



УКРАЇНА

(19) UA (11) 45943 (13) C2

(51) B C07D261/08, A01N43/72

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) ПОХІДНІ 4-БЕНЗОЇЛІЗОКСАЗОЛУ, СПОСІБ ЇХ ОДЕРЖАННЯ (ВАРІАНТИ), ГЕРБИЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ З БУР'ЯНАМИ**

1

2

(21) 93002593

(22) 18 06 1993

(24) 15 05 2002

(31) 9116834

(32) 05 08 1991

(33) GB

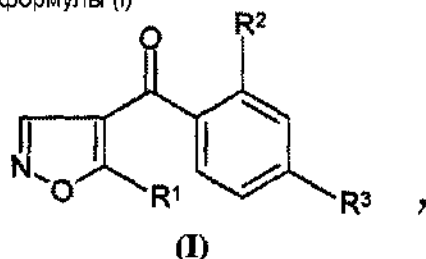
(46) 15 05 2002, Бюл. № 5, 2002 р

(72) Кейн Пол Альфред, GB, Крамп Сюзан Мері, GB, Літл Джилліан Мері, GB, Ласкомб Брайан Малком, GB

(73) РОН-ПУЛЕНК АГРИКАЛЧЕР ЛТД, GB

(56) EP 0418175, C07D 261/08, 10 09 1990

(57) 1 Производные 4-бензоилизоксазола общей формулы (I)



(I)

где

R¹ означает циклопропильную группу,R² означает -S(O)_nRR³ означает хлор, бром или трифторметильную группу,

R означает металльную группу и

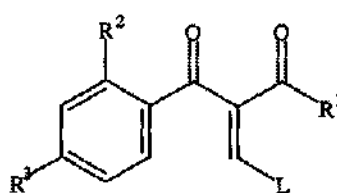
n означает два

2 Соединение по п. 1, отличающееся тем, что соединением является 4-(4-хлор-2-метилсульфонилбензоил)-5-циклопропилизоксазол

3 Соединение по п. 1, отличающееся тем, что соединением является 5-циклопропил-4-(2-метилсульфонил-4-трифторметилбензоил)-изоксазол

4 Соединение по п. 1, отличающееся тем, что соединением является 4-(4-бром-2-метилсульфонилбензоил)-5-циклопропилизоксазол

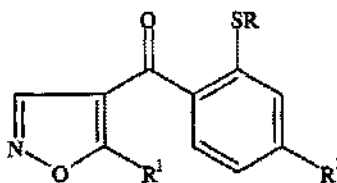
5 Способ получения соединения по п. 1 формулы изобретения, отличающийся тем, что проводят реакцию соединения общей формулы (II)



(II)

где L является отщепляющейся группой с солью гидроксиламина

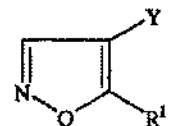
6 Способ получения соединения формулы I, отличающийся тем, что окисляют соединения общей формулы (III)



(III)

с последующим превращением сульфенильной группы в сульфонильную группу

7 Способ получения соединения по п. 1 формулы изобретения, отличающийся тем, что проводят реакцию соединения общей формулы (IV)



(IV)

где Y представляет карбоксигруппу или ее активную производную, и/или цианогруппу с соответствующим металлоорганическим реагентом

8 Гербицидная композиция, отличающаяся тем, что включает в качестве активного ингредиента гербицидно-эффективное количество производной изоксазола общей формулы (I), как это определено в п. 1 формулы изобретения, в сочетании с агрономически приемлемым разбавителем или носителем и/или поверхностно-активным агентом

9 Гербицидная композиция по п. 8, отличающаяся тем, что композиция включает от 0,05 до 90

(13) C2

(11) 45943

(19) UA

вес % активного ингредиента

10 Гербицидная композиция по п 8 или 9, отличающаяся тем, что находится в жидком виде и содержит от 0,05 до 25 % поверхностно-активного агента

11 Гербицидная композиция по любому из пп 8, 9 или 10 в виде концентрата водной суспензии, смачиваемого порошка, водорастворимого или вододиспергируемого порошка, водорастворимого жидкого концентрата, жидкого концентрата эмульгируемой суспензии, гранул или эмульгируемого концентрата

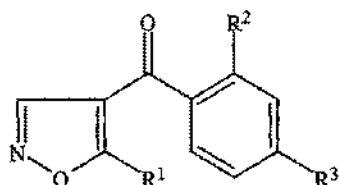
12 Способ борьбы с сорняками в месте их произрастания, отличающийся тем, что наносят герби-

цидно-эффективное количество производного изоксазола общей формулы (I), как это определено в п 1 формулы изобретения, на места произрастания растений

13 Способ по п 12, отличающийся тем, что местом произрастания является площадь, используемая или которая будет использоваться для выращивания сельскохозяйственных культур, и соединение применяют в дозе от 0,01 до 4,0 кг/Га

14 Способ по п 12, отличающийся тем, что местом произрастания является площадь, которая не занята растущими сельскохозяйственными культурами, и соединение применяют в дозе от 1,0 до 20,0 кг/Га

Настоящее изобретение относится к новым производным 4-бензоилизоксазола, содержащим их композициям и их использованию в качестве гербицидов. Настоящее изобретение относится к производным 4-бензоилизоксазола общей формулы (I)



где

R¹ означает циклопропильную группу,

R² означает -S(O)_nR,

R³ означает атом хлора, брома или трифторметильную группу,

R означает метильную группу, и n равно 2, которые обладают ценными гербицидными свойствами

