ČESKÁ REPUBLIKA

(19)

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 01.02.94

(32) 03.02.93

(31) 93/2072

(33) GB

(40) 17.08.94

(21) 219-94

(13) A3

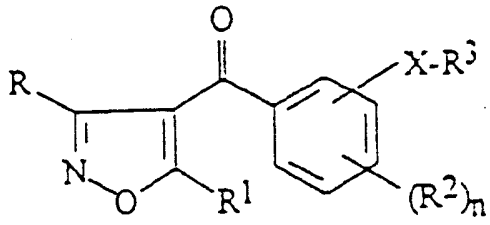
5(51)

C 07 D 261/18
C 07 D 261/08
A 01 N 43/80

(71) RHONE-POULENC AGRICULTURE LIMITED, Ongar - Essex, GB;

(72) Cramp Susan Mary, Ongar - Essex, GB;
Musil Tibor, Ongar - Essex, GB;
Pettit Simon Neil, Ongar - Essex, GB;
Smith Philip Henry G., Ongar - Essex, GB;

(54) Nové 4-benzoylisoxazolové deriváty, způsob jejich přípravy a kompozice tyto deriváty obsahující



(57) Řešení se týká 4-benzoylisoxazolových derivátů obecného vzorce I, ve kterém R znamená atom vodíku nebo skupinu -CO_2R^4, R^1 znamená alkyl, halogenalkyl nebo případně substituovaný cykloalkyl, R^2 znamená atom halogenu, alkyl, halogenalkyl, alkyl substituovaný skupinami -OR^5 nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující nitroskupinu, kyano-skupinu, skupinu -CO_2R^5, -$S(O)_pR^6$, -$O(CH_2)_mOR^5$, -COR^5, -OR^5 a -$N(R^8)$- SO_2R^7 znamená skupinu -SO_2R^7, X znamená atom kyslíku, znamená nulu nebo celé číslo od 1 do 4, R^4 znamená alkyl nebo halogenalkyl, R^5 a R^6 nezávisle znamenají alkyl, halogenalkyl nebo případně substituovanou fenylovou skupinu, R^7 znamená alkyl, halogenalkyl, případně substituovanou fenylovou skupinu nebo skupinu -NR^5R^6, R^8 znamená atom vodíku, případně halogenovanou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, případně substituovanou fenylovou skupinu, skupinu -SO_2R^6 nebo -OR^5, p znamená nulu, 1 nebo 2 a m znamená celé číslo od 1 do 3, a jejich použití jako herbicidů.

219-94

171915/JT

PH93005

Nové 4-benzoylisoxazolové deriváty, způsob jejich přípravy a kompozice tyto deriváty obsahující

Oblast techniky

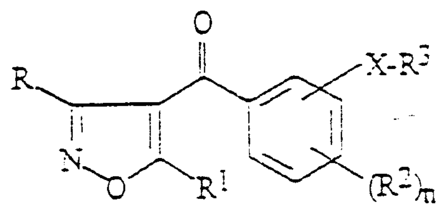
Vynález se týká nových 4-benzoylisoxazolových derivátů, kompozic, které tyto deriváty obsahují, způsobů jejich přípravy a jejich použití jako herbicidů.

Dosavadní stav techniky

Herbicidně účinné 4-benzoylisoxazoly jsou popsané ve zveřejněné evropské patentové přihlášce 0418175.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu jsou 4-benzoylisoxazolové deriváty obecného vzorce I



(I)

ve kterém

R znamená atom vodíku nebo skupinu $-CO_2R^4$,

R^1 znamená

přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,

cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jednou nebo několika skupinami R^5 nebo jedním nebo několika halogenovými atomy,

R^2 znamená

atom halogenu,
přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,
přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je substituována jednou nebo několika skupinami $-OR^5$, nebo
nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující nitro-skupinu, kyano-skupinu, skupinu $-CO_2R^5$, skupinu $-S(O)_pR^6$, skupinu $-O(CH_2)_nOR^5$, skupinu $-COR^5$, skupinu $-OR^5$ a skupinu $-N(R^8)SO_2R^7$,

R^3 znamená skupinu $-SO_2R^7$,

X znamená atom kyslíku

n znamená nulu nebo celé číslo od 1 do 4, přičemž v případě, že n je větší než 1, skupiny R^2 mohou být stejné nebo odlišné,

R^4 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,

R^5 a R^6, které mohou být stejné nebo odlišné, každý znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,
fenylovou skupinu, která je případně substituována jednou až pěti skupinami R^2, které mohou být stejné nebo odlišné,

R^7 znamená
přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,
fenylovou skupinu, která je případně substituována jednou až pěti skupinami R^2, které mohou být stejné nebo odlišné, nebo
skupinu $-NR^5R^6$,

R^8 znamená
atom vodíku, přímou nebo rozvětvenou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním

nebo několika halogenovými atomy,
cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů,
fenylovou skupinu, která je případně substituována jednou až pěti skupinami , které mohou být stejné nebo odlišné a které jsou zvolené z množiny zahrnující atom halogenu, nitroskupinu, kyano-skupinu, R^5, skupinu $S(O)_pR^5$ a skupinu $-OR^5$, nebo
skupinu zvolenou z množiny zahrnující skupinu $-SO_2R^6$ a skupinu $-OR^5$,

p znamená nulu, 1 nebo 2 a

m znamená celé číslo od 1 do 3 ,

které mají využitelné herbicidní vlastnosti.

Kromě toho v některých případech mohou skupiny R, R^1, R^2, R^4, R^5, R^6, R^7 a R^8 poskytovat optické isomery. Všechny takové formy spadají rovněž do rozsahu vynálezu.

Je třeba uvést, že ve výše uvedené definici obecný substituent R^2 nezahrnuje substituenty obsahující dva nebo několik fenylových kruhů spojených můstkovou skupinou.

Sloučeniny podle vynálezu jsou v některých aspektech jejich účinnosti, například pokud jde o jejich účinnost při kontrole výrazně se uplatňujících plevelů rostoucích v užitkových plodinách, jakými jsou například plevele Galium aparine, Amaranthus retroflexus, Setaria faberii a Xanthium strumarium, výhodnější než dosud známé herbicidní sloučeniny.

Výhodnými sloučeninami podle vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

R^8 znamená
atom vodíku,
přímou nebo rozvětvenou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy nebo
skupinu $-SO_2R^6$.

Další výhodnou skupinou sloučenin podle vynálezu tvoří sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

R^1 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 3 uhlíkové atomy, cyklopropylovou skupinu nebo 1-methylcyklopropylovou skupinu,

R^2 znamená
atom halogenu,
přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,
přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je substituována jednou nebo několika skupinami $-OR^5$, nebo
skupinu zvolenou z množiny zahrnující nitro-skupinu, kyano-skupinu, skupinu $-CO_2R^5$, skupinu $-S(O)_pR^6$, skupinu $-O(CH_2)_mOR^5$, skupinu $-OR^5$ a skupinu $-N(R^8)SO_2R^7$,

R^4 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů,

R^5 a R^6, které mohou být stejné nebo odlišné, každý znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,

R^7 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,

R^8 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 3 uhlíkové atomy,

n znamená nulu, 1 nebo 2 a

m znamená 2 nebo 3.

Další výhodnou skupinu sloučenin podle vynálezu tvoří sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

R^1 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 3 uhlíkové atomy, cyklopropylovou skupinu

nebo 1-methylcyklopropylovou skupinu,

R^2 znamená
atom halogenu,
přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,
přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je substituována jednou nebo několika skupinami $-OR^5$, nebo
skupinu zvolenou z množiny zahrnující skupinu $-S(O)_pR^6$, skupinu $-O(CH_2)_mOR^5$ a skupinu $-OR^5$,

R^4 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů,

R_5 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,

R^6 znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,

R^7 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy,

R^8 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 3 uhlíkové atomy,

n znamená nulu, 1 nebo 2 a

m znamená 2 nebo 3.

Další výhodnou skupinu sloučenin podle vynálezu tvoří sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

R^2 znamená
atom halogenu,
alkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,
skupinu $-S(O)_pR^6$ nebo skupinu $-OR^5$,

R^4 znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,

R^5 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,

R^6 znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,

R^7 znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,

R^8 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 3 uhlíkové atomy,

n znamená nulu, 1 nebo 2 a

m znamená 2.

Další výhodnou skupinu sloučenin podle vynálezu tvoří sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém

R znamená atom vodíku,

R^1 znamená ethylovou skupinu nebo cyklopropylovou skupinu,

R^2 znamená atom halogenu,

R^3 znamená skupinu $-SO_2R^7$,

X znamená atom kyslíku,

n znamená nulu nebo 1 a

R^7 znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo $-NMe_2$.

