů, které jsou uvedeny v tabulce II. Výsledky dosažené v příkladech 50 a 51 jsou shrnuty v tabulkách IIIa a IIIb.

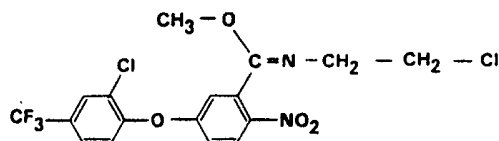
Příklad 1

Tento příklad ilustruje přípravu sloučeniny č. 1

2,3 g (0,005 4 mol) 5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitro-N-(2-chloretyl)benzamidu a 1,4 g (0,006 7 mol) chloridu fosforečného se suspenduje ve 30 ml toluenu.

Směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem, za míchání, a v zahřívání se pokračuje až do ukončení vývinu chlorovodíku (asi půl hodiny). Odpařením se potom odstraní toluen a oxychlorid fosforečný, přičemž se získá hnědý olej (2,5 g), který se rozpustí ve 20 ml metanolu. Získaný roztok se míchá a potom se k němu pomalu při teplotě místnosti přidá roztok 0,3 g (0,005 5 mol) metoxidu sodného v 10 ml metanolu. V míchání se pokračuje 1 hodinu při teplotě místnosti. Vyloučený chlorid sodný se odfiltruje a metanol se odstraní odpařením.

Zbylý olej se čistí chromatografií na sloupci silikagelu za použití metylenchloridu jako elučního činidla. Takto se získá 1,4 g (výtěžek 59 %) metyl-5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitro-N-(2-chloretyl)benzimidátu ve formě viskózního žlutého oleje. Získaný produkt odpovídá následujícímu vzorci:



(sloučenina č. 1)

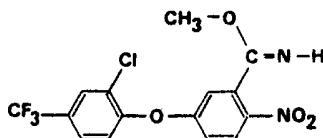
Příklady 2 až 4

Analogickým postupem jako je popsán v příkladu 1 se vyrobí různé sloučeniny č. 2 až 4.

Příklad 5

Tento příklad ilustruje přípravu sloučeniny č. 5.

Připraví se roztok obsahující 100 g (0,68 mol) trimetyloxoniumtetrafluoroborátu a 2 litry metylenchloridu. Roztok se míchá a potom se k němu přidá po částech při teplotě místnosti 220 g (0,61 mol) 5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitrobenzamidů. V míchání se potom pokračuje 24 hodin při teplotě místnosti. Reakční roztok se poté promyje 10% vodným roztokem uhličitanu sodného, který byl předtím ochlazen, a vysuší se síranem sodným. Metylenchlorid se odstraní odpařením, přičemž se ve formě žluté pevné látky získá 217 g (výtěžek 95 %) metyl-5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitrobenzimidátu o teplotě tání 46 °C. Získaný produkt odpovídá následujícímu vzorci:



(sloučenina č. 5)

Příklady 6 až 8

Analogickým postupem jako je popsán v příkladu 5 se připraví různé sloučeniny č. 6 až 8.

Příklady 9 až 14

Různé sloučeniny č. 9 až 14 se připravují podle dále uvedeného obecného předpisu.

Připraví se roztok, který obsahuje 0,01 mol sloučeniny č. 5, 1,4 ml triethylaminu a 20 ml dietyleru. Získaný roztok se za míchání ochladí na teplotu 0 °C a poté se k němu přikape roztok 0,01 mol chloridu kyseliny (obecného vzorce R^7COCl) v 10 ml dietyleru. V míchání se poté pokračuje po dobu 4 hodin při teplotě místnosti. Vyloučený triethylaminhydrochlorid se odfiltruje a promyje se eterem. Filtráty se spojí, promyjí se vodou, vysuší se síranem sodným a zahustí se. Zbylý olej se čistí chromatografickým na silikagelu za použití směsi hexanu a etylacetátu v objemovém poměru 80:20 jako elučního činidla.

Příklady 16 až 18

Různé sloučeniny č. 16 až 18 se připravují podle dále uvedeného obecného předpisu.

Připraví se roztok obsahující 0,01 mol sloučeniny č. 5 a 5 ml etylecetátu a k tomuto roztoku se přidá 0,3 g hydroxidu hořečnatého a 5 ml vody. Směs se potom intenzivně míchá a ochladí se na 10 °C a poté se k ní přikape 0,011 mol chlormravenčanu (vzorce R^5OCCl). V míchání se pokračuje po dobu 4 hodin při teplotě místnosti. Nadbytek hydroxidu hořečnatého se rozloží přidáním stechiometrického množství 1N roztoku chlorovodíkové kyseliny. Organická fáze se potom oddělí, promyje se 10% vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a potom vodou, vysuší se síranem sodným a zahustí se. Zbylý olej se čistí chromatografickým na silikagelu za použití směsi rozpouštědel uvedené v příkladu 9 jako elučního činidla.

Příklady 19 až 20

Různé sloučeniny č. 19 a 20 se připraví analogickými postupy jako jsou popsány v příkladech 9 až 14, přičemž se chlorid kyseliny (vzorce R^7COCl) nahradí sulfamoylchloridem (vzorce $R^5R^4NSO_2Cl$).

Příklady 21 až 25

Různé sloučeniny č. 21 až 25 se připravují podle dále uvedeného obecného předpisu.

Připraví se roztok obsahující 0,01 mol sloučeniny č. 5 a 20 ml dietyleteru. Roztok se míchá a při teplotě místnosti se k němu přidá roztok 0,011 mol isokyanátu (vzorce R^5NCO) v 10 ml dietyleteru a rovněž 0,1 ml triethylaminu. V míchání se potom pokračuje po dobu 120 hodin při teplotě místnosti. Šter se odstraní odpařením a zbytek se překrystaluje nebo se čistí chromatografickým na silikagelu za použití směsi rozpouštědel, která je uvedena v příkladu 9, jako elučního činidla.

Příklady 26 až 38

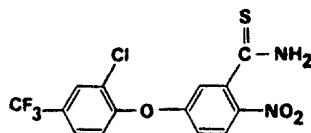
Různé sloučeniny č. 26 až 38 se připravují podle následujícího obecného předpisu.

