



УКРАЇНА

(19) UA (11) 26891 (13) C1

(51)6 C 07 C 69/92; A 01 N 37/40

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІД

(54) (S)-ЕНАНТІОМЕР АБО РАЦЕМАТ ПОХІДНОЇ 2-ХЛОР-5-(2-ХЛОР-4-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНОКСИ)БЕНЗОАТУ, ЩО МАЄ ГЕРБИЦИДНУ АКТИВНІСТЬ

1

2

(20) 93002161, 14.09.93

(21) 5010015/SU

(22) 15.11.91

(24) 29.12.99

(31) 6610/88

(32) 27.12.88

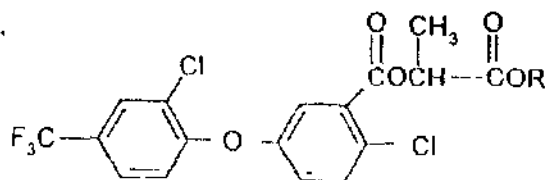
(33) HU

(46) 29.12.99. Бюл. № 8

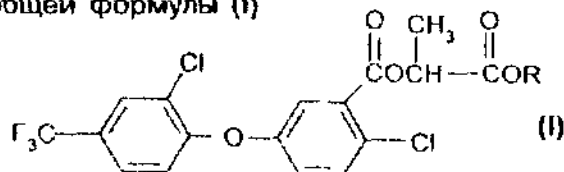
(56) 1. Патент ФРГ № 3029728,
кл. С 07 С 69/92, опубл. 1981.2. Заявка EP № 0020052,
кл. С 07 С 79/46.(72) Бакош Йожеф (HU), Хейл Балінт (HU),
Тот Імре (HU), Едеш Бела (HU), Гебхард
Іштван (HU), Біхари Ференц (HU), Дурко
Анна (HU), Ейферт Дьюла (HU), Кірай Існьо
(HU), Конок Ева (HU), Лукач Ласло (HU),
Месарш Агнеш (HU), Радвані Бела (HU),
Шарош Лайош (HU)

(73) БУДАПЕШТІ ВЕДЬІМЮВЕК (HU)

(57) (S)-энантиомер или рацемат производного 2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоата общей формулы

где R – метил или этил,
обладающий гербицидной активностью.

Изобретение относится к обладающим гербицидной активностью новым (S)- и (RS)-1-алкоксикарбонилэтил-2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоатам общей формулы (I)



в которой R означает метил или этил. Эти соединения ранее не были описаны в литературе и могут применяться в сельском хозяйстве.

Предметом изобретения являются следующие четыре соединения:

(S)-1-метоксикарбонилэтил-2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоат (соединение 1);

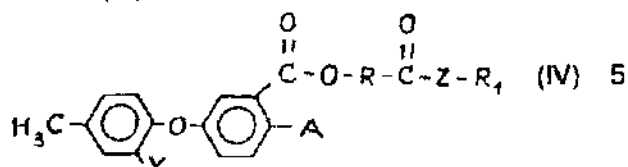
(RS)-1-метоксикарбонилэтил-2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоат (соединение 2);

(S)-1-этоксикарбонилэтил-2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоат (соединение 3);

(RS)-1-этоксикарбонилэтил-2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоат (соединение 4).

(19) UA (11) 26891 (13) C1

Замещенные производные дифенилового эфира общей формулы (IV)



в которой А означает атом галогена или циано-группу;

X – атом водорода или галогена;

Y – предпочтительно атом водорода или галогена;

Z – атом кислорода или серы;

R – предпочтительно C₁₋₃-алкилен, замещенный C₁₋₄-алкилом;

R₁ – предпочтительно C₁₋₁₀-алкил [1].

Хотя соединения общей формулы (I) в соответствии с настоящей заявкой подпадают под общую формулу (IV) [1], лишь одно соединение, а именно (RS)-1'-этоксикарбонилэтил-2-бром-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоат. Ни (S)-энантиомеры, ни рацематы соединений в соответствии с изобретением, ни их физические, химические и гербицидные свойства, ни их получение не описаны в этом патенте. Следовательно, эти соединения не были получены ранее и поэтому они являются новыми.

