

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

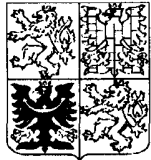
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3849-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03. 06. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.06.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/476794**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 07. 98**
(Věstník č. 7/98)

(86) PCT číslo: **PCT/US96/08648**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/40643**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 D 231/12

C 07 D 405/12

C 07 D 413/12

A 01 N 43/56

(71) Přihlášovatel:

MONSANTO COMPANY, St. Louis, MO, US;

(72) Původce:

Hamper Bruce C., Kirkwood, MO, US;

McDermott Lisa L., Sullivan, MO, US;

(74) Zástupce:

**Kania František Ing., Mendlovo nám. 1a,
Brno, 60300;**

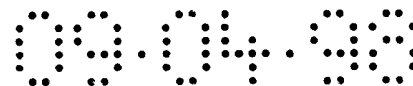
(54) Název přihlášky vynálezu:

Herbicidní substituované 3-aryl-pyrazoly

(57) Anotace:

Řešení se týká jistých substituovaných sloučenin, herbicidních směsí, které je obsahují, způsobů jejich herbicidního použití a způsobů přípravy těchto sloučenin.

CZ 3849-97 A3



Herbicidní substituované 3-aryl-pyrazoly

Oblast techniky

Vynález se týká herbicidních sloučenin, které jsou obecně definovány výše uvedeným názvem, směsí obsahující tyto sloučeniny a způsobů přípravy těchto sloučenin.

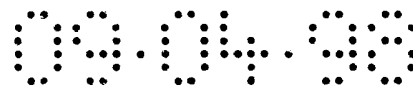
Dosavadní stav techniky

Literatuře jsou známy různé sloučeniny typu 3-aryl-pyrazolů. Tyto sloučeniny mají různorodé využití, například, jako chemické meziprodukty, farmaceutika a herbicidy.

Mezi známými substituovanými 3 - aryl - 5- (halogen) alkyl - pyrazoly jsou také ty, jež mají různé substituenty na arylové a/nebo pyrazolové části molekuly, například, alkyl, karboxyl, alkoxykarbonyl, formyl, fenyl a fenyl substituovaný různými skupinami, například alkylem, halogenem nebo nitroskupinou, atd. Jsou například, známy sloučeniny tohoto typu, kde arylovou součástí je substituovaný ,nebo nesubstituovaný fenylový zbytek, na kterém jsou substituenty alkyl, cykloalkyl, alkaryl, halogen, trifluormethyl, atd., a pyrazolylový zbytek je substituován v rozličných pozicích na dusíkových nebo uhlíkových atomech alkylem, halogenem, alkoxykupinou, heterocyklem, skupinami obecného vzorce $S(O)_nR$, kde n je 0-2 a R mohou být rozličné zbytky, tak jako ty připojené na arylu nebo pyrazolu.

Sloučeniny tohoto typu mají použití jako herbicidy typicky vyžadující aplikaci v množství vyšším než pět nebo deset nebo více kilogramů na hektar pro dosažení adekvátního potlačení plevelu. Například, japonská patentová přihláška číslo 1-225724 Miura a kol. uveřejnila několik 3 - fenyl - pyrazolových derivátů z nichž většina vyžaduje pro adekvátní potlačení plevelu dávky 5 kg/hektar jak v pre-emergentních testech tak v post-emergentních testech. Zvláště 3 - fenyl - pyrazolové deriváty mající alkyl, nebo haloalkylové substituenty v pozici 4 na pyrazolovém kruhu reprezentované dvěma sloučeninami majícími 4-methyl substituenty a v poloze 5 -SCH₃ (sloučenina 360), nebo -SOCH₃ (sloučenina 570). Pouze jedna z nich, (sloučenina číslo 360), byla testována v testu na potlačení plevelu a bylo zjištěno, že dávka 5 kg/hektar je účinná v post-emergentním testu. Při dávce 0,8 kg/hektar bylo potlačení plevelu nedostatečné.

Vynález předkládá objev nové skupiny sloučenin typu 4-substituovaných alkyl a halogenalkyl arylpyrazolů majících unikátní a překvapivě vysokou fytotoxickou aktivitu



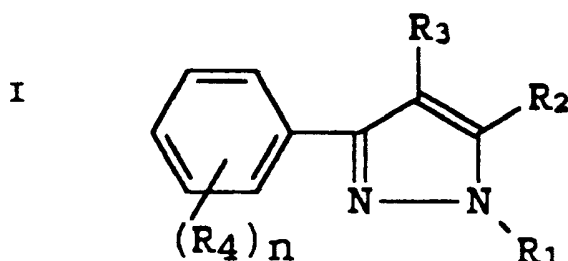
proti široké škále plevelů včetně úzkolistých a širokolistých plevelů a zároveň zachovávajících vysoký stupeň bezpečnosti ve vztahu k mnoha plodinám zvláště malozrnným a/nebo řádkovým jako je pšenice, ječmen, kukuřice, sójové boby, podzemnice olejná, atd.

Tyto, zde popsané, 1- (halogen) alkyl - 3 - (substituované) aryl - 4 - (halogen) alkyl- 5 - halogenalkylpyrazoly jsou nové.

Podstata vynálezu

Vynález se týká herbicidně aktivních sloučenin, směsí obsahujících tyto sloučeniny, způsobů jejich přípravy a způsobů jejich herbicidního použití.

Herbicidní sloučeniny vynálezu jsou charakterizovány strukturou vzorce I



a jejich zemědělsky přijatelné soli a hydráty, kde

R_1 je nezávisle C_1 - C_8 alkyl; C_3 - C_8 cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkylalkyl, nebo cykloalkenylalkyl; C_{2-8} alkenyl, nebo alkinyl; benzyl; nebo uvedené R_1 substituované halogenem, amino, nitro, kyano, hydroxy, alkoxy, alkylthioskupinou,

X X
 || ||
 - CYR_8 , - CR_9 , YR_{10} , nebo $NR_{11}R_{12}$;

R_2 je C_1 - C_6 halogenalkyl;

R_3 je C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 haloalkyl, CHO, nebo CH_2OH ;

R_4 substituenty jsou nezávisle ze skupiny substituentů R_1 , thioalkyl, polyalkoxyalkyl, karbamoyl, halogen, amino, nitro, kyano, hydroxy skupina, C_3 - C_{10} heterocyklus obsahující O, $S(O)_m$ a/nebo NR_{18} heteroatomy, C_6 - C_{12} aryl, aralkyl nebo alkaryl,



- CYR_{13} , $-CR_{14}$, YR_{15} , nebo $NR_{16}R_{17}$ skupiny; nebo mohou být dvě R_4 skupiny zkombinovány prostřednictvím nasyceného a/nebo nenasyceného uhlíku, $-(C=X)-$, nebo hetero O, $S(O)_m$ a/nebo NR_{18} spojky za vytvoření cyklu majícího 9 a více členů, které mohou být substituovány substituenty ze skupiny substituentů R_1 , halogenem, amino, nitro, kyano, hydroxy, aryl, aralkyl, alkaryl,



- CYR_{13} , $-CR_{14}$, YR_{15} , nebo $NR_{16}R_{17}$;

X je O, $S(O)_m$, NR_{19} nebo $CR_{20}R_{21}$;

Y je O, $S(O)_m$, nebo NR_{22} ;

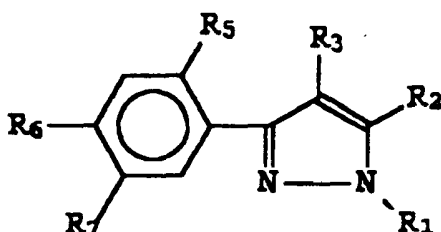
R_{8-22} jsou vodík, C_1 - C_8 alkyl, C_3 - C_8 cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkylalkyl, nebo cykloalkenylalkyl, C_{2-8} alkenyl nebo alkynyl, benzyl, nebo uvedené substituenty ze skupiny substituentů R_1 substituované halogenem, amino, nitro, kyano, hydroxy skupinou, arylem, aralkylem, alkarylem, karboxylem, alkoxyalkylem, alkylaminem, dialkylaminem, alkoxykupinou, nebo karbamoylem;

m je 0-2 a

n je 1-5.

Výhodnou podskupinou substituovaných arylpyrazolylových sloučenin vynálezu jsou ty, které odpovídají vzorci II:

II



a jejich zemědělsky přijatelné soli a hydráty, kde

R_1 je C_{1-6} alkyl;

R_2 je C_{1-6} haloalkyl;

R_5 a R_6 jsou nezávisle halogen; a

X

||

R_7 je $-CYR_8$ nebo $-YR_{10}$



Zvláště výhodnými sloučeninami podle vynálezu jsou sloučeniny odpovídající vzorci II a jejich zemědělsky přijatelné soli a hydráty, kde

R_1 je CH_3 ;

R_2 je CF_3 ;

R_3 je CH_3 , CH_2F nebo CF_2H ;

R_5 je F;

R_6 je Cl; a

X

II

R_7 je $-\text{CYR}_8$ nebo $-\text{YR}_{10}$

Zvláště výhodné sloučeniny podle vynálezu zahrnují následující sloučeniny:

1- methylethylester 2 -chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] - 4-fluorbenzoové kyseliny;

ethylester 2-chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny;

1-methylethylester 2-chlor-5-[4-difluormethyl-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny; a

1-methylethylester 2-chlor-4-fluor-5-[4-fluormethyl-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] benzoové kyseliny.

Tyto sloučeniny společně vykazují vynikající potlačení odolného širokolistého plevelu merlík bílý, koukol, medyněk vlnatý a konopí v různých plodinách, například kukuřici, sojových bobech a ořeších a v lesnictví proti stromům a popínavým rostlinám. Další sloučeniny podle vynálezu vykazují vynikající herbicidní účinek proti plevelům v jiných plodinách, například pšenici a ječmeni.

Některé ze sloučenin podle vynálezu mohou mít více než jeden možný stereoizomer a tyto stereoizomery se mohou lišit ve své herbicidní účinnosti. Struktury jsou znázorněny tak, aby zahrnovaly všechny možné stereoizomery.

Výše zmíněné sloučeniny mohou být aplikovány různými způsoby, například před vzejitím (pre-emergentně) a/nebo po vzejití plevelu (post-emergentně), povrchovou aplikací, aplikovány před rostlinami, atd.

Dalším provedením vynálezu jsou způsoby přípravy sloučenin odpovídajících vzorcům I a II a jejich prekurzorů, meziproductů a/nebo výchozích látek. Způsob I



detailně popisuje přeměnu 4-halogenpyrazolu na 4-alkylpyrazol a související 4-substituované pyrazoly přes pyrazolaniontový meziprodukt. Aniontový meziprodukt, například 4-lithiumpyrazol získaný působením alkyllithia na 4-brompyrazol je důležitý pro úspěšné provedení tohoto kroku uvedeného způsobu. Ačkoliv jsou známy anionty pyrazolu v poloze 3 a 5 pyrazolového kruhu, anionty v poloze 4 pozici jsou nové (Heterocycles (1994), 37, 2087-2147). Pyrazoly mající vodíkový zbytek v poloze 4 neposkytují po působení alkyllithnými zásadami 4-lithiumpyrazoly. Za přeměnu, která probíhá jako výměna halogen-kov, je odpovědný halogen ve čtvrté pozici. Na aniontový meziprodukt se musí působit vhodným elektrofilem, aby došlo k regiochemickému odstranění pyrazolového aniontu za získání hlavního produktu 4-substituovaného pyrazolu.

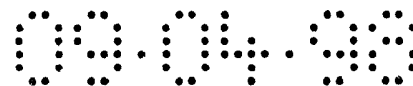
Způsob II popisuje cyklokondenzační cestu poskytující 4-alkylpyrazoly z výchozího ketovinyloetheru vzorce C a buď hydrazinu nebo alkyldiazinu. Cyklokondenzace allyl substituovaného diketonu s hydrazinem poskytující 4-allyl-5-trifluormethylpyrazoly je známá (Synthesis, 1986, 340), ale cesty vedoucí k 3-aryl-4-alkyl-5-trifluormethylpyrazolům nebyly dříve známy. Cyklokondenzace popsaná ve způsobu II je unikátním způsobem využívajícím ketovinylestery vzorce C pro přímé získání sloučenin vzorce I.

Způsob III popisuje přeměnu nových sloučenin vzorce I na různé deriváty mající žádané substituce na uhlíku v poloze 5 fenylového kruhu. Způsob IV popisuje přeměnu nových sloučenin vzorce I (kde R_3 je CHO) na 4-fluormethylpyrazoly a 4-difluormethylpyrazoly. Provedení způsobu je podrobněji uvedeno níže.

Další provedení vynálezu se týkají herbicidních směsí obsahujících sloučeniny vzorce I a II a způsobů použití těchto směsí pro potlačení nežádoucích plevelů.

V rozsahu vynálezu je také zahrnuto to, že substituované arylpyrazolové sloučeniny vzorce I a II jsou používány ve směsích obsahujících další herbicidní sloučeniny jako koherbicidy, například, acetamidy, zvláště, acetanilidy, thiokarbamáty, močoviny, sulfonylmočoviny, sulfonamidy, imidazolinony, bezoovou kyselinu a její deriváty, difenylethery, soli glyfosátu, atd.

V těchto herbicidních směsích mohou být v případě potřeby přítomna další aditiva, například, látky potlačující nemoci rostlin, například fungicidy, insekticidy, nematicidy a další pesticidy.



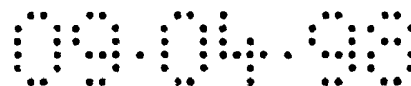
Pekud je použit termín „alkyl“, „alkenyl“, „alkinyl“ samostatně nebo uvnitř názvu sloučeniny, například, halogenalkyl, halogenalkenyl, alkoxy, alkoxyalkyl, atd., pak má význam zahrnující lineární nebo větvené řetězce. Výhodnými alkyly jsou nižší alkyly mající od 1 do 4 uhlíkových atomů a výhodnými alkenyly a alkylnyly jsou ty mající od 2 do 4 uhlíkových atomů.

Termín „halogenalkyl“ má význam alkylového zbytku substituovaného jedním nebo více halogenovými atomy (chlor, brom, jod nebo fluor); výhodnými členy této skupiny jsou ty mající od 1 do 4 uhlíkových atomů, zvláště halogenmethylové zbytky, například, trifluormethyl. V polyhalogenalkylech mohou být všechny halogeny stejné nebo smíšené.

Neomezující příklady alkylů, alkenylů, alkinylů, cykloalkylů, cykloalkylalkylů, cykloalkenylů a cykloalkenylalkylů jsou následující methyl, ethyl, izomerní propyly, butyly, pentyly, hexyly, heptyly, oktyly, nonyly, decyly, atd.; vinyl, allyl, krotyl, methallyl, izomerní butenyly, pentenyly, hexenyly, heptenyly, oktenyly; ethinyl, izomerní propinyly, butinyly, pentinyly, hexinyly, atd.; alkoxy, polyalkoxy, alkoxyalkyl a polyalkoxyalkylová analoga předcházejících alkylových skupin, například, methoxy, ethoxy; izomerní propoxy skupiny, butoxy skupiny, pentoxy a hexoxy skupiny a odpovídající polyalkoxy skupiny a alkoxyalkyly, například, methoxymethoxy skupina, methoxyethoxy skupina, ethoxymethoxy skupina, ethoxyethoxy skupina, methoxymethyl, methoxyethyl, methoxyethyl, ethoxymethyl, ethoxyethyl, propoxymethyl, isopropoxymethyl, butoxymethyl, isobutoxymethyl, tercbutoxymethyl, pentoxymethyl, hexoxymethyl, atd., cyklopropyl, cyklobutyl, cyklopentyl, cyklohexyl, cykloheptyl, cyklopropylmethyl, cyklobutylmethyl, cyklopentylmethyl, atd.; izomerní cyklopenteny, cyklohexeny a cyklohepteny, které jsou mono- nebo di-nenasycené; příklady arylových, aralkylových a alkarylových skupin zahrnují fenyl, izomerní tolyly a xylyly, benzyl, naftyl, atd.

Příklady mono-, di- a tri-halogenalkylů jsou chlormethyl, chlorethyl, brommethyl, jodmethyl, jodethyl, chlorpropyl, brompropyl, jodpropyl, 1,1-dichlormethyl, 1,1-dibrommethyl, 1,1-dichlorpropyl, 1,2-dibrompropyl, 2,3-dibrompropyl, 1-chlor-2-brommethyl, 2-chlor-3-brompropyl, trifluormethyl, trichlormethyl, atd.

Příklady heterocyklů jsou alkylthiodiazolyl, piperidyl, piperidylalkyl, dioxolanylalkyl, thiazolyl, alkylthiazolyl, benzothiazolyl, halogenbenzothiazolyl, furyl, alkyl-substituovaný furyl, furylalkyl, pyridyl, alkylpyridyl, alkyloxazolyl, tetrahydrofurylalkyl, 3-kyanothienyl, thienylalkyl, alkyl-substituovaný thienyl, 4,5 - polyalkylenthienyl,



piperidiny, alkympiperidiny, pyridyl, di- nebo tetra- hydroxyridiny, alkyltetrahydro-morfolyl, alkylmorfolyl, azabicyklononyl, diazabicykloalkanyl, benzoalkylpyrolidiny, oxazolidiny, perhydrooxazolidiny, alkyloxazolidyl, furyloxazolidiny, thienyloxazolidiny, pyridyloxazolidiny, pyrimidinyloxazolidiny, benzooxazolidiny, C₃₋₇-spirocykloalkyloxazolidiny, alkylaminoalkenyl, alkylidenimino, pyrolidiny, piperidony, perhydroazepiny, perhydroazociny, pyrazoly, dihydro-pyrazoly, piperaziny, perhydro -1,4 -diazepiny, chinoliny, izochinoliny, di-, tetra- a perhydro- chinonyl nebo izochinonyl, indolyl a di- a perhydro- a uvedené heterocyklické členy substituované zbytky tak, jak je to definováno vzorcem I.

„Zemědělsky přijatelnými solemi“ sloučenin definovaných výše je míněna sůl nebo soli, které jsou snadno ionizovatelné ve vodném prostředí za současného vzniku kationtu nebo aniontu uvedené sloučeniny a odpovídajícího aniontu nebo kationtu soli, které nesnižují herbicidní účinek daného herbicidu, a které připouští přípravu různých směsí, například směsí herbicid-antidotum a nevyvolávají nežádoucí problémy s mícháním, suspendováním, stabilitou, použitým aplikačním zařízením, balením, atd.

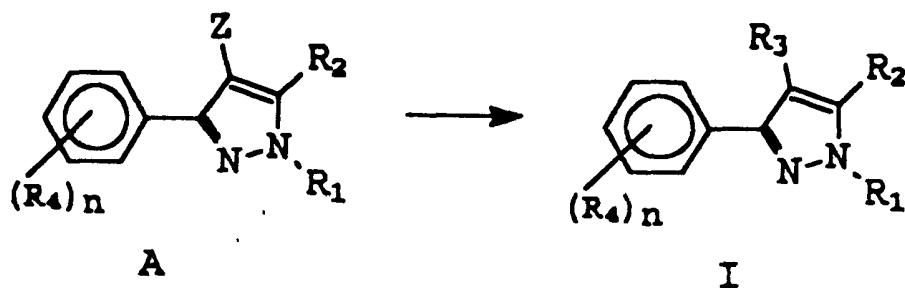
„Herbicidně-účinným“ je míněno množství herbicidu potřebného k vyvolání významného poškození nebo zničení významné části zasažených nežádoucích rostlin nebo plevelů. Ačkoliv to není nezbytné je z komerčního hlediska žádoucí, aby bylo zničeno 80 - 85% nebo více procent plevelů i přes to, že významného potlačení růstu plevelů může být dosaženo při mnohem nižších hladinách, s výjimkou velmi škodlivých, k herbicidům odolných rostlin.

Příklady provedení vynálezu

Sloučeniny podle vynálezu je možno připravit různými způsoby, jak bude ukázáno níže. Fenylpyrazoly vzorce A potřebné pro přípravu sloučenin vzorce I pomocí způsobu I byly získány způsobem dříve popsáním v U.S. patentu 5,281,571. Sloučeniny vzorce B byly také již dříve známy nebo získány metodami popsány v U.S. č. 08/277,724 a 08/277,725, které jsou společně v řízení a obě zaregistrovány 20. července 1994.

Způsob I

Tento způsob popisuje přípravu sloučenin vzorce I ze sloučenin vzorce A, kde Z je chlorid, bromid nebo jodid.