Připraví se roztok obsahující 5,5 g (0,055 mol) fosgenu a 120 ml toluenu. Roztok se míchá a ochladí se na -20 °C a přikape se k němu roztok sloučeniny č. 5 (0,11 mol) v 60 ml toluenu. V míchání se pokračuje až teplota reakční směsi dosáhne +10 °C. Vyloučený hydrochlorid se odfiltruje. Filtrát se míchá a ochladí se na -10 °C. Potom se k němu přikape roztok 0,11 mol aminu (vzorce R^5R^4NH) ve 20 ml toluenu. V míchání se pokračuje 1 hodinu při teplotě místnosti. Vyloučený hydrochlorid se odfiltruje a promyje se toluenem. Filtráty se spojí, promyjí se vodou, vysuší se síranem sodným a zahustí se. Zbytek se krystaluje nebo se čistí chromatograficky na silikagelu za použití směsi rozpouštědel, která je uvedena v příkladu 9, jako elučního činidla.

Příklad 39

Tento příklad ilustruje přípravu sloučeniny č. 39.

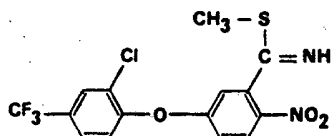
Připraví se suspenze 54,1 g (0,15 mol) 5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitrobenzamid a 28 g (0,075 mol) 2,4-bis-(4-metoxyfenyl)-1,3-ditia-2,4-difosfetan-2,4-disulfidu (Lawessonovo činidlo) ve 250 ml toluenu. Tato suspenze se zahřívá za míchání na teplotu 100 °C a v zahřívání se potom pokračuje po dobu 1 hodiny při této teplotě. Toluén se odstraní odpařením a zbytek se čistí chromatograficky. Získá se 36,4 g (výtěžek 65 %) žluté pevné látky, kterou je 5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitrotiobenzamid. Produkt taje při 152 °C a má následující vzorec:



(sloučenina č. 39)

Příklad 40

Sloučenina č. 40 se připraví ze sloučeniny č. 39 analogickým postupem jako je popsán v příkladu 5. Získá se metyl-5-[2'-chlor-4'-(trifluormethyl)fenoxy]-2-nitrobenzimidát ve formě žluté pevné látky. Výtěžek 98 % teorie. Teplota tání 103 °C. Produkt má následující vzorec:



(sloučenina č. 40)

Příklady 41 až 42

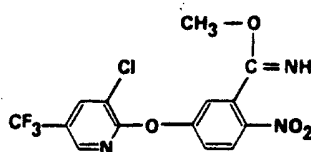
Sloučenina č. 41 a 42 se připraví ze sloučeniny č. 40 analogickými postupy jako se popisují v příkladech č. 21 až 25.

Příklady 43 až 47

Sloučeniny č. 43 až 47 se připravují ze sloučeniny č. 40 analogickými postupy jako se popisují v příkladech 26 až 38.

Příklad 48

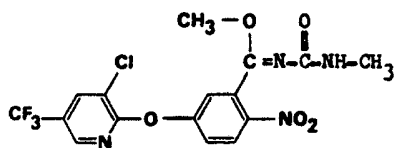
Sloučenina č. 48 se připraví z 5-[3'-chlor-5'-(trifluormethyl)pyridin-2'-yloxy]-2-nitrobenzimidu postupem analogickým jako je popsán v příkladu 5. Získá se metyl-5-[3'-chlor-5'-(trifluormethyl)pyridin-2'-yloxy]-2-nitrobenzimidát ve formě žlutého oleje (výtěžek 32 % teorie). Produkt má následující vzorec:



(sloučenina č. 48)

Příklad 49

Sloučenina č. 49 se připraví ze sloučeniny č. 48 a metylisokyanátu postupem analogickým jako je popsán v příkladech 21 až 25. Ve formě bílé pevné látky se získá 5-[3'-chlor-5'-(trifluormethyl)pyridin-2'-yloxy]-2-nitro-N-metylkarbamoylbenzimidát. (Výtěžek 96 % teorie. Teplota tání 134 °C. Produkt má následující vzorec:

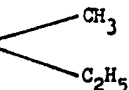
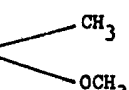
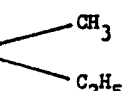
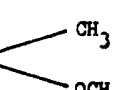


(sloučenina č. 49)

T a b u l k a 1

Sloučenina číslo	X ² R ³	R ²	Výtěžek (%)	Teplota tání (°C)	Spektrální data IČ nebo NMR
1	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ Cl	59	olej	1 869, 1 583, 1 530, 1 323, 1 130, 1 080 IČ
2	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	29	olej	3,73 až 3,86 NMR
3	OCH ₃	SO ₂ F	26	53	
4	OCH ₃	SO ₂ OC ₂ H ₅	45	70	
5	OCH ₃	H	95	46	
8	OC ₂ H ₅	H	90	olej	1 650, 1 582, 1 530, 1 322, 1 128, 1 080 IČ
9	OCH ₃	COCH ₃	74	117	
10	OCH ₃	COC ₂ H ₅	93	53	
11	OCH ₃	CO(CH ₂) ₂ CH ₃	89	olej	1 702, 1 674, 1 586, 1 532, 1 325, 1 129, 1 081 IČ
12	OCH ₃	COCH(CH ₃) ₂	49	olej	1,04 až 2,50 až 3,92 (NMR)
13	OCH ₃	COCH	59	olej	1 715, 1 696, 1 640, 1 585, 1 530, 1 322, 1 128, 1 080 IČ
14	OCH ₃	COCCL ₃	82	olej	1 718, 1 640, 1 585, 1 530, 1 322, 1 128, 1 080 IČ
16	OCH ₃	COOC ₂ H ₅	64	olej	1 730, 1 670, 1 586, 1 531, 1 323, 1 134, 1 081 IČ
17	OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCHCOOCH}_3 \end{array}$ (R,S)	50	olej	1 755, 1 730, 1 670, 1 584, 1 530, 1 322, 1 128, 1 079 IČ
18	OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCHCOOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ (R,S)	60	olej	1 735 široký, 1 668, 1 581, 1 529, 1 320, 1 128, 1 078 IČ
19	OCH ₃	SO ₂ NH ₂	66	118	
20	OCH ₃	SO ₂ NHCH ₃	41	109	
21	OCH ₃	CONHC ₂ H ₅	59	126	
22	OC ₂ H ₅	CONHCH ₃	58	82	
23	OC ₂ H ₅	CONHC ₂ H ₅	82	90	
26	OCH ₃	CONH ₂	45	120	
28	OCH ₃	CONHCH ₃	55	116	
29	OCH ₃	CONH(CH ₂) ₂ CH ₃	30	olej	0,75 až 3,90 až 1,32 až 3,04 NMR