Известно, что существует постоянная потребность в новых соединениях, способных тормозить рост нежелательной растительности. Основная задача научных исследований сводится к разработке способа селективного торможения развития сорняков наиболее распространенных культур, таких как пшеница, кукуруза, рис, соя или хлопчатник, поскольку неконтролируемый рост сорняков приводит к существенному снижению урожайности, в результате чего падают доходы фермеров и возрастают расходы потребителей.

В ходе исследований в области защиты растений было установлено, что соединения в соответствии с изобретением обладают значительно более высокой гербицидной активностью и селективностью по сравнению с аналогичными известными соединениями. Для сравнения использовались аналогичные по строению (RS)-1-этоксикарбонилэтил-2-бром-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоат (соединение А) и выпускаемый в промышленном масштабе (RS)-1'-этоксикарбонилэтил-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)-2-нитробензоат (соединение В) [2]; а также R-антиподы соединений в соответствии с изобретением, а именно (R)-1'-метоксикарбонилэтил-2-хлор-5-(2-хлор-4-трифтор-

метилфенокси)бензоат (соединение С) и (R)-1'-этоксикарбонилэтил-2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоат (соединение D).

В ходе исследований было установлено, что по гербицидной активности (доза, при которой гербицидный эффект превышает 90%) четыре соединения в соответствии с изобретением, т.е. соединения 1-4, в 3-10 раз превосходят соединения А, В, С и D (см. табл.1), а их пороговые расходы по селективности в 2-4 раза выше соответствующих значений для соединений А, В, С и D (см. табл.2). Для соединений А, В, С и D дозы, при которых гербицидная активность превышает 90% (табл.1) и пороговые расходы по селективности относительно отдельных сорняков и культурных растений (табл.2) близки между собой. Названия и условные обозначения сорняков (a-h) и культурных растений (с-е) приведены в примере 12.

Предлагаемые пороговые расходы по селективности для соединений А, В, С и D близки по величинам к дозам, при которых гербицидная эффективность превышает 90%, вследствие чего гербицидное действие этих соединений на сорняки в присутствии культурных растений становится весьма проблематичным. Значительно более высокая эффективность соединений 1-4, замещенных хлором в 2-положении, по сравнению с соединениями, замещенными нитро-группой, является удивительной и неожиданной для специалистов в данной области.

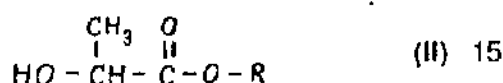
Данные результатов биологических испытаний соединений в соответствии с изобретением свидетельствуют о значительном прогрессе в данной области в том плане, что дозы (г/га), при которых гербицидная активность превышает 90%, в случае (RS)-изомеров в 1,5-3, а в случае (R)-антипода в 3-10 раз выше, чем при использовании (S)-антипода.

Было обнаружено, что дозы, при которых гербицидная активность превосходит 90%, для (R)-антиподов близки к пороговому расходу по селективности. Поэтому (R)-антиподы нельзя использовать в качестве гербицидов при обработке культурных растений.

На основании данных по гербицидной активности и селективности соединений 1, 2, 3 и 4 в соответствии с изобретением (в особенности с учетом гербицидного поведения соединений А, В, С и D) можно сделать вывод, что их исключительно высокие гербицидная активность и селективность, а также высокие возможности

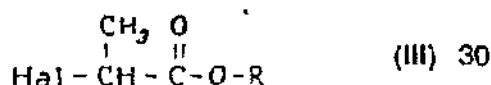
их использования, обусловленные сочетанием указанных характеристик, что является совершенно неожиданным для специалистов в данной области, присущи лишь этим соединениям и не характерны для соединений аналогичного строения.

Соединения общей формулы (I), у которых R означает метил или этил, могут быть получены известными способами, например, путем а) взаимодействия (S)-энантиомера или рацемата эфира молочной кислоты общей формулы (II)



в которой R означает метил или этил с, по меньшей мере, стехиометрическим количеством галоида, галоидангидрида, предпочтительно хлорангидрида 2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоила, желательно в присутствии кислотосвязывающего средства, или

б) взаимодействия (S)-энантиомера или рацемата алкил-2-галоидпропионата общей формулы (III)



в которой R означает метил или этил, а Hal - атом хлора или брома, с 2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензойной кислотой, предпочтительно в присутствии аза-соединения, например, 1,5-дизабицикло[5,4,0]ундек-5-ена (DBU).