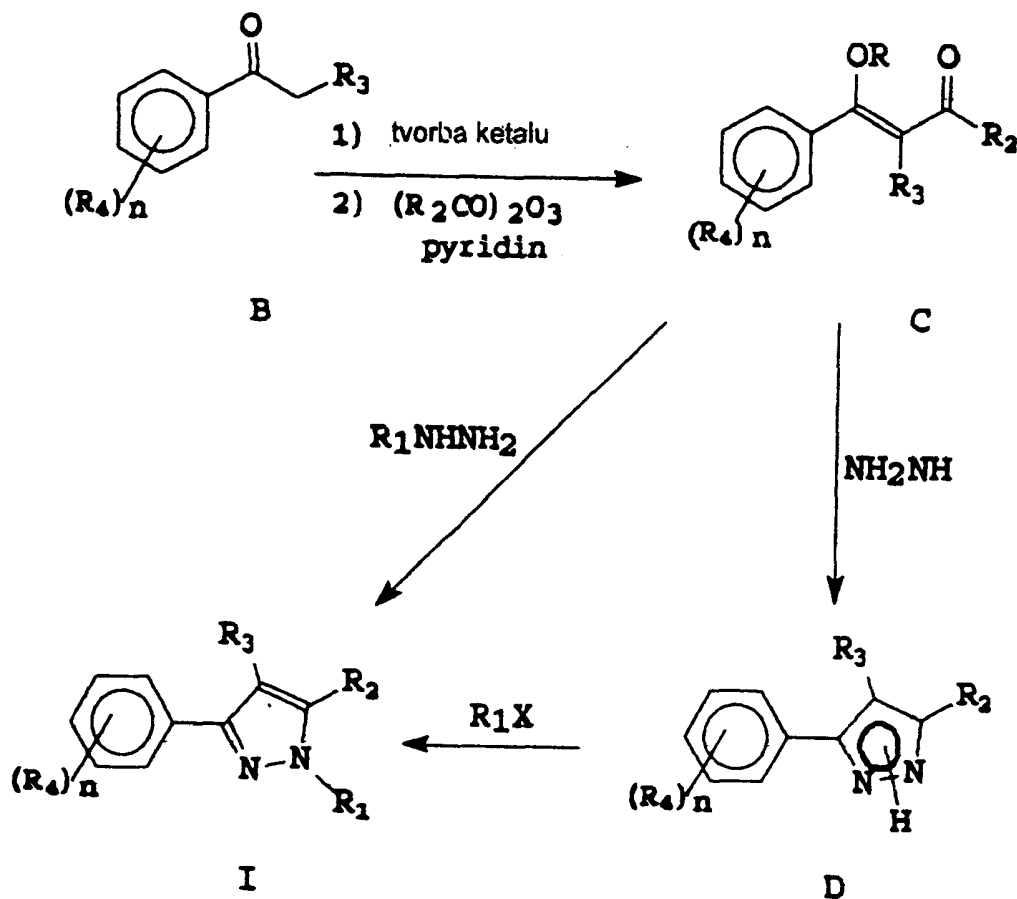


Podle způsobu jsou sloučeniny vzorce I připravovány působením vhodné báze na sloučeniny vzorce I, postupné přidávání bází nebo kombinace bází je následováno působením alkylačním činidlem nebo elektrofilem. K reakci může být použito jakékoliv inertní rozpouštědlo, které znatelně nebrání reakci. Mezi taková rozpouštědla mimo jiné patří ethery, cyklické ethery, polyethery, uhlovodíky a aromatické uhlovodíky. Báze může být vybrána z některého zástupce skupiny alkyllithium, aryllithium, Grignardova činidla nebo jiných činidel schopných výměny halogenové skupiny Z vzorce A. Dále může být použita kombinace bází pro zvýšení celkové konverze nebo výtěžku. Kyselá funkční skupiny substrátu, které by jinak byly neslučitelné s touto přeměnou, jako jsou u sloučenin vzorce A, kde R_4 je COOH skupina, mohou být chráněny vytvořením soli jako jsou lithné, sodné nebo hořečnaté karboxylové soli. Toho může být dosaženo přidáním přebytku báze, nebo předcházejícím vytvořením karboxylové soli pomocí bází jako jsou mimo jiné hydrid sodný, hydrid lithný, alkyllithium, aryllithium, Grignardovo činidlo, atd. Množství báze nebo kombinace bází se může pohybovat od méně než jednoho molárního ekvivalentu k přebytku. Anionický nebo dianionický meziproduct získaný po přidání báze je pak podroben působení alkylačního činidla nebo vhodného elektrofilu jako je methyljodid, dimethylsulfoxid, dimethylformamid, atd. Množství alkylačního činidla nebo vhodného elektrofilu se může pohybovat od méně než jednoho molárního ekvivalentu až k přebytku. Reakční teplota je v rozmezí od -150°C do 100°C , s výhodou od -110°C do 0°C . Reakční čas je možno zvolit v rozmezí od několika minut po několik týdnů v závislosti na množství činidel, reakční teplotě, atd. Po ukončení je reakční směs podrobena působení vody nebo vodného roztoku kyseliny a produkt je izolován metodami, například krystalizací nebo extrakcí do rozpouštědla. Pokud je to nezbytné, produkt je standardními metodami purifikován.



Způsob II

Způsob popisuje přípravu sloučenin vzorce I vícezkrokovou sekvencí z alkylarylketonů vzorce II. Keton B je přeměněn na vinyloether C, kde R je alkylová nebo arylová skupina a následně buď přímo přeměněn na sloučeninu vzorce I nebo postupně tvorbou pyrazolu D následovanou alkylací dává sloučeninu vzorce I.



Alkylarylketon B může být přeměněn na ketal kteroukoliv ze známých metod. To je obvykle spojeno s přidáním alkoholu nebo orthoformiátu ke ketonu v přítomnosti kyseliny nebo kyselého katalyzátoru. Výhodnou metodou je působení trialkylorthoformiátu na B v přítomnosti silné kyseliny, jako jsou mimo jiné anorganické kyseliny, kyselina sírová, plynný HCl, atd. Odstraňování vody z reakční směsi zvyšuje rychlost reakce a výtěžek ketalu. Na ketal je působeno halogenalkylanhydridem v přítomnosti pyridinu následovaným metodou Hojo, a kol. (Synthesis, 1986, strana 1031). Získaný vinyloether C může být podroben působení hydrazinu nebo (halogen)alkylhydrazinu ve vhodném rozpouštědle za tvorby pyrazolu D nebo sloučeniny vzorce I. Reakční teplota pro tento cyklokondenzační krok je v rozmezí od -78°C do 200°C, s výhodou od 10°C do 120°C. Reakční čas může být zvolen v rozmezí

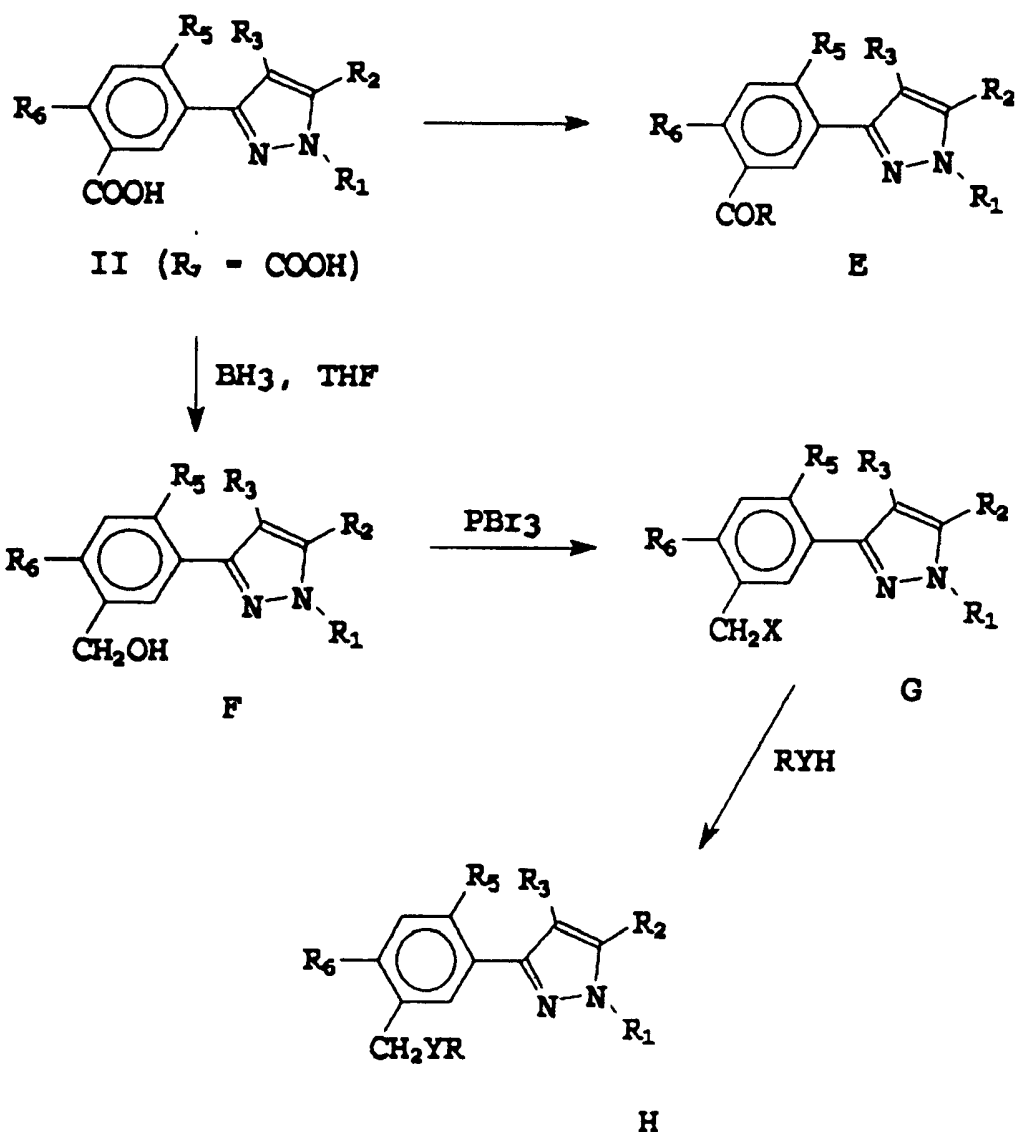
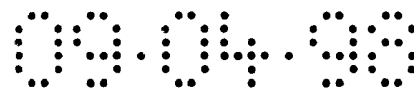


od několika minut do několika týdnů v závislosti na množství reagentů, reakční teplotě, atd. Po ukončení reakce je produkt izolován filtrací a/nebo zakoncentrováním reakční směsi. Je-li to nezbytné je produkt purifikován standardní metodou, například extrakcí, krystalizací, kolonovou chromatografií, atd.

V případě přidání hydrazinu ke sloučenině vzorce C může být na výsledný pyrazol vzorce D působeno alkylačním činidlem za současného získání sloučenin vzorce I. Alkylační činidla vhodná pro tuto reakci zahrnují methyljodid, allylbromid, dimethylsulfát, atd. Výhodná rozpouštědla jsou toluen, dimethylsulfoxid, aceton, dimethylformamid, dioxan, atd. Reakce může být provedena za pomoci nebo bez pomoci báze. V případech využívajících báze mohou být použity uhličitany a hydroxidy alkalických kovů. Reakční teplota je v rozmezí od -78°C do 200°C , s výhodou od 10°C do 120°C . Reakční čas může být zvolen v rozmezí od několika minut do několika týdnů v závislosti na množství reagentů, reakční teplotě, atd. Po ukončení reakce je produkt izolován filtrací a/nebo zakoncentrováním reakční směsi. Je-li to nezbytné je produkt purifikován standardní metodou, například extrakcí, krystalizací, kolonovou chromatografií, atd.

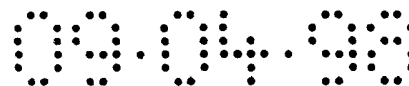
Způsob III

Způsob popisuje přeměnu sloučenin vzorce II, kde R_7 je karboxylová kyselina na různé deriváty sloučenin vzorce I, například benzylestery, amidy, benzyl alkoholy, benzylhalogenidy nebo benzyl(thio)estery (R_7 je ester, amid, hydroxyalkyl, halogenalkyl, alkoxyalkyl nebo thioalkylový zbytek). Sloučeniny vzorce II, kde R_7 je COOH, vyžadují výchozí látky získané způsobem I nebo II.



Sloučeniny vzorce E, kde R je YR₁₀ nebo NR₁₁R₁₂, jsou získány ze sloučenin vzorce I, kde R₇ je COOH, některou ze standardních metod pro přípravu derivátů karboxylových kyselin. Tento krok způsobu je esterifikace nebo tvorba amidu. Může být proveden buď přímo s karboxylovou kyselinou nebo její solí alkalického kovu. Esterifikace může být uskutečněna použitím nadbytku alkoholu vzhledem k cílovému esteru v přítomnosti anorganické kyseliny, například kyseliny sírové.

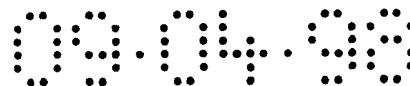
Příslušný amid může být připraven působením žadáným aminem na karboxylovou kyselinu a to buď přímo, nebo ve vhodném rozpouštědle. Esterifikace, nebo vytvoření amidu může být rovněž provedeno v přítomnosti inertního rozpouštědla a dehydratačního činidla.



Případně mohou být sloučeniny vzorce II, kde R_7 je COOH, převedeny na halogenid kyseliny nebo anhydrid a vystaveny působení alkoholu nebo aminu. Příprava halogenidu kyseliny probíhá v přítomnosti halogenačního činidla, například mimo jiné thionylchloridu, chloridu fosforečného, oxalylchloridu, atd., v přítomnosti nebo bez inertního rozpouštědla. Může být použito jakékoli inertní rozpouštědlo, které neinterferuje s reakcí. Za účelem rozběhnutí reakce může být přidáno katalytické množství dusíkaté báze, například triethylamin, pyridin nebo dimethylformamid nebo podobně. Reakční teplota je v rozsahu od -20°C do bodu varu použitého rozpouštědla. Reakční čas se pohybuje od několika minut do 48 hodin v závislosti na množství reaktantů a použité reakční teplotě. Po ukončení reakce jsou přebytek halogenačního činidla a rozpouštědlo (rozpouštědla) odstraněny z reakčního produktu odpařením nebo destilací. Výsledný halogenid kyseliny může být přímo sloučen s amidem nebo alkoholem a purifikován obvyklými postupy.

Halogenid kyseliny reaguje s alkoholem nebo amidem za vzniku sloučeniny vzorce E. Může být použito jakékoli inertní rozpouštědlo, které neinterferuje s reakcí. Za účelem rozběhnutí reakce může být přidáno katalytické množství dusíkaté báze, například triethylamin, pyridin nebo dimethylformamid nebo podobně. Reakční teplota je v rozsahu od -20°C do bodu varu použitého rozpouštědla. Reakční čas se pohybuje od několika minut do 48 hodin v závislosti na množství reaktantů a použité reakční teplotě. Po ukončení reakce je produkt izolován filtrací a/nebo zakoncentrováním reakční směsi. Pokud to nezbytné je produkt purifikován standardní metodou, například extrakcí, krystalizací, kolonovou chromatografií, atd.

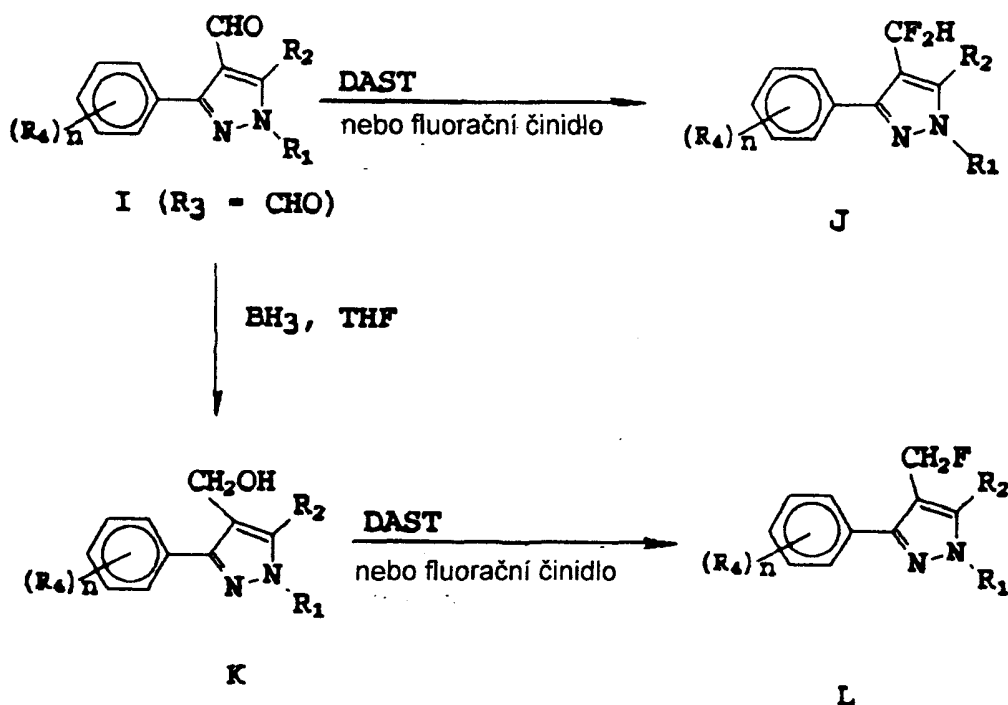
Sloučeniny vzorce F mohou být připraveny redukcí karboxylové skupiny sloučenin vzorce I pomocí redukčních činidel, například diboranu, boran-tetrahydrofuranu, komplexního boranu, hydridu hlinitolithného, hydridu hlinitého, atd. Přeměna benzylalkoholu na benzyhalogenid vzorce G může být provedena kterýmkoliv z možných halogenačních činidel, například halogenovodíky nebo halogenidy anorganických kyselin, včetně bromidu fosforitého, thionyl chloridu, oxychloridu fosforečného, chloridu fosforečného, bromovodíku, jodovodíku, atd. Sloučeniny vzorce G mohou být převedeny na sloučeniny vzorce H výměnou halogenidového zbytku X za vhodný nukleofil. Tvorby produktu vzorce H může být dosaženo působením na sloučeniny vzorce G alkoxidem, thioalkoxidem, aminem, alkylovým nebo arylovým aniontem, atd., nebo alkoholem, merkaptanem, aminem, atd., v přítomnosti báze ve



vhodném rozpouštědle. Výhodnými rozpouštědly jsou dimethylsulfoxid, aceton, dimethylformamid, dioxan, atd. Bází může být organická báze, například trialkylamin nebo jiný organický amin nebo anorganická báze, například alkalické uhličitany, jako jsou uhličitán draselný a uhličitán sodný. Reakční teplota je v rozmezí od 0°C do 150°C, s výhodou od 10°C do 100°C. Reakční čas může být zvolen v rozmezí od několika minut do několika týdnů v závislosti na množství reagentů, reakční teplotě, atd. Po ukončení reakce je produkt izolován filtrací a/nebo zakoncentrováním reakční směsi. Pokud je to nezbytné je produkt purifikován standardní metodou, například extrakcí, krystalizací, kolonovou chromatografií, atd.

Způsob IV

Tato část popisuje způsob přípravy sloučenin vzorce J, K a L ze sloučenin vzorce I, kde zbytek R_3 je skupina CHO. Sloučeniny vzorce I, kde R_3 je skupina CHO jsou získány způsobem I.



V tomto způsobu jsou sloučeniny vzorce J připraveny fluorací aldehydové skupiny sloučenin vzorce I vhodným fluoračním činidlem. Může být použito jakékoliv rozpouštědlo, které neinterferuje s průběhem reakce. Fluoračními činidly mimo jiné jsou diethylaminosulfonyltrifluorid (DAST), dialkylaminosulfonyltrifluorid, SF_4 , HF, SeF_4 , PhSF_3 , MoF_6 , atd. Sloučeniny vzorce K mohou být připraveny redukcí aldehydové



skupiny sloučenin vzorce I (R_3 je CHO) za použití redukčního činidla, jako je diboran, boran-tetrahydrofuran, komplexní boran, hydrid hlinitolithný, hydrid hlinitý, atd. Sloučeniny vzorce K jsou připravovány fluorací sloučenin vzorce J vhodnými fluoračními činidly. Fluoračními činidly mimo jiné jsou diethylaminosulfonyl trifluorid (DAST), dialkylaminosulfonyltrifluorid, SF_4 , HF, SeF_4 , $PhSF_3$, MoF_6 , atd. Každý z produktů J, K nebo L je po ukončení reakce izolován filtrací a/nebo zakoncentrováním reakční směsi. Pokud je to nezbytné je produkt purifikován standardní metodou, například extrakcí, krystalizací, kolonovou chromatografií, atd.

Další deriváty sloučenin získaných výše popsány způsoby I - IV mohou být připraveny kterýmkoliv způsobem nebo metodou uvedenou v U.S. patentu 5,281,571, který je zařazen odkazem.

Následující příklady 1 až 15 popisují konkrétní provedení přípravy reprezentativních sloučenin podle vynálezu.

Příklady 1 až 3 popisují konkrétní provedení způsobu I.

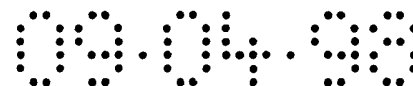
Příklad 1

Příprava 3-(2,5-difluorfenyl)-1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazolu.