Obzvláště důležitými sloučeninami obecného vzorce I jsou:

1. 4-/2-chlor-4-(methylsulfonyloxy)benzoyl/-5-cyklopropylisoxazol,
2. 5-cyklopropyl-4-/2-(methylsulfonyloxy)benzoyl/isoxazol,
3. 4-/4-chlor-2-(methylsulfonyloxy)benzoyl/-5-cyklopropylisoxazol,
4. 5-cyklopropyl-4-/2-(ethylsulfonyloxy)benzoyl/isoxazol,
5. 5-cyklopropyl-4-/2-(N,N-dimethylaminosulfonyloxy)benzoyl/isoxazol,
6. 5-ethyl-4-/2-(methylsulfonyloxy)benzoyl/isoxazol nebo
7. 4-/5-chlor-2-(methylsulfonyloxy)benzoyl/-5-cyklopropylisoxazol.

Čísla 1 až 7, která byla přiřazena výše uvedeným sloučeninám, slouží k identifikaci těchto sloučenin v následující části popisu.

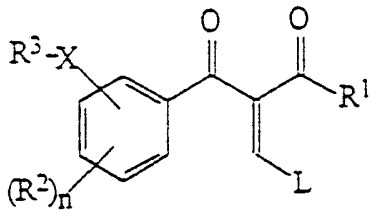
Sloučeniny obecného vzorce I mohou být připraveny použitím známých metod nebo upravených verzí známých metod (tj. metod, které byly až dosud použité nebo popsané v příslušné odborné literatuře), například dále popsaných metod.

Jestliže se v následující části popisu objeví ve vzorcích obecné symboly, které nebudou specificky definovány, potom takové obecné symboly mají "výše uvedený význam", který je v sou-

ladu s první definicí daného symbolu v popisné části.

Je třeba uvést, že v popisu následujících způsobů mohou být sekvence jednotlivých reakčních stupňů provedeny v různých pořadích a že k získání požadovaných sloučenin může být nezbytné použití vhodných ochranných skupin.

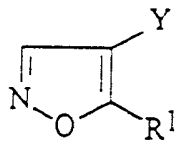
Podle jednoho z význaků vynálezu mohou být sloučeniny podle vynálezu obecného vzorce I, ve kterém R znamená atom vodíku, připraveny reakcí sloučeniny obecného vzorce II



(II)

ve kterém L znamená odštěpitelnou skupinu a R^1, R^2, R^3, n a X mají výše uvedené významy, s hydroxylaminem nebo se solí hydroxylaminu. Obvykle je výhodné použít pro tuto reakci hydroxylaminhydrochlorid. Obvykle L znamená alkoxy-skupinu, například ethoxyskupinu, nebo N,N-dialkylamino-skupinu, například dimethylaminoskupinu. Tato reakce se obvykle provádí v organickém rozpouštědle, jakým je například ethanol nebo acetonitril, nebo směs s vodou mísitelného organického rozpouštědla a vody, výhodně v poměru organické rozpouštědlo/voda rovném 1:99 až 99:1, případně v přítomnosti báze nebo akceptoru kyseliny, jakým je například triethylamin nebo octan sodný, při teplotě 0 až 100 °C.

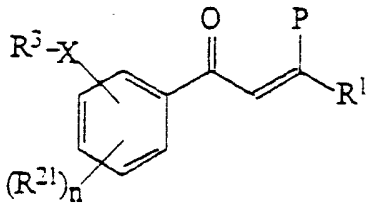
Podle dalšího z význaků vynálezu mohou být sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R znamená atom vodíku, připraveny reakcí sloučeniny obecného vzorce III



(III)

ve kterém R^1 má výše uvedený význam a Y znamená karboxylovou skupinu nebo její reaktivní derivát (jakým je skupina chloridu nebo esteru karboxylové kyseliny) nebo kyano-skupinu, s příslušným organokovovým činidlem, jakým je Grignardovo činidlo nebo organolithné činidlo. Tato reakce se obvykle provádí v inertním rozpouštědle, jakým je například ether nebo tetrahydrofuran, při teplotě 0 °C až teplotě varu reakční směsi pod zpětným chladičem.

Podle dalšího znaku vynálezu mohou být sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R znamená skupinu $-CO_2R^4$ a R^2 znamená skupinu R^{21}, která má výše uvedený význam pro R^2 s výhradou, že p znamená 0 nebo 2, připraveny reakcí sloučeniny obecného vzorce IV

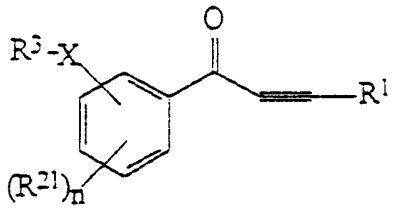


/IV)

ve kterém R^1, R^{21}, R^3, X a n mají výše uvedené významy a P znamená odštěpitelnou skupinu, jakou je například N,N-dialkylamino-

skupina, se sloučeninou obecného vzorce $R^4O_2CC(Z)=NOH$, ve které R^4 má výše uvedený význam a Z znamená atom halogenu. Obvykle Z znamená atom chloru nebo atom bromu. Tato reakce se obvykle provádí v inertním rozpouštědle, jakým je toluen nebo dichlormethan, buď v přítomnosti báze, jakou je například triethylamin, nebo katalyzátoru, jakým je například molekulární síto 4A nebo fluoridový ion.

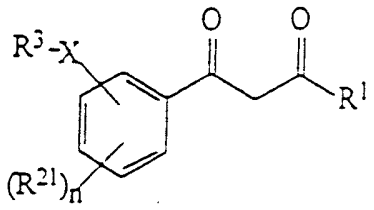
Podle dalšího význaku vynálezu mohou být sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R znamená skupinu $-CO_2R^4$ a R^2 znamená skupinu R^{21}, která má výše uvedený význam, připraveny reakcí sloučeniny obecného vzorce V



(V)

ve kterém R^1, R^{21}, R^3, X a n mají výše uvedený význam, se sloučeninou obecného vzorce $R^4O_2CC(Z)=NOH$, ve kterém Z a R^4 mají výše uvedené významy. Tato reakce se obvykle provádí v inertním rozpouštědle, jakým je toluen nebo dichlormethan, případně v přítomnosti báze, jakou je triethylamin, nebo katalyzátoru, jakým je molekulární síto 4A nebo fluoridový ion. Tato reakce může být provedena při teplotě mezi okolní teplotou a teplotou varu reakční směsi pod zpětným chladičem.

Podle dálšího z význaků vynálezu mohou být sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R znamená skupinu $-CO_2R^4$ a R^2 znamená skupinu R^{21}, která má výše uvedený význam, připraveny reakcí soli sloučeniny obecného vzorce VI



(VI)

ve kterém R^1, R^{21}, R^3, X a n mají výše uvedené významy, se sloučeninou obecného vzorce $R^4O_2CC(Z)=NOH$, ve kterém R^4 a Z mají výše uvedené významy. Výhodnými solemi jsou sodná nebo hořečnatá sůl. Tato reakce může být provedena v inertním rozpouštědle, jakým je dichlormethan nebo acetonitril, při teplotě mezi okolní teplotou a teplotou varu reakční směsi pod zpětným chladičem.

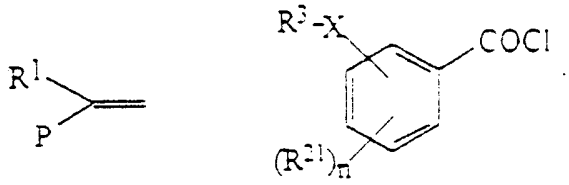
Meziprodukty pro přípravu sloučenin obecného vzorce I mohou být připraveny použitím známých metod nebo upravených verzí těchto metod.

Sloučeniny obecného vzorce II mohou být připraveny reakcí sloučenin obecného vzorce VI buď s trialkylorthoformiátem, jakým je například triethylorthoformiát,nebo dimethylformamiddialkylacetálem,jakým je například dimethylformamiddimethylacetal.

Reakce s triethylorthoformiátem může být provedena v přítomnosti anhydridu kyseliny octové při teplotě varu reakční směsi pod zpětným chladičem, zatímco reakce s dimethylformamiddialkylacetalem se provádí případně v přítomnosti inertního rozpouštědla při teplotě od okolní teploty do teploty varu reakční směsi pod zpětným chladičem.

Sloučeniny obecného vzorce IV mohou být připraveny re-

akcí sloučeniny obecného vzorce VII s benzoylchloridem obecného vzorce VIII



(VII) (VIII)

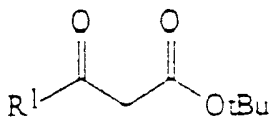
ve kterých R^1, R^{21}, R^3, X, n a P mají výše uvedené významy. Tato reakce se obvykle provádí v přítomnosti organické báze, jakou je triethylamin, v inertním rozpouštědle, jakým je toluen nebo dichlormethan, při teplotě mezi -20 °C a okolní teplotou.