T a b u l k a 1 pokračování

Sloučenina číslo	X ² R ¹	R ²	Výtěžek (%)	Teplota tání (°C)	Spektrální data IČ nebo NMR
30	OCH ₃	CONHCH(CH ₃) ₂	30	95	
31	OCH ₃	CONH 	34	135	
32	OCH ₃	CONHCH ₂ CH=CH ₂	44	94	
33	OCH ₃	CONHCH ₂ C=CH	48	70	
34	OCH ₃	CONH(CH ₂) ₃ CH ₃	40	78	
35	OCH ₃	CON(CH ₃) ₂	31	120	
36	OCH ₃	CON 	63	olej	1 675, 1 653, 1 587, 1 535, 1 325, 1 130, 1 083 IČ
37	OCH ₃	CON 	28	olej	3,13 až 3,53 až 3,97 NMR
38	OCH ₃	CON(C ₂ H ₅) ₂	26	olej	1 669, 1 645, 1 582, 1 529, 1 323, 1 127, 1 080 IČ
41	SCH ₃	CONHCH ₃	81	96	
42	SCH ₃	CONHC ₂ H ₅	80	82	
43	SCH ₃	CONH ₂	39	143	
44	SCH ₃	CONH	47	olej	1 675, 1 620, 1 582, 1 529, 1 325, 1 130, 1 081 IČ
45	SCH ₃	CON(CH ₃) ₂	31	olej	1 658, 1 618, 1 580, 1 528, 1 322, 1 127, 1 079 IČ
46	SCH ₃	CON 	37	olej	1 657, 1 620, 1 582, 1 528, 1 325, 1 129, 1 081 IČ
47	SCH ₃	CON 	27	olej	1 672, 1 620, 1 580, 1 530, 1 322, 1 125, 1 079 IČ

Dále uvedené sloučeniny se mohou připravovat analogicky podle shora popsaných postupů:

metyl-5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitro-N-metoxysulfonylbenzimidát,

metyl-5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitro-N-(metoxykarbonylmetyl)oxykarbonylbenzimidát,

metyl-5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitro-N-(1-metoxykarbonyletyl)oxykarbonylbenzimidát, (R enantiomer),

metyl-5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitro-N-(1-metoxykarbonyletyl)oxykarbonylbenzimidát, (S enantiomer),

metyl-5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitro-N-formylbenzimidát,

metyl-5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitro-N-kyanbenzimidát,
 metyl-5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitro-N-dimethylaminobenzimidát,
 metyl-5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitro-N-chlorbenzimidát,
 metyl-5-[3'-chlor-5'-(trifluormetyl)pyridin-2'-yloxy]-2-nitro-N-karbamoylbenzimidát,
 metyl-5-[3'-chlor-5'-(trifluormetyl)pyridin-2'-yloxy]-2-nitro-N-etylkarbamoylbenzimidát,
 metyl-5-[3'-chlor-5'-(trifluormetyl)pyridin-2'-yloxy]-2-nitro-N-dimethylkarbamoylbenzimidát,
 metyl-5-[5'-(trifluormetyl)pyridin-2'-yloxy]-2-nitro-N-karbamoylbenzimidát,
 metyl-5-[5'-(trifluormetyl)pyridin-2'-yloxy]-2-nitro-N-etylkarbamoylbenzimidát,
 metyl-5-[5'-(trifluormetyl)pyridin-2'-yloxy]-2-nitro-N-dimethylkarbamoylbenzimidát,
 n-propyl-5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitro-N-methylkarbamoylbenzimidát,
 isopropyl-5-[2'-chlor-4'-(trifluormetyl)fenoxy]-2-nitro-N-methylkarbamoylbenzimidát,

Při následujících testech, které ilustrují biologickou účinnost, bylo použito kulturních rostlin a plevelů, které jsou uvedeny v tabulce II.

T a b u l k a II

	Botanický název	Latinský název	Zkratka
Kulturní plodiny:	pšenice		WHE
	sója		SOY
Plevelé:	ježatka kuří noha	Echinochloa crus-galli	ECH
	abutilon	Abutilon theophrasti	ABV
	řepa	Xanthium pennsylvanicum	XAN
	hořčice rolní	Sinapis arvensis	SIN
	povíjnice	Ipomoea purpurea	IPO
	jílek mnohokvětý	Lolium multiflorum	LOL

P ř í k l a d 50

Herbicidní účinek při preemergentním ošetření rostlin

Do misek o rozměrech 9x9x9 cm, naplněných lehkou zemědělskou půdou se zasijí semena pokusných rostlin vždy v počtu závislejícím na druhu rostliny a na velikosti semena.

Misky se ošetří postřikem takovým množstvím postřikové směsi, které odpovídá aplikovanému objemu 500 litrů/ha, a která obsahuje účinnou složku v požadované koncentraci.

Ošetření postřikovou směsí se v tomto případě provádí na semena, která nejsou přikryta vrstvou půdy. Výraz "postřiková směs", kterého se zde používá, označuje obecně prostředky zředěné vodou, tak jak se aplikují na rostliny.

Postřiková směs používaná pro ošetření je představována vodnou suspenzí účinné složky, která obsahuje 0,1 % hmotnostního Cemulsolu NP 10 (povrchově aktivní prostředek sestávající z polykondenzačního produktu etylenoxidu a alkylfenolu, zejména polykondenzačního produktu etylenoxidu s nonylfenolem) a 0,04 % hmotnostního Tween 20 (povrchově aktivní činidlo sestávající z oleátu polykondenzačního produktu etylenoxidu a derivátu sorbitolu).