Настоящее изобретение относится к следующим соединениям

A) 4-(4-хлор-2-метилсульфонилбензоил)-5-циклопропилизоксазол,

B) 5-циклопропил-4-(2-метилсульфонил-4-трифторметилбензоил)-изоксазол, и

C) 4-(4-бром-2-метилсульфонилбензоил)-5-циклопропилизоксазол

Буквы A-C присвоены вышеприведенным соединениям для ссылки и последующей идентификации

Соединения настоящего изобретения показывают неожиданную и очень высокую гербицидную активность по сравнению с известными соединениями против важных сорняков, включающих лисохвост (*Setaria viridis* и *Setaria faberi*), петушиное просо (*Echinochloa crus-galli*), ползучий сорняк (*Digitaria sanguinalis*) и разрыхляющее сорго (*Sorghum bicolor*)

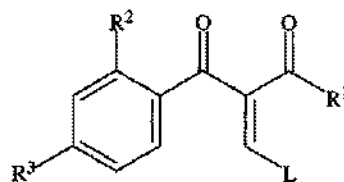
Соединения общей формулы (I) могут быть получены известными способами, например как описано ниже

В последующем описании, где символы, появляющиеся в формулах, специально не определены, следует понимать, что они "определены ра-

нее" в соответствии с первым определением каждого символа в спецификации

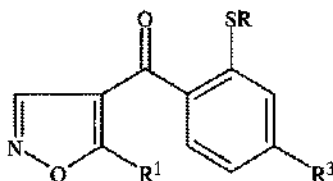
Следует понимать, что в описаниях процессов, представленных ниже, последовательные стадии могут быть осуществлены в различном порядке, и что для получения целевых соединений могут применяться подходящие защищающие группы

В соответствии с настоящим изобретением соединения общей формулы (I) могут быть получены по реакции соединения общей формулы (II)



где L означает отщепляющуюся группу, с солью гидроксиламина. Обычно L означает O-алкильную группу, N,N-диалкиламиногруппу, например этоксигруппу или диметиламиногруппу. Реакцию обычно осуществляют в растворителе, таком как этанол или ацетонитрил, не обязательно в присутствии основания или акцептора кислоты, такого как триэтиламин или ацетат натрия

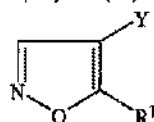
Согласно дальнейшему признаку настоящего изобретения соединения формулы (I) могут быть получены путем окисления соединений общей формулы (III)



с превращением сульфенильной группы в сульфонильную группу. Окисление сульфенильной группы обычно проводят с использованием, например, 3-хлорпербензойной кислоты в инертном растворителе, таком как дихлорметан, при температуре от -40°C до 0°C

Согласно дальнейшему признаку настоящего изобретения соединения общей формулы (I) могут быть получены по реакции соединения общей

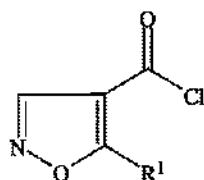
формулы (IV)



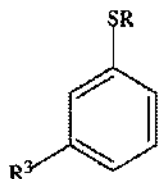
где Y означает карбоксигруппу или ее активную производную (такую как хлорид карбоновой кислоты или карбоновый сложный эфир) или цианогруппу, с соответствующим металлоорганическим агентом, таким как реагент Гриньяра или литийорганический реагент. Реакцию обычно проводят в инертном растворителе, таком как простой эфир или тетрагидрофуран при температуре от 0°C до температуры кипения смеси с обратным холодильником.

Промежуточные соединения при получении соединений общей формулы (I) получают с применением известных методов.

Соединения общей формулы III могут быть получены по реакции соединения общей формулы V

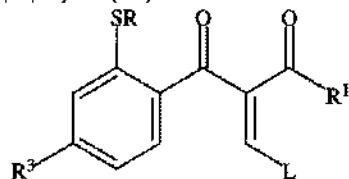


с соединением общей формулы VI



Реакцию обычно проводят в присутствии катализатора в виде кислоты Льюиса, такого как хлорид алюминия, при температуре от комнатной до 100°C.

Соединения общей формулы III могут быть также получены по реакции соединения общей формулы (VII)



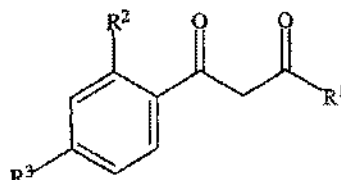
где L означает отщепляющуюся группу, с солью гидроксиламина.

Обычно предпочтительным является гидрохлорид гидроксиламина. В общем случае L означает O-алкильную группу или N,N-диалкиламиногруппу, например этокси- или диметиламиногруппу. Реакцию обычно проводят в растворителе, таком как этанол или ацетонитрил, возможно в присутствии основания или кислотного акцептора, такого как триэтиламин или ацетат натрия.

Соединения общей формулы (III) могут быть также получены путем реакции соединения общей формулы (IV), где V представляет карбоксигруппу или ее реакционную производную (такую как хло-

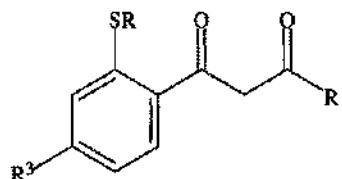
рид карбоновой кислоты или сложный эфир карбоновой кислоты), или цианогруппу, с подходящим металлоорганическим реагентом, таким как реагент Гриньяра, или литийорганическим реагентом. Реакция обычно проводится в инертном растворителе, таком как простой эфир или тетрагидрофуран, при температуре от 0°C до температуры кипения смеси в обратном холодильнике.

Соединения общей формулы (II) могут быть получены по реакции соединения общей формулы VIII



с триалкилортоформиатом или диалкилацеталем диметилформамида. Обычно используются триэтилортоформиат или диэтилацеталь диметилформамида. Реакция с триалкилортоформиатом обычно проводится в присутствии уксусного ангидрида при температуре кипения смеси с обратным холодильником, а реакция с диалкилацеталем диметилформамида может проводиться в присутствии инертного растворителя при температуре от комнатной до температуры кипения смеси с обратным холодильником.