Sloučeniny obecného vzorce V mohou být připraveny metalací příslušného acetylenu obecného vzorce IX

$$R^1C{\equiv}CH \qquad (IX)$$

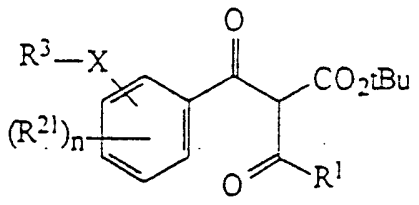
a následnou reakci takto získané soli kovu s benzoylchloridem obecného vzorce VIII. Tato metalace se obvykle provádí za použití n-butyllithia v inertním rozpouštědle, jakým je ether nebo tetrahydrofuran, při teplotě od -78 do 0 °C. Následná reakce s benzoylchloridem se provádí ve stejném rozpouštědle při teplotě mezi -78 °C a okolní teplotou.

Sloučeniny obecného vzorce VI mohou být připraveny reakcí chloridu kyseliny obecného vzorce VIII se solí kovu obecného vzorce X



(X)

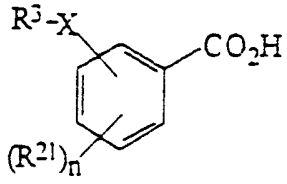
ve kterém R^1 má výše uvedený význam, za vzniku sloučeniny obecného vzorce XI



(XI)

ve kterém R^1, R^{21}, R^3, X a n mají výše uvedené významy, která se následně dekarboxyluje za vzniku sloučeniny obecného vzorce VI. Uvedená reakce vedoucí k soli kovu sloučeniny obecného vzorce X se obvykle provádí v rozpouštědle, jakým je nižší alkohol, výhodně methanol. Kovem je výhodně hořčík. Sůl kovu sloučeniny obecného vzorce X se následně uvede v reakci s chloridem kyseliny obecného vzorce VIII v inertním rozpouštědle, jakým je například toluen nebo acetonitril. Tato dekarboxylace se obvykle provádí zahříváním sloučeniny obecného vzorce XI v přítomnosti katalyzátoru, jakým je například kyselina paratoluensulfonová, v inertním rozpouštědle, jakým je například toluen.

Chloridy kyseliny obecného vzorce VIII mohou být připraveny reakcí kyseliny benzoové obecného vzorce XII



(XII)

ve kterém R^{21}, R^3, X a n mají výše uvedené významy, s chloračním činidlem, jakým je například thionylchlorid, při teplotě varu reakční směsi pod zpětným chladičem.

Meziprodukty obecných vzorců III, VII, IX, X a XII jsou známými sloučeninami nebo mohou být připraveny použitím známých metod nebo upravených verzí těchto metod.

Pro odborníka v daném oboru je zřejmé, že některé sloučeniny obecného vzorce I mohou být připraveny interkonverzí jiných sloučenin obecného vzorce I a tyto interkonverze tvoří další znaky vynálezu. Příklady takových interkonverzí jsou popsány v následující části popisu.

Podle dalšího znaku vynálezu mohou být sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém p znamená 1 nebo 2, připraveny oxidací atomu síry odpovídajících sloučenin, ve kterých p znamená 0 nebo 1. Tato oxidace atomu síry se obvykle provádí za použití například kyseliny 3-chlorperoxybenzoové v inertním rozpouštědle, jakým je například dichlormethan, při teplotě od -40 °C do okolní teploty nebo peroxidu vodíku v kyselině octové v přítomnosti anhydridu kyseliny octové nebo koncentrované kyseliny sírové.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, které však mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen formulací patentových nároků. V příkladech je ilustrována příprava sloučenin obecného vzorce I, zatímco v referenčních příkladech je ilustrována příprava meziproduktů potřebných pro přípravu sloučenin obecého vzorce I. Zkratka cPr použitá v těchto příkladech znamená cyklopropylovou skupinu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

K míchané směsi 1-/2-chlor-4-(methylsulfonyloxy)fenyl/-3-cyklopropyl-2-ethoxymethylenpropan-1,3-dionu (5,6 g) a hydroxylamin-hydrochloridu (1,3 g) v ethanolu se přidá octan sodný (1,52 g). Získaná směs se míchá po dobu 0,75 hodiny. Ke směsi se přidá voda a směs se extrahuje dichlormethanem. Organická vrstva se promyje vodou, vysuší nad síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří k suchu a zbytek se přečistí chromatograficky, přičemž se jako eluční soustava použije směs ethylacetátu a dichlormethanu. Z odpovídajících frakcí eluátu se izoluje 4-/2-chlor-4-(methylsulfonyloxy)benzoyl/-5-cyklopropylisoxazol (sloučenina 1, 4,60 g) ve formě hnědého oleje. Nukleární magnetickorezonanční spektrum (NMR) ($CDCl_3$): 1,25-1,35(m,2H), 1,4-1,5(m,2H), 2,6-2,7(m,1H), 3,2(s,1H), 7,3(d,1H), 7,4(s,1H), 7,45(d,1H), 8,15(s,1H).

Obdobným způsobem se z příslušně substituovaných výchozích látek připraví následující sloučeniny obecného vzorce I.

Slouč. č.	R	R^1	$(R^2)_n$	XR^3	T.t./NMR
2	H	cPr	-	2-OSO_2Me	a
3	H	cPr	4-Cl	2-OSO_2Me	71-73°C
4	H	cPr	-	2-OSO_2Et	b
5	H	cPr	-	2-OSO_2NMe_2	c
6	H	Et	-	2-OSO_2Me	57-61°C
7	H	cPr	5-Cl	2-OSO_2Me	110-113°C

a NMR ($CDCl_3$) 1.1-1.2(m,2H), 1.25-1.35(m,2H), 2.5-2.6(m,1H), 3.1(s,3H), 7.3-7.6(m,4H), 8.2(s,1H).

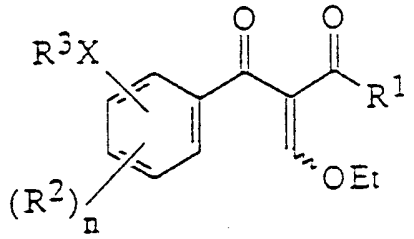
b NMR ($CDCl_3$) 1.15-1.3(m,2H) 1.3-1.4(m,2H), 1.45(t,3H), 2.55-2.7(m,1H), 3.3(q,2H), 7.35-7.7(m,4H), 8.25(s,1H).

c NMR ($CDCl_3$) 1.15-1.25(m,2H), 1.25-1.35(m,2H), 2.55-2.7(m,1H), 2.35(s,6H), 7.35-7.6(m,4H), 8.25(s,1H).

Referenční příklad 1

Směs 1-/2-chlor-4-(methylsulfonyloxy)fenyl/-3-cyklopropylpropan-1,3-dionu (4,75 g) a triethylorthoformiátu (4,5 g) v anhydridu kyseliny octové se za míchání zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin. Směs se ochladí a odpaří k suchu. Ke zbytku se přidá toluen a směs se opětovně odpaří, přičemž se získá 1-/2-chlor-4-(methylsulfonyloxy)fenyl/-3-cyklopropyl-2-ethoxymethylenpropan-1,3-dion (5,7 g) ve formě hnědého oleje, který se již dále nečistí.

Odbobným způsobem se z příslušně substituovaných výchozích látek připraví následující sloučeniny.



R^1	$(R^2)_n$	XR^3
cPr	-	2-OSO_2Me
cPr	4-Cl	2-OSO_2Me
cPr	-	2-OSO_2Et
cPr	-	2-OSO_2NMe_2
Et	-	2-OSO_2Me
cPr	5-Cl	2-OSO_2Me

Referenční příklad 2

Suspenze hořčíku (0,47 g) v methanolu se za míchání zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 0,5 hodiny. Přidá se terc-butyl-3-cyklopropyl-3-oxopropionát a získaná směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 0,5 hodiny. Směs se potom ochladí a odpaří. Ke zbytku se přidá

toluen a směs se opětovně odpaří. Zbytek se opětovně rozpustí v toluenu, načež se k získanému roztoku přidá 2-chlor-4-(methylsulfonyloxy)benzoylchlorid (5,1 g) v toluenu. Reakční směs se potom míchá přes noc při okolní teplotě. Přidá se 2M kyselina chlorovodíková a směs se míchá po dobu 30 minut. Vrstvy se oddělí a organická vrstva se promyje vodou a azeotropně vysuší. Přidá se kyselina p-toluensulfonová a směs se zahřívá na teplotu varu po dobu 2,5 hodiny. Reakční směs se potom ochladí, promyje vodou, vysuší nad síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří k suchu, přičemž se získá 1-/2-chlor-4-(methylsulfonyloxy)fenyl/-3-cyklopropylpropan-1,3-dion (6,05 g) ve formě hnědého pevného produktu.
Teplota tání: 74-77 °C.