Roztok 4-brom-3-(2,5-difluorfenyl)-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazolu v 250 ml bezvodého THF byl ochlazen na $-78^\circ C$ a míchán závěsnou míchačkou. K roztoku bylo přidáváno 12 ml 2,5 M n-butyllithia v hexanu tak, aby teplota nepřesáhla $-70^\circ C$. Po 5 minutách míchání bylo rychle přidáno 1,9 ml methyl jodidu. Chladicí lázeň byla odstraněna a roztok ohřát na pokojovou teplotu. Roztok byl zředěn diethyletherem a spojený organický extrakt byl dvakrát promyt solným roztokem, vysušen nad bezvodým síranem hořečnatým a ve vakuu. Chromatografická purifikace (silikagel, 5% ethyl acetát v hexanu) poskytla 5,8 g (72,4%) 3-(2,5-difluorfenyl)-1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazolu ve formě oleje; 1H NMR ($CDCl_3$) δ 2,0 (quintet, 3H, $J=2,1$ Hz), 3,9 (d, 3H, $J=1,2$ Hz), 6,9 - 7,1 (m, 3H). Analytický výpočet pro $C_{13}H_9F_5N_2$: C, 52,18; H, 3,28; N, 10,14. Nalezeno: C, 52,20; H, 3,30; N, 10,11.

Příklad 2

Příprava 2 -chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny.



Roztok 30 g 5-[4-brom-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-2-chlor-4-fluorbenzoové kyseliny v 800 ml bezvodého THF byl míchán mechanickou míchačkou a bylo k němu přidáno 3,36 g 80 % NaH. Míchaná směs byla udržována v dusíkové atmosféře a po dobu jedné hodiny zahřáta na 60°C. Po vytvoření sodné soli karboxylové kyseliny byla směs ochlazena na -110°C a bylo přidáno 32,2 ml 2,5 M n-butyllithia v hexanu tak, aby teplota nepřesáhla -100°C. Směs byla míchána při -10°C deset minut, následně bylo přidáno 9,3 ml methyl jodidu a směs byla ohřáta na pokojovou teplotu. Směs byla uhašena 3N HCl a těkavé látky odstraněny. Vzniklá sraženina byla sebrána a rekrystalována ze směsi ethanol/voda a poskytla 24,5 g pevné bílé látky: teplota tání 155°C; ¹HNMR (CDCl₃) δ 2,06 (m, 3H), 4,01 (s, 3H), 7,27 (d, 1H, J = 9,6 Hz), 8,17 (d, 1H, J = 7,6 Hz). Analytická výpočet pro C₁₃H₉O₂Cl₁N₂F₄: C, 46,38; H, 2,69; N, 8,32. Nalezeno: C, 46,46; H, 2,65; N, 8,33.

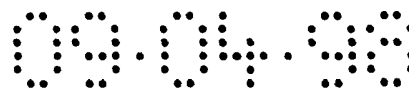
Příklad 3

Příprava 2-chlor-4-fluor-5-[4-formyl-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] benzoové kyselina.

Do mechanicky míchaného roztoku 10 g 5-[4-brom-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-2-chlor-4-fluorbenzoové kyseliny v 400 ml bezvodého tetrahydrofuranu v dusíkové atmosféře byl přidán 1,0 g 95 % hydridu sodného. Po poklesu pěny byla reakce míchána a zahřívána na 60°C po dobu jedné hodiny pro zajištění kompletního převedení kyseliny na anion. Směs byla ochlazena na -110°C za intenzivního míchání a bylo přidáno 10,8 ml 2,5 M n-butyllithia v hexanu, přičemž byla teplota udržována pod 100°C. Jakmile bylo přidáno všechno n-butyllithium, přidalo se 10 ml formamidu a roztok byl ohřát na -20°C. Poté byla směs uhašena 3 N HCl a většina těkavých látek byla z reakční směsi odstraněna. Sraženina byla zfiltrována, rekrystalována z chloridu uhličitého a poskytla 3,0 g 2-chlor-4-fluor-5-[4-formyl-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] benzoové kyseliny: teplota tání 163°C; ¹HNMR (CDCl₃) ppm: 9,82 (s, 1H), 7,89 (d, 1H, J = 7,6), 7,07 (d, 1H, J = 9,2), 3,39 (s, 1H). ¹⁹FNMR (CDCl₃) ppm: -57,78, -107,41.

Příklady 4 až 7 popisují konkrétní provedení způsobu II.

Příklad 4



Příprava 1-chlor-4-(1,1- diethoxypropyl)benzenu.

K roztoku 15 g p-chlorpropiofenonu a 7,8 g bezvodého ethanolu bylo přidáno 22,0 ml triethyl orthoformiátu. Roztokem byl probubláván plynný HCl až k nasycení a reakční směs byla zahřívána přes noc pod zpětným chladičem. Bylo přidáno dalších 14,8 ml triethyl orthoformiátu a reakční směs byla ochlazená na pokojovou teplotu. Zchlazená směs byla promyta 10 % Na₂CO₃, extrahována diethyletherem a zahuštěna na vakuové odparce za získání 19,0 g (88 %) surového oranžově/žlutého oleje. Olej byl destilován, sebraná frakce (75-96°C, 13,3 Pa (100 mtorr)) obsahovala 13,4 g 1-chlor-4-(1,1-diethoxypropyl)benzenu : μ (23, D) 1,5612; ¹HNMR (CDCl₃) δ 0,56 (t, 3H, 7,5 Hz), 1,19 (t, 6H, 7,0 Hz), 7,42 (d, 2H, 8.5 Hz). Analytický výpočet pro C₁₃H₁₉O₂Cl: C, 64,32; H, 7,89. Nalezeno: C, 64,09; H, 7,81.

Příklad 5

Příprava 4-(4-chlorfenyl)-4-ethoxy-1,1,1-trifluor-3-methyl-buten-2-onu.

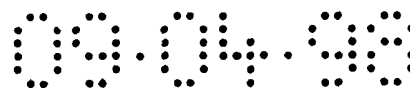
K roztoku 2,0 g 1-chlor-4-(1,1-diethoxypropyl)benzenu a 2,5 ml CH₂Cl₂ bylo přidáno 1,45 ml pyridinu. Roztok byl ochlazen na 0°C bylo přidáno 5,5 ml (CF₃CO)₂O v 2,5 ml CH₂Cl₂. Po zahřívání přes noc pod zpětným chladičem byla směs ochlazená, zředěna CH₂Cl₂ a bylo přidáno 12 ml ledově studené vody. Organická vrstva byla oddělena a promyta 20 ml 1 N HCl a následně 20 ml 10 % Na₂CO₃ a dvakrát 20 ml vody. Organická vrstva byla sušena nad Na₂SO₄ a zahuštěna na vakuové odparce za poskytnutí 1,69 g tmavě hnědého oleje.

Chromatografická purifikace (oxid křemičitý, 10 % ethyl acetát v hexanu) poskytla 1,0 g žlutého oleje. Frakční destilace poskytla 0,45 g velmi čistého světle žlutého oleje: μ (23, D) 1,5137; převažující geometrický izomer: ¹HNMR (CDCl₃) δ 1,22 (t, 3H, 7,0 Hz), 1,70 (s, 3H), 3,64 (q, 2H, 7,0 Hz), 7,30 (d, 2H, 8,3 Hz), 7,46 (d, 2H, 8,4 Hz). ¹⁹FNMR (CDCl₃) δ -74,68 (CF₃). Anal. výpočet pro C₁₃H₁₂O₂F₃Cl: C, 53,35; H, 4,13. Nalezeno: C, 53,44; H, 4,10.

Příklad 6

Příprava 5-(4-chlorfenyl)-4-methyl-3-(trifluormethyl)-1H -pyrazolu.

K roztoku 5,5 g 4-(4-chlorfenyl)-4-ethoxy -1,1,1-trifluor -3-methyl-3-buten-2-onu v 20 ml methanolu bylo pomalu přidáváno 0,70 ml NH₂NH₂ a směs byla dvě hodiny míchána. Do reakční směsi byla za vzniku sraženiny přidána voda. Pevná látka byla



odfiltrována a promyta hexanem za poskytnutí 3,87 g 5-(4-chlorfenyl)-4-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazolu jako bílého práškového produktu: teplota tání 139,0°C; $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3) δ 2,09 (s, 3H), 7,39 (m, 2H), 7,45 (m, 2H, 8,5 Hz), 11,75 (bs, 1H). $^{19}\text{FNMR}$ (CDCl_3) δ -62,34 (3F). Analytický výpočet pro $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{F}_3\text{Cl}$: C, 50,69; H, 3,09; N, 10,57. Nalezeno: C, 50,68; H, 3,05; N, 10,81.

Příklad 7

Příprava 3-(4-chlorfenyl)-1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazolu.

Do roztoku 3,7 g 5-(4-chlorfenyl)-4-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazolu v 40 ml acetonu bylo přidáno 5,9 g uhličitanu draselného a 1,8 ml methyl jodidu. Směs byla míchána přes noc za pokojové teploty, zfiltrována a zahuštěna na vakuové odparce za vzniku pevné bílé látky. Tato směs dvou izomerních pyrazolů byla chromatograficky purifikována na oxidu křemičitém (5% ethyl acetát v hexanu) a poskytla 1,8 g (s vysokým R_f) 3-(4-chlorfenyl)-1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl) pyrazolu a 2,15 g (s nízkým R_f) 5-(4-chlorfenyl)-1,4-dimethyl-3-(trifluormethyl) pyrazolu. Látka z nízkým R_f byla podrobena frakční destilací 13,3 Pa (0,1 torr) a poskytla bílou krystalickou látku: teplota tání 52 - 54°C; $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3) δ 2,06 (q, 3H, $J = 1,0$ Hz), 3,77 (s, 3H), 7,26 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 7,50 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz); $^{19}\text{FNMR}$ (CDCl_3) δ -61,6 (3F). Analytický výpočet pro $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{F}_3\text{Cl}$: C, 52,47; H, 3,67; N, 10,20. Nalezeno: C, 52,51; H, 3,70; N, 10,18.

Chromatograficky méně zadržovaná složka (vysoké R_f) byla rekrystalována z hexanu a poskytla 3-(4-chlorfenyl)-1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl) pyrazol jako bílou krystalickou látku; teplota tání 87 - 88,5°C; $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3) δ 2,25 (q, 3H, $J = 1,9$ Hz), 3,99 (s, 3H), 7,39 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 7,50 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz); $^{19}\text{FNMR}$ (CDCl_3) δ 58,4 (3F). Analytický výpočet pro $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{F}_3\text{Cl}$: C, 52,47; H, 3,67; N, 10,20. Nalezeno: C, 52,48; H, 3,71; N, 10,16.

Příklady 8 až 12 popisují konkrétní provedení způsobu III.

Příklad 8

Příprava 1-methylethyl esteru 2-chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny.

Do roztoku 18 g 2-chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny (příklad 2) v 400 ml CH_2Cl_2 bylo přidáno 10 g oxalyl chloridu a



několik kapek DMF. Po 20 minutách za pokojové teploty byla reakční směs zahřívána pod zpětným chladičem 2 hodiny a následně zahuštěna ve vakuové odparce. Získaná pevná látka byla rozpuštěna v nadbytku 2-propanolu a zahřívána přes noc pod zpětným chladičem. Reakční směs byla odpařena, rozpuštěna v etheru, promyta 10 % vodným roztokem NaOH a nasyceným solným roztokem a odpařena za vzniku pevné látky.

Rekrystalizace z vychlazeného hexanu poskytla 14 g 1-methylethylesteru 2- chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny: teplota tání 72°C; $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3) δ 1,36 (d, 6H, 6,4 Hz), 2,09 (quintet, 3H, 2,0 Hz), 5,25 (heptet, 1H, 6,0 Hz), 7,27 (d, 1H, 9,2 Hz), 7,94 (d, 1H, 7,6 Hz). Analytický výpočet pro $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{F}_4\text{Cl}$: C, 50,74; H, 3,99; N, 7,40. Nalezeno: C, 50,85; H, 4,02; N, 7,41.

Příklad 9

Příprava 2-chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzenmethanolu. K roztoku 1,5 g 2-chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny (příklad 2) v 30 ml bezvodého THF bylo přidáno 10 ml 1,0 M roztoku boranu v THF a směs byla zahřívána 24 hodin pod zpětným chladičem. Směs byla ponechána vychladnout a byla přidána ledová voda. Vzniklá sraženina byla odfiltrována, promyta studenou vodou a usušena za poskytnutí 1,3 g 2-chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzenmethanolu jako bílé pevné látky: teplota tání 58°C; $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3) δ 2,09 (q, 3H), 4,00 (s, 3H), 4,75 (s, 2H), 7,20 (d, 1H), 7,57 (d, 1H).

Příklad 10

Příprava 3-[5-(brommethyl)-4-chlor-2-fluorfenyl]-1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazolu.

Do roztoku 2-chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzenmethanolu v 200 ml diethyl etheru bylo přidáno 30 ml bromidu fosforitého a směs byla přes noc míchána. Reakční směs byla vlita do ledové vody, ether byl odstraněn ve vakuové odparce a výsledná pevná látka odfiltrována, promyta vodou a vysušena na vzduchu za poskytnutí kvantitativního výtěžku 3-[5-(brommethyl)-4-chlor-2-fluorfenyl]-1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazolu: $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3) δ 2,17 (t, 3H,



2,0 Hz), 4,07 (s, 3H), 4,64 (s, 2H), 7,30 (d, 1H, 9,5 Hz), 7,62 (d, 1H, 7,5 Hz);
 ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -58,5 (s, 3F), -111,6 (s, 1F).

Příklad 11

Příprava 1-methylethyl esteru 2-chlor-4-fluor-5-[4-formyl-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] benzoové kyseliny.

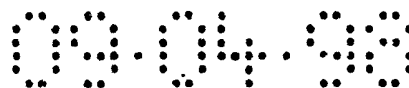
Do suspenze 2,5 g 2-chlor-4-fluor-5-[4 - formyl - 1 - methyl - 5 - (trifluormethyl) - 1H - pyrazol - 3 - yl] benzoové kyseliny (příklad 3) v 50 ml dichlormethanu bylo přidáno 10 ml oxalyl chloridu a následně katalytické množství DMF. Směs byla jednu hodinu míchána a potom zahuštěna na vakuové odparce. Zbytek po zahuštění byl zředěn 2 - propanolem a zahříván jednu hodinu na 50°C. Směs byla vlita do vody a extrahována diethyl etherem. Směsný organický extrakt byl promyt solným roztokem a 2,5 N roztokem hydroxidu sodného, vysušen a zahuštěn za poskytnutí žádaného produktu a bi -produktu. Chromatografická purifikace (oxid křemičitý, 10 % ethyl acetát v hexanu) poskytla při 36 % výtěžku 1,0 g 1 - methylethyl esteru 2 - chlor - 4 - fluor - 5 - [4 - formyl - 1 - methyl - 5 - (trifluormethyl) - 1H - pyrazol - 3 - yl] benzoové kyseliny: T_f 90°C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 10,04 (s, 1H), 7,9 (d, 1H, J = 7,6), 7,25 (d, 1H, J = 9,2), 5,23 (m, 1H), 4,11 (s, 3H), 1,35 (d, 6H, J = 6,0).

Příklady 13 až 15 popisují konkrétní pracovní provedení procesu IV.

Příklad 13

Příprava 1-methylethyl esteru 2-chlor-5-[4-(difluormethyl)-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny.

Do roztoku 1,5 g 1-methylethylesteru 2-chlor-4-fluor-5-[4-formyl-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]benzoové kyseliny v 50 ml dichlormethanu bylo přidáno 7 ml diethylaminosulfonyl trifloridu a roztok byl přes noc míchán za pokojové teploty. Směs byla vlita do ledové vody a organická vrstva byla promyta solným roztokem, vysušena nad bezvodým síranem hořečnatým, zfiltrována a zahuštěna na vakuové odparce za poskytnutí 1,0 g 1-methylethylesteru 2-chlor-5-[4 -(difluormethyl)-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny jako žluté pevné látky:



teplota tání 57°C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 8,06 (d, 1H, J = 7,7), 7,36 (d, 1H, J = 9,5), 6,75 (t, 1H, J = 55,1), 5,32 (m, 1H, J = 6,3), 4,16 (s, 3H), 1,42 (d, 6H, J = 6,6). $^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3) δ -58,56, -108,01, -109,53. Analytický výpočet pro $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_1\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$: c, 46,34; H, 3,16; N, 6,75. Nalezeno: C, 46,08; H, 3,25; N, 6,79.

Příklad 14

Příprava 1-methylethylesteru 2-chlor-4-fluor-5-[4-(hydroxymethyl)-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] benzoové kyseliny.

Do roztoku 0,5 g 1-methylethylesteru 2-chlor-4-fluor-5-[4-formyl-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] benzoové kyseliny v 50 ml bezvodého tetrahydrofuranu byly přidány 4 ml 1M roztoku boranu v THF. Reakční směs byla míchána přes noc a poté vlita do vody, extrahována diethyletherem, sušena nad bezvodým síranem hořečnatým a zahuštěna na vakuové odparce za poskytnutí 0,5 g 1-methylethylesteru 2-chlor-4-fluor-5-[4-(hydroxymethyl)-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] benzoové kyseliny jako čirého oleje: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 8,10 (d, 1H, J = 7,7), 7,36 (d, 1H, J = 9,6), 5,29 (m, 1H), 4,62 (s, 2H), 4,10 (s, 3H), 1,42 (d, 6H, J = 6,6); $^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3) ppm: -58,82, -109,09.

Příklad 15

Příprava 1-methylethylesteru 2-chlor-4-fluor-5-[4-(fluormethyl)-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] benzoové kyseliny.

Do roztoku 0,5 g 1-methylethylesteru 2-chlor-4-fluor-5-[4-(hydroxymethyl)-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] benzoové kyseliny v 50 ml dichlormethanu bylo přidáno 5 ml diethylaminosulfonyl trifluoridu a roztok byl míchán přes noc za pokojové teploty. Reakční směs byla vlita do vody a organická vrstva promyta solankou, vysušena nad bezvodým síranem hořečnatým, zfiltrována a zahuštěna na vakuové odparce za poskytnutí 1-methylethylesteru 2-chlor-4-fluor-5-[4-(fluormethyl)-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] benzoové kyseliny jako nahnědlé pevné

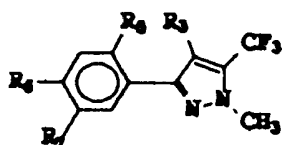


látky: teplota tání 74°C; $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3) δ 8,02 (d, 1H, $J = 8,0$), 7,30 (d, 1H, $J = 9,6$), 5,29 (d, 2H, $J = 48,0$), 5,26 (m, 1H, $J = 6,0$), 4,09 (s, 3H), 1,37 (d, 6H, $J = 6,4$).

Tabulka 1 ukazuje příklady sloučenin připravených podle způsobů I - IV. Příklady 1 až 15 jsou popsány výše. Příklad 16 byl připraven 4 krokovým postupem zmíněným ve způsobu II (příklady 4 - 7) ale výchozí látkou pro první krok byl 1-(4 - chlor-2-fluor-5-methylfenyl)-1-propanon. Příklady 17 - 32 a 41 - 58 byly připraveny z příkladu 2 způsobem popsánými ve způsobu III. Příklad 33 byl připraven způsobem I z 4-brom-3-(4-chlor-2-fluor -5-methylfenyl)-1-methyl-5-(trifluormethyl) -1H-pyrazolu. Příklad 34 byl připraven analogicky příkladu 1, ale na místo methyl jodidu byl pro reakci s aniontovým meziproduktem použit dimethylformamid. Příklad 35 až 40 byly připraveny z příkladu 1 způsobem dříve popsáným v U.S. patentu 5,281,571.