Соединения общей формулы (VII) могут быть получены по реакции соединения общей формулы IX



с триалкилортоформиатом или диалкилацеталем диметилформамида. Реакция может быть осуществлена как описано выше для получения формулы (II) из соединения формулы (VIII).

Получение промежуточных соединений общих формул (IV), (V), (VI), (VIII) и (IX) хорошо описано в литературе.

Следующие примеры иллюстрируют получение соединений общей формулы (I), и следующие сравнительные примеры иллюстрируют получение промежуточных продуктов настоящего изобретения. В настоящем описании T_k обозначает температуру кипения, T_{пл} обозначает температуру плавления. Буквы ЯМР означают, что в данном месте указаны спектральные характеристики ядерного магнитного резонанса.

Пример 1

Соединения А, В и С

Ацетат натрия (1,93г) добавили к смеси 1-(4-хлор-2-метилсульфонил-фенил)-3-циклопропил-2-этоксиметилпропан-1,3-диола (8,4г) и гидрохлорида гидроксиламина (1,64г) в этаноле при перемешивании. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Смесь упаривали, и остаток был растворен в этилацетате, промыт водой, высушен (безводным сульфатом магния) и отфильтрован. Фильтрат был упарен досуха, и

остаток перекристаллизовывали из простого эфира с получением 4-(4-хлор-2-метилсульфонилбензоил)-5-циклопропилпиксозола (4,4г) в виде беловатого твердого вещества Тпл 184 - 185°C

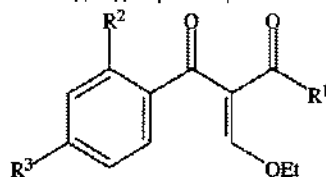
Тем же путем при использовании соответствующих замещенных исходных веществ были получены следующие соединения общей формулы (I)

| Соединение | R ¹ | R ² |
|------------|----------------|--------------------|
| В | Циклопропил | SO ₂ Me |
| С | Циклопропил | SO ₂ Me |

Сравнительный пример 1

Смесь 1-(4-хлор-2-метилсульфонилфенил)-3-циклопропилпропан-1,3-диона (7,1г) и триэтилортоформата (6,9) в уксусном ангидриде перемешивали и нагревали при температуре кипения смеси с обратным холодильником в течение 2 часов. Смесь была упарена досуха, и сухой остаток растворен в толуоле и вновь упарен с получением 1-(4-хлор-2-метилсульфонилфенил)-3-циклопропил-2-этоксиметилпропан-1,3-диона (8,4г) в виде красной смолы, которая далее не очищалась

Аналогичным образом были получены следующие соединения при использовании замещенных подходящим образом исходных веществ



| R ¹ | R ² | R ³ | ЯМР спектр |
|----------------|--------------------|-----------------|--|
| Циклопропил | SO ₂ Me | CF ₃ | ЯМР(CDCl ₃) 0,8 - 1,4 (мультиплет, 4H), 1,5 - 1,8 (мультиплет, 1H), 3,3 (синглет, 3H), 5,85 (синглет, 1H), 7,5 (дуплет, 1H), 7,8 (дуплет, 1H), 8,2 (синглет, 1H) |
| Циклопропил | SO ₂ Me | Br | ЯМР(CDCl ₃) 0,9 - 1,35 (мультиплет, 4H), 1,5 - 1,9 (мультиплет, 1H), 3,45 (синглет, 3H), 6,0 (синглет, 1H), 7,5 (дуплет, 1H), 7,95 (дуплет, 1H), 8,4 (синглет, 1H) |

Сравнительный пример 3

Тетрахлорид углерода (2мл) добавляли к смеси магния (0,57г) и трет-бутил 3-циклопропил-3-оксопропионата (4,36г) в метаноле. Смесь перемешивали в течение 0,5 часа. Смесь была упарена досуха, и остаток растворяли в толуоле. Смесь вновь упарили досуха и суспендировали в ацетонитриле. Добавили 4-хлор-2-метилсульфонилбензоил хлорида (6,0г) и смесь перемешивали в течение 3 часов. Смесь упарили досуха, и остаток растворили в этилацетате. Смесь промыли водным раствором соляной кислоты (2М), водой, высушили (безводным сульфатом магния) и отфильтровали. Фильтрат был упарен досуха с получением 2-(4-хлор-2-метилсульфонил-бензоил)-3-циклопропил-3-оксопропионата трет-бутила (9,6г) в виде коричневого масла, которое далее не очищалось

Аналогичным образом были получены следующие соединения при использовании замещенных подходящим образом исходных веществ

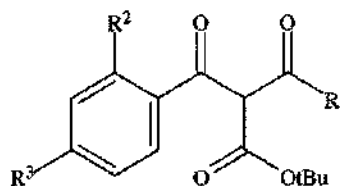
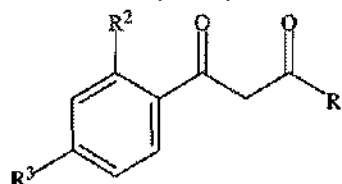
| R ¹ | R ² | R ³ |
|----------------|--------------------|-----------------|
| Циклопропил | SO ₂ Me | CF ₃ |
| Циклопропил | SO ₂ Me | Br |