Obdobným způsobem se z příslušně substituovaných výchozích látek připraví následující sloučeniny obecného vzorce VI.

R^1	$(R^2)_n$	XR^3	T.t./NMR
cPr	-	2-OSO_2Me	a
cPr	4-Cl	2-OSO_2Me	b
cPr	-	2-OSO_2Et	c
cPr	-	2-OSO_2NMe_2	57-59°C
Et	-	2-OSO_2Me	d
cPr	5-Cl	2-OSO_2Me	e

a NMR($CDCl_3$) 0.9-1.05(m,2H), 1.1-1.2(m,2H), 1.7-1.8(m,1H), 3.1(s,3H), 6.15(s,1H), 7.25-7.5(m,3H), 7.65(d,1H), 15.85-16.3(bs,1H).

b NMR($CDCl_3$) 0.8-0.9(m,2H), 1.0-1.15(m,2H), 1.6-1.7(m,1H), 3.05(s,3H), 6.1(s,1H), 7.25(d,1H), 7.35(s,1H), 7.55(d,1H).

c NMR($CDCl_3$) 0.9-1.1(m,2H), 1.2-1.3(m,2H), 1.5(t,3H), 1.7-1.85(m,1H), 3.3(q,2H), 6.2(s,1H), 7.3-7.55(m,3H), 7.75(d,1H), 15.9-16.2(bs,1H).

d NMR($CDCl_3$) 1.25(t,3H), 2.45(q,2H), 3.15(s,1H), 6.1(s,1H), 7.3-7.65(m,3H), 7.75(d,1H), 15.6-15.95(bs,1H).

e NMR($CDCl_3$) 0.9-1.15(m,2H), 1.2-1.3(m,2H), 1.7-1.85(m,1H), 3.15(s,3H), 6.2(s,1H), 7.3-7.55(m,2H), 7.75(s,1H), 15.85-16.25(bs,1H).

Benzoylchloridy byly připraveny zahříváním příslušné kyseliny benzoové v thionylchloridu na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin. Po ochlazení se přebytek thionylchloridu odstraní odpařením. Přidá se toluen a směs se opětovně odpaří, přičemž se získají surové benzoylchloridy, které se použijí jako takové bez jakéhokoliv následujícího čistění.

Referenční příklad 3

Směs methyl-2-(methylsulfonyloxy)benzoátu (6,9 g) v 6M kyselině chlorovodíkové se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu 0,75 hodiny. Ochlazená směs se zředí etherem a extrahuje ethylacetátem. Organická vrstva se promyje vodným roztokem chloridu sodného, vysuší nad síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří k suchu, přičemž se získá 2-(methylsulfonyloxy)benzoová kyselina (6,1 g) ve formě bílého pevného produktu.
Teplota tání: 125-126 °C.

Obdobným způsobem se z příslušně substituovaných výchozích látek připraví následující sloučeniny:

kyselina 4-chlor-2-(methylsulfonyloxy)benzoová,
teplota tání: 167-170 °C,
kyselina 2-(ethylsulfonyloxy)benzoová,
teplota tání: 101,7-103,2 °C,
kyselina 2-(N,N-dimethylaminosulfonyloxy)benzoová,
teplota tání: 108,5-111,5 °C a
kyselina 5-chlor-2-(methylsulfonyloxy)benzoová,
teplota tání: 148-156 °C.

Referenční příklad 4

K míchané a chlazené směsi methyl-4-chlorsalicylátu (10,0 g) a triethylaminu (8,0 g) v dichlormethanu se za udržování teploty 0 °C přidá methansulfonylchlorid (7,0 g). Získaná

směs se potom míchá po dobu půl hodiny při okolní teplotě, načež se ponechá přes noc v klidu. Směs se promyje 2M kyselinou chlorovodíkovou, nasyceným vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a vodou, načež se vysuší nad síranem sodným a zfiltruje. Filtrát se odpaří k suchu, přičemž se získá methyl-4-chlor-2-(methylsulfonyloxy)benzoát (11,7 g) ve formě oranžového pevného produktu.
Teplota tání: 82,5-84,5 °C.

Obdobným způsobem se z příslušně substituovaných výchozích látek připraví následující sloučeniny:

methyl-2-(ethylsulfonyloxy)benzoát,
NMR($CDCl_3$): 1,5(t,3H), 3,4(q,2H), 3,85(s,3H), 7,25-7,4(m,2H), 7,5(m,1H), 7,9(d,1H), a
methyl-5-chlor-2-(methylsulfonyloxy)benzoát,
NMR($CDCl_3$): 3,3(s,3H), 3,95(s,3H), 7,35(d,1H), 7,55(d,1H), 7,95(s,1H).

Referenční příklad 5

Ke směsi methylsalicylátu (15,2 g) a uhličitanu draselného (27,6 g) v acetonitrilu se přidá dimethylaminosulfonylchlorid (17,2 g). Získaná směs se míchá při okolní teplotě po dobu jedné hodiny. Přidá se TDA-1 (2,0 g) a směs se míchá při okolní teplotě po dobu 24 hodin. Směs se zfiltruje a filtrát se odpaří k suchu. Zbytek se rozpustí v dichlormethanu, promyje vodou, vysuší nad síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří k suchu a zbytek se rozetře s etherem. Pevný podíl se odfiltruje a přečistí chromatograficky za použití dichlormethanu jako elučního činidla, přičemž se z odpovídajících frakcí eluátu izoluje methyl-2-(dimethylaminosulfonyloxy)benzoát (17,4 g) ve formě bílého pevného produktu.
Teplota tání 75,5-76,5 °C.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob kontroly růstu plevelů (tj. nežádoucí vegetace) v dané lokalitě, jeho podstata spočívá v tom, že se do uvedené lokality aplikuje herbicidně účinné množství alespoň jednoho isoxazolového

derivátu obecného vzorce I. Pro tento účel jsou tyto isoxazolové deriváty normálně použity ve formě herbicidních kompozic (tj. v kombinaci s kompatibilními ředidly nebo nosiči a/nebo povrchově aktivními činidly vhodnými pro použití v herbicidních kompozicích).

Sloučeniny podle vynálezu obecného vzorce I vykazují herbicidní účinnost vůči dvouděložným (tj.širokolistým) a jednoděložným (tj. travinovitým) plevelům při pre- a/nebo postemergentní aplikaci.

Pod pojmem "preemergentní aplikace" se zde rozumí aplikace do půdy, ve které jsou přítomna semena nebo semenáče plevele, před vzejitím plevele nad úroveň půdy. Pod pojmem "postemergentní aplikace" se zde rozumí aplikace na vzdušné nebo obnažené části plevele, které vzešly nad povrch půdy. Sloučeniny obecného vzorce I mohou být například použity pro kontrolu růstu

- širokolistých plevelů, mezi které patří například Abutilon theophrasti, Amaranthus retroflexus, Bidens pilosa, Chenopodium album, Galium aparine, Ipomoea spp., Ipomoea purpurea, Sesbania exaltata, Sinapis arvensis, Solanum nigrum a Xanthium strumarium,
- travinovitých plevelů, mezi které například patří Alopecurus myosuroides, Avena fatua, Digitaria sanguinális, Echinochloa crus-galli, Sorghum bicolor, Eleusine indica a Setaria spp., například Setaria faberii nebo Setaria viridis, a
- šáchorovitých plevelů, mezi které patří například Cyperus esculentus.