Tabulka 1

3 - substituované fenylypyrazoly

II ($R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{CF}_3$)

Č. slouč.	R_3	R_5	R_6	R_7	fyzikální data	způsob
1	CH_3	F	H	F	čirý olej	I
2	CH_3	F	Cl	COOH	155°C	I
3	CHO	F	Cl	COOH	163°C	I
7	CH_3	H	Cl	H	$87-88,5^\circ\text{C}$	II
8	CH_3	F	Cl	$\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	72°C	III
9	CH_3	F	Cl	CH_2OH	58°C	III
10	CH_3	F	Cl	CH_2Br	c	III
11	CH_3	F	Cl	CH_2OCH_3	59°C	III
12	CHO	F	Cl	COOCHMe_2	90°C	IV
13	CHF_2	F	Cl	COOCHMe_2	57°C	IV
14	CH_2OH	F	Cl	COOCHMe_2	olej	IV
15	CH_2F	F	Cl	COOCHMe_2	74°C	IV
16	CH_3	OH	Cl	CH_3	$109.5-$ 110.5°C	II
17	CH_3	F	Cl	$\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	55°C	III
18	CH_3	F	Cl	CO_2CH_3	62°C	III



Č. slouč.	R ₃	R ₅	R ₆	R ₇	fyzikální data	způsob
19	CH ₃	F	Cl	CO ₂ <i>n</i> -propyl	60 °C	III
20	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CHMeCO ₂ Et	čirý olej	III
21	CH ₃	F	Cl	CONH ₂	135 °C	III
22	CH ₃	F	Cl	CONH(CHMe ₂)	139 °C	III
23	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CH ₂ CO ₂ CHMe ₂	69 °C	III
24	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ Et	50 °C	III
25	CH ₃	F	Cl	CO ₂ (3-tetra- hydrofuranyl)	76 °C	III
26	CH ₃	F	Cl	CO ₂ Et	60 °C	III
27	CH ₃	F	Cl	CH ₂ SCH ₃	bílá pevná látka	II
28	CH ₃	F	Cl	CH ₂ SO ₂ CH ₃	bílá pevná látka	III
29	CH ₃	F	Cl	CH ₂ SCHMe ₂	bílá pevná látka	III
30	CH ₃	F	Cl	CH ₂ SH	hnědá pevná látka	III
31	CH ₃	F	Cl	CH ₂ SCH ₂ CO ₂ CH ₃	žlutý olej	III
32	CH ₃	F	Cl	CH ₂ SCH ₂ CHMe ₂	žlutý olej	III
33	CH ₃	F	Cl	CH ₃	67-68 °C	I
34	CHO	F	H	F	čirý olej	I
35	CH ₃	F	NO ₂	F	65-67 °C	d
36	CH ₃	F	NO ₂	OCH ₃	138 °C	d
37	CH ₃	F	Cl	OCH ₃	89 °C	d



č. slouč.	R ₃	R ₅	R ₆	R ₇	fyzikální data	způsob
38	CH ₃	F	Cl	OCH ₂ CO ₂ CHMe ₂	89°C	d
39	CH ₃	F	Cl	OCH ₂ C=CH	109°C	d
40	CH ₃	F	Cl	OH	115°C	d
41	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CH ₂ Ph	c	III
42	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CH ₂ C=CH	c	III
43	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CH ₂ COPh	c	III
44	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CH ₂ C(OMe)=CHCO ₂ Et	c	III
45	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CH ₂ CHMe ₂	c	III
46	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CH ₂ CHEt ₂	c	III
47	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CH ₂ (2-morpho- linyl)	c	III
48	CH ₃	F	Cl	CO ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃	c	III
49	CH ₃	F	Cl	CO ₂ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	c	III
50	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CH ₂ SCN	c	III
51	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CH ₂ CH ₂ CHMe ₂	c	III
52	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CHMeCH ₂ OMe	c	III
53	CH ₃	F	Cl	CO ₂ (CH ₂) ₃ COCH ₃	c	III
54	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CH ₂ CH=CH ₂	c	III
55	CH ₃	F	Cl	CO ₂ (CH ₂) ₂ CHMe ₂	c	III
56	CH ₃	F	Cl	CO ₂ (CH ₂) ₂ OCH ₃	c	III
57	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CH ₂ (2-furanyl)	c	III
58	CH ₃	F	Cl	CO ₂ CH(CH ₃)Et	c	III

- a. Číslo sloučeniny odpovídá číslu příkladu.
- b. Fyzikální data zahrnují teplotu tání a fyzikální stav.
- c. Žádná fyzikální data nebyla získána.
- d. Připraveno metodami U.S. patentu číslo 5,281,571.



Pre-emergentní herbicidní testy

Jak je již výše uvedeno, bylo zjištěno, že sloučeniny podle vynálezu jsou překvapivě účinné jako herbicidy.

Testy pre-emergentní herbicidní aktivity byly prováděny následujícími metodami:

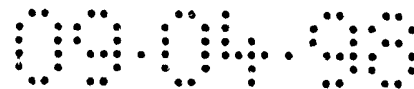
Ornice byla umístěna na hliníkovou mísu a zhutněna, aby sahala 1,3 až 1,6 cm od horního okraje pánve. Na povrch půdy bylo umístěn předem stanovený počet semen každé z několika jednoděložných a dvouděložných jednoletých rostlin a/nebo vegetativních rozmnožovacích orgánů různých druhů víceletých rostlin. Poté byla mísa zaplněna krycí vrstvou ornice, do které bylo přidáno známé množství aktivní látky a to buď předem, nebo po aplikaci krycí vrstvy. Aktivní látka byla rozpuštěna nebo rozsuspendována v organickém rozpouštědle, například acetonu, nebo ve vodě jako nosiči pro aplikaci do krycí vrstvy. Mísy byly umístěny do skleníku a zavlažovány zespodu, jak bylo potřebné pro vytvoření adekvátní vlhkosti pro klíčení a růst. V některých případech bylo provedeno počáteční zavlažení shora vrstvou 0,64 cm vody ihned po aplikaci aktivní látky.

Přibližně 14 dnů po vysetí a aplikaci byly mísy pozorovány a byl zaznamenán výsledek (% inhibice).

Tabulky uvedené níže shrnují výsledky pre-emergentních testů herbicidní aktivity sloučenin podle vynálezu testovaných na rostlinách teplého období (tabulky 2a - 2d) a chladného období (tabulky 3a - 3b). Podskupina tabulek a až d reprezentuje rozdílná spektra testovaných rostlin. Odhad herbicidní účinnosti je vyjádřen procentem inhibice každé z rostlin. Druhy rostlin obvykle pokládáné za plevelé jsou v tabulkách uvedeny pod jednopísmenným označením a druhy plodin pod dvojpísmenným označením obě označení jsou uvedena nad sloupci a jsou vysvětlena následující legendou:

Druhy plevelů:

A =	Yellow Foxtail	(<i>Alopecurus aequalis</i>)
B =	Yellow Nutsedge	nepodařilo se zjistit
C =	Barnyardgrass	nepodařilo se zjistit
D =	Velvetleaf	(<i>Abutilon theophrasti</i>)
E =	Morning Glory	(<i>Ipomeoa purpurea</i>)
F =	Cocklebur	(<i>Xanthium pennsylvanicum</i>)



G =	Blackgrass	(<i>Alopecurus myosuroides</i>)
H =	Common Chickweed	(<i>Stellaria media</i>)
I =	Bedstraw Catchweed	(<i>Galium aparine</i>)
J =	Broadleaf Signalgrass	(<i>Brachiaria eruciformis</i>)
K =	Wild Proso Millet	(<i>Millets sp.</i>)
L =	Seedling Johnsongrass	(<i>Sorghum halepense</i>)
M =	Shattercane	nepodařilo se zjistit
N =	Prickly Sida	(<i>Sida spinosa</i>)
O =	Green Foxtail	(<i>Alopecurus sp.</i>)
P =	Gaint Foxtail	(<i>Alopecurus sp.</i>)
Q =	Sicklepod	nepodařilo se zjistit
R =	Black Nightshade	(<i>Solanum nigrum</i>)
S =	Hemp Sesbania	(<i>Sesbania exaltata</i>)
T =	Wild Oat	(<i>Avena fatua</i>)
U =	Downy Brome	(<i>Bromus sp.</i>)
V =	Birdseye Speedwell	(<i>Veronica sp.</i>)

Druhy plodin:

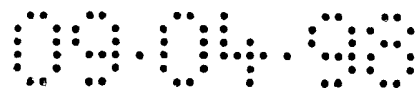
- AA = rýže
- BB = kukuřice
- CC = sójový bob
- DD = pšenice
- EE = řepka olejka

Je-li v níže uvedených tabulkách uveden symbol „ND“, znamená že druh byl pěstován, ale z nějakého důvodu nebyla získána žádná data.



Tabulka 2a - pre-emergentní testy

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		A	B	C	D	E	F	AA	BB	CC
1	4.5	35	45	50	65	35	0	0	10	0
	0.893	0	0	0	0	0	0	25	0	0
34	4.5	20	20	0	75	0	0	0	0	0
	0.893	0	0	0	15	0	0	0	0	0
	0.1785	0	0	0	0	0	0	0	0	0
35	4.5	80	30	95	100	85	90	0	55	55
	0.893	35	0	25	100	85	55	25	20	40
	0.1785	0	0	0	98	80	60	0	5	0
	0.893	35	40	0	98	80	35	0	5	25
	0.1785	0	0	0	70	15	25	30	0	0
	0.0357	0	0	0	0	0	0	0	0	0
36	0.893	100	0	100	100	90	85	65	90	10
	0.1785	98	0	90	98	60	0	0	55	0
	0.0357	15	0	20	20	10	20	0	10	0
	0.0071	0	0	0	20	0	0	0	0	0
37	0.893	100	45	100	100	100	98	100	100	100
	0.1785	100	50	100	100	90	80	85	85	50
	0.0357	95	35	100	100	98	75	0	50	50
	0.0071	55	0	80	98	80	100	25	25	20
38	0.893	65	85	70	100	100	90	40	40	70
	0.1785	25	0	35	98	95	85	0	0	15
	0.0357	0	20	15	80	75	65	0	0	5
	0.0071	0	0	0	100	20	ND	0	0	0



Tabulka 2a - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		A	B	C	D	E	F	AA	BB	CC
39	0.893	100	65	100	100	100	100	100	100	100
	0.1785	100	55	100	100	100	95	85	95	95
	0.0357	100	25	100	100	85	80	70	80	100
	0.0071	95	70	80	100	70	50	65	10	0
40	4.5	100	0	100	100	100	100	65	85	20
	0.893	80	70	35	60	50	45	0	5	20
	0.1785	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0357	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabulka 2b - pre-emergentní testy

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		A	C	J	K	L	M	BB	CC
37	0.5	100	100	100	100	100	100	98	80
	0.25	100	100	100	100	100	100	95	35
	0.125	100	100	100	100	100	100	85	10
	0.0625	100	99	99	100	100	99	55	10
	0.0313	99	70	85	95	99	90	45	0
	0.0156	80	35	65	70	90	55	15	0
	0.0078	85	70	75	90	75	60	20	ND
39	0.5	100	100	100	100	100	100	100	98
	0.25	100	100	100	100	100	100	100	95
	0.125	100	100	100	100	100	100	99	85
	0.0625	100	100	100	100	100	100	90	40
	0.0313	100	100	100	100	100	100	80	35
	0.0156	100	99	99	100	95	99	35	25
	0.0078	95	60	90	99	75	65	10	0



Tabulka 2c - pre-emergentní testy

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		A	C	D	E	F	L	N	BB	CC
38	0.5000	65	60	100	95	90	60	99	20	0
	0.2500	40	20	100	100	70	30	95	5	0
	0.1250	10	10	85	98	70	20	70	0	0
	0.0625	0	0	90	90	30	0	70	0	0
	0.0313	0	0	60	75	0	0	60	0	0
	0.0156	0	0	65	55	0	0	50	0	0
	0.0078	0	0	50	30	0	0	10	0	0

Tabulka 3a - pre-emergentní testy

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
2	0.25	0	50	35	35	20	0	0	5
	0.0625	0	45	25	0	10	10	0	0
	0.0156	0	10	0	0	0	0	0	0
1	1	15	70	60	15	25	0	0	45
	0.5	0	35	60	0	0	0	0	0
	0.25	0	20	30	0	0	0	0	0
	0.125	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.063	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.031	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0156	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0.25	15	25	60	5	25	5	0	20
	0.0625	0	0	0	0	0	0	0	5
	0.0156	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0039	0	0	0	0	0	0	0	0
7	1	0	65	5	10	75	55	0	5



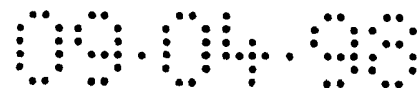
Tabulka 2d - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
	0.25	0	0	0	0	25	15	0	0
	0.0625	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0.25	100	98	45	80	100	100	85	30
	0.0625	95	55	0	40	99	100	20	8
	0.0156	30	5	0	20	70	90	5	0
	0.5	100	ND	95	85	100	100	98	70
	0.25	100	ND	80	75	100	100	90	50
	0.125	100	ND	65	65	100	100	90	30
	0.063	100	ND	30	50	99	99	25	20
	0.031	60	ND	45	40	90	100	10	5
	0.016	45	ND	20	25	90	95	0	0
	0.25	100	100	100	99	100	100	70	80
	0.125	99	100	99	93	100	100	25	60
	0.063	88	93	60	63	93	100	23	30
	0.031	43	80	90	53	93	100	15	18
	0.016	20	60	45	10	58	93	3	15
	0.008	5	30	38	0	15	45	5	0
	0.25	100	100	100	75	100	100	100	45
	0.0625	100	95	85	40	100	100	70	10
	0.0156	55	85	50	20	90	98	15	0
	0.0039	0	65	0	0	65	90	5	0
	0.5	100	100	98	97	100	100	95	65
	0.25	100	100	98	85	100	100	85	40
	0.125	100	93	93	85	100	100	70	23



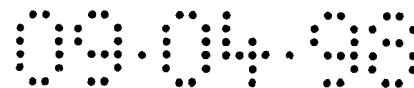
Tabulka 2d - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
	0.0625	99	70	55	60	100	100	35	8
	0.0313	90	45	40	40	99	100	25	3
	0.0156	75	45	45	25	98	97	10	5
	0.0078	65	0	20	15	85	95	10	5
	0.0039	40	0	0	0	75	80	5	0
9	0.25	95	98	5	10	85	65	7	0
	0.0625	75	85	10	0	65	25	0	0
	0.0156	0	50	0	0	15	0	0	0
10	0.25	20	99	40	50	35	35	5	0
	0.0625	0	65	40	0	0	25	0	5
	0.0156	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0039	0	0	0	0	0	0	0	0
11	0.25	98	99	45	40	98	98	25	7
	0.0625	80	85	30	25	85	80	5	0
	0.0156	0	50	15	35	20	5	0	0
	0.0039	0	10	0	0	0	0	0	0
12	0.25	95	95	45	45	98	98	5	35
	0.0625	30	75	40	30	75	75	0	5
	0.0156	0	0	0	0	50	65	0	0
	0.0039	0	0	0	0	10	10	0	0
	0.5	95	97	95	80	98	99	15	25
	0.25	80	90	85	65	97	98	3	15
	0.125	40	85	75	30	80	90	3	0
	0.0625	35	50	25	35	85	85	0	0



Tabulka 2d - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
	0.0313	10	10	0	0	45	85	0	0
	0.0156	5	0	0	0	30	75	0	0
	0.0078	0	0	0	0	10	20	0	0
	0.0039	0	0	0	0	10	20	0	0
13	0.25	100	100	80	70	100	100	80	30
	0.0625	95	98	60	45	98	100	40	8
	0.0156	30	80	35	0	90	90	10	8
	0.0039	5	35	25	0	55	50	5	3
	0.5	100	100	97	90	100	100	85	55
	0.25	99	98	93	75	100	100	65	30
	0.125	98	95	80	70	100	100	40	15
	0.0625	90	80	75	65	99	99	35	5
	0.0313	55	55	20	30	98	95	5	3
	0.0156	30	35	0	10	85	95	3	5
	0.0078	15	10	0	5	60	85	3	0
	0.0039	0	0	0	0	25	25	0	0
14	0.25	90	60	40	15	97	98	15	8
	0.0625	10	0	5	0	80	85	5	0
	0.0156	0	0	0	0	50	50	0	0
	0.0039	0	0	0	0	5	25	0	0
15	0.25	100	97	93	90	100	100	93	20
	0.0625	98	65	65	40	100	100	30	15
	0.0156	45	5	10	5	97	90	20	10
	0.0039	0	10	20	5	35	55	5	0



Tabulka 2d - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
16	0.25	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0625	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0156	0	0	0	0	0	0	0	0
17	0.25	0	50	50	10	5	40	0	5
	0.0625	0	55	0	0	0	15	0	0
	0.0156	0	25	0	0	0	0	0	0
18	0.25	95	98	45	20	90	95	15	15
	0.0625	5	60	5	0	45	75	3	0
	0.0156	0	20	0	0	0	15	0	0
	1	100	100	95	70	99	100	80	80
	0.5	100	100	80	80	100	100	30	20
	0.25	99	98	55	25	95	100	25	0
	0.125	90	95	50	15	65	95	50	0
	0.063	55	90	55	20	70	80	0	0
	0.031	15	50	10	0	30	45	0	0
	0.25	93	100	100	53	85	99	65	40
	0.125	60	98	75	25	45	65	8	10
	0.063	10	93	55	20	10	30	5	10
	0.031	0	43	55	0	0	20	0	0
	0.016	0	50	25	10	0	0	3	0
	0.008	5	30	25	0	30	3	3	3
19	0.25	98	90	35	60	95	99	25	10
	0.0625	70	55	10	25	85	98	5	3
	0.0156	15	15	0	15	20	55	0	0



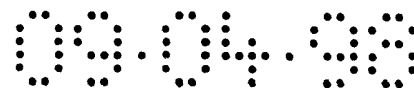
Tabulka 2d - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
	0.25	95	98	93	70	85	100	28	28
	0.125	65	100	95	75	85	99	13	13
	0.063	20	78	70	30	48	85	3	10
	0.031	0	45	30	0	20	73	3	10
	0.016	10	0	0	0	30	60	0	0
	0.008	0	0	0	0	5	0	0	0
20	0.25	95	95	85	55	85	98	15	5
	0.0625	70	80	15	35	65	85	0	3
	0.0156	0	20	0	0	5	30	0	0
	0.5	85	ND	85	90	70	95	15	15
	0.25	35	ND	70	55	25	80	10	5
	0.125	10	ND	70	45	20	65	0	10
	0.063	10	ND	50	0	20	65	0	5
	0.031	0	ND	35	0	0	40	0	5
	0.016	0	ND	0	0	0	40	0	0
21	0.25	90	25	20	20	85	45	10	15
	0.0625	35	10	15	0	85	40	0	0
	0.0156	0	0	0	0	5	10	0	0
22	0.25	95	40	5	25	97	98	5	25
	0.0625	25	10	0	0	70	55	0	3
	0.0156	0	0	0	0	0	0	0	0
23	0.25	40	65	25	10	30	65	0	5
	0.0625	0	5	0	5	0	0	0	0



Tabulka 2d - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
	0.0156	0	0	0	0	0	0	0	0
24	0.25	20	60	0	40	10	35	0	0
	0.0625	0	10	0	0	0	0	0	0
	0.0156	0	0	0	0	0	0	0	0
25	0.25	95	80	55	35	99	100	45	5
	0.0625	90	80	30	25	90	98	10	0
	0.0156	25	25	0	10	35	85	5	0
	0.0039	0	0	0	0	20	10	0	0
26	0.25	100	100	90	85	100	99	97	25
	0.0625	98	97	65	35	98	97	65	0
	0.0156	75	75	20	25	70	75	10	0
	0.0039	10	40	10	10	35	25	3	0
	0.5	100	100	99	99	100	100	98	60
	0.25	100	100	97	93	100	100	95	75
	0.125	100	100	80	88	100	100	85	53
	0.063	100	97	60	65	100	100	50	18
	0.031	95	97	43	53	90	87	10	5
	0.016	85	93	30	40	85	90	8	5
	0.25	100	100	98	92	100	99	33	72
	0.125	100	100	100	90	100	100	70	73
	0.063	98	100	90	68	97	100	25	25
	0.031	70	83	73	30	75	65	18	18
	0.016	35	83	58	25	43	50	8	3
	0.008	0	15	13	10	0	15	0	0



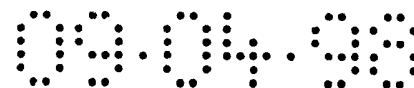
Tabulka 2d - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
27	0.25	60	90	75	20	90	50	5	3
	0.0625	10	70	65	0	20	0	3	0
	0.0156	0	30	0	0	0	0	0	0
	0.0039	0	0	0	0	0	0	0	0
28	0.25	15	45	0	10	50	30	3	0
	0.0625	0	0	0	0	20	20	0	0
	0.0156	0	20	0	0	0	0	0	0
	0.0039	0	25	0	0	0	0	0	0
29	0.25	80	70	65	15	100	95	30	20
	0.0625	30	30	20	0	90	90	0	20
	0.0156	0	10	0	0	10	10	0	0
	0.0039	0	0	0	0	0	0	0	0
30	0.25	70	90	20	25	95	25	15	20
	0.0625	5	70	30	10	90	25	3	5
	0.0156	10	10	0	0	30	10	0	5
	0.0039	0	0	0	0	15	0	0	0
31	0.25	5	80	45	15	40	10	10	3
	0.0625	0	20	15	0	45	20	15	0
	0.0156	0	5	0	0	0	0	0	0
	0.0039	0	0	0	0	0	0	0	0
32	0.25	5	25	10	25	85	65	5	8
	0.0625	0	0	5	0	30	10	3	0
	0.0156	0	20	35	0	25	0	10	5