Tato suspenze se připravuje smísením a rozmělněním složek v mikronisátoru tak, aby se dosáhlo velikosti částic pod 40 µm.

Aplikovaná dávka účinné složky činí 0,125 až 2 kg/ha v závislosti na koncentraci účinné složky v postřikové směsi.

Po ošetření se semena přikryjí vrstvou půdy vysokou přibližně 3 mm.

Květináče se potom umístí do koryt určených k spodnímu zavlažování a naplněných vodou a udržují se po dobu 21 dnů při teplotě okolí a při 70% relativní vlhkosti vzduchu.

Po 21 dnech se zjistí počet živých rostlin v květináčích ošetřených postřikovou směsí, která obsahuje testovanou účinnou složku a zjistí se počet živých rostlin v kontrolním květináči ošetřených za stejných podmínek, avšak za použití postřikové směsi, která neobsahuje účinnou složku. Poté se stanoví procentuální účinek destrukce ošetřených rostlin ve srovnání s neošetřeným kontrolním pokusem. 100% destrukční účinek označuje úplné zničení příslušných druhů rostlin a 0% účinek označuje, že počet živých rostlin v ošetřeném květináči je stejný jako počet živých rostlin v kontrolním květináči. Výsledky získané v tomto příkladu 50 jsou shrnuty v následující tabulce IIIa.

T a b u l k a IIIa Herbicidní účinek při preemergentním ošetření

Slouč- nina číslo	Dávka kg/ha	Preemergentní ošetření							
		ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	WHE	SOY
1	2	90	98	100	0	100	-	0	0
	0,5	40	30	80	0	80	-	0	0
	0,125	0	0	0	0	0	-	0	0
2	2	100	95	100	30	100	-	20	-
	0,5	30	60	95	0	100	-	0	-
	0,125	0	0	0	0	0	-	0	-
3	2	90	20	100	0	100	-	0	0
	0,5	0	0	20	0	50	-	0	0
	0,125	0	0	0	20	0	-	0	0
4	2	80	0	100	0	100	-	0	0
	0,5	0	0	30	0	50	-	0	0
	0,125	0	0	0	0	30	-	0	0
5	2	100	-	100	95	100	0	0	0
	0,5	98	-	100	80	100	0	0	0
	0,125	0	0	30	0	30	0	0	0
8	2	100	100	100	70	100	0	50	50
	0,5	98	80	100	0	80	0	0	0
	0,125	20	0	50	0	0	0	0	0

Tabulka IIIa pokračování

Slouček nina číslo	Dávka kg/ha	Preemergentní ošetření							
		ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	WHE	SOY
9	2	98	80	100	0	90	0	0	0
	0,5	30	0	80	0	80	0	0	0
	0,125	0	0	0	0	30	0	0	0
10	2	100	80	100	100	100	0	0	0
	0,5	20	0	30	20	80	0	0	0
	0,125	0	0	20	0	80	0	0	0
11	2	95	50	100	90	90	100	0	30
	0,5	50	30	95	0	80	50	0	0
	0,125	0	0	90	0	80	0	0	0
12	2	100	80	100	50	100	70	0	0
	0,5	30	20	100	0	90	0	0	0
	0,125	0	0	30	0	80	0	0	0
13	2	100	100	100	100	100	50	20	0
	0,5	100	90	100	30	100	30	0	0
	0,125	30	0	0	0	0	0	0	0
14	2	100	90	100	30	100	0	20	0
	0,5	100	40	100	0	100	0	0	0
	0,125	30	0	80	0	0	0	0	0
16	2	100	40	100	50	20	0	0	0
	0,5	30	30	80	0	20	0	0	0
	0,125	0	0	0	0	0	0	0	0
17	2	100	70	100	100	100	80	0	80
	0,5	100	40	100	100	98	0	50	0
	0,125	60	10	100	100	100	0	0	0
18	2	98	80	100	100	100	80	30	80
	0,5	80	40	100	60	100	0	0	0
	0,125	60	0	100	20	100	0	0	20
19	2	100	100	100	100	100	80	80	70
	0,5	90	98	100	100	100	50	50	30
	0,125	60	60	100	50	100	0	0	0
20	2	95	100	100	0	100	0	0	0
	0,5	30	60	100	0	95	0	0	0
	0,125	0	0	95	0	40	0	0	0
21	2	100	100	100	100	100	85	85	100
	0,5	100	100	100	90	100	60	60	100
	0,125	80	80	100	50	100	0	0	0
22	2	100	100	100	100	100	100	100	60
	0,5	100	100	100	30	100	30	100	0
	0,125	98	100	100	0	95	0	20	0

T a b u l k a IIIa pokračování

Slouče- nina číslo	Dávka kg/ha	Preemergentní ošetření							
		EGH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	WIE	SOY
23	2	100	100	100	90	100	0	100	0
	0,5	100	100	100	30	30	0	30	0
	0,125	90	90	90	0	0	0	0	0
26	2	100	100	100	100	100	100	100	100
	0,5	100	100	100	80	100	50	80	100
	0,125	100	100	100	0	100	0	50	0
28	2	100	100	100	100	100	90	100	100
	0,5	100	100	100	100	100	0	98	100
	0,125	100	100	100	80	100	100	90	70
29	2	90	100	100	50	100	0	50	50
	0,5	80	90	100	20	100	0	20	30
	0,125	50	40	95	0	50	0	0	0
30	2	100	100	100	0	98	0	50	0
	0,5	80	80	100	0	50	0	30	0
	0,125	30	20	90	0	30	0	0	0
Postemergentní ošetření									
5	2	100	100	100	100	100	100	40	100
	0,5	100	80	98	80	100	100	20	80
	0,125	20	20	90	80	50	50	0	80
8	2	100	100	100	100	100	100	20	30
	0,5	100	80	100	100	80	100	0	0
	0,125	90	20	100	100	30	20	0	0
9	2	100	20	100	90	100	100	0	30
	0,5	70	0	90	100	80	0	0	0
	0,125	20	0	80	100	20	0	0	0
10	2	100	30	100	100	100	50	20	30
	0,5	80	0	90	100	95	0	0	0
	0,125	30	0	80	100	60	0	0	0
11	2	100	30	100	50	100	100	20	30
	0,5	60	20	100	50	100	0	0	20
	0,125	20	0	20	80	30	0	0	0
12	2	100	95	100	100	95	100	20	20
	0,5	90	20	90	50	90	50	0	0
	0,125	0	0	60	50	20	0	0	0
13	2	100	30	100	100	100	30	0	0
	0,5	100	20	100	100	100	0	0	0
	0,125	50	0	95	30	30	0	0	0