Для проведения указанных реакций можно использовать любой инертный растворитель. Подходящими растворителями являются, в частности, пентан, гексан, гептан, циклогексан, петролейный эфир, газолин, лигроин, бензол, толуол, ксилол, дихлорметан, дихлорэтан, хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол, сдихлорбензол, диэтиловый эфир, дибутиловый эфир, этиленгликоль, диметиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан, ацетон, метилизобутилкетон, метилацетат, этилацетат, ацетонитрил, пропионитрил, диметилформамид (ДМФА), N-метилпирролидон, диметилсульфоксид (ДМСО), тетраметилсульфон или триамид гексаметилфосфорной кислоты. В качестве кислотосвязывающих агентов могут использоваться гидроксиды, гидрокарбонаты, карбонаты и алкоксиды щелочных металлов, а также алифатические, ароматические или гетероциклические амины.

По предпочтительному варианту осуществления изобретения реакцию проводят беря исходные соединения примерно в эквимольных количествах, в интервале температур от -20°C до температуры кипения реакционной смеси. Предпочтительно раствор 2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензойной кислоты или ее хлорангидрида добавляют порциями при температуре -20 – $+35^{\circ}\text{C}$ и после окончания добавления реакционную смесь кипятят с обратным холодильником при перемешивании до окончания протекания реакции. После охлаждения раствор промывают разбавленной кислотой, затем разбавленным основанием и наконец водой, и фазы разделяют. Целевой продукт может быть получен любым известным способом, например путем отгонки растворителя

Промежуточные продукты, используемые для синтеза соединений общей формулы (I), являются известными соединениями. Некоторые из них получают в промышленном масштабе.

2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензойная кислота и ее хлорангидрид могут быть получены по известному способу. (RS)- и (S)-молочная кислоты, их метиловые и этиловые эфиры, а также метил- и этил-(RS)-2-галоидпропионаты выпускаются промышленностью

Предлагаемые в соответствии с изобретением новые соединения могут входить в композиции, используемые для пред- или послевсходовой обработки. Расход активного компонента может варьироваться в зависимости от качества почвы, метеорологических условий, вида сорняков и др. факторов в пределах 10–500, предпочтительно 15–50 г/га. Расход жидкости для опрыскивания может составлять 50–1000, предпочтительно 50–500 л/га.

Пример 1. Получение (S)-1'-метоксикарбонилэтил-2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоата (соединение 1).

В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, загружали 23,2 г (0,2229 моль) метил-(S)-лактата ($[\alpha]_D^{20} = -8,97^{\circ}$ (чистого)), 18,1 мл (0,2229 моль) пиридина и 100 мл безводного бензола. Смесь охлаждали до 10°C и добавляли к ней по каплям при перемешивании раствор 82,25 г (0,2229 моль) 2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоилхлорида в 100 мл бензола

Реакция протекает с выделением большого количества тепла, и поэтому добавление необходимо осуществлять с такой

скоростью, чтобы температура реакционной смеси оставалась (при внешнем охлаждении) в пределах 10–20°C. После окончания добавления суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч, после чего дважды промывали 3%-ной соляной кислотой порциями по 100 мл, затем 100 мл 3%-ного раствора гидрокарбоната натрия и наконец 100 мл воды. Бензольный слой высушивали над безводным сульфатом магния, после чего бензол отгоняли в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, в результате чего получали целевое соединение в виде маслянистой жидкости в количестве 73,3 г (75,2%).

Мол.м. 436,9.

Цвет и форма: бледно-желтая маслянистая жидкость.

$[\alpha]_D^{20} = +14,16^\circ$ (с 3,39, бензол).

$n_D^{20} = 1,5310$.

Масс-спектр полученного продукта имел следующие характеристические фрагменты:

m/e (r.i.) = 436 (230) = $F_3C(Cl)C_6H_4OC_6H_4(Cl)COOCH(CH_3)COOCH_3$
333 (1000) = $F_3C(Cl)C_6H_4OC_6H_4(Cl)CO$
 1H -ЯМР ($CDCl_3$): δ 1,53 (д, 3H), 3,70 (с, 3H), 5,27 (кв, 1H), 6,88–7,68 м.д. (комплекс.м., 6H).