Aplikované množství sloučenin obecného vzorce I se mění v závislosti na charakteru plevele, jehož růst je kontrolován, na použité kompozici, na době aplikace a na klimatických a půdních podmínkách, jakož i na povaze užitkové plodiny v případě, že se kontrola růstu plevele provádí na ploše, na které roste užitková plodina. V případě, že se herbicidně účinná látka aplikuje na pozemek, na kterém roste užitková plodina, potom by aplikační dávka měla být dostatečná k účinné kontrole plevele, aniž by tato dávka způsobila podstatné per-

manentní poškození užitkové plodiny. Berou-li se v úvahu tyto okolnosti, potom obecně poskytují dobré výsledky aplikační dávky 0,01 až 5 kg účinné látky na hektar ošetřené plochy. Je však samozřejmé, že mohou být použity vyšší nebo nižší aplikační dávky a to v závislosti na každém konkrétním řešeném případu kontroly růstu rostlin.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být použity pro selektivní kontrolu růstu plevelů, například pro kontrolu růstu těch druhů plevelů, které již byly zmíněny výše, pre- nebo postemergentní aplikací směrovaným nebo nesměrovaným způsobem, například směrovaným nebo nesměrovaným postřikem, na lokalitu zamořenou plevelem, kterou je plocha, která je použita nebo má být použita pro kultivaci užitkových plodin, například obilovin, zejména pšenice, ječmene , ovsa, kukřice a rýže, soji, polních a zakrslých fazolí, hrachu, vojtěšky, bavlny, podzemnice olejné, lnu, cibule, mrkve, zelí, olejnatého semene, řepky, slunečnice, cukrové řepy, nebo permanentní nebo setá pastvina, před nebo po zasetí užitkové plodiny nebo po vzejití užitkové plodiny. Pro selektivní kontrolu růstu plevele v lokalitě zamořené plevelem, kterou je plocha, která je použita nebo která má být použita pro kultivaci užitkových plodin, například výše uvedených kulturních plodin, jsou obzvláště vhodné aplikační dávky 0,01 až 4,0 kg, výhodně 0,01 až 2 kg, účinné látky na hektar ošetřené plochy.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být rovněž použity pro kontrolu růstu plevelů, zejména výše uvedených plevelů, pre- nebo postemergentní aplikací ve zbudovaných sadech nebo na jiných plochách s porostem stromů, například v lesích, lesících a parcích, a na plantážích, například na plantážích cukrové třtiny, plantážích palmy olejné a na kaučukových plantážích. Pro tento účel může být použita směrovaná nebo nesměrovaná aplikace (například směrovaný nebo nesměrovaný postřik) na pleva nebo na půdu, ve které se předpokládá růst plevele, a to před nebo po zasazení stromů nebo rostlin v aplikačních dávkách 0,25 až 5 kg, výhodně 0,5 až 4 kg, účinné látky na hektar ošetřené plochy.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být rovněž použity pro kontrolu růstu plevelů, zejména těch plevelů, které již byly uvedeny výše, v lokalitách, které nejsou plochami s růstem užitkových plodin, avšak na kterých je růst plevelů přesto

nežádoucí.

Příklady takových lokalit, které nejsou plochami s růstem užitkových plodin, jsou letištní plochy, tovární pozemky, železniční náspy, říční břehy, závlahové nebo jiné vodní kanály, křoví, ladem ležící a nekultivovaná půda, a to zejména v případě, kdy se kontrola růstu plevelů provádí za účelem zmenšení nebezpečí vzniku a šíření požárů. V případě, že se účinné látky použijí pro tyto účely, kdy je mnohdy žádán spíše totální herbicidní účinek, potom se tyto účinné sloučeniny normálně aplikují v dávkách, které jsou vyšší než dávky, použité na plochách, na kterých rostou užitkové plodiny. Přesná aplikační dávka bude v těchto případech záviset na povaze vegetace, jejíž růst má být kontrolován a na požadovaném stupni herbicidního účinku.

Pro tyto účely je zejména vhodná pre- nebo postemergentní aplikace, výhodně preemergentní aplikace, provedená směrovaným nebo nesměrovaným způsobem (například směrovaný nebo nesměrovaný postřik) v aplikačních dávkách 1 až 20 kg, výhodně 5 až 10 kg, účinné látky na hektar ošetřené plochy.

V případě použití pro kontrolu růstu plevelů preemergentní aplikací, mohou být sloučeniny obecného vzorce I inkorporovány do půdy, ve které se očekává růst plevele. Je třeba uvést, že v případě, kdy se sloučeniny obecného vzorce I použijí pro kontrolu růstu plevele postemergentní aplikací, tj. aplikací na vzdušné nebo obnažené části vzešlého plevele, potom sloučeniny obecného vzorce I rovněž přichází do styku s půdou a mohou takto rovněž provádět preemergentní kontrolu v půdě později klíčících plevelů.

V případě, že je žádoucí dlouhodobá kontrola růstu plevele, potom může být aplikace sloučenin obecného vzorce I případně opakována.

Předmětem vynálezu je rovněž kompozice vhodná pro herbicidní použití, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje jeden nebo více isoxazolových derivátů obecného vzorce I v kombinaci s jedním

nebo více kompatibilními, herbicidně přijatelnými ředidly nebo nosiči a/nebo povrchově aktivními činidly, přičemž 2-kyano-1,3-dionový derivát nebo jeho sůl je výhodně v uvedených ředidlech nebo nosičích homogenně dispergován /uvedenými kompatibilními, herbicidně přijatelnými ředidly nebo nosiče jsou zde míněny ředidla a nosiče typu, který je akceptován jako vhodný pro přípravu herbicidních kompozic a který je kompatibilní se sloučeninami obecného vzorce I; to samé platí o povrchově aktivních činidlech/. Výraz "homogenně dispergován" zde zahrnuje kompozice, ve kterých jsou sloučeniny obecného vzorce I rozpuštěny v ostatních složkách. Výraz "herbicidní kompozice" je zde použit v širším smyslu a zahrnuje nejen kompozice, které jsou již připraveny k použití jako herbicidy, ale také koncentráty, které musí být před použitím zředěny. S výhodou tyto kompozice obsahují 0,05 až 90 % hmotnostních jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I.

Herbicidní kompozice mohou obsahovat jak ředidlo nebo nosič, tak i povrchově aktivní činidlo (například smáčecí činidlo, dispergační činidlo nebo emulgační činidlo). Povrchově aktivní činidla, která mohou být přítomna v herbicidních kompozicích podle vynálezu mohou být činidly iontogenního nebo neiontogenního typu, jakými jsou například sulforicinoleáty, kvartérní amoniové deriváty, produkty na bázi kondenzátů ethylenoxidu s alkyl-a polyarylfenoly, například nonyl- nebo oktylfenoly, nebo estery karboxylových kyselin odvozené od anhydrosorbitolů, které byly učiněny rozpustnými etherifikací volných hydroxylových skupin kondenzací s ethylenoxidem, soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin esterů kyseliny sírové a sulfonových kyselin, například dinonyl- a dioktylnatriumsulfosukcináty a soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin vysokomolekulárních derivátů sulfonových kyselin, například lignosulfonát sodný a draselný a alkylbenzensulfonát sodný a vápenatý.

Vhodně mohou herbicidní kompozice podle vynálezu obsahovat až 10 % hmotnostních, například 0,05 až 10 % hmotnostních,povrchově aktivního činidla, i když herbicidní kompozice

podle vynálezu mohou obsahovat i vyšší množství povrchově aktivního činidla, například až 15 % hmotnostních v případě kapalných emulgovatelných suspensních koncentrátů a až 25 % hmotnostních v případě kapalných ve vodě rozpustných koncentrátů.

Příklady vhodných pevných ředidel nebo nosičů jsou křemičitan hlinitý, talek, kalcinovaná magnésie, křemelina, fosforečnan vápenatý, práškový korek, absorpční saze a hlinky, například kaolin nebo bentonit. Pevné kompozice (které mohou mít formu popraší, granulí nebo smáčitelných prášků) se výhodně připraví rozemletím sloučenin obecného vzorce I s pevnými ředidly nebo impregnováním pevných ředidel nebo nosičů roztoky sloučenin obecného vzorce I v těkavých rozpouštědlech, odpařením rozpouštědel a případně rozemletím produktu s cílem získání prášku. Granulované formulace mohou být připraveny absorpcí sloučenin obecného vzorce I (rozpuštěných ve vhodných rozpouštědlech, která mohou být případně těkavá) na pevná ředidla nebo nosiče v granulované formě a případně odpařením rozpouštědel, nebo granulováním kompozic v práškové formě, získané výše popsaným způsobem. Pevné herbicidní kompozice, zejména smáčitelné prášky a granulované kompozice, mohou obsahovat smáčecí nebo dispergační činidlo (například výše popsaného typu), které v případě, že je pevné, může rovněž sloužit jako ředidlo nebo nosič.

Kapalné kompozice podle vynálezu mohou mít formu vodných, organických nebo vodně-organických roztoků, suspensí a emulsí, které mohou obsahovat povrchově aktivní činidlo. Vhodnými kapalnými ředidly pro zabudování do uvedených kapalných kompozic jsou voda, glykoly, tetrahydrofurfurylalkohol, acetofenon, cyklohexanon, isoforon, toluen, xylen, minerální, živočišné a rostlinné oleje a lehké aromatické a naftenické frakce ropy (a směsi těchto ředidel). Povrchově aktivními činidly, které mohou být přítomné v uvedených kapalných kompozicích, mohou být iontové nebo neionogenní povrchově aktivní činidla (například výše popsaného typu), přičemž v případě, že jsou kapalná, mohou rovněž sloužit jako ředidla nebo nosiče.