Tabulka 2d - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
	0.0039	0	0	0	0	25	0	0	0
33	0.25	65	85	25	35	90	65	10	5
	0.0625	15	25	0	35	35	20	0	0
	0.0156	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.25	0	55	0	10	0	0	0	0
	0.125	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.063	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.031	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.016	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.008	0	0	0	0	0	0	0	0
	1	99	100	98	50	99	95	45	20
0.5	95	100	98	65	98	95	20	10	
0.25	70	100	80	50	95	95	10	5	
0.125	35	95	70	30	70	95	5	5	
0.063	45	100	ND	40	60	85	5	5	
0.031	40	100	ND	60	55	90	10	5	
0.016	ND	100	ND	ND	ND	ND	15	0	
37	0.5	100	100	100	95	100	100	100	70
	0.25	100	100	98	60	100	100	98	40
	0.125	100	100	80	55	99	100	90	5
	0.0625	99	85	75	30	98	100	80	0
	0.0313	70	90	0	0	99	99	30	0
	0.0156	15	60	ND	0	70	98	15	0
	0.0078	0	0	0	0	15	80	0	0



Tabulka 2d - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
38	0.5	10	80	85	75	35	50	5	0
	0.25	0	80	95	85	25	20	0	0
	0.125	0	50	80	25	0	0	0	0
	0.0625	0	0	75	0	0	0	0	0
	0.0313	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0156	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0078	0	0	0	0	0	0	0	0
41	0.25	50	90	0	25	50	40	0	0
	0.0625	0	20	0	0	0	0	0	0
42	0.25	35	65	60	65	0	0	5	0
	0.0625	30	0	0	0	0	0	5	0
43	0.25	15	65	10	45	35	15	0	0
	0.0625	0	0	50	0	0	0	10	0
44	0.25	10	60	50	0	40	50	0	0
	0.0625	55	0	30	0	10	5	0	0
45	0.25	75	98	30	50	98	100	0	0
	0.0625	25	60	35	50	95	95	0	0
46	0.25	0	80	20	10	75	40	0	0
	0.0625	0	20	0	0	55	35	0	0
47	0.25	75	50	70	0	50	75	0	0
	0.0625	25	25	65	0	25	20	0	0



Tabulka 2d - pre-emergentní testy (pokračování)

% inhibice rostlin

č. sl.	poměr 1b/A	C	D	E	F	L	P	BB	CC
48	0.25	100	95	99	45	98	99	35	0
	0.0625	85	65	40	20	65	60	3	0
49	0.25	75	0	40	0	45	10	0	0
	0.0625	25	0	65	0	0	0	0	0
50	0.25	25	40	0	0	0	0	0	0
	0.0625	0	0	15	0	0	0	0	0
51	0.25	50	90	15	0	80	90	8	3
	0.0625	0	80	15	0	50	40	0	0
52	0.25	100	100	70	65	100	100	75	5
	0.0625	100	100	100	45	99	100	45	0
53	0.25	85	85	80	15	75	9	5	0
	0.0625	70	85	60	45	60	70	8	5
54	0.25	100	100	40	35	99	99	10	5
	0.0625	75	85	70	0	75	80	0	0
55	0.25	30	85	10	30	95	100	0	0
	0.0625	65	0	0	0	90	80	5	0
56	0.25	100	100	80	20	80	90	0	0
	0.0625	40	100	80	25	35	55	3	0
57	0.25	50	90	90	10	15	10	0	0
	0.0625	20	90	75	5	0	0	15	0



Tabulka 2d - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
58	0.25	100	100	100	75	100	100	20	25
	0.0625	99	85	55	10	85	90	3	15

Tabulka 3a - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin			
		G	H	I	DD
1	4.5	15	0	0	10
	0.893	0	0	0	0
	0.1785	0	0	0	0
34	4.5	25	0	10	5
	0.893	0	0	0	0
	0.1785	0	0	0	0
35	4.5	80	95	100	10
	0.893	35	35	100	0
	0.1785	0	0	30	0
36	0.893	100	100	100	25
	0.1785	75	0	100	10
	0.0357	0	0	20	0
	0.0071	0	0	0	0
	0.893	50	30	100	10
	0.1785	0	25	80	0
	0.0357	0	70	0	0



Tabulka 3a - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin			
		G	H	I	DD
	0.0071	0	0	0	0
37	0.893	100	100	100	100
	0.1785	100	90	100	70
	0.0357	70	20	85	10
	0.0071	0	0	0	0
38	0.893	20	100	100	0
	0.1785	15	98	100	15
	0.0357	0	90	100	0
	0.0071	0	20	45	0
39	0.893	100	100	100	100
	0.1785	100	100	100	80
	0.0357	100	100	100	15
	0.0071	10	85	25	0
40	4.5	100	90	100	70
	0.893	20	0	30	0
	0.1785	0	0	0	0
	0.0357	0	0	0	0



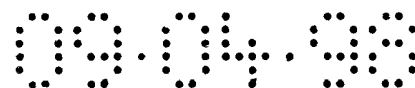
Tabulka 3b - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								EE	DD
		G	H	I	O	T	U	V			
2	0.25	15	60	50	25	15	25	55	20	7	
	0.0625	5	60	25	10	5	10	15	5	0	
	0.0156	5	60	35	30	10	15	50	10	0	
3	0.25	5	0	5	30	5	0	0	5	0	
	0.0625	0	0	0	0	0	0	10	0	0	
	0.0156	0	0	0	5	0	0	0	0	0	
	0.0039	0	0	0	5	0	0	5	0	0	
7	1	40	15	35	50	10	35	15	0	8	
	0.25	0	0	5	0	0	0	0	0	0	
	0.0625	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
8	0.25	100	100	90	100	95	100	100	98	0	
	0.0625	100	100	35	100	45	75	100	65	0	
	0.0156	75	85	20	100	20	20	100	25	0	
	0.5	100	100	100	100	100	100	ND	100	30	
	0.25	100	100	100	100	100	100	ND	100	15	
	0.125	100	100	100	100	100	100	ND	100	0	
	0.0625	100	100	100	100	90	85	ND	85	0	
	0.0313	100	100	100	100	90	97	ND	50	0	
	0.0156	95	100	90	90	50	50	ND	50	0	
	0.0078	100	100	75	100	75	65	ND	60	0	



Tabulka 3b - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
	0.5	100	100	100	100	100	100	100	95	10
	0.25	100	100	100	100	100	99	100	90	0
	0.125	100	100	100	100	97	95	100	90	0
	0.0625	100	100	99	100	95	90	100	65	0
	0.0313	100	99	65	100	85	75	100	45	0
	0.0156	97	95	80	100	70	40	99	40	0
	0.0078	88	75	65	100	30	30	97	20	0
	0.0039	45	30	30	100	10	15	95	10	0
9	0.25	80	90	20	100	5	5	90	30	0
	0.0625	40	20	5	100	0	0	90	25	0
	0.0156	30	15	5	70	0	0	40	5	0
10	0.25	20	5	30	98	5	25	80	50	0
	0.0625	5	0	5	60	0	0	65	5	0
	0.0156	0	5	0	10	0	0	55	5	0
	0.0039	0	0	0	15	0	0	65	10	0
11	0.25	60	25	75	100	20	10	95	15	0
	0.0625	20	25	10	75	0	5	60	5	0
	0.0156	25	15	5	10	0	5	65	5	0
	0.0039	15	35	10	5	0	5	60	0	0
12	0.25	60	85	65	98	60	60	80	15	5
	0.0625	55	75	60	98	40	35	80	10	0
	0.0156	35	45	20	95	15	15	30	5	0
	0.0039	25	15	10	70	5	5	35	0	0



Tabulka 3b - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
13	0.25	98	90	100	100	95	100	90	65	3
	0.0625	98	90	90	100	75	65	90	45	2
	0.0156	65	25	50	100	25	25	30	10	0
	0.0039	20	20	10	98	5	5	25	0	0
14	0.25	65	98	20	100	50	30	98	5	2
	0.0625	25	80	5	85	5	5	25	0	0
	0.0156	10	85	5	30	5	10	25	0	0
	0.0039	5	85	0	50	5	5	5	5	0
15	0.25	100	100	98	100	90	100	100	60	0
	0.0625	80	100	65	100	90	70	80	15	0
	0.0156	30	90	10	100	40	15	35	10	0
	0.0039	30	75	0	100	5	5	55	5	0
16	0.25	15	95	45	10	20	20	100	55	0
	0.0625	10	95	45	15	10	25	95	85	0
	0.0156	5	80	75	15	15	20	80	10	0
17	0.25	20	100	100	35	15	30	100	90	0
	0.0625	15	70	55	20	10	25	98	45	0
	0.0156	30	75	45	60	5	10	80	20	0
18	0.25	95	100	100	100	80	85	100	100	0
	0.0625	70	65	50	100	25	15	98	55	0
	0.0156	25	25	5	100	10	20	98	20	0
19	0.25	95	100	80	100	75	40	100	50	0
	0.0625	80	85	35	100	25	35	100	25	0



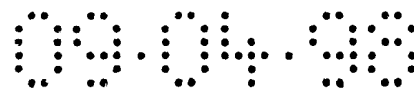
Tabulka 3b - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
	0.0156	35	15	10	100	20	20	95	40	0
20	0.25	70	100	100	100	25	65	100	95	0
	0.0625	25	98	75	100	20	25	100	45	0
	0.0156	25	98	55	100	10	30	95	30	0
21	0.25	95	98	90	100	60	35	100	90	5
	0.0625	65	80	60	90	5	10	70	20	0
	0.0156	15	65	15	25	5	5	30	10	0
22	0.25	85	100	100	100	85	40	100	90	6
	0.0625	40	60	45	85	20	10	100	15	5
	0.0156	25	55	40	85	10	10	60	10	0
23	0.25	15	100	45	85	10	15	100	75	0
	0.0625	35	25	15	100	5	20	50	15	0
	0.0156	10	25	45	55	10	35	85	15	3
24	0.25	50	100	95	100	15	30	100	95	7
	0.0625	25	70	35	15	5	10	40	20	0
	0.0156	20	65	40	10	5	20	80	25	0
25	0.25	98	100	85	100	90	10	100	35	0
	0.0625	90	90	35	98	25	10	85	35	0
	0.0156	60	50	35	95	0	0	65	10	0
	0.0039	55	25	0	80	0	0	25	5	0
26	0.25	95	100	80	100	65	55	100	40	0
	0.0625	70	90	35	100	10	5	100	20	0



Tabulka 3b - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
	0.0156	20	60	15	100	0	0	80	15	0
	0.0039	10	25	5	45	0	0	35	10	0
27	0.25	35	75	65	100	5	5	35	10	0
	0.0625	15	35	35	70	0	5	30	5	0
	0.0156	5	25	5	35	0	0	20	0	0
	0.0039	10	15	0	25	0	0	65	0	0
28	0.25	30	25	40	90	0	0	70	5	0
	0.0625	15	10	15	45	0	0	45	0	0
	0.0156	15	5	5	40	0	0	45	0	0
	0.0039	15	15	5	40	0	0	35	0	0
29	0.25	40	90	70	95	15	10	70	15	0
	0.0625	10	30	40	50	0	5	65	0	0
	0.0156	5	40	30	50	0	5	30	5	0
	0.0039	5	0	5	35	0	5	55	5	0
30	0.25	20	35	40	98	0	5	50	5	0
	0.0625	10	15	10	60	0	5	50	5	0
	0.0156	5	20	5	35	0	5	15	0	0
	0.0039	0	5	5	15	0	0	5	0	0
31	0.25	5	25	30	20	5	5	25	5	0
	0.0625	5	20	15	5	0	0	20	5	0
	0.0156	0	5	10	5	0	5	35	0	0
	0.0039	0	5	0	5	0	0	15	0	0
32	0.25	10	5	5	40	0	0	45	5	0



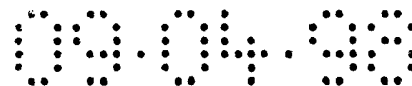
Tabulka 3b - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
	0.0625	0	10	0	25	5	0	30	0	0
	0.0156	0	35	25	0	0	0	55	5	0
	0.0039	0	25	5	0	0	0	40	0	0
33	0.25	40	30	45	50	5	10	55	10	0
	0.0625	10	20	20	10	0	5	20	5	0
	0.0156	15	30	35	20	0	10	50	0	0
41	0.25	15	55	60	100	10	30	100	5	3
	0.0625	10	20	35	98	5	10	95	0	0
42	0.25	15	40	80	95	5	10	30	5	0
	0.0625	5	0	0	70	0	0	5	0	0
43	0.25	10	55	20	60	5	5	60	5	0
	0.0625	5	5	0	20	0	5	5	0	0
44	0.25	20	85	40	100	5	5	85	20	0
	0.0625	5	30	60	80	0	5	75	0	0
45	0.25	100	80	98	100	80	98	100	5	0
	0.0625	30	35	50	100	20	45	98	0	0
46	0.25	10	90	75	80	5	15	80	5	0
	0.0625	5	60	50	75	0	10	70	0	0
47	0.25	25	70	95	100	5	20	70	5	0
	0.0625	15	10	45	85	0	10	10	5	0



Tabulka 3b - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
48	0.25	60	95	45	100	45	90	100	5	0
	0.0625	15	15	10	100	10	20	70	10	0
49	0.25	5	5	5	60	5	5	55	0	0
	0.0625	5	0	5	30	0	5	40	0	0
50	0.25	5	35	25	10	0	5	35	0	0
	0.0625	0	5	0	25	0	5	25	0	0
51	0.25	20	70	55	100	15	35	90	5	0
	0.0625	10	10	5	100	5	5	55	5	0
52	0.25	100	95	90	100	85	100	95	60	0
	0.0625	80	80	80	100	40	75	80	20	0
53	0.25	15	40	50	100	5	15	70	5	0
	0.0625	35	10	90	100	10	25	80	10	0
54	0.25	35	90	80	100	30	75	98	0	5
	0.0625	15	70	20	100	10	10	75	0	0
55	0.25	60	75	85	100	35	55	100	5	0
	0.0625	15	15	0	95	0	15	75	0	0
56	0.25	75	95	90	100	55	100	100	5	5
	0.0625	40	65	60	100	25	40	70	0	0
57	0.25	15	20	80	85	5	20	60	0	0
	0.0625	5	5	5	50	0	5	5	0	0



Tabulka 3b - pre-emergentní testy (pokračování)

č. sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
58	0.25	95	100	95	100	75	100	100	50	5
	0.0625	50	45	45	100	25	35	80	5	0

Post-emergentní herbicidní testy

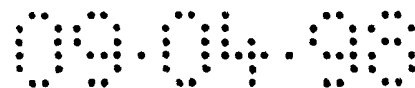
Post-emergentní testy herbicidní aktivity některých sloučenin podle vynálezu byly provedeny testováním ve skleníku následujícím způsobem.

Ornice byla umístěna na hliníkové mísy s otvory na dně a byla uložena do výšky asi 1,3 až 1,6 cm od horního okraje mísy. Předem zvolený počet semen každé z několika dvouděložných a jednoděložných jednoletých rostlin a/nebo vegetativních rozmnožovacích orgánů víceletých rostlin bylo umístěno na půdu a zatlačeno do jejího povrchu. Semena a/nebo vegetativní rozmnožovací orgány byly překryty půdou. Pánve byly umístěny do skleníku a zavlažovány buď zhora, nebo zespodu podle potřeby. Jakmile rostliny dosáhly požadovaného stáří (dva nebo tři týdny), každá mísa byla do postřikovací komory umístěna zvlášť a postřikována pomocí rozprašovače, pracujícího při tlaku spreje 170,3 kPa a uvedené aplikační míry. Postřikový roztok obsahoval emulgační činidlo, které bylo přítomno v množství 0,4 %objemová. Postřikový roztok nebo suspenze obsahovala vhodné množství sledované sloučeniny k dosažení požadované aplikační míry aktivní látky odpovídající té, která je uvedena v tabulkách 4 a 5, zatímco celkové aplikované množství roztoku nebo suspenze odpovídá 1870 l/ha. Mísy byly vráceny do skleníku, zavlažovány jako dříve a poškození rostlin ve srovnání s kontrolou bylo pozorováno po asi 10 až 14 dnech (obvykle 11 dnech) po postřiku. Post-emergentní herbicidní aktivita uvedená v tabulkách je procentuální inhibice každého z druhů rostlin. Testování s rostlinami teplého období a chladného období je zobrazeno v tabulkách 4a - 4d respektive 3a - 3b. Podskupina tabulek a až d reprezentuje rozdílná spektra testovaných rostlin.

Tabulka 4a - post-emergentní testy

% inhibice rostlin

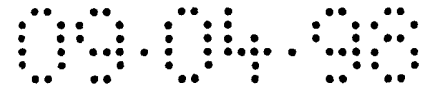
č.sl.	poměr 1b/A	A	B	C	D	E	F	G	BB	CC
1	4.5	50	30	0	20	15	0	0	40	0
	0.893	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.1785	0	0	0	0	0	0	0	0	0
34	4.5	0	0	10	20	55	25	0	15	15
	0.893	0	0	0	0	0	0	0	0	10
	0.1785	0	0	0	0	0	0	0	0	0
35	4.5	65	0	65	100	95	90	0	75	55
	0.893	15	0	20	75	85	55	0	60	30
	0.1785	0	0	0	50	65	0	0	30	20
	0.893	35	0	0	70	100	15	0	25	55
	0.1785	20	0	0	45	75	0	0	20	25
	0.0357	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0071	0	0	0	0	0	0	0	0	0
36	0.893	70	25	50	100	100	98	0	40	45
	0.1785	45	0	45	75	85	60	0	30	35
	0.0357	10	0	0	70	40	0	0	25	25
	0.0071	0	0	0	65	20	75	0	0	15



Tabulka 4a - post-emergentní testy (pokračování)

% inhibice rostlin

č.sl.	poměr 1b/A	A	B	C	D	E	F	G	BB	CC
37	0.893	65	40	45	100	100	80	15	100	60
	0.1785	65	15	65	80	95	55	10	80	40
	0.0357	20	10	15	35	45	40	0	10	40
	0.0071	0	0	0	25	0	5	0	5	10
38	0.893	15	25	15	100	100	100	0	25	25
	0.1785	10	25	15	100	100	80	10	25	30
	0.0357	35	25	10	100	100	80	0	10	20
	0.0071	0	35	10	65	80	80	0	5	10
39	0.893	100	30	98	100	95	100	70	95	100
	0.1785	100	10	98	100	100	80	25	100	70
	0.0357	100	40	70	100	80	98	35	30	70
	0.0071	65	0	30	75	95	80	10	50	25
40	4.5	100	0	85	100	100	100	30	50	80
	0.893	10	0	65	100	80	70	50	85	70
	0.1785	0	55	0	75	70	65	0	45	30
	0.0357	0	70	0	55	50	80	0	25	25



Tabulka 4b - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin						
		C	D	E	F	I	BB	CC
37	0.0625	50	55	60	50	45	45	70
	0.0313	40	40	40	40	45	35	45
	0.0156	35	40	40	40	40	35	30
	0.078	0	15	20	10	0	0	0
	0.0039	0	0	0	0	0	0	0

Tabulka 4c - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		D	E	F	N	Q	R	S	BB	CC
38	0.25	100	95	100	50	20	100	100	10	15
	0.125	99	98	100	0	0	100	99	10	10
	0.0625	100	100	99	0	0	100	99	10	5
	0.0313	80	90	99	0	0	100	80	5	5
	0.0156	70	90	90	0	0	100	65	5	0
	0.078	65	85	70	0	0	100	70	5	0



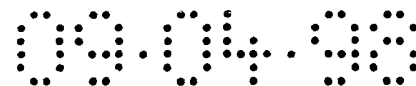
Tabulka 4d - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
2	0.25	15	85	45	70	20	0	3	20
	0.0625	0	45	15	65	0	0	2	10
	0.0156	0	10	5	15	0	0	0	5
3	0.25	0	85	25	65	0	0	2	15
	0.0625	0	10	0	15	0	0	0	3
	0.0156	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0039	0	0	0	0	0	0	0	0
7	1	0	25	20	5	30	0	0	20
	0.25	0	5	0	0	0	0	0	5
	0.0625	0	20	0	0	0	0	0	0
8	0.25	40	90	40	75	70	30	15	35
	0.0625	15	90	30	70	55	15	8	25
	0.0156	0	75	5	65	5	0	2	5
	0.25	85	99	95	99	90	80	20	75
	0.0625	30	90	60	75	35	35	8	25
	0.0156	5	70	65	45	15	5	5	15
	0.0039	0	50	55	40	0	0	2	10



Tabulka 4d - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
9	0.25	25	95	45	35	20	10	10	60
	0.0625	10	80	20	25	5	0	5	15
	0.0156	0	65	15	5	20	5	2	20
10	0.25	5	90	35	55	15	15	3	8
	0.0625	0	75	15	40	5	5	2	7
	0.0156	0	35	5	25	0	0	0	5
	0.0039	0	25	0	0	0	0	0	0
11	0.25	0	50	25	15	5	0	15	20
	0.0625	5	25	5	15	5	0	3	7
	0.0156	0	5	5	5	0	0	0	5
	0.0039	0	5	0	0	0	0	0	5
12	0.25	80	99	99	98	65	35	15	85
	0.0625	40	95	95	80	55	20	8	35
	0.0156	10	95	90	80	25	0	10	20
	0.0039	5	80	70	70	5	5	5	20
13	0.25	90	100	98	95	100	95	55	90