^{13}C -ЯМР ($CDCl_3$): δ 155,0 (с, C-1), 132,8 (с, C-2), 128,5 (кв, 3J (FCCC) = 3,6 Гц, C-3), 125,5 (кв., 3J (FCCC) = 3,6 Гц, C-5), 119,8 (с, C-6), 122,45 (кв., J (FC) = 238 Гц, CF₃), 154,2 (с, C-1), 122,0 (с, C-2), 131 (с, C-3), 129,5 (с, C-4), 126,1 (с, C-6), 123,1 (с, C-6), 170,8 (с, COOCH), 164,0 (с, COOCH₃), 52,5 (с, OCH₃), 16,9 (с, CH₃), 70,0 м.д. (с, CH).

Пример 2. Получение (RS)-1-метоксикарбонилэтил-2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоата (соединение 2).

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, загружали 20 г (0,1921 моль) метил-(RS)-лактата, 21,3 г (0,2113 моль) триэтиламина и 100 мл безводного толуола. После охлаждения реакционной смеси до 0–10°C к ней при перемешивании добавляли по каплям раствор 70,9 г (0,1921 моль) 2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоилхлорида в 100 мл толуола. После окончания добавления суспензию перемешивали при 20–30°C в течение 3 ч и затем последовательно дважды промывали 3%-ным раствором соляной кислоты (порциями по 100 мл), насыщенным раствором хлорида натрия, 100 мл 3%-ного раствора гидрокарбоната нат-

рия, насыщенного хлоридом натрия, и наконец водой. После высушивания толуольного раствора над безводным сульфатом натрия толуол отгоняли в вакууме создаваемым водоструйным насосом, получая в результате целевое соединение в виде маслянистой жидкости светло-желтого цвета в количестве 80,2 г (95,6%).

Мол.м.: 436,9.

Цвет и форма: светло-желтая маслянистая жидкость.

$n_D^{20} = 1,5305$.

Масс-спектр полученного продукта имел следующие характеристические фрагменты:

m/e (r.i.) = 436 (230) = $F_3C(Cl)C_6H_4OC_6H_4(Cl)COOCH(CH_3)COOCH_3$
333 (1000) = $F_3C(Cl)C_6H_4OC_6H_4(Cl)CO$
 1H -ЯМР ($CDCl_3$): δ 1,53 (д, 3H), 3,70 (с, 3H), 5,27 (кв, 1H), 6,88 м.д. (компл. м., 6H).

^{13}C -ЯМР ($CDCl_3$): δ 155,0 (с, C-1), 132,8 (с, C-2), 128,5 (кв. 3J (FCCC) = 3,6 Гц, C-3), 125,5 (кв. 3J (FCCC) = 3,6 Гц, C-5), 119,8 (с, C-6), 122,45 (кв. J (FC) = 238 Гц, CF₃), 154,2 (с, C-1), 122,0 (с, C-2), 131 (с, C-3), 129,5 (с, C-4), 126,1 (с, C-5), 123,1 (с, C-6), 170,8 (с, COOCH), 164,0 (с, COOCH₃), 52,5 (с, OCH₃), 16,9 (с, CH₃), 70,0 м.д. (с, CH).

Пример 3. Получение (S)-1-этоксикарбонилэтил-2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоата (соединение 3).

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, загружали 48,3 мл (0,426 моль) этил-(S)-лактата ($[\alpha]_D^{20} = -12^\circ$, чистый), 150 мл бензола и 34,5 мл (0,426 моль) пиридина. После охлаждения гомогенного раствора до 10°C к нему добавляли по каплям и поддерживая за счет внешнего охлаждения температуру реакционной смеси, равной 10–20°C, раствор 157,2 г (0,426 моль) 2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоилхлорида в 300 мл бензола. После перемешивания реакционной смеси в течение еще 12 ч при 20–30°C к суспензии добавляли 200 мл 30%-ной соляной кислоты и после непродолжительного перемешивания отделяли бензольный слой. После последовательной промывки органической фазы два раза 3%-ной соляной кислотой порциями по 200 мл. 200 мл 3%-ного раствора карбоната натрия и два раза водой порциями по 200 мл бензольный слой высушивали над сульфатом магния.

Большую часть растворителя отгоняли при атмосферном давлении, а остаток в

вакууме, создаваемом водоструйным насосом. В результате получали 175 г (91,1%) целевого соединения в виде маслянистой жидкости желтого цвета.

Мол.м.: 450,9.

Цвет и форма: маслянистая жидкость желтого цвета.

$[\alpha]_D^{20} = +12,72^\circ$ (с, 5,975, бензол).

$n_D^{20} = 1,5267$.