Сравнительный пример 2

Смесь трет-бутил-2-(4-хлор-2-метилсульфонилбензоил)-3-циклопропил-3-оксопропионата (9,5г) и 4-толуолсульфокислоты (1,5г) в толуоле перемешивали и кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов. После охлаждения смесь промыли водой, высушивали (безводным сульфатом магния) и отфильтровывали. Фильтрат выпаривали досуха с получением 1-(4-хлор-2-метилсульфонилфенил)-3-циклопропилпропан-1,3-диона (7,1г) в виде оранжевой смолы

ЯМР спектр (CDCl₃) 0,8 - 1,2 (мультиплет, 4H), 1,5 - 1,9 (мультиплет, 1H), 3,3 (синглет, 3H), 5,8 (синглет, 1H), 7,3 - 7,8 (мультиплет, 2H), 7,9 (синглет, 1H)

Аналогичным образом были получены следующие соединения при использовании замещенных подходящим образом исходных веществ



| R ¹ | R ² | R ³ |
|----------------|--------------------|-----------------|
| Циклопропил | SO ₂ Me | CF ₃ |
| Циклопропил | SO ₂ Me | Br |

Бензоилхлориды были получены путем нагревания соответствующим образом замещенных бензойных кислот при кипячении с обратным холодильником с тионилхлоридом в течение 3 часов. Избыток тионилхлорида удаляли испарением, и полученные таким образом бензоилхлориды использовали непосредственно без дополнительной очистки

Сравнительный пример 4

Перманганат калия (316г) добавили при перемешивании к суспензии 4-бromo-2-метилсульфенилтолуола (90,5г) в воде, поддерживая температуру кипения смеси с обратным холодильником. Смесь перемешивали и кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов. Смесь фильтровали, и остаток промывали горячей водой. Фильтрат охладили до комнатной температуры и экстрагировали этилацетатом. Водный раствор подкисляли до pH 1, насыщали хлористым натрием и экстрагировали этилацетатом. Органический слой промыли водой, высушивали (безводным сульфатом магния) и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха с получением 4-бromo-2-метилсульфонил-бензойной кислоты (44,6г) в виде светло-коричневого твердого вещества с температурой плавления 220 - 220,5°C.

Аналогичным образом было получено следующее соединение при использовании замещенных подходящим образом исходных веществ.

4-хлоро-3-метилсульфонилбензойная кислота,

ЯМР(CDCl₃, DMSO-d₆) 3,35 (синглет, 3H), 7,5 - 7,8 (мультиплет, 2H), 7,9 (синглет, 1H), 8,2 - 8,6 (широкий синглет, 1H).

Сравнительный пример 5

Перекись водорода (30%) добавили к охлажденному раствору 2-метилсульфенил-4-трифторметилбензойной кислоты (6,0г) и уксусного ангидрида (3,6мл) в уксусной кислоте при 10°C. Смеси позволяли медленно нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение 0,5 часа. Смесь перемешивали и нагревали при 65°C в течение 3 часов. После охлаждения смесь влили в воду со льдом и экстрагировали эфиром. Органический слой промыли водой, водным раствором сульфата железа, сушили (безводным сульфатом магния) и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха с получением 2-метилсульфонил-4-трифторметилбензойной кислоты (5,54г) в виде белого вещества с температурой плавления 155,5 - 156°C.

Сравнительный пример 6

n-Бутиллитий (2,5М раствор в циклогексане, 25мл) добавили по каплям в инертной атмосфере к перемешиваемому раствору 4-бromo-3-метилсульфенилбензотрифторида (16,4г) в эфире при -70°C в течение 2 часов и затем влили раствор на гранулы твердой двуокиси углерода. Смесь перемешивали в течение 10 минут и добавили водный раствор соляной кислоты. Слои разделили, и водный слой экстрагировали эфиром. Объединенные органические слои промыли водой, сушили (безводным сульфатом магния) и фильтровали. Фильтрат выпаривали, и остаток перетирали с циклогексаном и фильтровали с получением 2-метилсульфенил-4-трифторметилбензойной кислоты (12,4г) в виде белого вещества,

ЯМР(CDCl₃ + DMSO-d₆) 2,45(синглет, 3H), 7,2 (дуплет, 1H), 7,3 (синглет, 1H), 8,0 (дуплет, 1H), 10,7 - 11,1 (широкий синглет, 1H).

Сравнительный пример 7

Трет-бутил нитрит (4мл) добавили к смеси 5-хлоро-2-метиланилина (4г) и диметилдисульфида (26,3г) в хлороформе. После начала реакции од-

новременно добавили трет-бутил нитрит (17,7мл) и 5-хлоро-2-метиланилина (16г). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов и оставляли стоять в течение ночи. Смесь промыли водой, водным раствором соляной кислоты (2мл), водой, сушили (безводным сульфатом магния) и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха с получением 4-хлоро-2-метилсульфенилтолуола (24,6г) в виде красного масла,

ЯМР (CDCl₃) 2,2 (синглет, 3H), 6,85 (синглет, 2H), 7,0 (синглет, 1H).

Аналогичным образом было получено следующее соединение при использовании замещенных подходящим образом исходных веществ.

4-бromo-3-метилсульфенилбензотрифторид с температурой кипения 84 - 88°C при 2мм Hg.

Сравнительный пример 8

Охлажденный раствор нитрита натрия (5,8г) в концентрированной серной кислоте (50мл) добавили по каплям к перемешиваемому раствору 4-метил-3-метилсульфениланилина (12,8г) в ледяной уксусной кислоте при 20°C. Полученную суспензию добавили к смеси бромида меди (I) (12г), водной бромистоводородной кислоты (48 - 50%) и льда. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов и затем разбавили водой и экстрагировали этилацетатом. Органический слой промывали водой, водным раствором гидроксида натрия (2мл), сушили (безводным сульфатом магния) и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха. Остаток перетирали с горячим циклогексаном и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха с получением 4-бromo-2-метилсульфенилтолуола (8,6г) в виде коричневого масла,

ЯМР (CDCl₃) 2,15 (синглет, 3H), 2,2 (синглет, 3H), 6,5 - 7,1 (мультиплет, 3H).