T a b u l k a IIIa pokračování

Sloučenina číslo	Dávka kg/ha	Postemergentní ošetření							
		ECN	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	WHE	SOY
14	2	100	30	100	100	100	100	30	0
	0,5	100	20	100	90	100	50	0	0
	0,125	80	9	90	50	90	30	0	0
16	2	100	80	90	100	100	-	20	30
	0,5	80	30	90	100	100	-	20	0
	0,125	20	0	80	90	70	-	0	0
17	2	98	30	100	100	100	100	0	50
	0,5	80	10	100	100	100	100	0	40
	0,125	50	0	95	100	98	100	0	0
18	2	100	40	100	100	98	100	0	20
	0,5	98	10	100	100	100	80	0	0
	0,125	50	0	90	100	100	70	0	0
19	2	100	100	100	100	100	100	50	50
	0,5	100	90	80	100	100	80	0	30
	0,125	50	20	60	100	100	30	0	0
20	2	20	40	98	100	100	20	10	0
	0,5	0	0	80	90	90	0	0	0
	0,125	0	0	0	40	20	0	0	0
21	2	80	70	90	80	100	100	0	20
	0,5	60	40	80	80	100	80	0	20
	0,125	20	20	60	0	80	20	0	0
22	2	100	100	100	100	100	100	50	100
	0,5	100	100	100	100	100	100	20	100
	0,125	90	95	100	100	98	50	20	70
23	2	100	100	100	100	98	100	20	0
	0,5	95	100	98	100	30	0	0	0
	0,125	90	50	80	100	20	0	0	0
26	2	100	100	100	100	100	100	90	100
	0,5	100	100	100	100	100	100	80	10
	0,125	90	70	100	70	100	100	20	0
28	2	100	100	100	100	100	100	90	50
	0,5	100	100	100	100	100	100	80	30
	0,125	80	90	100	100	50	50	20	0
29	2	100	100	100	50	100	30	20	20
	0,5	95	95	100	50	50	30	10	20
	0,125	20	40	30	20	10	0	10	20
30	2	100	60	100	60	100	0	0	0
	0,5	80	20	30	50	95	0	0	0
	0,125	30	0	0	50	30	0	0	0

T a b u l k a IIIa pokračování

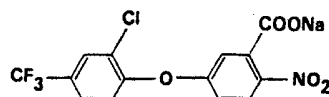
Slouč- ní číslo	Dávka kg/ha	Postemergentní ošetření							
		ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	WHE	SOY
31	2	100	60	100	80	100	30	0	30
	0,5	40	20	100	80	98	0	0	0
	0,125	30	0	40	30	30	0	0	0
32	2	100	100	100	100	100	50	30	30
	0,5	100	90	100	100	100	50	20	0
	0,125	80	30	100	100	90	50	20	0
33	2	100	100	100	100	100	100	20	0
	0,5	70	40	100	70	98	80	20	0
	0,125	30	20	100	50	98	0	0	0
34	2	80	40	100	100	70	50	0	30
	0,5	30	30	70	80	30	0	0	0
	0,125	20	0	60	80	30	0	0	0
35	2	100	100	100	100	100	0	30	30
	0,5	100	100	100	80	98	0	20	0
	0,125	80	40	30	30	60	0	0	0
37	2	100	95	100	100	100	100	20	50
	0,5	100	80	100	100	100	100	0	0
	0,125	70	20	90	90	90	50	0	0
38	2	100	70	100	80	100	100	20	50
	0,5	40	20	90	30	50	50	0	0
	0,125	20	0	30	30	20	30	0	0
41	2	100	90	100	100	100	80	0	0
	0,5	50	40	100	100	100	70	0	0
	0,125	20	20	80	100	80	0	0	0
42	2	100	100	100	100	100	100	20	0
	0,5	98	100	100	100	100	70	0	0
	0,125	95	80	100	100	95	50	0	0
43	2	50	20	100	80	90	100	0	0
	0,5	20	0	95	100	40	50	0	0
	0,125	0	0	20	50	20	0	0	0
44	2	100	50	100	100	100	100	0	30
	0,5	80	50	80	100	80	0	0	0
	0,125	20	20	30	80	30	0	0	0
45	2	100	70	100	100	100	100	20	70
	0,5	80	20	100	80	90	0	0	0
	0,125	20	0	100	80	80	0	0	0
46	2	90	80	100	100	100	100	30	30
	0,5	80	30	100	100	98	100	20	0
	0,125	30	0	98	80	90	70	0	0

T a b u l k a IIIa pokračování

Slouče- nina číslo	Dávka kg/ha	Postemergentní ošetření							
		ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	WHE	SOY
47	2	98	50	100	100	100	50	20	50
	0,5	50	20	100	80	90	0	0	0
	0,125	20	20	100	80	60	0	0	0
49	2	100	100	100	100	30	30	80	0
	0,5	100	100	80	0	30	0	30	0
	0,125	80	30	20	0	20	0	0	0

Provedené testy jasně ukazují výhodné vlastnosti sloučenin podle vynálezu při preemergentním a postemergentním ošetření kulturních plodin, zvláště sóji a obilovin. V případě sóji je účinnost sloučenin zvláště výhodná, jestliže je tato plodina zamořena dvoj-
děložnými druhy plevelů, jako je abutilon (Abutilon), řepík (Xanthium) a povíjnice (Ipomoea).

Srovnají-li se účinné sloučeniny podle vynálezu se známým stavem techniky, například se sodnou solí acifluorfeny vzorce



pak je možno zjistit, že účinnost sloučenin podle vynálezu je v podstatě shodná jako účinnost známé sodné soli acifluorfeny shora uvedeného vzorce, avšak s tím rozdílem, že k dosažení téhož účinku postačí v případě sloučenin podle vynálezu podstatně menší dávka, která se pohybuje mezi 2/3 a 1/2 dávky známé sloučeniny.