Масс-спектр полученного продукта имел следующие характеристические фрагменты:

m/e (r.i.) = 450 (270) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(Cl)COOCH(CH_3)COOC_2H_5$
333 (1000) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(Cl)CO$
270(100) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3$
 1H -ЯМР ($CDCl_3$): 1,17 (тр, 3H), 1,51 (д, 2H), 4,13 (кв, 2H), 5,20 (кв, 1H), 6,87-7,65 м.д. (компл. м., 6H).

^{13}C -ЯМР ($CDCl_3$): δ 154,3 (с, C-1), 132,8 (с, C-2), 128,4 (кв, 3J (FCCC) = 3,6 Гц, C-3), 125,5 (кв, 3J (FCCC) = 3,6 Гц, C-5), 119,9 (с, C-6), 122,4 (кв, J (FC) = 238 Гц, CF₃), 154,3 (с, C-1), 122,0 (с, C-2), 131,2 (с, C-3), 129,4 (с, C-4), 126,1 (с, C-5), 123,1 (с, C-6), 170,3 (с, COOCH), 164,0 (с, COOCH₂CH₃), 61,6 (с, OCH₂), 14,1 (с, CH₂CH₃), 16,9 (с, CH₃), 70,1 м.д. (с, CH).

П р и м е р 4. Получение (RS)-1-этоксикарбонилэтил-2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоата (соединение 4).

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, загружали 60 г (0,1709 моль) 2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензойной кислоты, 250 мл бензола, 28,1 г DBU (0,1709 моль, 93%-ный продукт) и 22,1 мл (0,1709 моль) этил-2-бромпропionate. Реакционную смесь нагревали до кипения и кипятили в течение 14 ч с обратным холодильником. После охлаждения реакционную смесь последовательно промывали 50 мл 3%-ной соляной кислоты, 50 мл 3%-ного раствора гидроксида натрия и дважды водой (порциями по 50 мл). После высушивания органической фазы над сульфатом магния растворитель отгоняли вначале при атмосферном, а затем при пониженном давлении. В результате получали 75,4 г (87,6%) целевого соединения в виде маслянистой жидкости желтого цвета.

Мол.м.: 450,9.

Цвет и форма: маслянистая жидкость желтого цвета.

$n_D^{20} = 1,5261$.

Масс-спектр полученного продукта имел следующие характеристические фрагменты:

m/e (r.i.) = 450 (270) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(Cl)COOCH(CH_3)COOC_2H_5$
333 (1000) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(Cl)CO$
270(100) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3$

1H -ЯМР ($CDCl_3$): δ 1,17 (тр, 3H), 1,51 (д, 3H), 4,13 (кв, 2H), 5,20 (кв, 1H), 6,87-7,65 м.д. (компл. м., 6H).

^{13}C -ЯМР ($CDCl_3$): δ 154,3 (с, C-1), 132,8 (с, C-2), 128,4 (кв, 3J (FCCC) = 3,6 Гц, C-3), 125,5 (кв, 3J (FCCC) = 3,6 Гц, C-5), 119,9 (с, C-6), 122,4 (кв, J (FC) = 238 Гц, CF₃), 154,3 (с, C-1), 122,0 (с, C-2), 131,2 (с, C-3), 129,4 (с, C-4), 126,1 (с, C-5), 123,1 (с, C-6), 170,3 (с, COOCH), 164,0 (с, COOCH₂CH₃), 61,6 (с, OCH₂), 14,1 (с, CH₂CH₃), 16,9 (с, CH₃), 70,1 м.д. (с, CH).

П р и м е р 5. Получение (R)-1-(метоксикарбонил)этил-2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоата (соединение C).

Указанное соединение получали таким же образом, как и в примере 1, используя вместо метил-(S)-лактата метил-(R)-лактат. Выход: 91,3%; мол.м. 436,9, цвет и форма: маслянистая жидкость желтого цвета, $[\alpha]_D^{20} = -14,27^\circ$ (с 3,39, бензол), $n_D^{20} = 1,5310$.

Характеристические фрагменты масс-спектра полученного продукта и характеристики 1H - и ^{13}C -ЯМР-спектров такие же, как и у (S)-энантиомера в соответствии с примером 1.

П р и м е р 6. Получение (R)-1-(этоксикарбонил)этил-2-хлор-5-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)бензоата (соединение D).