Сравнительный пример 9

Концентрированную соляную кислоту (128мл) медленно добавили к суспензии 2-метилсульфенил-4-нитротолуола (36,6г) в метаноле. При перемешивании добавили порошок железа (36г), поддерживая температуру ниже 50°C. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 часов. Смесь влили в воду, нейтрализованную добавлением карбоната натрия, фильтровали, и остаток экстрагировали дихлорметаном. Водный слой экстрагировали дихлорметаном и объединенные органические слои промыли водным раствором хлорида натрия, сушили (безводным сульфатом магния) и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха, и остаток очищали хроматографией на колонке с силикагелем, элюируя смесью этилацетата и n-гексана с получением 4-метил-3-метилсульфениланилина (2,8г) в виде оранжевого твердого вещества,

ЯМР(CDCl₃) 2,2 (синглет, 3H), 2,35 (синглет, 3H), 3,45 (синглет, 2H), 6,1 - 6,9 (мультиплет, 3H).

Дальнейшим объектом настоящего изобретения является способ борьбы с сорняками (т.е. нежелательной растительностью) путем применения гербицидно эффективного количества по крайней мере одной производной изоксазола общей формулы (I). Для этой цели производные изоксазола обычно используют в форме гербицидных компо-

зий (т.е. вместе с совместимыми разбавителями и носителями и/или поверхностно-активными веществами, подходящими для использования в гербицидных композициях), например, как описано ниже

Соединения общей формулы (I) показывают гербицидную активность против *dicotyledonous* (т.е. широколиственных) и *monocotyledonous* (т.е. травянистых) сорняков посредством применения до и/или после всходовой обработки. Довсходовая обработка означает применение в почву, в которой присутствуют семена или ростки сорняков, до появления ростков над поверхностью почвы. После всходовой обработки означает применение с воздуха или разбрасыванием по отношению к сорнякам, которые уже появились над поверхностью почвы. Например, соединения общей формулы (I) могут быть использованы для борьбы с широколиственными сорняками, например *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Bidens pilosa*, *Chenopodium album*, *Galium aparine*, *Ipomoea* spp. или *Ipomoea purpurea*, *Sesbania exaltata*, *Sinapis arvensis*, *Solanum nigrum* и *Xanthium strumarium*, и

травянистыми сорняками, например *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa crus-galli*, *Sorghum bicolor*, *Elephantopus scaber* и *Setaria* spp. или *Setaria faberii* или *Setaria viridis*, и

осоками, например *Cyperus esculentus*.

Количество применяемых соединений общей формулы (I) изменяется в зависимости от природы сорняков, используемой композиции, времени применения, климатических и погодных условий и (при применении на территории с растущим урожаем) природы урожая. При применении на территории с растущим урожаем скорость применения должна быть достаточной для борьбы с сорняками и в то же время не оказывающей существенного урона урожаю. Обычно, с учетом перечисленных факторов, хорошие результаты приносит использование от 0,01 кг до 5 кг на гектар. Однако следует учесть, что в зависимости от поставленной задачи могут использоваться большие или меньшие количества материала.

Соединения общей формулы (I) могут использоваться для селективной борьбы с сорняками, например, как упомянуто выше, посредством применения до или после появления сорняков направленным или ненаправленным образом, например направленным или ненаправленным разбрызгиванием в месте роста сорняков на используемой территории, или при использовании на территории с растущим урожаем, например пшеницы, ячменя, овса, маиса и риса, соевых бобов, полевых и карликовых бобов, гороха, люцерны, хлопка, орехов, льна, лука, моркови, капусты, репы, подсолнечника, сахарной свеклы, обычной или посаженной травы, до или после посадки урожая, до или после появления урожая. Для селективного контроля сорняков в месте их роста на используемой территории или территории, которую собираются использовать для роста урожая, например растений, упомянутых выше, подходящий уровень использования может составлять от 0,01 кг до 2,0 кг активного вещества на гектар.

Соединения общей формулы (I) могут также использоваться для борьбы с сорняками, в особенности упомянутых выше, посредством применения до или после их появления во фруктовых садах и других местах роста деревьев, например в лесах, посадках и парках, и на плантациях, например сахарного тростника, масличной пальмы, плантациях каучуконосов. Для этой цели они могут быть использованы направленным или ненаправленным образом (например, направленным или ненаправленным разбрызгиванием) на сорняки или почву, на которой ожидается их появление, до или после посадки деревьев или плантаций с уровнем применения между 0,25 кг и 5,0 кг и более предпочтительно между 0,5 кг и 4,0 кг активного вещества на гектар.

Соединения общей формулы (I) могут также использоваться для борьбы с сорняками, в особенности упомянутых выше, в местах, на которых нет злаковых сельскохозяйственных культур, но на которых по какой-либо причине необходима борьба с сорняками.

Примерами таких территорий являются аэродромы, промышленные участки, железнодорожные пути, придорожные территории, ирригационные и другие водные пути, территории, поросшие кустарником, и земли под паром или не культивируемые земли, в частности, на которых необходим контроль роста сорняков во избежание пожаров. При использовании в таких целях, при которых общий гербицидный эффект часто желателен, активные соединения обычно используются в дозах, больших, чем дозы, используемые на территориях, на которых растет урожай, как описано выше. Точная доза будет зависеть от природы растений и желаемого эффекта.