V praxi se sloučeniny podle vynálezu zřídka používají samotné, ale nejčastěji tvoří součást vhodných prostředků. Tyto prostředky, které je možno používat jako herbicidy, obsahují jako účinnou látku shora popsanou sloučeninu podle vynálezu, v kombinaci s pevnými nebo kapalnými nosiči upotřebitelnými v zemědělství a s povrchově aktivními činidly, rovněž upotřebitelnými v zemědělství. K tomuto účelu je možno používat zejména inertní nosné látky a obvyklé povrchově aktivní prostředky. Shora uvedené prostředky jsou rovněž předmětem předloženého vynálezu.

Tyto prostředky mohou rovněž obsahovat všechny možné typy dalších složek, jako jsou například ochranné koloidy, adheziva, zahušťovadla, tixotropní prostředky, penetrační činidla, stabilizátory, komplexotvorná činidla apod., jakož i jiné známé účinné látky s pesticidními vlastnostmi (zejména s insekticidními, fungicidními nebo herbicidními vlastnostmi) nebo látky se schopností regulovat růst rostlin. Obecněji řečeno je možno sloučeniny podle vynálezu kombinovat s libovolnými přísadami tak, jak to odpovídá obvyklým technikám při výrobě takovýchto prostředků.

Používané dávkování sloučenin podle vynálezu se může měnit v širokých mezích, zejména v závislosti na charakteru nežádoucích rostlin, které se mají odstraňovat a na obvyklém stupni zamoření užitkových plodin těmito nežádoucími rostlinami.

Obecně obsahují prostředky podle vynálezu zhruba od 0,05 do 95 % hmotnostních jedné nebo několika účinných látek podle vynálezu, zhruba od 1 do 95 % hmotnostních jednoho nebo několika pevných či kapalných nosičů a popřípadě zhruba od 0,1 do 20 % hmotnostních jednoho nebo několika povrchově aktivních činidel.

V souhlase s tím, co zde již bylo řečeno, se tedy sloučeniny používané ve smyslu vynálezu obecně kombinují s nosiči a popřípadě s povrchově aktivními činidly.

Výrazem "nosič" ve smyslu tohoto vynálezu se míní organický nebo anorganický, přírodní nebo syntetický materiál, s nímž se účinná látka kombinuje k usnadnění své aplikace na rostlinu, na její semena nebo do půdy. Tento nosič je tedy obecně inertní a musí být upotřebitelný v zemědělství - zejména musí být přijatelný pro ošetřovanou rostlinu. Nosič může být pevný (hlinky, přírodní nebo syntetické silikáty, křemelina, pryskyřice, vosky, pevná strojená hnojiva apod.) nebo kapalný (voda, alkoholy, zvláště butanol, estery, zvláště metylglykolacetát, ketony, zvláště cyklohexanon a isoforon, ropné frakce, aromatické uhlovodíky, zvláště xyleny, parafrinické uhlovodíky, alifatické chlorované uhlovodíky, zvláště trichloreten, nebo aromatické chlorované uhlovodíky, zvláště chlorbenzeny; rozpouštědla rozpustná ve vodě, jako dimetylformamid, dimetylsulfoxid nebo N-metylpyrrolidon, zkapalněné plyny, apod.).

Povrchově aktivním činidlem může být emulgátor, dispergátor nebo smáčedlo ionogenního nebo neionogenního typu nebo směs takovýchto povrchově aktivních činidel. Jako příklady je možno uvést soli polyakrylových kyselin, soli lignosulfonových kyselin, soli fenolsulfonových nebo naftalensulfonových kyselin, produkty polykondenzace etylenoxidu s mastnými alkoholy, mastnými kyselinami nebo aminy mastné řady, substituované fenoly (zejména alkylfenoly nebo arylfenoly), soli esterů sulfojantarové kyseliny, deriváty taurinu (zejména alkyltauráty), estery kyseliny fosforečné s kondenzačními produkty etylenoxidu s alkoholy či fenoly, estery mastných kyselin s polyoly, a sulfáty, sulfonáty a fosfonáty funkčních derivátů shora uvedených sloučenin.

Přítomnost alespoň jednoho povrchově aktivního činidla je obecně nezbytná v případě, že účinná látka nebo/a inertní nosič jsou ve vodě jen velmi málo rozpustné nebo nejsou ve vodě rozpustné, a voda přitom slouží jako medium pro přípravu aplikační formy.

K aplikacím se tedy sloučeniny obecného vzorce I obecně používají ve formě prostředků. Tyto prostředky podle tohoto vynálezu se mohou tudíž vyskytovat ve velmi široké paletě pevných nebo kapalných forem.

Jako pevné formy těchto prostředků lze uvést popraše (v nichž se obsah účinné látky obecného vzorce I může pohybovat až do 100 %) a granule, zejména granule získávané vytlačováním, lisováním, impregnováním granulovaného nosiče nebo přípravou z prášku (obsah sloučeniny obecného vzorce I v těchto granulátech se může pohybovat mezi 0,5 a 80 % pro tyto poslední zmíněné případy).

Jako kapalně prostředky nebo prostředky, které se převádějí na kapalně přípravky při aplikaci, je možno uvést roztoky, zejména emulgovatelné koncentráty, emulze, suspenzní koncentráty, aerosoly, smáčitelné prášky, suché volně tekoucí preparáty a pasty.

Emulgovatelné nebo rozpustné koncentráty obsahují většinou 5 až 80 % účinné látky zatímco emulze nebo roztoky určené pro přímou aplikaci obsahují v tomto případě 0,01 až 20 % účinné látky. Kromě rozpouštědla mohou emulgovatelné koncentráty popřípadě obsahovat 2 až 20 % vhodných přísad, jako stabilizátorů, povrchově aktivních prostředků, penetračních prostředků, inhibitorů koroze, barviv nebo adheziv.

Emulze jakékoli požadované koncentrace, které jsou vhodné zejména k aplikaci na rostliny, je možno získat z těchto koncentrátů ředěním vodou.