Указанное соединение получали таким же образом, как в примере 3, используя вместо этил-(S)-лактата этил-(R)-лактат. Выход: 89%, молекулярный вес: 450,9; цвет и форма: маслянистая жидкость желтого цвета; $[\alpha]_D^{20} = -13,97^\circ$ (с 4,08, бензол); $n_D^{20} = 1,5382$.

Характеристические фрагменты масс-спектра полученного продукта и характеристики 1H - и ^{13}C -ЯМР-спектров такие же, как и у (S)-энантиомера в примере 3.

П р и м е р 7. а) Получение концентрата эмульсии (20 ЕС), мас. %:

Соединение 2	20
2-Этоксизтанол	10
Циклогексанон	35
• Эмульсоген EL 360(1)	7
Тензиофикс CD(2)	3
Ксилон	25

(1): этоксилированное касторовое масло.

(2): этоксилированный спирт кокосового ореха.

Эмульсоген EL 360 и тензиофикс CD 5 растворяли в смеси 2-этоксиэтанола, циклогексанола и ксилола, затем вводили в систему активный компонент (соединение 2) и раствор перемешивали в течение 2 ч.

б) Получение концентрата эмульсии (35 ЕС), мас. %:

Соединение 3	35
Циклогексанон	10
Тензиофикс CG 21(1)	2
Тензиофикс В 7453(2)	8
Ксилол	45

(1): смесь этоксилированного жирного спирта, этоксилированного нонилфенола и их фосфатов:

(2): раствор додецилбензолсульфоната кальция, этоксилированного нонилфенола и этоксилированного и пропоксилированного нонилфенола в н-бутаноле.

Процесс проводили как в примере 7а).

Аналогичным образом могут быть получены композиции, содержащие в качестве активного компонента другие соединения в соответствии с изобретением.

Пример 8. Получение микрогранулятора, мас. %:

Соединение 4	0,1
Циклогексанон	5,0
Бентонит	94,9

Раствор активного компонента (соединение 4) в циклогексаноне напыляли на предварительно измельченный до размера частиц 50 мкм бентонит и помещали обработанный таким образом материал во вращающийся барабан. Перемешивание продолжали в течение часа. За это время циклогексанон испарялся.

Аналогичным образом могут быть получены композиции, содержащие в качестве активного вещества другие соединения в соответствии с изобретением.

Пример 9. Получение диспергирующегося в воде гранулята (WC), мас. %:

Соединение 1	50
Сав-О-Ш № 5 (1)	5
Атлокс 4862 (2)	3
Полифон 0 (3)	6
Геропен 1N (4)	5
Каолин	31

(1) аморфный диоксид кремния,

(2) продукт конденсации нафталинсульфоната и формальдегида,

(3) связующее (лигнинсульфонат натрия),

(4) изопропилнафталинсульфонат.

В ступке смешивают активный компонент, аморфный диоксид кремния, диспергатор атлокс 4862, смачиватель геропен 1 и каолин. Смесь измельчают таким

образом, чтобы содержание частиц с диаметром более 44 мкм не превышало 0,5%. Приготовленный порошок смешивают в смесителе с водным раствором связующего полимера 0 и получают в экструдере гранулы диаметром 1 мм, которые высушивают в потоке воздуха.

Аналогичным образом могут быть получены композиции, содержащие другие соединения.

Пример 10. Биологические (гербицидные) испытания.

Настоящий пример иллюстрирует гербицидную активность и селективность четырех соединений в соответствии с изобретением, которые сравниваются с соответствующими величинами аналогичных построению (RS)-1-этоксикарбонилэтил-2-бром-5-(2-хлор-4-трифторметилфеноксифенокси)-2-нитробензоата (соединение А) и выпускаемого промышленностью (RS)-1-этоксикарбонилэтил-5-(2-хлор-4-трифторметилфеноксифенокси)-2-нитробензоата (соединение В).

В зависимости от вида растений 20-60 семян высевали в пластиковые горшочки на глубину 0,5 см, почву при необходимости опрыскивали водой и горшочки выдерживали при оптимальных температуре и освещении. После появления у сорняков 2-4 или у культурных растений 3-6 листьев их опрыскивали испытуемой композицией при расходе активного компонента 5, 15, 45, 135, 405 или 1215 г/га. Оценку результатов проводили на 10 день после обработки, для чего определяли процент погибших растений (L.Banki: Bioassay of Pesticides in the Laboratory, Akademiai Kiado, Budapest, Hungary, 1978) и из полученных данных с помощью пробит анализа (D.J.Finney: Probit Analysis. Cambridge, University Press, 2-е изд.) рассчитывали дозу, необходимую для уничтожения более 90% растений. Одновременно определяли селективные пороговые значения относительно культурных растений, т.е. максимальные дозы, не оказывающие вредного воздействия на культурные растения. Полученные результаты приведены в табл.1 и 2.