Prášky, dispergovatelné granuláty a kapalné kompozice ve formě koncentrátů mohou být zředěny vodou nebo jinými vhodnými ředidly, například minerálními nebo rostlinnými oleji, zejména v případě kapalných koncentrátů, ve kterých je olej ředidlem nebo nosičem, přičemž se tímto zředěním získají kompozice připravené k bezprostřednímu použití.

Je-li to žádoucí, mohou být kapalné kompozice obsahující sloučeninu obecného vzorce I použity ve formě samoemulgujících koncentrátů obsahujících účinné látky rozpuštěné v emulgačních činidlech nebo rozpouštědlech obsahujících emulgační činidla, která jsou kompatibilní s účinnými látkami, přičemž se pouhým přidáním vody k takovým koncentrátům získají kompozice připravené k použití.

Kapalné koncentráty, ve kterých je ředidlem nebo nosičem olej, mohou být použity bez dalšího ředění za použití elektrostatické rozprašovací techniky.

Herbicidní kompozice podle vynálezu mohou rovněž obsahovat v případě, že je to žádoucí, konvenční přísady, jakými jsou adhesiva, ochranné koloidy, zahušťovadla, penetrační činidla, stabilizátory, sekvestrační činidla, antisedimentační činidla, kolorační činidla a inhibitory koroze. Tyto přísady mohou rovněž sloužit jako nosiče nebo ředidla.

Pokud není výslovně uvedeno jinak, jsou všechny procentické obsahy uvedené v následující části popisu hmotnostními procentickými obsahy.

Výhodnými herbicidními kompozicemi podle vynálezu jsou :

- vodné suspensní koncentráty, které obsahují 10 až 70 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 2 až 10 % povrchově aktivního činidla, 0,1 až 5 % zahušťovadla a 15 až 87,9 % vody,
- smáčitelné prášky, které obsahují 10 až 90 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 2 až 10 % povrchově aktivního činidla a 8 až 88 % pevného ředidla nebo nosiče,

- rozpustné prášky, které obsahují 10 až 90 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 2 až 40 % uhličitanu sodného a 0 až 88 % pevného ředidla,
- kapalné ve vodě rozpustné koncentráty, které obsahují 5 až 50 %, například 10 až 30 %, jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 5 až 25 % povrchově aktivního činidla a 25 až 90 %, například 45 až 85 %, s vodou mísitelného rozpouštědla, například dimethylformamidu, nebo směsi s vodou mísitelného rozpouštědla a vody,
- kapalné emulgovatelné suspensní koncentráty, které obsahují 10 až 70 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 5 až 15 % povrchově aktivního činidla, 0,1 až 5 % zahušťovadla a 10 až 84,9 % organického rozpouštědla,
- granulované kompozice, které obsahují 1 až 90 %, například 2 až 10 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 0,5 až 7 %, například 0,5 až 2 % povrchově aktivního činidla a 3 až 98,5 %, například 88 až 97,5 % granulovaného nosiče, a
- emulgovatelné koncentráty, které obsahují 0,05 až 90 %, výhodně 1 až 60 %, jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, 0,01 až 10 %, výhodně 1 až 10 %, povrchově aktivního činidla a 9,99 až 99,94 %, výhodně 39 až 98,99 %, organického rozpouštědla.

Herbicidní kompozice podle vynálezu mohou rovněž obsahovat sloučeniny obecného vzorce I v kombinaci, výhodně v homogenně dispergované formě, s jednou nebo více pesticidně účinnými sloučeninami a případně s jedním nebo více kompatibilními pesticidně přijatelnými ředidly nebo nosiči, povrchově aktivními činidly a konvenčními přísadami, které již byly popsány výše.

Příklady dalších pesticidně účinných sloučenin, které mohou být zahrnuty (nebo použity společně) do herbicidních

kompozic podle vynálezu, zahrnují herbicidy, například za účelem zvětšení spektra plevelových druhů, jejichž růst může být takto kontrolován, například:

alachlor, tj. 2-chlor-2,6´-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilid,
atrazin, tj. 2-chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin,
bromoxynil, tj. 3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitril,
chlortoluron, tj. N´-(3-chlor-4-methylfenyl)-N,N-dimethylmočovina,
cyanazin, tj. 2-chlor-4-(1-kyano-1-methylethylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin,
2,4-D, tj. kyselina 2,4-dichlorfenoxyoctová,
dicamba, tj. kyselina 3,6-dichlor-2-methoxybenzoová,
difenzoquat, tj. 1,2-dimethyl-3,5-difenylpyrazoliové soli,
flampropmethyl, tj. methyl-N-2-(N-benzoyl-3-chlor-4-fluoranilino)propionát,
fluometuron, tj. N´-(3-trifluormethylfenyl)-N,N-dimethylmočovina,
isoproturon, tj. N´-(4-isopropylfenyl)-N,N-dimethylmočovina,

moyl)-N,N-dimethylnikotinamid,

insekticidy, například syntetické pyrethroidy, například permethrin a cypermethrin, a
fungicidy, například karbamáty, například methyl-N-(1-butylkarbamoylbenzimidazol-2-yl)karbamát, a triazoly, například 1-(4-chlorfenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon.

Pesticidně účinné sloučeniny a další biologicky účinné látky, které mohou být zahrnuty (nebo použity společně) do herbicidních kompozic podle vynálezu , jejichž příklady byly uvedeny výše a které jsou kyselinami, mohou být případně použity ve formě konvenčních derivátů, jakými jsou například soli alkalických kovů, soli odvozené od aminů a estery.

Předmětem vynálezu je rovněž výrobek obsahující alespoň jeden z isoxazolových derivátů obecného vzorce I

nebo výhodně herbicidní kompozici, jak byla popsána výše, a výhodně herbicidní koncentrát, který musí být před použitím zředěn, obsahující alespoň jeden z isoxazolových derivátů obecného vzorce I v zásobníku pro výše uvedený derivát nebo deriváty obecného vzorce I nebo uvedenou herbicidní kompozici a instrukce, fysicky spojené s výše uvedeným zásobníkem a uvádějící způsob, jakým má být výše uvedený derivát nebo deriváty obecného vzorce I nebo herbicidní kompozice, obsažené v zásobníku, použity pro kontrolu růstu plevelů. Uvedený zásobník bude normálním zásobníkem, který se konvenčně používá pro skladování chemických látek, které jsou při okolní teplotě pevné, a herbicidních kompozic, zejména ve formě koncentrátů, a bude tvořen například konzervou z kovového plechu, která může být uvnitř pokryta vrstvou laku, nebo z plastických hmot, nebo lahví ze skla nebo z plastických hmot, nebo v případě, kdy obsah zásobníku je v pevném stavu a je například tvořen granulovanou herbicidní kompozicí, krabicí například z lepenky, umělé hmoty nebo kovového plechu, nebo pytlem.

Zásobníky budou mít dostatečný obsah k tomu, aby pojmuly množství isoxazolového derivátu nebo herbicidní kompozice postačující k ošetření alespoň asi 40 arů pozemku, provedeného za účelem kontroly růstu plevele na tomto pozemku, přičemž obsah zásobníku nebude přesahovat velikost, která je ještě vhodná pro přijatelnou manipulaci s uvedeným zásobníkem. Uvedené instrukce budou fysicky spojeny se zásobníkem, přičemž mohou být přímo natištěny na zásobníku nebo na etiketě anebo mohou být uvedeny na štítku, který je připevněn k zásobníku. Instrukce budou podávat informace o obsahu zásobníku a o tom, že obsah zásobníku má být po případném zředění použit pro kontrolu růstu plevele v aplikačních dávkách 0,01 až 20 kg účinné látky na hektar plochy určené k ošetření výše popsaným způsobem.

Následující příklady ilustrují herbicidní kompozice podle vynálezu.

Příklad C1

Z následujících složek:

účinná látka (sloučenina 1)	20 % hm./obj.
33% (hm./obj.) roztok hydroxidu draselného	10 % hm./hm.
tetrahydrofurfurylalkohol	10 % hm./hm.
voda	do 100 % obj.,

se vytvoří rozpustný koncentrát, přičemž se do míchané směsi tetrahydrofurfurylalkoholu, účinné látky (sloučenina 1) a 90 % obj. celkového množství vody pomalu přidává roztok hydroxidu draselného až do okamžiku, kdy se dosáhne stabilní pH v rozmezí 7 až 8, načež se objem koncentrátu doplní zbývajícím množstvím vody.

Obdobné rozpustné koncentráty mohou být připraveny nahražením uvedeného isoxazolu (sloučenina 1) jinými sloučeninami obecného vzorce I.