В особенности подходит для этой цели применение до и после появления сорняков, предпочтительно до появления, направленным или ненаправленным образом (например, направленным или ненаправленным разбрызгиванием) активного вещества на уровне между 1,0 кг и 20,0 кг, более предпочтительно между 5,0 кг и 10,0 кг на гектар.

При до всходовой обработке соединения общей формулы (I) могут быть введены в почву, на которой ожидается появление сорняков. Полезным является также то, что соединения общей формулы (I) при после всходовой обработке, т.е. при применении с воздуха или разбрасыванием на появившиеся сорняки, также нормально контактируют с почвой, и осуществляется борьба с еще не возшедшими сорняками.

Там, где особо необходимо пролонгированное действие, применение соединений общей формулы (I) может быть повторено, если это необходимо.

Следующим объектом настоящего изобретения являются гербицидные композиции, включающие одну или более производную изоксазола общей формулы (I), в сочетании с предпочтительно гомогенно распределенным одним или более совместимым сельскохозяйственно приемлемым разбавителем или носителем и/или поверхностно активным веществом (т.е. с разбавителями или носителями и/или поверхностно-активными веществами такого типа, который подходит для исполь-

зования в гербицидных композициях и который совместим с соединениями общей формулы (I). Термин "гомогенно распределен" использован для того, чтобы описать также композиции, в которых соединения общей формулы (I) растворены в других компонентах. Термин "гербицидные композиции" использован в широком смысле, который включает не только композиции, готовые к непосредственному использованию, но и концентраты, которые должны быть разбавлены перед использованием. Предпочтительно композиции содержат от 0,05 до 90% по весу одного или более соединений общей формулы (I).

Гербицидные композиции могут содержать как разбавитель или носитель, так и поверхностно-активное (т.е. увлажняющее, диспергирующее или эмульгирующее) вещество. Поверхностно-активные вещества, которые могут присутствовать в гербицидных композициях настоящего изобретения, могут быть ионного или неионного типа, например сульфорицинолеаты, четвертичные аммониевые производные, продукты, основанные на конденсатах этиленоксида с алкильными или полиарильными фенолами, например нонил- или октил-фенолами, или сложными эфирами карбоновых кислот и ангидросорбитолов, которые были получены этерификацией свободных гидроксильных групп посредством конденсации с этиленоксидом, солями щелочных и щелочноземельных металлов эфиров серной кислоты и сульфоновых кислот, такими как динонил- и диоктилсульфосукцинаты натрия и соли щелочных и щелочноземельных металлов производных высокомолекулярных сульфоновых кислот, такие как лигносульфонаты натрия и кальция и алкилбензолсульфонаты натрия и кальция.

Является выгодным, чтобы гербицидные композиции в соответствии с настоящим изобретением включали до 10% по весу, например от 0,05 до 10% по весу, поверхностно-активного вещества, но, если необходимо, гербицидные композиции в соответствии с настоящим изобретением могут включать большую долю поверхностно-активного вещества, например, до 15% по весу в концентратах жидкой эмульгируемой суспензии и до 25% по весу в жидких водорастворимых концентратах.

Примерами подходящих твердых разбавителей или носителей являются силикат алюминия, тальк, кальцинированная окись магния, кизельгур, трифосфат кальция, измельченная в порошок пробка, углеродный абсорбент и глины, такие как каолин и бентонит. Твердые композиции (которые могут иметь форму пылинок, гранул или увлажняемого порошка) обычно получают перемалыванием соединений общей формулы (I) с твердыми разбавителями или импрегнированием твердых разбавителей или носителей в растворы соединений общей формулы (I) в летучих растворителях, испарением растворителей и, если необходимо, перемалыванием продуктов для получения порошка. Гранулированные композиции могут быть получены абсорбированием соединений общей формулы (I) (растворенных в подходящих растворителях, которые могут быть, если надо, летучими) твердыми разбавителями или переносчиками в гранулированной форме и, если нужно, испаре-

нием растворителя или гранулирующимися композициями в форме порошка, полученными как описано выше. Твердые гербицидные композиции, в особенности смачивающиеся порошки и гранулы, могут содержать смачивающие или диспергирующие вещества (например, типа описанных выше), которые в случае твердого вещества также могут служить разбавителями или носителями.

Жидкие композиции в соответствии с изобретением могут быть в виде водного, органического или водно-органического раствора, суспензии или эмульсии, которая может быть дополнена поверхностно-активным веществом. Подходящие жидкие разбавители для жидкой композиции включают воду, гликоли, тетрагидрофуру, фурфурол, спирт, ацетофенон, циклогексанон, изофорон, толуол, ксилол, минеральные, животные и растительные масла и легкие ароматические и нафтенновые фракции нефти (и смеси этих разбавителей). Поверхностно-активные вещества, которые могут присутствовать в жидких композициях, могут быть ионными или неионными (например, типа описанных выше) и могут в случае жидкости служить разбавителями или носителями.

Порошки, диспергируемые гранулы и жидкие композиции в виде концентратов могут быть разбавлены водой или другими подходящими разбавителями, например минеральными или растительными маслами, особенно в случае жидких концентратов, в которых растворителем или переносчиком является масло, для получения композиций, готовых к непосредственному использованию.

Если необходимо, жидкие композиции соединений общей формулы (I) могут быть использованы в форме самоэмульгирующихся концентратов, содержащих активные вещества, растворенные в эмульгирующих агентах или в растворителях, включающих эмульгирующие агенты, совместимые с активными веществами, простое прибавление воды к таким концентратам делает композицию готовой к употреблению.

Жидкие концентраты, в которых разбавителем или носителем является масло, могут быть использованы без дальнейшего разбавления посредством аппаратуры для электростатического разбрызгивания.