Jako příklad lze uvést složení několika emulgovatelných koncentrátů:

účinná složka	250 g
kondenzační produkt etylenoxidu a alkylfenolu	30 g
vápenatá sůl alkylarylsulfonové kyseliny	50 g
ropná frakce destilující v rozsahu 160 až 185 °C	670 g

Jako další příklad složení emulgovatelného koncentrátu lze uvést:

účinná složka	350 g
kondenzační produkt etylenoxidu a ricinového oleje	60 g
natriumalkylarylsulfonát	40 g
cyklohexanon	150 g
xylén	400 g

Další příklad složení emulgovatelného koncentrátu:

účinná látka	400 g
kondenzační produkt etylenoxidu a alkylfenolu	100 g
etylenglykolmetyleter	250 g
aromatická ropná frakce destilující v rozsahu od 160 do 185 °C	250 g

Příklad dalšího prostředku:

účinná látka	400 g
fosfatovaný kondenzační produkt etylenoxidu s tristyrylfenolem	50 g
fosfatovaný kondenzační produkt etylenoxidu s alkylfenolem	65 g
natriumalkylbenzensulfonát	35 g
cyklohexanon	300 g
aromatická ropná frakce destilující v rozmezí 160 až 185 °C	150 g

Příklad dalšího prostředku:

účinná látka	400 g/litr
sůl dodecylbenzensulfonové kyseliny s alkalickým kovem	24 g/litr
kondenzační produkt etylenoxidu s nonylfenolem (10:1)	16 g/litr
cyklohexanon	200 g/litr
aromatické rozpouštědlo	do 1 litru

Jako další příklad složení emulgovatelného koncentrátu lze uvést:

účinná složka	250 g
epoxidovaný rostlinný olej	25 g
směs alkylarylsulfonátu a polyglykoletu a mastných alkoholů	100 g
dimetylformamid	50 g
xylén	575 g

Suspensní koncentráty, které je možno aplikovat postřikem, se připravují tak, aby vznikl kapalný stabilní produkt, z něhož se nevylučuje usazenina, a obvykle obsahují 10 až 75 % účinné složky, od 0,5 do 15 % povrchově aktivních činidel, od 0,1 do 10 % thixotropních činidel, od 0 do 10 % vhodných přísad, jako prostředků proti pění, inhibitorů koroze, stabilizátorů, penetračních činidel a adheziv, a jako nosič vodu nebo organickou kapalinu, v níž je účinná látka jen nepatrně rozpustná nebo nerozpustná. V nosiči je možno rozpustit určité organické pevné látky nebo anorganické soli, které mají za úkol napomáhat při zabránění sedimentace nebo působit jako činidla proti zamrznutí vody.

V následující části je uveden příklad složení suspensního koncentrátu:

účinná látka	500 g
fosfát polykondenzačního produktu etylenoxidu a tristyrylfenolu	50 g
polykondenzační produkt etylenoxidu a alkylfenolu	50 g
polykarboxylát sodný	20 g
etylenglykol	50 g
organopolysiloxanový olej (prostředek proti pění)	1 g
polysacharid	1,5 g
voda	316,5 g

Smáčitelné prášky se obvykle připravují tak, aby obsahovaly 20 až 95 % účinné látky, a obecně obsahují kromě pevného nosiče 0 až 5 % smáčedla, 3 až 10 % dispergátoru a popřípadě 0 až 10 % jednoho nebo několika stabilizátorů nebo/a dalších přísad, jako penetračních činidel, adheziv nebo prostředků proti spékání, barviv apod.

V následující části je uvedeno několik příkladů složení smáčitelných prášků:

účinná látka	50 %
lignosulfonát vápenatý (deflokulační činidlo)	5 %
isopropyl-naftalensulfonát (aniontové smáčedlo)	1 %
oxid křemičitý proti spékání	5 %
kaolin (plnidlo)	39 %

Další příklad složení smáčitelného prášku, který obsahuje 80 % účinné látky:

účinná látka	80 %
natriumalkyl-naftalensulfonát	2 %
natriumlignosulfonát	2 %
oxid křemičitý proti spékání	3 %
kaolin	13 %

Příklad složení 50% smáčitelného prášku:

účinná látka	50 %
alkyl-naftalensulfonát sodný	2 %
metylcelulosa nízké viskozity	2 %
diatomit	46 %

Příklad složení 90% smáčitelného prášku:

účinná látka	90 %
sodná sůl dioktylsulfojantarové kyseliny	0,2 %
syntetický oxid křemičitý	9,8 %

Příklad složení 40% smáčitelného prášku:

účinná látka	400 g
lignosulfonát sodný	50 g
dibutylnaftalensulfonát sodný	10 g
oxid křemičitý	540 g

Příklad složení 25% smáčitelného prášku:

účinná látka	250 g
isooktylfenoxypolyoxyetylenetanol	25 g
směs křídý (provenience Champagne)	
a hydroxyethylcelulózy (1:1)	17 g
křemičitan hlinitosodný	543 g
křemelina	165 g

Příklad složení 10% smáčitelného prášku:

účinná látka	100 g
směs sodných solí nasycených sulfatovaných	
mastných kyselin	30 g
kondenzační produkt naftalensulfonové	
kyseliny a formaldehydu	50 g
kaolin	820 g

K výrobě těchto smáčitelných prášků se účinná látka nebo účinné látky důkladně promísí ve vhodných zařízeních sloužících k míchání s přísadami, které mohou být impregnovány na porezním plnidle, a směs se rozele v mlýnech nebo v jiných vhodných drticích zařízeních. Tímto způsobem se získají smáčitelné prášky s výhodnou smáčitelností a suspendovatelností. Tyto prášky je možno suspendovat ve vodě za vzniku suspenze jakékoliv požadované koncentrace. Tato suspenze se může používat velmi výhodně zejména k aplikaci na listy rostlin.

Granule dispergovatelné ve vodě mají složení v podstatě stejné jako smáčitelné prášky. Mohou se připravovat granulací směsí popsaných pro smáčitelné prášky, buď mokrou cestou (smísením velmi jemně dispergované složky s inertním plnidlem a s malým množstvím vody, například s 1 až 20 %, nebo s vodným roztokem dispergátoru nebo pojidla, vysušením a s prosátím), nebo suchou cestou (slisováním, následujícím rozdrčením a prosátím).