Příklad C2

Z následujících složek:

účinná látka (sloučenina 1)	50 % hm./hm
dodecylbenzensulfonát sodný	3 % hm./hm.
lignosulfonát sodný	5 % hm./hm.
formaldehydalkylnaftalensulfonát sodný	2 % hm./hm.
mikrojemný oxid křemičitý	3 % hm./hm.
kaolin	37 % hm./h.,

se připraví smáčitelný prášek společným smíšením všech uvedených složek a semletím získané s měsi ve vzduchovém tryskovém mlýnu.

Obdobné smáčitelné prášky mohou být připraveny nahražením uvedeného isoxazolu (sloučenina 1) jinými sloučeninami obecného vzorce I

Příklad C3

Z následujících složek:

účinná látka (sloučenina 1)	50 % hm./hm.
dodecylbenzensulfonát sodný	1 % hm./hm.
mikrojemný oxid křemičitý	2 % hm./hm.
hydrogenuhličitan sodný	47 % hm./hm.,

se připraví ve vodě rozpustný prášek smíšením uvedených složek a jejich společným semletím v kladivovém mlýnu.

Obdobné ve vodě rozpustné prášky mohou být připraveny nahražením uvedeného isoxazolu (sloučenina 1) jinými sloučeninami obecného vzorce I.

Při dále uvedených herbicidních aplikacích byly použity reprezentativní sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu.

Způsob použití herbicidních sloučenin

a) Obecná metodika

Příslušná množství sloučenin použitých k ošetření rostlin byla rozpuštěna v acetonu za vzniku roztoků ekvivalentních aplikačním dávkám až 4000 g testované sloučeniny na hektar (g/ha). Tyto roztoky byly aplikovány pomocí standarního laboratorního rozstřikovače uvolňujícího 290 litrů postřikové kapaliny na hektar.

b) Kontrola růstu plevele preemergentní aplikací

Semena byla zaseta do čtvercových plastikových kořenáčů o délce strany 70 mm a hloubce 75 mm do nesterilní půdy. Přitom bylo použito následujících množství semen na jeden kořenáč:

Plevelový druh	Přibližný počet semen/kořenáč
1) širokolisé plevele	
Abutilon theophrasti	10
Amaranthus retroflexus	20

Galium aparine	10
Ipomoea purpurea	10
Sinapis arvensis	15
Xanthium strumarium	2
2) travnaté plevele	
Alopecurus myosuroides	15
avena fatua	10
Echinochloa crus-galli	15
Setaria viridis	20
3) šáchorovité plevele	
Cyperus esculentus	3

Užitkové plodiny

1) širokolisté užitkové plodiny	
bavlna	3
sója	3
2) travnaté užitkové plodiny	
kukuřice	2
rýže	6
pšenice	6.

Sloučenina podle vynálezu se aplikuje na povrch půdy obsahující uvedená semena způsobem popsaným ve výše uvedeném odstavci a). U každé užitkové plodiny a každého plevele je vyčleněn vždy jeden kořenáč, který se vůbec nepodrobí postřiku a jeden kořenáč, který je vystaven postřiku pouze samotného acetonu.

Po uvedeném postřiku se kořenáče umístí do skleníku na kapilární matraci, kde jsou ošetřovány horní závlahou. 20 až 24 dnů po postřiku se provede vizuální ohodnocení poškození kulturních plodin. Výsledky se vyjádří jako procentické omezení růstu nebo poškození kulturních plodin nebo plevelů a to ve srovnání se stavem rostlin v kontrolních kořenáčích.

c) Kontrola růstu plevele postemergentní aplikací

Plevele a užitkové plodiny se zasejí přímo do kořenáčového kompostu (John Innes) naplněného do čtvercových kořenáčů s délkou strany 70 mm a hloubkou 75 mm s výjimkou druhu Amaranthus, který se vysadí ve stádiu semenáče a přenese do kořenáčů teprve týden před provedením postřiku. Rostliny se potom nechají růst ve skleníku až do stádia, kdy jsou připraveny k postřiku sloučeninami určenými pro ošetření rostlin. Při této aplikaci se použijí následující počty rostlin v kořenáčích.

Rostinný druh	Počet rostlin/kořenáč	Růstové stádium
1) širokolisté plevele		
Abutilon theophrasti	3	1. až 2. listu
Amaranthus retroflexus	4	1. až 2. listu
Galium aparine	3	1. přeslenu
Ipomoea purpurea	3	1. až 2. listu
Sinapis arvensis	4	2. listu
Xanthium strumarium	1	2. až 3. listu
2) travnaté plevele		
Alopecurus myosuroides	8-12	1. až 2. listu
Avena fatua	12-18	1. až 2. listu
Echinochloa crus-galli	4	2. až 3. listu
Setaria viridis	15-25	1. až 2. listu
3) šáchorovité plevele		
Cyperus esculentus	3	3. listu
4) širokolisté užitkové plodiny		
bavlna	2	1. listu
sója	2	2. listu
5) travnaté užitkové plodiny		
kukuřice	2	2. až 3. listu
rýže	4	2. až 3. listu
pšenice	5	2. až 3. listu.

Sloučenina použitá pro ošetření rostlin se aplikují na rostliny způsobem popsaným ve výše uvedeném odstavci a). U každé užitkové plodiny a každého plevele je vyčleněn vždy jeden kořenáč, který se vůbec nepotrobí postřiku a jeden kořenáč, který je vystaven postřiku pouze samotného acetonu.

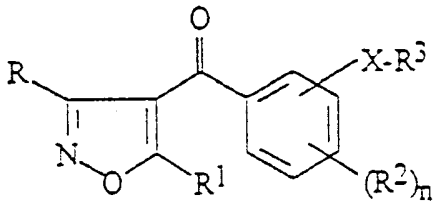
Po provedeném postřiku se kořenáče umístí do skleníku na kapilární matraci, kde se jednou po 24 hodinách vystaví horní závlaze, načež se dále zvlhčují regulovanou spodní závlahou. 20 až 24 dnů po postřiku se provede vizuální ohodnocení poškození užitkových plodin a kontroly plevelů. Získané výsledky se vyjádří jako procentické omezení růstu nebo poškození užitkových plodin nebo plevelů a to ve srovnání se stavem rostlin v kontrolních kořenáčích.

Sloučeniny podle vynálezu, použité v množství 4 kg/ha nebo v menším množství, vykazovaly znamenitou úroveň herbicidní účinnosti vůči plevelům použitým při výše uvedených testech a současně se ukázaly být dobře snášeny užitkovými plodinami.

Jestliže se sloučeniny 1 až 7 aplikují pre- nebo postemergentně v dávce 1000 g/ha, potom se jimi dosahuje 90% redukce růstu jednoho nebo více plevelových druhů.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. 4-Benzoylisoxazolový derivát obecného vzorce I



(I)

ve kterém

R znamená atom vodíku nebo skupinu $-CO_2R^4$,

R^1 znamená

přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy, nebo cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jednou nebo několika skupinami R^5 nebo jedním nebo několika halogenovými atomy,

R^2 znamená

atom halogenu,

přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,

přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je substituována jednou nebo několika skupinami $-OR^5$, nebo

nebo skupinu zvolenou z množiny zahrnující nitro-skupinu, kyano-skupinu, skupinu $-CO_2R^5$, skupinu $-S(O)_pR^6$, skupinu $-O(CH_2)_mOR^5$, skupinu $-COR^5$, skupinu $-OR^5$ a skupinu $-N(R^8)SO_2R^7$,

R^3 znamená skupinu $-SO_2R^7$,

X znamená atom kyslíku

n znamená nulu nebo celé číslo od 1 do 4, přičemž v případě, že n je větší než 1, skupiny R^2 mohou být stejné nebo odlišné,

R^4 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,

R^5 a R^6, které mohou být stejné nebo odlišné, každý znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,
fenylovou skupinu, která je případně substituována jednou až pěti skupinami R^2, které mohou být stejné nebo odlišné,

R^7 znamená
přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,
fenylovou skupinu, která je případně substituována jednou až pěti skupinami R^2, které mohou být stejné nebo odlišné, nebo
skupinu $-NR^5R^6$,

R^8 znamená
atom vodíku, přímou nebo rozvětvenou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,
cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů,
fenylovou skupinu, která je případně substituována 1 až 5 skupinami , které mohou být stejné nebo odlišné a které

jsou zvolené z množiny zahrnující atom halogenu, nitro-skupinu, kyano-skupinu, R^5, skupinu $S(O)_pR^5$ a skupinu $-OR^5$, nebo
skupinu zvolenou z množiny zahrnující skupinu $-SO_2R^6$ a skupinu $-OR^5$,

p znamená nulu, 1 nebo 2 a

m znamená celé číslo od 1 do 3.

2. Sloučenina podle nároku 1 obecného vzorce I, ve kterém

R^8 znamená
atom vodíku,
přímou nebo rozvětvenou alkylovou, alkenylovou nebo alkinylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy nebo
skupinu $-SO_2R^6$, ve které R^6 má význam uvedený v nároku 1.