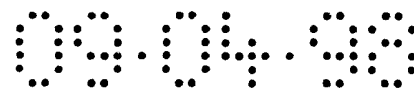
Tabulka 4d - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
	0.0625	80	100	95	95	98	90	25	75
	0.0156	10	95	85	95	65	20	20	40
	0.0039	5	85	70	65	35	5	5	25
14	0.25	65	99	85	95	80	25	10	25
	0.0625	5	90	75	85	65	35	8	20
	0.0156	0	65	35	35	55	5	2	15
	0.0039	5	65	25	10	45	5	5	15
15	0.25	99	100	98	99	100	90	65	90
	0.0625	65	99	98	95	100	93	20	65
	0.0156	5	95	65	75	85	10	10	35
	0.0039	0	80	65	75	70	5	8	10
16	0.25	0	0	5	0	0	0	0	0
	0.0625	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.0156	0	0	0	0	0	0	0	0
17	0.25	70	99	90	95	65	45	10	30
	0.0625	35	95	65	85	20	10	8	15
	0.0156	15	70	20	65	5	0	2	10



Tabulka 4d - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
18	0.25	5	90	50	65	35	5	15	40
	0.0625	0	65	15	40	10	0	3	30
	0.0156	0	60	15	3	0	0	2	5
19	0.25	65	90	35	75	80	65	20	50
	0.0625	5	70	20	65	35	5	5	15
	0.0156	0	40	10	40	10	0	3	10
20	0.25	85	100	98	90	80	75	8	35
	0.0625	80	99	80	90	85	55	7	35
	0.0156	20	99	65	80	60	25	5	15
21	0.25	25	90	90	65	35	35	10	35
	0.0625	20	45	50	25	25	15	5	25
	0.0156	35	55	15	55	35	35	3	10
22	0.25	30	90	40	65	60	75	5	50
	0.0625	20	55	30	65	20	25	5	20
	0.0156	15	40	25	45	20	15	3	5



Tabulka 4d - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
23	0.25	60	98	65	90	65	20	7	30
	0.0625	25	80	60	75	35	20	7	20
	0.0156	0	70	20	65	10	0	3	5
24	0.25	15	99	75	85	20	15	10	45
	0.0625	10	98	65	75	10	5	10	35
	0.0156	5	65	25	55	5	0	7	15
25	0.25	85	100	90	90	85	75	20	60
	0.0625	35	100	70	65	35	60	15	30
	0.0156	5	90	60	50	25	20	5	25
	0.0039	0	65	15	5	20	5	0	20
26	0.25	95	99	80	85	80	45	25	75
	0.0625	65	98	70	80	75	10	15	50
	0.0156	30	80	35	50	45	5	7	20
	0.0039	5	75	45	15	20	0	3	10
27	0.25	70	98	95	80	90	35	65	80
	0.0625	35	80	75	65	35	20	20	60
	0.0156	5	65	75	35	35	5	20	25



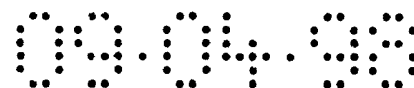
Tabulka 4d - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
	0.0039	5	10	35	15	15	0	15	20
28	0.25	10	60	65	40	20	25	40	20
	0.0625	0	25	20	20	35	5	20	15
	0.0156	0	20	15	25	20	0	5	15
	0.0039	0	15	15	15	10	5	20	35
29	0.25	90	99	90	90	90	65	20	90
	0.0625	40	95	65	75	70	55	8	80
	0.0156	5	95	75	70	25	5	5	35
	0.0039	15	70	45	45	20	0	5	20
30	0.25	60	85	65	60	70	20	20	65
	0.0625	15	70	35	50	35	20	8	30
	0.0156	5	65	5	20	10	5	5	15
	0.0039	5	35	0	15	0	0	3	15
31	0.25	70	99	80	99	90	50	50	35
	0.0625	50	98	65	80	75	40	50	15
	0.0156	35	85	35	75	20	0	7	10
	0.0039	20	75	25	65	10	0	2	7



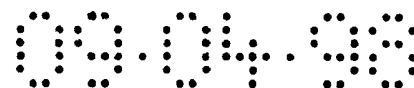
Tabulka 4d - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
32	0.25	35	85	40	65	45	45	15	20
	0.0625	15	65	20	45	25	25	3	15
	0.0156	0	25	0	15	15	15	2	7
	0.0039	0	10	0	10	0	0	2	5
33	0.25	0	10	10	0	0	0	0	15
	0.0625	0	0	5	0	0	0	0	5
	0.0156	0	15	5	0	0	0	0	0
41	0.25	65	99	75	95	70	5	35	15
	0.0625	15	98	70	85	55	15	5	10
42	0.25	65	98	70	85	45	0	25	10
	0.0625	10	98	40	60	35	0	5	7
43	0.25	5	80	75	85	25	0	7	15
	0.0625	5	65	15	70	10	0	10	5
44	0.25	90	99	80	99	60	65	15	10
	0.0625	15	90	75	90	25	0	3	8



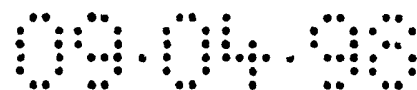
Tabulka 4d - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
45	0.25	75	100	80	100	95	80	55	35
	0.0625	55	100	90	85	80	35	10	20
46	0.25	50	98	70	85	25	0	15	15
	0.0625	10	90	35	75	15	0	15	7
47	0.25	5	100	70	100	50	5	50	30
	0.0625	20	90	40	80	25	5	5	8
48	0.25	60	100	75	90	85	99	7	70
	0.0625	45	99	80	80	90	95	7	45
49	0.25	0	10	5	50	5	0	5	5
	0.0625	0	25	0	30	0	0	5	5
50	0.25	5	90	35	60	0	0	5	7
	0.0625	5	40	5	50	0	0	3	7
51	0.25	60	100	35	85	85	85	7	65
	0.0625	30	99	30	75	20	45	5	45



Tabulka 4d - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin							
		C	D	E	F	L	P	BB	CC
52	0.25	99	100	99	100	99	100	15	95
	0.0625	55	100	85	99	100	99	10	65
53	0.25	70	100	99	100	75	75	7	75
	0.0625	25	95	50	75	25	15	5	40
54	0.25	95	100	80	99	90	90	35	80
	0.0625	65	99	50	85	70	35	7	20
55	0.25	45	99	85	90	70	35	20	20
	0.0625	20	90	35	65	15	0	10	15
56	0.25	80	100	80	99	95	100	35	90
	0.0625	60	99	95	95	85	90	7	65
57	0.25	35	100	50	85	35	15	3	17
	0.0625	15	90	35	70	20	5	2	20
58	0.25	85	100	100	99	95	95	20	85
	0.0625	65	100	85	99	90	90	5	45



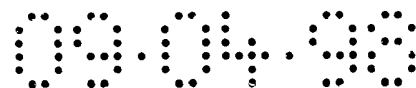
Tabulka 5a - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin			
		G	H	I	DD
1	4.5	35	40	30	10
	0.893	0	0	0	0
	0.1785	0	0	0	0
34	4.5	30	0	80	10
	0.893	0	0	0	0
	0.1785	0	0	0	0
35	4.5000	45	35	85	25
	0.8930	35	10	75	20
	0.1785	0	0	0	0
	0.8930	35	0	95	15
	0.1785	15	0	75	5
	0.0357	0	0	25	0
	0.0071	0	0	0	0
	0.0071	0	0	0	0
36	0.8930	60	65	75	25
	0.1785	25	35	50	20
	0.0357	10	15	25	5
	0.0071	0	85	0	10



Tabulka 5a - post-emergentní testy

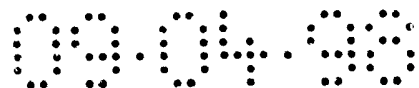
č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin			
		G	H	I	DD
37	0.8930	85	80	90	30
	0.1785	65	70	75	10
	0.0357	25	40	35	0
	0.0071	10	0	20	5
38	0.8930	5	98	85	10
	0.1785	30	95	90	10
	0.0357	25	75	85	10
	0.0071	0	65	35	10
39	0.8930	100	100	100	75
	0.1785	95	100	100	15
	0.0357	80	100	100	0
	0.0071	0	0	0	0
40	4.5000	100	98	100	25
	0.8930	65	98	98	20
	0.1785	35	80	60	15
	0.0357	0	15	20	0



Tabulka 5b - post-emergentní testy

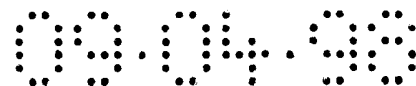
% inhibice rostlin

č.sl.	poměr 1b/A	G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
2	0.25	10	70	50	15	0	0	80	0	0
	0.0625	0	20	15	0	0	0	65	0	0
	0.0156	0	0	0	0	0	0	50	0	0
3	0.25	0	25	15	10	5	0	75	10	8
	0.0625	0	5	5	0	0	0	65	5	0
	0.0156	0	5	5	0	0	0	15	5	0
	0.0039	0	5	5	5	0	0	25	0	0
7	1	15	5	80	55	20	25	75	5	17
	0.25	5	0	35	20	5	5	65	0	5
	0.0625	0	0	5	5	0	0	60	5	0
8	0.25	5	40	60	20	25	30	55	25	12
	0.0625	20	25	35	15	20	20	45	5	6



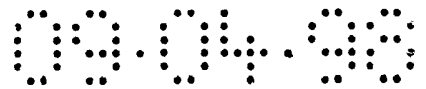
Tabulka 5b - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
	0.0156	10	25	20	10	15	10	35	5	5
	0.25	85	100	95	90	80	85	100	65	40
	0.125	55	80	90	90	75	60	95	65	20
	0.0625	70	85	85	65	60	50	85	30	10
	0.0313	25	15	70	50	30	40	50	10	5
	0.0156	40	10	65	40	20	15	45	5	5
	0.0078	25	5	60	55	10	15	40	15	7
	0.5	98	100	98	100	98	98	100	100	75
	0.25	97	100	95	97	97	97	100	100	60
	0.125	93	88	80	95	75	70	99	97	40
	0.0625	90	80	70	80	70	60	99	95	30
	0.0313	70	95	65	45	40	40	85	65	25
	0.0156	75	65	55	50	30	35	70	75	18
	0.0078	50	50	40	35	15	10	50	15	12
	0.0039	45	75	45	30	5	10	55	20	10
9	0.25	20	15	50	20	25	25	35	20	13
	0.0625	10	10	20	15	10	10	10	5	5
	0.0156	5	15	15	15	5	5	10	0	0



Tabulka 5b - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
10	0.25	20	15	25	50	10	25	90	35	10
	0.0625	10	5	15	40	10	15	55	15	7
	0.0156	5	5	10	10	0	5	40	5	0
	0.0039	0	5	5	5	0	5	25	0	0
11	0.25	15	10	50	25	5	10	60	5	6
	0.0625	5	0	50	20	0	5	25	0	0
	0.0156	0	0	5	5	0	0	10	5	0
	0.0039	0	0	5	0	0	0	5	5	0
12	0.25	50	100	95	90	85	90	100	100	30
	0.0625	25	98	65	70	60	70	100	100	25
	0.0156	20	80	50	45	40	45	98	75	23
	0.0039	15	70	35	20	35	35	100	70	22
13	0.25	95	98	100	100	90	90	100	100	20
	0.0625	65	90	98	95	75	75	100	98	15
	0.0156	20	70	75	75	40	35	100	80	14
	0.0039	25	40	55	30	30	30	90	55	8



Tabulka 5b - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
14	0.25	60	45	40	65	50	60	90	75	13
	0.0625	30	40	25	25	25	35	90	40	10
	0.0156	5	15	10	10	20	25	30	25	8
	0.0039	5	5	5	5	5	10	20	10	0
15	0.25	100	100	100	100	100	100	100	100	20
	0.0625	95	80	75	85	80	75	100	80	15
	0.0156	50	65	75	50	40	40	100	45	10
	0.0039	20	20	20	30	20	25	70	30	5
16	0.25	5	50	25	0	0	0	30	0	0
	0.0625	5	10	5	0	0	0	10	0	0
	0.0156	5	5	5	0	0	0	15	0	0
17	0.25	15	90	95	20	20	30	98	20	15
	0.0625	10	75	70	15	20	25	100	15	10
	0.0156	5	45	50	10	15	15	50	10	5
18	0.25	20	35	65	20	20	25	60	15	7
	0.0625	10	30	55	15	15	15	40	10	5
	0.0156	5	25	40	5	15	10	20	5	0



Tabulka 5b - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
19	0.25	20	50	60	20	20	25	55	15	10
	0.0625	15	30	45	15	20	20	35	5	5
	0.0156	10	25	35	15	15	10	30	10	5
20	0.25	35	98	95	25	45	40	100	25	22
	0.0625	25	80	55	20	30	35	98	20	18
	0.0156	15	40	50	15	20	25	35	10	12
21	0.25	10	30	65	25	20	25	50	20	5
	0.0625	5	15	35	15	5	15	25	15	0
	0.0156	5	10	20	15	5	5	5	5	0
22	0.25	5	40	45	20	10	15	40	10	0
	0.0625	5	35	40	15	5	15	35	0	0
	0.0156	0	20	25	10	5	5	20	10	0
23	0.25	15	75	50	15	20	25	75	10	11
	0.0625	10	65	50	15	20	15	45	5	7
	0.0156	5	30	25	10	10	5	25	5	0



Tabulka 5b - post-emergentní testy

% inhibice rostlin

č.sl.	poměr 1b/A	G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
24	0.25	25	90	65	20	25	25	95	25	20
	0.0625	20	70	70	20	20	25	80	10	19
	0.0156	5	35	55	15	15	20	75	5	7
25	0.25	40	90	65	65	35	50	95	40	16
	0.0625	30	40	60	35	25	25	40	25	7
	0.0156	15	15	50	25	10	15	15	0	5
	0.0039	5	10	10	15	5	10	10	5	0
26	0.25	35	85	60	60	35	45	85	60	17
	0.0625	25	55	55	30	25	40	50	25	10
	0.0156	0	25	40	5	10	15	15	15	0
	0.0039	0	0	5	5	0	0	10	5	0
27	0.25	30	65	90	75	25	40	100	80	13
	0.0625	20	40	75	50	15	35	90	50	10
	0.0156	10	25	35	35	5	25	70	30	8
	0.0039	10	25	25	30	10	15	75	25	7
28	0.25	10	25	60	50	15	20	85	20	8
	0.0625	5	15	20	45	5	10	75	20	5



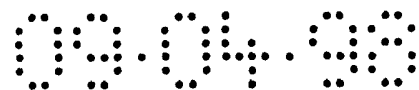
Tabulka 5b - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
	0.0156	5	5	10	10	5	5	40	15	0
	0.0039	5	10	10	15	5	5	50	10	3
29	0.25	70	95	100	95	75	70	100	100	12
	0.0625	50	90	65	70	60	60	95	100	8
	0.0156	15	70	40	25	35	45	85	60	7
	0.0039	5	25	20	20	15	20	75	35	5
30	0.25	30	75	40	65	25	25	98	60	15
	0.0625	15	40	30	40	20	20	70	40	16
	0.0156	10	20	25	35	15	20	50	25	8
	0.0039	10	20	25	20	15	20	40	15	6
31	0.25	20	95	70	75	35	55	100	75	20
	0.0625	15	75	60	60	25	40	100	60	17
	0.0156	10	60	40	20	20	30	70	20	16
	0.0039	10	50	40	15	20	35	75	15	14
32	0.25	25	20	45	65	20	25	90	50	15
	0.0625	15	15	35	25	15	20	80	25	10
	0.0156	5	10	10	10	5	5	20	10	5



Tabulka 5b - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
	0.0039	5	15	10	10	5	10	40	5	5
33	0.25	5	10	10	15	5	5	15	5	5
	0.0625	5	5	5	5	0	5	5	5	0
	0.0156	0	10	5	5	0	5	5	0	0
41	0.25	20	98	100	90	20	30	100	40	15
	0.0625	15	90	50	60	20	20	98	25	10
42	0.25	20	95	100	40	20	30	95	40	15
	0.0625	15	65	90	30	15	20	75	15	5
43	0.25	10	65	30	20	15	10	100	25	10
	0.0625	5	30	25	20	10	10	70	15	5
44	0.25	25	95	100	90	25	35	100	45	15
	0.0625	15	60	50	35	20	20	90	25	15
45	0.25	98	100	100	100	80	95	100	50	17
	0.0625	35	70	70	60	35	50	100	25	15



Tabulka 5b - post-emergentní testy

č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
46	0.25	20	95	100	70	20	15	100	45	15
	0.0625	10	60	65	45	20	5	80	25	10
47	0.25	20	95	90	70	30	20	95	65	15
	0.0625	15	90	35	55	25	15	98	40	10
48	0.25	70	65	80	98	75	65	100	60	16
	0.0625	25	35	30	80	35	35	90	15	10
49	0.25	20	10	35	60	20	20	80	20	10
	0.0625	5	5	30	45	10	10	70	10	5
50	0.25	5	60	35	25	10	10	75	15	10
	0.0625	5	15	35	15	10	10	50	10	10
51	0.25	45	75	40	80	55	45	98	20	12
	0.0625	25	95	40	45	30	45	70	20	7
52	0.25	95	100	100	98	95	100	100	100	25
	0.0625	65	95	95	95	80	90	100	98	15



Tabulka 5b - post-emergentní testy

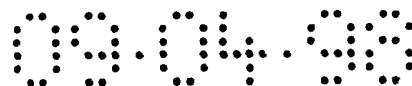
č.sl.	poměr 1b/A	% inhibice rostlin								
		G	H	I	O	T	U	V	EE	DD
53	0.25	25	90	95	80	40	45	95	98	16
	0.0625	20	75	90	40	20	20	70	60	12
54	0.25	30	90	98	98	80	70	100	75	16
	0.0625	25	90	100	70	45	75	90	25	15
55	0.25	20	70	75	65	30	20	95	15	10
	0.0625	60	90	80	100	70	70	100	45	15
56	0.25	60	90	98	98	80	85	100	98	16
	0.0625	35	90	85	75	40	55	90	70	15
57	0.25	15	55	40	40	25	15	100	15	8
	0.0625	15	30	35	10	10	10	20	10	5
58	0.25	80	95	90	85	85	85	100	65	18
	0.0625	40	90	65	80	50	40	100	50	15



Herbicidní směsi podle vynálezu jsou koncentráty, které je nutno před aplikací zředit, mohou obsahovat nejméně jednu aktivní látku a adjuvans v pevné nebo tekuté formě. Směsi jsou připravovány smíšením aktivní látky s adjuvans zahrnující ředidla, plnidla, nosiče a činidla zajišťující, že směs je ve formě dobře oddělených pevných částic, granulí, tablet, roztoků, disperzí nebo emulzí. Domníváme se tedy, že aktivní látka by měla být používána spolu s adjuvans, například dobře dělitelnou pevnou látkou, kapalinou organického původu, vodou, smáčecím činidlem, dispergačním činidlem, emulgátory nebo jejich vhodnými kombinacemi.

Domníváme se, že vhodnými smáčecí činidly jsou alkybenzen, alkylnaftalen sulfonát, estery mastných alkoholů a kyseliny sírové, aminy nebo amidy kyselin, estery kyselin s dlouhým řetězcem a izothionylchloridu sodného, estery sulfosukcinátu sodného, estery sulfátovaných nebo sulfonovaných mastných kyselin, ropné sulfonáty, sulfonáty rostlinných olejů, diterciální acetylglykoly, polyoxyethylen deriváty alkylfenolů (zvláště isooktylfenolu a nonylfenolu) a polyoxyethylen deriváty esterů vyšších mastných monokarboxylových kyselin a anhydridů hexitolu (například sorbital). Výhodnými disperganty jsou methylcelulóza, polyvinylalkohol, ligninsulfonát sodný, polymerní alkylnaftalensulfonáty, naftalen sulfonát sodný a polymethylenbisnaftalensulfonát. Smáčivé prášky jsou ve vodě dispergovatelné směsi obsahující jednu nebo více aktivních látek, inertní pevné plnidlo a jedno nebo více smáčecích a dispergačních činidel. Inertní pevná plnidla jsou obvykle minerálního původu (přírodní jíly, křemelina a syntetické minerály odvozené od oxidu křemičitého). Příklady těchto plnidel jsou kaoliny, atapulgiový jíl a syntetický křemičitan hořečnatý. Smáčivé práškové směsi podle vynálezu obvykle obsahují od 0,5 do 60 dílů (s výhodou 5-20 dílů) aktivní látky, od asi 0,25 do 25 dílů (s výhodou 1-15 dílů) smáčecího činidla, od asi 0,25 do 25 dílů (s výhodou 1,0-15 dílů) dispergantu a od 5 do asi 95 dílů (s výhodou 5-50 dílů+) inertního pevného plnidla, všechny díly brány z celkové hmotnosti směsi. Je-li to požadováno může být od asi 0,1 do 2,0 dílů pevného inertního plnidla nahrazeno antikorozní látkou nebo odpěňovadlem nebo obojím.