Гербицидные композиции в соответствии с настоящим изобретением могут также включать, если необходимо, вспомогательные средства, такие как адгезивы, защитные коллоиды, загустители, агенты проницаемости, стабилизаторы, предохраняющие агенты, агенты против спекания, красящие агенты и подаватели коррозии. Эти вспомогательные средства также могут служить носителями или разбавителями.

Далее процентный состав указан в весовых процентах, если это не указано дополнительно. Предпочтительные гербицидные композиции в соответствии с настоящим изобретением

концентраты водной суспензии, которые включают от 10 до 70% одного или более соединений общей формулы (I), от 2 до 10% поверхностно-активного вещества, от 0,1 до 5% загустителя и от 15 до 87,9% воды,

увлажняемые порошки, которые включают от

10 до 90% одного или более соединений общей формулы (I), от 2 до 10% поверхностно-активного вещества и от 8 до 88% твердого разбавителя или переносчика,

водорастворимые или вододиспергируемые порошки, которые включают от 10 до 90% одного или более соединений общей формулы (I), от 2 до 40% карбоната натрия и от 0 до 88% твердого разбавителя,

жидкие водорастворимые концентраты, которые включают от 5 до 50%, например от 10 до 30%, одного или более соединений общей формулы (I), от 5 до 20% поверхностно-активного вещества и от 25 до 90%, например от 45 до 85%, смешивающегося с водой растворителя, например диметилформамида, или смесь смешивающегося с водой растворителя и воды,

жидкие концентраты эмульгируемых суспензий, которые включают от 10 до 70% одного или более соединений общей формулы (I), от 5 до 15% поверхностно-активного вещества, от 0,1 до 5% загустителя и от 10 до 84,9% органического растворителя,

гранулы, которые включают от 1 до 90%, например от 2 до 10%, одного или более соединений общей формулы (I), от 0,5 до 7%, например 0,5 до 2%, поверхностно-активного вещества и от 3 до 98,5%, например от 88 до 97,5% гранулированного носителя,

эмульгируемые концентраты, которые включают от 0,05 до 90%, предпочтительно от 1 до 60%, одного или более соединений общей формулы (I), от 0,01 до 10%, а предпочтительно от 1 до 10%, поверхностно-активного

вещества и от 9,99 до 99,94%, а предпочтительно от 39 до 98,99%, органического растворителя

Гербицидные композиции в соответствии с настоящим изобретением могут включать соединения общей формулы (I) в сочетании, предпочтительно гомогенно распределенными, с одним или более пестицидно-активными веществами и, если нужно, с одним или более пестицидно приемлемым разбавителем или носителем, поверхностно-активным веществом или вспомогательными агентами, как описано выше. Примеры других пестицидно-активных соединений, которые могут быть включены или использоваться совместно с гербицидными композициями настоящего изобретения, например для повышения числа контролируемых сорняков, включают, например, алахлор [2-хлор-2,6'-дизтил-N-(метокси-метил)-ацетанилид], атразин [2-хлор-4-этил-амино-6-изопропиламино-1,3-триазин], бромксинил [3,5-дибромо-4-гидроксибензонитрил], хлортолурон [N-(3-хлор-4-метилфенил)-N,N-диметилмочевина], цианазин [2-хлор-4-(1-циано-1-метилэтиламино)-6-этиламино-1,3,5-триазин], 2,4-D [2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота], дикамба [3,6-дихлор-2-метоксибензойная кислота], дифензокват [1,2-диметил-3,5-дифенилпиразолиевые соли], флампропметил метил [N-2-(11-бензоил-3-хлор-4-фторанилино)-пропионат], фторометурон [N'-(3-трифтомметилфенил)-N,N-диметилмочевина], изопротурон [N'-(4-изопропилфенил)-N,N-диметилмочевина], инсектициды, например синте-

тические перетройды, например перметрин и пиперметрин, и фунгициды, например карбаматы, например метил N-(1-бутил-карбамоил-бензимидазол-2-ил)карбамат, и триазолы, например 1-(4-хлорфенокси)-3,3-диметил-1-(1,2,4-триазол-1-ил)-бутан-2-он

Пестицидноактивные соединения и другие биологически активные вещества могут быть включены или использоваться вместе с гербицидными композициями настоящего изобретения, как, например, упоминалось выше, и которые являются кислотами, применяемыми, если нужно, в форме производных, например солей щелочных металлов и аминов и сложных эфиров

Дальнейшим объектом настоящего изобретения является получение изделий, содержащих по меньшей мере одну производную изоксазола общей формулы (I), или, что предпочтительно, гербицидных композиций, как описано выше, предпочтительно гербицидных концентратов, которые должны быть разбавлены перед использованием, включающих по меньшей мере одну производную изоксазола общей формулы (I) в контейнере для этой производной или производные общей формулы (I), или названных гербицидных композиций. Используются контейнеры типа тех, которые обычно используются для хранения химических веществ, твердых при обычной температуре окружающей среды, и гербицидных композиций, в особенности в виде концентратов, например металлических банки и барабаны, которые внутри могут быть отлакированы, и пластиковые материалы, бутылки и бидоны из пластиковых материалов, и, если содержимое контейнера твердое, например гранулированные гербицидные композиции, коробки, например из картона, пластиковых материалов и металла, или мешки. Контейнеры имеют обычно достаточную емкость для хранения количества производной изоксазола или гербицидных композиций, которого хватает для обработки по крайней мере одного акра земли для борьбы с сорняками, но не превышающего размер, которым удобно обращаться при осуществлении данного метода. Инструкции должны быть физически связаны с контейнером, например напечатаны прямо на нем, или на прикрепленной метке или ярлыке. Указания обычно показывают, что содержимое контейнера после разбавления, если оно необходимо, может быть применено для борьбы с сорняками при дозе от 0,01 кг до 20 кг активного материала на гектар