3. Sloučenina podle nároku 1 nebo 2 obecného vzorce I, ve kterém

R^1 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující
nejvýše 3 uhlíkové atomy, cyklopropylovou skupinu nebo 1-methylcyklopropylovou skupinu,

R^2 znamená
atom halogenu,
přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,
přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je substituována jednou nebo několika skupinami $-OR^5$, nebo
skupinu zvolenou z množiny zahrnující nitro-skupinu, kyano-skupinu, skupinu $-CO_2R^5$, skupinu $-S(O)_pR^6$, skupinu $-O(CH_2)_mOR^5$, skupinu $-OR^5$ a skupinu $-N(R^8)SO_2R^7$,

R^4 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů,

R^5 a R^6, které mohou být stejné nebo odlišné, každý znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,

R^7 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,

R^8 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 3 uhlíkové atomy,

n znamená nulu, 1 nebo 2 a

m znamená 2 nebo 3.

4. Sloučenina podle nároku 1, 2 nebo 3 obecného vzorce I, ve kterém

R^1 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 3 uhlíkové atomy, cyklopropylovou skupinu nebo 1-methylcyklopropylovou skupinu,

R^2 znamená

atom halogenu,

přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,

přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy, která je substituována jednou nebo několika skupinami $-OR^5$, nebo

skupinu zvolenou z množiny zahrnující skupinu $-S(O)_pR^6$, skupinu $-O(CH_2)_mOR^5$ a skupinu $-OR^5$,

R^4 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 6 uhlíkových atomů,

R_5 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,

R^6 znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,

R^7 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 4 uhlíkové atomy,
R^8 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 3 uhlíkové atomy,
n znamená nulu, 1 nebo 2 a
m znamená 2 nebo 3.

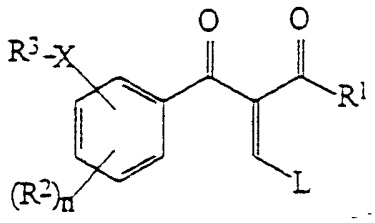
5. Sloučenina podle některého z předcházejících nároků obecného vzorce I, ve kterém
R^2 znamená
atom halogenu,
alkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,
skupinu $-S(O)_pR^6$ nebo skupinu $-OR^5$,
R^4 znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,
R^5 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 nebo 2 uhlíkové atomy, která je případně substituována jedním nebo několika halogenovými atomy,
R^6 znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,
R^7 znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,
R^8 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující nejvýše 3 uhlíkové atomy,
n znamená nulu, 1 nebo 2 a
m znamená 2.

6. Sloučenina podle nároku 1 nebo 2 obecného vzorce I, ve kterém
R znamená atom vodíku,
R^1 znamená ethylovou skupinu nebo cyklopropylovou skupinu,
R^2 znamená atom halogenu,
R^3 znamená skupinu $-SO_2R^7$,
X znamená atom kyslíku,
n znamená nulu nebo 1 a
R^7 znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo $-NMe_2$.

7. Sloučenina podle nároku 1 nebo 2, kterou je
4-/2-chlor-4-(methylsulfonyloxy)benzoyl/-5-cyklopropylisoxazol,
5-cyklopropyl-4-/2-(methylsulfonyloxy)benzoyl/isoxazol,
4-/4-chlor-2-(methylsulfonyloxy)benzoyl/-5-cyklopropylisoxazol,
5-cyklopropyl-4-/2-(ethylsulfonyloxy)benzoyl/isoxazol,
5-cyklopropyl-4-/2-(N,N-dimethylaminosulfonyloxy)benzoyl/isoxazol,
5-ethyl-4-/2-(methylsulfonyloxy)benzoyl/isoxazol nebo
4-/5-chlor-2-(methylsulfonyloxy)benzoyl/-5-cyklopropylisoxazol.

8. Způsob přípravy sloučeniny obecného vzorce I definovaného v nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že se

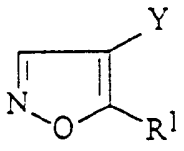
a) v případě, že R znamená atom vodíku, uvede v reakci sloučenina obecného vzorce II



(II)

ve kterém L znamená odštěpitelnou skupinu a R^1, R^2, R^3, n a X mají významy uvedené v nároku 1 nebo 2, s hydroxylaminem nebo jeho solí,

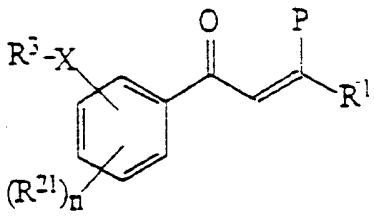
b) nebo se v případě, že R znamená atom vodíku, uvede v reakci sloučenina obecného vzorce III



(III)

ve kterém R^1 má význam uvedený v nároku 1 nebo 2 a Y znamená karboxylovou skupinu nebo její reaktivní derivát nebo kyanoskupinu, s příslušným organokovovým činidlem,

c) nebo se v případě, že R znamená skupinu $-CO_2R^4$ a R^2 znamená skupinu R^{21}, která má význam definovaný v nároku 1 nebo 2 pro R^2 s výhradou, že p znamená 0 nebo 2, uvede v reakci sloučenina obecného vzorce IV

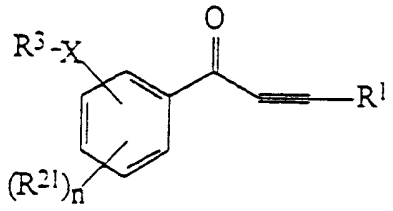


(IV)

ve kterém R^1, R^3, X a n mají významy uvedené v nároku 1 nebo 2, P znamená odštěpitelnou skupinu a R^{21} má výše uvedený význam, se sloučeninou obecného vzorce $R^4O_2CC(Z)=NOH$, ve kterém R^4 má význam definovaný v nároku 1 nebo 2 a Z znamená atom halogenu,

d) nebo se v případě, že R znamená skupinu $-CO_2R^4$ a R^2 zna-

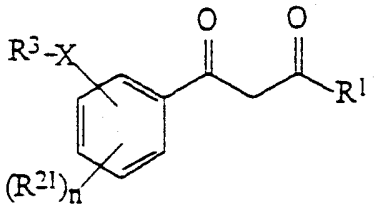
mená skupinu R^{21}, která má výše uvedený význam, uvede v reakci sloučenina obecného vzorce V



(V)

ve kterém R^1, R^3, X a n mají významy uvedené v nároku 1 nebo 2 a R^{21} má výše uvedený význam, se sloučeninou obecného vzorce $R^4O_2CC(Z)=NOH$, ve kterém R^4 má význam uvedený v nároku 1 nebo 2 a Z znamená atom halogenu,

e) nebo se v případě, že R znamená skupinu $-CO_2R^4$ a R^2 znamená skupinu R^{21}, která má výše uvedený význam, uvede v reakci sůl sloučeniny obecného vzorce VI



(VI)

ve kterém R^1, R^3, X a n mají významy uvedené v nároku 1 nebo 2 a R^{21} má výše uvedený význam, se sloučeninou obecného vzorce $R^4O_2CC(Z)=NOH$, ve kterém R^4 má význam uvedený v nároku 1 nebo 2 a Z znamená atom halogenu,

f) nebo se v případě, že p znamená 1 nebo 2, oxiduje atom síry odpovídající sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém p znamená 0 nebo 1.

9. Herbicidní kompozice, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje účinnou složku tvořenou herbicidně účinným množstvím 4-benzoylisoxazolového derivátu obecného vzorce I definovaného v některém z předcházejících nároků 1 až 7 společně se zemědělsky přijatelným ředidlem nebo nosičem nebo/a povrchově aktivním činidlem.

10. Herbicidní kompozice podle nároku 9, v y z n a č e n á t í m , že má formu vodného suspenzního koncentrátu, smáčitelného prášku, ve vodě rozpustného nebo ve vodě dispergovatelného prášku, kapalného ve vodě rozpustného koncentrátu, kapalného emulgovatelného suspenzního koncentrátu, granulátu nebo emulgovatelného koncentrátu.

11. Způsob kontroly růstu plevelů v dané lokalitě, v y z n a č e n ý t í m , že se do dané lokality aplikuje herbicidně účinné množství 4-benzoylisoxazolového derivátu obecného vzorce I definovaného v některém z nároků 1 až 7.

12. Způsob podle nároku 11, v y z n a č e n ý t í m, že lokalitou je plocha, která se používá nebo která má být použita pro růst užitkových plodin, přičemž se účinná sloučenina aplikuje v aplikační dávce 0,01 až 4,0 kg/ha.

Zastupuje :