Příklad složení granulí dispergovatelných ve vodě:

účinná složka	800 g
natriumalkylnaftalensulfonát	20 g
natriumetylen-bis-naftalensulfonát	80 g
kaolin	100 g

Místo smáčitelných prášků je možné vyrábět pasty. Podmínky a modifikace způsobů přípravy a použití těchto past jsou podobné jako je tomu v případě smáčitelných prášků.

Jak již bylo uvedeno, spadají vodné disperze a emulze, například přípravky získané ředěním smáčitelných prášků nebo emulgovatelných koncentrátů podle vynálezu vodou pod obecný rozsah prostředků, které se mohou používat podle předloženého vynálezu.

Emulze mohou být typu voda v oleji nebo olej ve vodě a mohou mít hustotu konzistenci, jako konzistence majonézy.

Všechny tyto vodné disperze nebo emulze nebo postřikové směsi se mohou aplikovat na rostliny, které se mají hubit, v jakémkoli vhodném množství, hlavně postřikem, v množství, které se obecně pohybuje v rozsahu od 100 do 1 200 litrů postřikové směsi na 1 ha.

Granule, které jsou určeny k aplikaci na půdu, se obvykle připravují tak, aby měly velikost 0,1 až 2 mm, přičemž je lze vyrábět aglomerací nebo impregnací. S výhodou obsahují tyto granule 1 až 25 % účinné látky a 0 až 10 % přísad, jako stabilizátorů, látek modifikujících pomalé uvolňování účinné látky, pojidel a rozpouštědel.

V následující části je uveden příklad složení granulátu:

účinná látka	50 g
perpylenglykol	25 g
vařený olej z lněných semen	50 g
kaolin (velikost částic 0,3 až 0,8 mm)	910 g

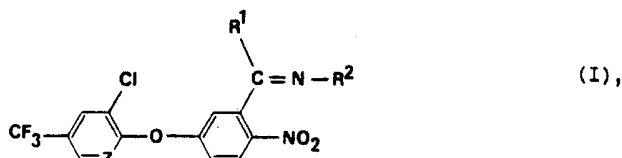
Jak již bylo výše uvedeno, popisuje vynález rovněž způsob hubení plevelů v užitkových plodinách, zvláště v obilovinách, jako v pšenici a také sóji, kterýžto způsob spočívá v tom, že se aplikuje účinná množství alespoň jedné sloučeniny podle vynálezu na rostliny nebo/a na půdu v místě, kde mají být plevele hubeny.

V praxi se tyto sloučeniny používají ve formě shora popsaných herbicidních prostředků podle vynálezu. Obecně se dosahuje dobrých výsledků při aplikaci účinné látky v rozmezí od 0,01 do 5 kg/ha, výhodně 0,1 až 2 kg/ha, přičemž je pochopitelné, že volba používaného množství účinné látky závisí na rozsahu zamoření plevelem, na klimatických podmínkách a na příslušné užitkové rostlině. Ošetření je možno provádět buď preemergentně před vzejitím užitkových a nežádoucích rostlin nebo jako předseťové ošetření užitkových rostlin zapravením do půdy (toto zapravení je tedy doplňkovou operací ke způsobu ošetřování podle vynálezu). Ošetřování je možno provádět i jiným způsobem. Tak je například možno aplikovat účinnou látku na půdu (bez zapravení nebo se zapravením do půdy) před výsadbou užitkové plodiny,

Ošetřování podle vynálezu je možno provádět jak v jednoletých užitkových rostlinách, tak i v trvalých užitkových rostlinách, přičemž v posledně zmíněném případě je výhodné aplikovat účinné látky podle vynálezu lokalizovaným způsobem, například mezi řádky takovéto užitkové rostliny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

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



v němž

$\bar{Z}$ znamená atom dusíku nebo skupinu $-\text{CH}=\text{}$,
 R^1 znamená skupinu X^2R^3 ,

ve které

X^2 znamená atom kyslíku nebo atom síry a
 R^3 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
 R^2 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou alespoň jedním atomem halogenu, dále znamená allylovou skupinu, skupinu vzorce SO_2F , SO_2OR^8 , $-\text{CO}-\text{R}^7$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^8$, $-\text{CO}-\text{NR}^4\text{R}^5$ nebo $-\text{SO}_2-\text{NR}^4\text{R}^5$,

přičemž

R^4 a R^5 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 3 až 7 atomy uhlíku, propargylovou skupinu, alkoxy-
 R^7 skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, allylovou skupinu,
 R^8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a
 R^8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, která je substituována alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části,

s omezením, že R^2 neznamená skupinu $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$, jestliže R^1 znamená skupinu $-\text{OCH}_3$ a Z znamená skupinu $-\text{CH}=\text{}$, spolu s alespoň jednou nosnou látkou použitelnou pro zemědělské účely.

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

3. Prostředek podle jednoho z bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, v němž Z a R^1 mají význam uvedený v bodě 1 nebo 2 a

R^2 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou alespoň jedním atomem halogenu, allylovou skupinu nebo skupinu vzorce $-\text{CO}-\text{R}^7$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^8$ nebo $-\text{CO}-\text{NR}^4\text{R}^5$,

přičemž

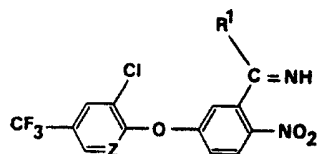
R^4 a R^5 znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
 R^7 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a
 R^8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.

4. Prostředek podle jednoho z bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I, která je přítomna v tautomerní formě nebo diastereoisomerní formě.

5. Prostředek podle jednoho z bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že obsahuje 0,5 až 95 % hmotnostních účinné složky.

6. Prostředek podle bodu 5, vyznačující se tím, že obsahuje 1 až 95 % hmotnostních nosné látky a 0,1 až 20 % hmotnostních povrchově aktivního činidla.

7, Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, obecného vzorce I, v němž Z a R¹ mají význam uvedený v bodě 1 a R² znamená skupinu -CO-NHR⁵, ve kterém R⁵ má význam uvedený v bodě 1, vyznačující se tím, že na sloučeninu obecného vzorce



v němž

Z a R¹ mají shora uvedené významy, působí sloučeninou obecného vzorce



v němž

R⁵ má shora uvedený význam, při teplotách mezi 10 a 150 °C.