Další formy zahrnují práškové koncentráty obsahující od 0,1 do 60 % hmotnostních aktivní látky a vhodné plnidlo; takové prášky mohou být pro aplikaci zředěny na koncentrace od 0,1 do 10 procent hmotnostních.



Vodné suspenze nebo emulze mohou být připraveny smícháním nevodného roztoku ve vodě nerozpustné aktivní látky a emulgátoru se stejnorodou vodnou fází a homogenizací za vytvoření stabilní emulze jemných částec. Výsledná koncentrovaná vodná suspenze je charakterizována extrémně malou velikostí částic, takže je-li ředěna a použita k postřiku, je pokrytí velmi stejnorodé. Vhodné koncentrace těchto forem jsou od asi 0,1 do 60 %, s výhodou 5 -50 % hmotnosti aktivní látky, horní hranice je omezena rozpustností aktivní látky v rozpouštědle. Koncentráty jsou obvykle roztoky aktivní látky ve s vodou nemísitelných nebo jen částečně mísitelných rozpouštědlech spolu s povrchově aktivní látkou. Vhodnými rozpouštědly pro aktivní látky podle vynálezu jsou dimethylformamid, dimethylsulfoxid, N-methyl-pyrrolidon, uhlovodíky, a s vodou nemísitelné ethery, estery nebo ketony. Rozpuštěním aktivní látky v rozpouštědle mohou být připraveny vysoce koncentrované kapalné koncentráty a ty mohou být následně ředěny, například petrolejem na postřikovou koncentraci.

Taková směs koncentrátu zde pak hlavně obsahuje od asi 0,1 do 95 dílů (s výhodou 5 -60 dílů) aktivní látky, od asi 0,25 do 50 dílů (s výhodou 1 -25 dílů) povrchově aktivní látky a jak je vyžadováno od asi 5 do 95 dílů rozpouštědla, všechny díly brány s celkové hmotnosti emulgovatelného oleje.

Granule jsou fyzikálně stabilní zrnitá směs obsahující aktivní látku přilnutou k nebo rozptýlenou uvnitř základní hmoty inertního jemně zrnitého plnidla. Za účelem zlepšení uvolňování aktivní látky ze zrn plniva může být ve směsi přítomna povrchově aktivní látka. Přírodní jíly, pyrofylity, ility a vermikulit jsou použitelné skupiny zrnitých minerálních plniv. Výhodná plniva jsou porézní, absorbující, předtvarovaná zrna, například předtvarovaná a přetříděná zrna atapugitu nebo tepelně zvětšená zrna, zrna vermikulitu a jemně zrnité jíly, například kaolinové jíly, hydratovaný atapulgit nebo bentonitové jíly. Tato plnidla jsou postřikována nebo míšena s aktivní látkou za vzniku herbicidních granulí.

Granulová směs podle vynálezu může obsahovat asi od 0,1 do 30 dílů hmotnostních aktivní látky na 100 dílů hmotnostních jílu a od 0 do asi 5 dílů hmotnostních povrchově aktivní látky na 100 dílů hmotnostních zrnitého jílu.

Směsi podle vynálezu mohou také obsahovat další přísady, například umělá hnojiva, další herbicidy, další pesticidy, ochranné látky a podobně použité jako adjuvans nebo v kombinaci z některým výše zmíněným adjuvans. Chemikálie použitelné v kombinaci s aktivní látkou podle vynálezu zahrnují například triaziny,



močoviny, sulfonylmočoviny, karbamáty, acetamidy, acetanilidy, uracily, deriváty kyseliny octové a fenolu, thiol-karbamáty, triazoly, azolopyrimidiny, benzoovou kyselinu a její deriváty, nitrily, bifenyl estery, nitrobenzeny a podobně, jako jsou deriváty heterocyklů obsahujících dusík nebo síru

2-chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazin

2-chlor-4,6-bis(isopropylamino)-s-triazin

2-chlor-4,6-bis(ethylamino)-s-triazin

3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4-(3H)-on 2,2 - dioxid

3-amino-1,2,3-triazol

6,7-dihydrodipyrido(1,2, - : 2',1' - c)-pyrazidiniová sůl

5-brom-3-isopropyl-6-methyluracil

1,1' - dimethyl-4,4' -bipyridinium

2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-chinolinkarboxylová kyselina

Isopropylaminová sůl 2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl) nikotinové kyseliny

Methyl 6-(4 -isopropyl -4- methyl-5-oxo-2 -imidazolin-2 yl)-m-toluylát

Methyl 6-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2 yl)-p-toluylát

Močoviny a sulfonylmočoviny

N-(4-chlorfenoxy) fenyl -N,N -dimethylmočovina

N,N -dimethyl- N'-(3-chlor-4 -methylfenyl)močovina

3-(3,4-dichlorfenyl)-1,1-dimethylmočovina

1,3-dimethyl-3-(2 - benzothiazolyl) močovina

3-(p-chlorfenyl)-1,1-dimethylmočovina

1-butyl-3-(3,4-dichlorfenyl) -1-methylmočovina

2-chlor-N-[(4-metoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)aminokarbonyl] - benzensulfonamid

N-(2-methoxykarbonylfenylsulfonyl)-N'-(4,6-bis-difluormethoxypyridin-2-yl) močovina

methyl-2-((((4,6- dimethyl-2-pyrimidinyl)amino)karbonyl)amino)sulfonyl) benzoát

ethyl-1-[methyl2-((((4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)amino)karbonyl)amino)

sulfonyl)]benzoát



methyl-2-((4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)aminokarbonyl)aminosulfonylmethyl)
benzoát

methyl-2 -((((4-methoxy-6-methyl-1,3,5- triazin-2-yl)amino)karbonyl)amino)
sulfonyl) benzoát

Karbamáty a thiokarbamáty

2-chlorallyl diethyldithiokarbamát

S-(4-chlorbenzyl)-N,N - diethyldithiokarbamát

isopropyl N-(3 - chlorfenyl) karbamát

S-2,3-dichlorallyl N,N - diisopropylthiokarbamát

S-N,N-diisopropylthiokarbamát

S-propyl N,N-diisopropylthiokarbamát

S-2,3,3-trichlorallyl-N,N-diisopropylthiokarbamát

Acetamidy, acetanilidy, aniliny a amidy

2-chlor-N,N-diallylacetamid

N,N-dimethyl-2,2-difenylacetamid

N-(2,4-dimethylthien-3-yl)-N-(1- methoxyprop-2-yl)-2-chloracetamid

N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl-N-(2,4-dimethylthien-3-yl)-2-chloracetamid

N-(1- pyrazol-1-ylmethyl-N-(4,6-dimethylpyridin-5- yl)-2-chloracetamid

N-(2,4-dimethyl-5-[[[(trifluormethyl)sulfonyl]amino]fenyl] acetamid

N-isopropyl-2-chloracetanilid

N-isopropyl-1-(3,5,5 - cyklohexen-1-yl)-2-chloracetamid

2',6'-diethyl-N-(butoxymethyl) -2-chloracetanilid

2',6'- diethyl-N-(2 -n-propoxyethyl)-2-chloracetanilid

2',6'-dimethyl-N-(1-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetanilid

2',6'- diethyl - N - (methoxymethyl) - 2 - chloracetanilid

2'-methyl-6'-ethyl-N-(2 -methoxyprop-2-yl)-2-chloracetanilid

2'-methyl-6'-ethyl-N-(ethoxymethyl)-2-chloracetanilid

α,α,α -trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidin

N-(1,1-dimethylpropinyl)-3,5-dichlorbenzamid

Kyseliny, estery, alkoholy



2,2-dichlorpropionová kyselina
 2-methyl-4-chlorfenoxyoctová kyselina
 2,4--dichlorfenoxyoctová kyselina
 methyl-2-[4-(2,4-dichlorfenoxy)fenoxy]propionát
 3-amino-2,5-dichlorbenzoová kyselina
 2-metoxy-3,6-dichlorbenzoová kyselina
 2,3,6-trichlorfenyloctová kyselina
 N-1-naftylftalamová kyselina
 5-[2-chlor-4-(trifluormethyl) fenoxý]-2-nitrobenzoát
 4,6-dinitro-o-sek. butylfenol
 N-(fosfonomethyl) glycin a jeho soli
 butyl (R)-2-[4-[(5-(trifluormethyl)-2- pyridinyl)oxy] fenoxý] propanoát

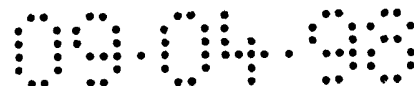
Ethery

2,4-dichlorfenol-4-nitrofenyl ether
 2-chlor- δ,δ,δ -trifluor-p-tolyl-3-ethoxy-4-nitro-difenyl ether
 5-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxý)-N-methylsulfonyl-2-nitrobenzamid
 1'-(karboethoxy)ethyl-5-[2-chlor-4-(trifluormethyl) fenoxý]-2-nitrobenzoát

Různé

2,6-dichlorbenzonitril
 mononatrium methanarzonát
 dinatrium methanarzonát
 2-(2 -chlorfenyl)methyl-4,4-dimethyl-3-isoxazolidinon
 7-oxabicyclo(2.2.1)heptan, 1-methyl-4-(1-methyl-ethyl)-2-(2-methylfenyl methoxy) -,
 exo -
 glufosinát a jeho soli
 glyfosinát a jeho soli.

Umělá hnojiva použitelná v kombinaci s aktivní látkou zahrnují například dusičnan amonný, močovinu, potaš a superfosfát. Další použitelná aditiva zahrnují materiály do jichž rostlinné organismy zapouštějí kořeny a z nichž rostou, například kompost, hnůj, humus, písek a podobně.



Příklady herbicidních forem typů popsaných výše, uvažovaných uvnitř rozsahu vynálezu, jsou ilustrovány níže uvedenými uspořádáními.

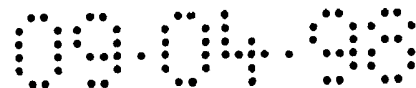
I. Emulgovatelné koncentráty

	hmotnostní <u>procento</u>
sloučenina číslo 8	11,60
Aromatic 200 (Exxon, Houston, Texas) : gamma butyrolakton (4:1)	78,40
Armul 1496 (Stepan, Winder, GA)	5,00
Armul 1505 (Stepan, Winder, GA)	5,00

II. Suspenzní koncentrát

	<u>g/l</u>
sloučenina číslo 8	206,4
propylenglykol	40,0
Atlox 4913 (ICI, Wilmington, DE)	20,0
Atlox 4896 (ICI, Wilmington, DE)	10,0
Rhodorsil 423R (Rhône Poulenc, Paříž, Francie)	1,0
Rhodopoll 23 (Rhône Poulenc, Paříž, Francie)	2,0
Phylatol (Coalite, Derbyshire, Velká Británie)	2,0
voda (demineralizovaná)	805,5

Postupujeme-li podle vynálezu jsou účinná množství sloučenin podle vynálezu aplikována do půdy obsahující semena nebo vegetativní rozmnožovací orgány nebo mohou být dodány do půdního prostředí kterýmkoli z konvenčních postupů. Aplikace kapalných nebo zrnitých pevných směsí do půdy může být provedena konvenčními metodami, například motorovým rozprašovačem, ramenovými a ručními rozstřikovači a rozprašovači. Směs může být také aplikována z letadel jako prášek nebo sprej pro svou efektivitu při nízkém dávkování. Přesné množství aktivní látky pro dané použití závisí na různých faktorech včetně druhů rostlin a stádiu jejich vývoje, půdního typu a podmínek, množství dešťových srážek a konkrétní přítomné sloučeniny. Pro účinnou



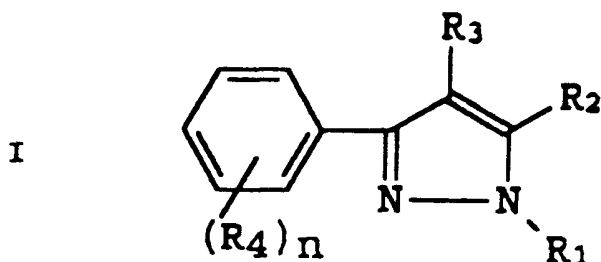
pre-emergentní aplikaci do půdy je obvykle používáno dávkování asi od 0,001 do 11,2 kg/ha, s výhodou asi od 0,01 do 0,5 kg/ha. V některých případech může být vyžadováno větší nebo menší dávkování. Odborník může z této specifikace včetně výše zmíněných příkladů snadno stanovit optimální dávkování, které je nutno použít v každém jednotlivém případě.

Termín „půda“ je zde používán ve svém nejširším významu, aby zahrnoval všechny obvyklé „půdy“ jak jsou definovány ve Websterově novém mezinárodním slovníku, druhé vydání, nezkrácené (1961). Termín tedy odpovídá jakékoli substanci nebo prostředí, ve kterém může rostlinstvo zapustit kořeny a růst a zahrnuje nejen zem, ale i kompost, hnůj, kejdu, humus, hlínu, náplavy, kal, jíl, písek a podobně, adaptované, aby podporovaly růst rostliny.

Ačkoliv byl vynález popsán s ohledem na konkrétní uspořádání, detaily těchto uspořádání nejsou chápány jako limitující. Mohou být provedeny různá ekvivalentní uspořádání, změny a modifikace bez odchýlení se od ducha a rozsahu vynálezu a rozumí se tedy, že taková to ekvivalentní uspořádání jsou součástí vynálezu.

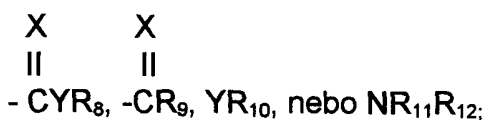
PATENTOVĚ NÁROKY

1. Sloučeniny odpovídající vzorci I:



a jejich zemědělsky přijatelné soli a hydráty, kde

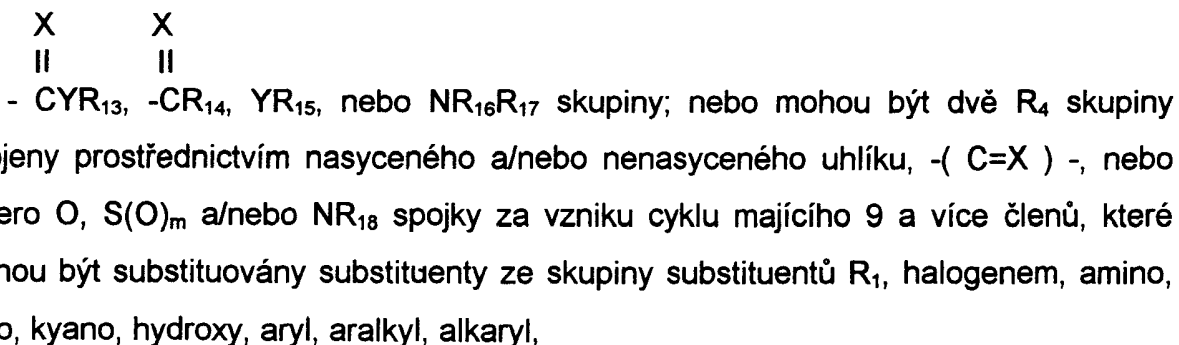
R_1 je nezávisle C_1 - C_8 alkyl; C_3 - C_8 cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkylalkyl, nebo cykloalkenylalkyl; C_2 - C_8 alkenyl, nebo alkinyl; benzyl; nebo uvedené R_1 substituované halogenem, amino, nitro, kyano, hydroxy, alkoxy, alkylthioskupinou,

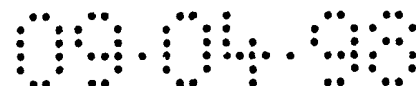


R_2 je C_1 - C_6 halogenalkyl;

R_3 je C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 halogenalkyl, CHO, nebo CH_2OH ;

R_4 substituenty jsou nezávisle ze skupiny substituentů R_1 , thioalkyl, polyalkoxyalkyl, karbamoyl, halogen, amino, nitro, kyano, hydroxy skupina, C_3 - C_{10} heterocyklus obsahující O, $S(O)_m$ a/nebo NR_{18} heteroatomy, C_6 - C_{12} aryl, aralkyl nebo alkaryl,





X X
 || ||
 -CYR₁₃, -CR₁₄, YR₁₅, nebo NR₁₆R₁₇;

X je O, S(O)_m, NR₁₉ nebo CR₂₀R₂₁;

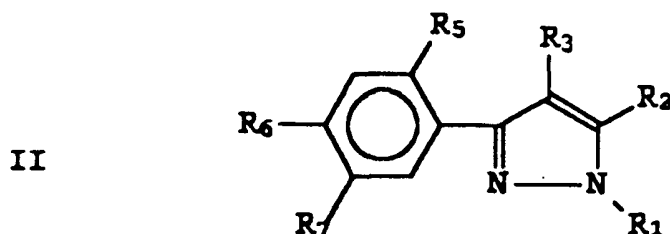
Y je O, S(O)_m, nebo NR₂₂;

R₈₋₂₂ jsou vodík, C₁-C₈ alkyl, C₃-C₈ cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkylalkyl, nebo cykloalkenylalkyl, C₂-C₈ alkenyl nebo alkynyl, benzyl, nebo uvedené substituenty ze skupiny substituentů R₁ substituované halogenem, amino, nitro, kyano, hydroxy skupinou, arylem, aralkylem, alkarylem, karboxylem, alkoxyalkylem, alkylaminem, dialkylaminem, alkoxykupinou, nebo karbamoylem;

m je 0 -2 a

n je 1-5.

2. Sloučeniny podle nároku 1 mající vzorec II:



a jejich zemědělsky přijatelné soli a hydráty, kde

R₁ je C₁-C₆ alkyl;

R₂ je C₁₋₆ halogenalkyl;

R₃ je C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ halogenalkyl, CHO nebo CH₂OH;

R₅ a R₆ jsou nezávisle halogen; a

R₇ patří do skupiny R₁,

X X
 || ||
 -CYR₈, -CR₉, -YR₁₀, nebo NR₁₁R₁₂.

3. Sloučeniny, soli a hydráty podle nároku 2, kde

R₁ je CH₃;

R₂ je CF₃;

R₃ je CH₃, CH₂F nebo CF₂H;



R₅ je F;

R₆ je Cl; a

X

||

R₇ je -CYR₈ nebo -YR₁₀.

4. Sloučeniny podle nároku 3, kde jsou uvedené sloučeniny vybrány ze skupiny sestávající z

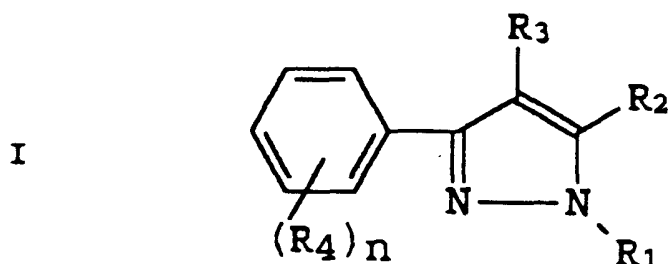
1-methylethyl esteru 2-chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] - 4-fluorbenzoové kyseliny;

ethyl esteru 2-chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny;

1-methylethyl esteru 2-chlor-5-[4-difluormethyl-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny; a

1-methylethyl esteru 2-chlor-4-fluor-5-[4-fluormethyl-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] benzoové kyseliny.

5. Herbicidní směsi zahrnující adjuvans a herbicidně účinné množství sloučeniny odpovídající vzorci I:



a jejich zemědělsky přijatelné soli a hydráty, kde

R₁ je nezávisle C₁₋₈ alkyl; C₃₋₈ cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkylalkyl, nebo cykloalkenylalkyl; C₂₋₈ alkenyl, nebo alkinyl; benzyl; nebo uvedené R₁ substituované halogenem, amino, nitro, kyano, hydroxy, alkoxy, alkylthioskupinou,

X

||

- CYR₈, -CR₉, YR₁₀, nebo NR₁₁R₁₂;



R_2 je C_1 - C_6 haloalkyl;

R_3 je C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 haloalkyl, CHO, nebo CH_2OH ;

R_4 substituenty jsou nezávisle ze skupiny substituentů R_1 , thioalkyl, polyalkoxyalkyl, karbamoyl, halogen, amino, nitro, kyano, hydroxy skupina, C_3 - C_{10} heterocyklus obsahující O, $S(O)_m$ a/nebo NR_{18} heteroatomy, C_6 - 12 aryl, aralkyl nebo alkaryl,



- CYR_{13} , $-CR_{14}$, YR_{15} , nebo $NR_{16}R_{17}$ skupiny; nebo mohou být dvě R_4 skupiny spojeny prostřednictvím nasyceného a/nebo nenasyceného uhlíku, $-(C=X)-$, nebo hetero O, $S(O)_m$ a/nebo NR_{18} spojky za vytvoření cyklu majícího 9 a více členů, které mohou být substituovány substituenty ze skupiny substituentů R_1 , halogen, amino, nitro, kyano, hydroxy, aryl, aralkyl, alkaryl,



- CYR_{13} , $-CR_{14}$, YR_{15} , nebo $NR_{16}R_{17}$;

X je O, $S(O)_m$, NR_{19} nebo $CR_{20}R_{21}$;

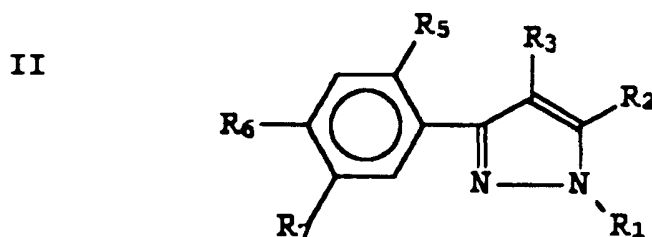
Y je O, $S(O)_m$, nebo NR_{22} ;

R_8 - R_{22} jsou vodík, C_1 - C_8 alkyl, C_3 - C_8 cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkylalkyl, nebo cykloalkenylalkyl, C_2 - C_8 alkenyl nebo alkynyl, benzyl, nebo uvedené substituenty ze skupiny substituentů R_1 substituované halogenem, amino, nitro, kyano, hydroxy skupinou, arylem, aralkylem, alkarylem, karboxylem, alkoxyalkylem, alkylaminem, dialkylaminem, alkoxykupinou, nebo karbamoylem;

m je 0 -2 a

n je 1 - 5.