В табл.1 и 2 используются следующие сокращения:

- а) ширица запрокинутая;
- б) паслен черный;
- с) портулак огородный;
- д) ромашка непахнущая;
- е) дурман вонючий;
- ф) марь;
- г) рис;
- h) пшеница озимая;

- i) ячмень обыкновенный;
- j) соя.

П р и м е р 11. Полевые испытания.

Опыты проводились с использованием соединений 1, 2, 3 и 4 в соответствии с изобретением и сравнительных соединений А, В, С и D на озимой пшенице сорта *Auroga* на делянках площадью 20 м². Каждый опыт повторяли по 4 раза. Соединения, испытывавшиеся в этих опытах, использовались в виде композиций, полученных в примерах 7а. На делянках, на которых проводились опыты, были обнаружены следующие сорняки: *Anthemis arvensis*, *Convolvulus arvensis*, *Matricaria inodora*, *Veronica heberifolia* и *Stellaria media*. Опрыскивание осуществляли 23 марта, когда *Stellaria media* начинала цвести, а другие сорняки достигали в высоту максимум 10 см. Оценку гербицидной активности проводили в конце третьей недели после опрыскивания (L.Banki: Bioassay of Pesticides in the Laboratory, Akademiai Kiado,

Budapest, Hungary, 1978). За исключением *Stellaria media* процент гибели всех остальных сорняков во всех опытах составлял 100%. В отношении *Stellaria media* имело место сильное различие в гербицидной активности соединений в соответствии с изобретением и сравнительных соединений. Соединения в соответствии с изобретением оказывали сильное гербицидное действие на *Stellaria media*, тогда как сравнительные соединения не проявляли по отношению к ней никакой активности.

Заращение делянок, обработанных сравнительными соединениями в количестве 50 г/га, *Stellaria media* достигало 50%. Соединения в соответствии с изобретением значительно отличались от сравнительных соединений и по фитотоксичности по отношению к озимой пшенице.

Данные, полученные в опытах на озимой пшенице и *Stellaria media* представлены в табл.3.

Таблица 1

Соедине- ние	R	Конфигу- рация	Дозы, необходимые для достижения гербицидной активности более 90%, г/га							
			a	b	c	d	e	f	g	h
1	Me	S	15	20	20	30	50	50	1	5
2	Me	RS	30	30	40	60	150	150	4	10
3	Et	S	20	25	20	40	50	50	3	10
4	Et	RS	40	35	40	85	150	450	5	15
A	Et	RS	50	100	55	120	200	500	20	50
B	Et	RS	50	100	50	130	250	500	30	50
C	Me	R	60	100	55	120	220	500	25	50
D	Et	R	60	100	55	125	200	500	25	50

Т а б л и ц а 2

Соедине- ние	R	Конфигу- рация	Пороговые значения селективности, г/га			
			i	j	k	l
1	Me	S	200	150	150	100
2	Me	RS	250	200	150	100
3	Et	S	250	200	150	100
4	Et	RS	300	250	200	100
A	Et	RS	190	50	60	60
B	Et	RS	150	75	50	30
C	Me	R	250	200	150	100
D	Et	R	250	250	200	100

Т а б л и ц а 3

Соедине- ние	Доза, г/га	R	Конфигу- рация	Гибель растений, г/га	
				Озимая пшеница	Stellaria media
1	25	Me	S	0	65
	50			0	100
	100			0	100
2	25	Me	RS	0	45
	50			0	100
	100			0	100
3	25	Et	S	0	70
	50			0	100
	100			0	100
4	25	Et	RS	0	50
	50			0	90
	100			0	100
A	25	Et	RS	0	0
	50			0	0
	100			15	0
B	25	Et	RS	0	0
	50			0	0
	100			10	0
C	25	Me	R	0	0
	50			0	0
	100			25	0
D	25	Et	R	0	0
	50			0	0
	100			20	0

Упорядник

Техред М. Келемеш

Коректор М. Самборська

Замовлення 538

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