6. Směsi podle nároku 5, kde sloučeniny vzorce I odpovídají vzorci II:



a jejich zemědělsky přijatelné soli a hydráty, kde



R_1 je $C_1.C_6$ alkyl;
 R_2 je $C_1.C_6$ halogenalkyl;
 R_3 je $C_1.C_6$ alkyl, $C_1.C_6$ halogenalkyl, CHO nebo CH_2OH ;
 R_5 a R_6 jsou nezávisle halogen; a
 R_7 patří do skupiny R_1 ,

$$\begin{array}{c} X \quad X \\ || \quad || \\ -CYR_8, -CR_9, -YR_{10}, \text{ nebo } NR_{11}R_{12}. \end{array}$$

7. Směsi podle nároku 6, kde ve vzorci II

R_1 je CH_3 ;
 R_2 je CF_3 ;
 R_3 je CH_3 , CH_2F nebo CF_2H ;
 R_5 je F;
 R_6 je Cl; a

$$\begin{array}{c} X \\ || \\ R_7 \text{ je } -CYR_8 \text{ nebo } -YR_{10}. \end{array}$$

8. Směsi podle nároku 7, kde uvedené sloučeniny jsou vybrány ze skupiny sestávající z

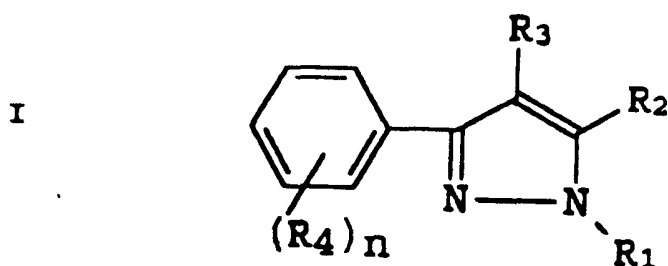
1-methylethyl esteru 2-chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny;

ethylesteru 2-chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny;

1-methylethyl esteru 2-chlor-5-[4-difluormethyl-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny; a

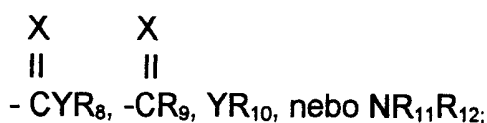
1-methylethyl esteru 2-chlor-4-fluor-5-[4-fluormethyl-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] benzoové kyseliny.

9. Způsob potírání nežádoucích rostlin v plodinách aplikací do místa jejich výskytu herbicidně účinného množství sloučeniny podle vzorce II:



a jejich zemědělsky přijatelné soli a hydráty, kde

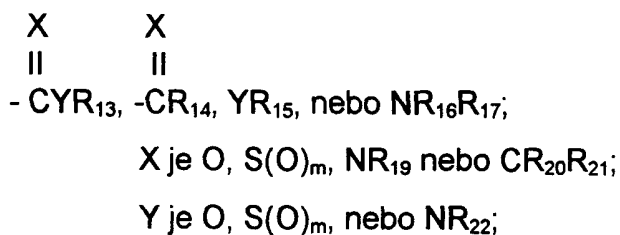
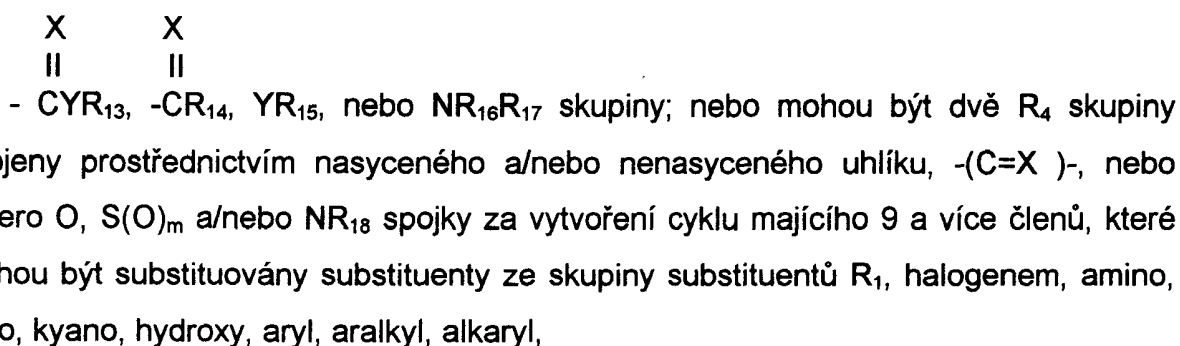
R_1 je nezávisle C_1 - C_8 alkyl; C_3 - C_8 cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkylalkyl, nebo cykloalkenylalkyl; C_2 - C_8 alkenyl, nebo alkynyl; benzyl; nebo uvedené R_1 substituované halogenem, amino, nitro, kyano, hydroxy, alkoxy, alkylthioskupinou,



R_2 je C_1 - C_6 halogenalkyl;

R_3 je C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 haloalkyl, CHO, nebo CH_2OH ;

R_4 substituenty jsou nezávisle ze skupiny substituentů R_1 , thioalkyl, polyalkoxyalkyl, karbamoyl, halogen, amino, nitro, kyano, hydroxy skupina, C_3 - 10 heterocyklus obsahující O, $S(O)_m$ a/nebo NR_{18} heteroatomy, C_6 - C_{12} aryl, aralkyl nebo alkaryl,



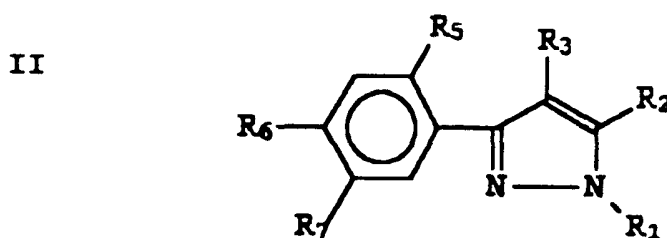


R_{8-22} jsou vodík, C_1-C_8 alkyl, C_3-C_8 cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkylalkyl, nebo cykloalkenylalkyl, C_2-C_8 alkenyl nebo alkynyl, benzyl, nebo uvedené substituenty ze skupiny substituentů R_1 substituované halogenem, amino, nitro, kyano, hydroxy skupinou, arylem, aralkylem, alkarylem, karboxylem, alkoxyalkylem, alkylaminem, dialkylaminem, alkoxykupinou, nebo karbamoylem;

m je 0-2 a

n je 1-5.

10. Způsob podle nároku 9, kde sloučeniny vzorce I jsou sloučeny odpovídající vzorci II:



a jejich zemědělsky přijatelné soli a hydráty, kde

R_1 je C_1-C_6 alkyl;

R_2 je C_1-C_6 halogenalkyl;

R_3 je C_1-C_6 alkyl, C_1-C_6 halogenalkyl, CHO nebo CH_2OH ;

R_5 a R_6 jsou nezávisle halogen; a

R_7 patří do skupiny R_1 ,

X X
|| ||

- CYR_8 , - CR_9 , - YR_{10} , nebo $NR_{11}R_{12}$.

11. Způsob podle nároku 10, kde ve sloučeninách, solích a hydrátech vzorce II

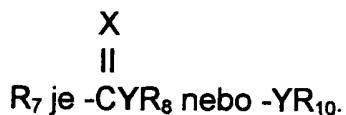
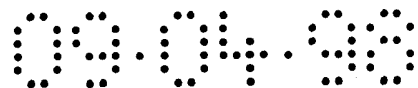
R_1 je CH_3 ;

R_2 je CF_3 ;

R_3 je CH_3 , CH_2F nebo CF_2H ;

R_5 je F;

R_6 je Cl; a



12. Způsob podle nároku 11, kde uvedené sloučeniny jsou vybrány ze skupiny sestávající z

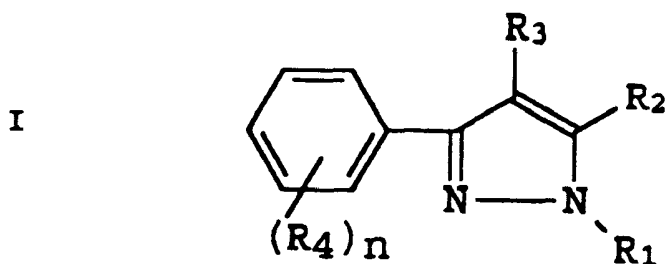
1-methylethyl esteru 2-chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny;

ethylesteru 2-chlor-5-[1,4-dimethyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny;

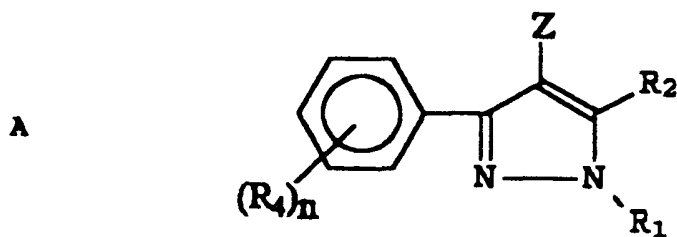
1-methylethyl esteru 2-chlor-5-[4-difluormethyl-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-4-fluorbenzoové kyseliny; a

1-methylethyl esteru 2-chlor-4-fluor-5-[4-fluormethyl-1-methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl] benzoové kyseliny.

13. Způsob přípravy sloučenin vzorce I:

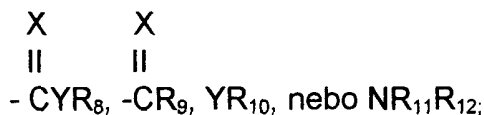


zahrnující reakci sloučeniny vzorce A:



s vhodnou bází následovanou reakcí výsledného aniontu s alkylačním činidlem nebo elektrofilem; a kde ve vzorci A a ve vzorci I,

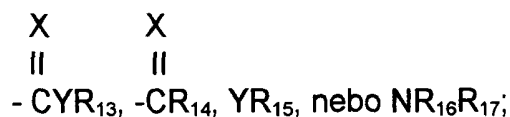
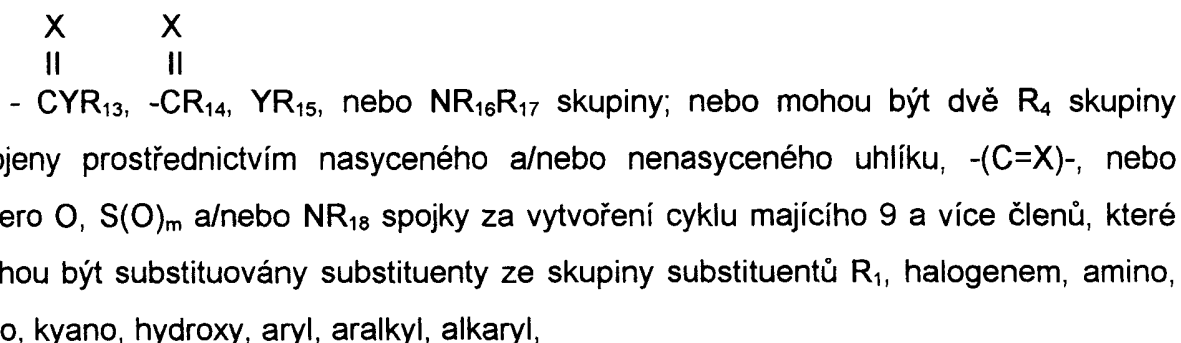
R_1 je nezávisle C_1 - C_8 alkyl; C_3 - C_8 cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkylalkyl, nebo cykloalkenylalkyl; C_2 - C_8 alkenyl, nebo alkinyl; benzyl; nebo uvedené R_1 substituované halogenem, amino, nitro, kyano, hydroxy, alkoxy, alkylthioskupinou,



R_2 je C_1 - C_6 haloalkyl;

R_3 je C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 halogenalkyl, CHO, nebo CH_2OH ;

R_4 substituenty jsou nezávisle ze skupiny substituentů R_1 , thioalkyl, polyalkoxyalkyl, karbamoyl, halogen, amino, nitro, kyano, hydroxy skupina, C_3 - C_{10} heterocyklus obsahující O, $S(O)_m$ a/nebo NR_{18} heteroatomy, C_{6-12} aryl, aralkyl nebo alkaryl,



X je O, $S(O)_m$, NR_{19} nebo $CR_{20}R_{21}$;

Y je O, $S(O)_m$, nebo NR_{22} ;

R_{8-22} jsou vodík, C_1 - C_8 alkyl, C_3 - C_8 cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkylalkyl, nebo cykloalkenylalkyl, C_2 - C_8 alkenyl nebo alkinyl, benzyl, nebo uvedené substituenty ze skupiny substituentů R_1 substituované halogenem, amino, nitro, kyano, hydroxy skupinou, arylem, aralkylem, alkarylem, karboxylem, alkoxyalkylem, alkylaminem, dialkylaminem, alkoxykupinou, nebo karbamoylem;

m je 0 -2 ;

n je 1- 5; a

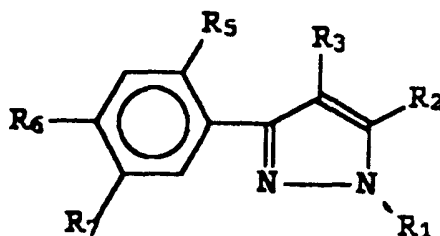
Z je chlor, brom nebo jod.



14. Způsob podle nároku 13, kde báze je vybrána ze skupiny sestávající z alkyl lithia, Grignardova činidla a jejich kombinací.

15. Způsob podle nároku 14, kde sloučeniny vzorce I jsou sloučeniny odpovídající vzorci II:

II



kde

R_1 je C_{1-6} alkyl;

R_2 je C_{1-6} haloalkyl;

R_3 je C_{1-6} alkyl, C_{1-6} haloalkyl, CHO nebo CH_2OH ;

R_5 a R_6 jsou nezávisle vodík nebo halogen; a

R_7 patří do skupiny R_1 ,

X X
|| ||

- CYR_8 , - CR_9 , - YR_{10} , nebo $NR_{11}R_{12}$.

16. Způsob podle nároku 15, kde

R_1 je CH_3 ;

R_2 je CF_3 ;

R_3 je CH_3 nebo CHO;

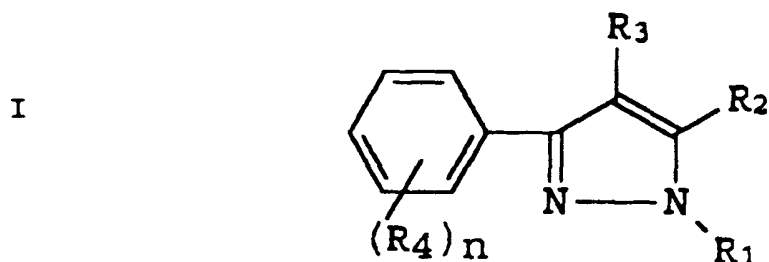
R_5 je F;

R_6 je Cl nebo vodík; a

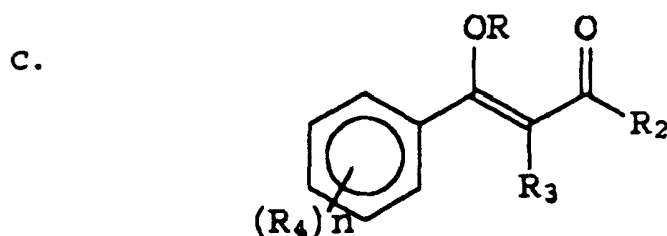
X
||

R_7 je F, - CYR_8 nebo - YR_{10} .

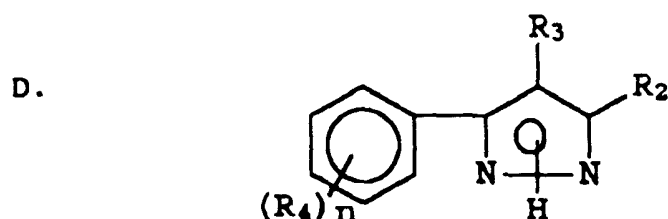
17. Způsob přípravy sloučeniny vzorce I:



zahrnující reakci vinyloetherové sloučeniny vzorce C:



se substituovaným nebo nesubstituovaným hydrazinem; za předpokladu, že je-li hydrazin nesubstituovaný, pak výsledná sloučenina vzorce D:



je podrobena reakci s alkylačním činidlem; kde ve výše uvedeném vzorci,

R je alkylová nebo arylová skupina;

R₁ je nezávisle C₁-C₈ alkyl; C₃-C₈ cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkylalkyl, nebo cykloalkenylalkyl; C₂-C₈ alkenyl, nebo alkynyl; benzyl; nebo uvedené R₁ substituované halogenem, amino, nitro, kyano, hydroxy, alkoxy, alkylthioskupinou;

R₂ je C₁-C₆ halogenalkyl;

R₃ je C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ halogenalkyl, CHO, nebo CH₂OH;

R_4 substituenty jsou nezávisle ze skupiny substituentů R_1 , thioalkyl, polyalkoxyalkyl, karbamoyl, halogen, amino, nitro, kyano, hydroxy skupina, C_3 - C_{10} heterocyklus obsahující O, $S(O)_m$ a/nebo NR_{18} heteroatomy, C_6 - C_{12} aryl, aralkyl nebo alkaryl,



- CYR_{13} , $-CR_{14}$, YR_{15} , nebo $NR_{16}R_{17}$ skupiny; nebo mohou být dvě R_4 skupiny zkombinovány prostřednictvím nasyceného a/nebo nenasyceného uhlíku, $-(C=X) -$, nebo hetero O, $S(O)_m$ a/nebo NR_{18} spojky za vytvoření cyklu majícího 9 a více členů, které mohou být substituovány substituenty ze skupiny substituentů R_1 , halogenem, amino, nitro, kyano, hydroxy, aryl, aralkyl, alkaryl,



- CYR_{13} , $-CR_{14}$, YR_{15} , nebo $NR_{16}R_{17}$;

X je O, $S(O)_m$, NR_{19} nebo $CR_{20}R_{21}$;

Y je O, $S(O)_m$, nebo NR_{22} ;

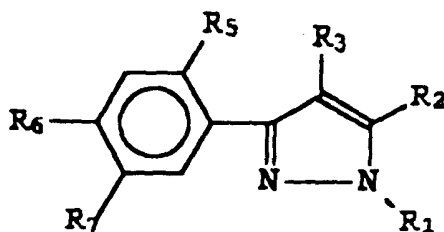
R_{8-22} jsou vodík, C_1 - C_8 alkyl, C_3 - C_8 cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkylalkyl, nebo cykloalkenylalkyl, C_2 - C_8 alkenyl nebo alkynyl, benzyl, nebo uvedené substituenty ze skupiny substituentů R_1 substituované halogenem, amino, nitro, kyano, hydroxy skupinou, arylem, aralkylem, alkarylem, karboxylem, alkoxyalkylem, alkylaminem, dialkylaminem, alkoxykupinou, nebo karbamoylem;

m je 0 -2 a

n je 1- 5.

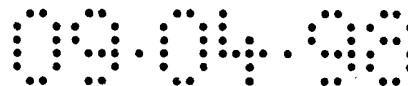
18. Způsob podle nároku 17, kde sloučeniny vzorce I jsou sloučeniny odpovídající vzorci II:

II



kde

R_1 je C_1 - C_6 alkyl;



R_2 je C_1 - C_6 haloalkyl;

R_3 je C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 halogenalkyl, CHO nebo CH_2OH ;

R_5 a R_6 jsou nezávisle halogen nebo vodík; a

R_7 je ze skupiny R_1 , vodík, halogen,



$-CYR_8$, $-CR_9$, $-YR_{10}$, nebo $NR_{11}R_{12}$.

19. Způsob podle nároku 18, kde

R_1 je CH_3 ;

R_2 je CF_3 ;

R_3 je CH_3 , CH_2F nebo CF_2H ;

R_5 je F nebo vodík;

R_6 je Cl; a



R_7 je vodík, $-CYR_8$ nebo $-YR_{10}$.