Следующие примеры иллюстрируют гербицидные композиции в соответствии с настоящим изобретением

Пример С1

Растворимый концентрат образован из

| | |
|--|-----------------|
| Активный ингредиент (соединение А) | 20% вес/объем |
| Раствор гидроксида калия (33% вес/объем) | 10% объем/объем |
| Тетрагидрофуранфуриловый спирт (ТГФС) | 10% объем/объем |
| Вода | до 100 объемов |

добавлением при перемешивании к ТГФС, активному ингредиенту (соединение А) и 90% объема воды раствора гидроксида калия до pH 7 - 8 и

доведением до заданного объема водой

Аналогичные растворимые концентрата могут быть приготовлены, как описано выше, при замене изоксазола (вещество А) другими соединениями общей формулы (I)

Пример С2

Увлажняемый порошок образован из

| | |
|---|-----------|
| Активный ингредиент (соединение А) | 50вес/вес |
| Натрий додецилбензол сульфонат | 3вес/вес |
| Натрия лигносульфат | 5вес/вес |
| Натрий формальдегид алкилнаф- талинсульфонат | 2вес/вес |
| Мелкодисперсная двуокись кремния | 3вес/вес |
| Китайская глина | 37вес/вес |

смешиванием вышеуказанных ингредиентов вместе и перемалыванием их на воздушно-струевой мельнице

Аналогичные увлажняемые порошки могут быть приготовлены, как описано выше, при замене изоксазола (вещество А) другими соединениями общей формулы (I)

Пример С3

Воднорастворимый порошок образован из

| | |
|------------------------------------|-------------|
| Активный ингредиент (соединение А) | 50% вес/вес |
| Натрий додецилбензол сульфонат | 1% вес/вес |
| Мелкодисперсная двуокись кремния | 2% вес/вес |
| Бикарбонат натрия | 47% вес/вес |

смешиванием вышеуказанных ингредиентов вместе и перемалыванием их на молотильной мельнице

Аналогичные воднорастворимые порошки могут быть приготовлены, как описано выше, при замене изоксазола (вещество А) другими соединениями общей формулы (I)

Вещества данного изобретения использовались в качестве гербицидов в соответствии со следующими процедурами

Способ использования гербицидных соединений

а) Общий

Подходящее количество соединений, используемых для обработки растений, было растворено в ацетоне для получения растворов, эквивалентных применению до 1000г исследуемого соединения на гектар (г/Га). Эти растворы были применены из стандартного лабораторного разбрызгивателя гербицидов, содержащего 290 литров разбрызгиваемой жидкости на гектар

б) Довсходовая обработка

Семена были посеяны в квадратные пластиковые горшки шириной 70мм и глубиной 75мм в нестерильную почву. Количество семян на горшок было следующим

| Название сорняка | Примерное число семян на горшок |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 1 Широколиственные сорняки | |
| <i>Abutilon theophrasty</i> | 10 |
| <i>Amaranthus retroflexus</i> | 20 |
| <i>Galium aparine</i> | 10 |

| | |
|-------------------------------|----|
| <i>Ipomoea purpurea</i> | 10 |
| <i>Sinapis arvensis</i> | 15 |
| <i>Xanthium strumarium</i> | 2 |
| 2) Травянистые сорняки | |
| <i>Alopecurus myosuroides</i> | 15 |
| <i>Avena fatua</i> | 10 |
| <i>Echinochloa crus-galli</i> | 15 |
| <i>Setaria viridis</i> | 20 |
| 3) Осоки | |
| <i>Cyperus esculentus</i> | 3 |
| Злаковые культуры | |
| 1) Широколиственные | |
| Хлопок | 3 |
| Соя | 3 |
| 2) Травянистые | |
| Маис | 2 |
| Рис | 6 |
| Пшеница | 6 |

Соединения настоящего изобретения были применены на поверхности земли, содержащей семена, как описано в пункте (а). По горшочку каждой злаковой культуры и каждого сорняка было подвергнуто контролю без обрызгивания и с обрызгиванием чистым ацетоном

После обработки горшки были помещены в капиллярный кожух и в стеклянный домик и были промыты сверху. Визуальную оценку потерь урожая стало можно сделать через 20 - 24 дней. Результаты были представлены в виде процентного уменьшения роста или потери урожая сорняков по сравнению с растениями в контрольных горшках

с) После всходовая обработка

Сорняки и урожайные культуры были посеяны прямо в компост (Джон Иннес) в квадратные горшки шириной 70мм и глубиной 75мм за исключением *Amarantus*, который был высажен в стадии ростков и перенесен в горшки за неделю до обрызгивания. Растения росли в теплице, пока не стали готовы к обрызгиванию соединениями для обработки растений. Число растений в горшке было следующим

1) Широколиственные сорняки

| Название сорняка | Число растений на горшок | Состояние роста |
|-------------------------------|--------------------------|---------------------|
| <i>Abutilon theophrasty</i> | 3 | 1 - 2 листа |
| <i>Amaranthus retroflexus</i> | 4 | 1 - 2 листа |
| <i>Galium aparine</i> | 3 | 1-ое кольцо листьев |
| <i>Ipomoea purpurea</i> | 3 | 1 - 2 листа |
| <i>Ipomoea purpurea</i> | 4 | 2 листа |
| <i>Xanthium strumarium</i> | 1 | 2 - 3 листа |

2) Травянистые сорняки

| Название сорняка | Число растений на горшок | Состояние роста |
|-------------------------------|--------------------------|-------------------|
| <i>Alopecurus myosuroides</i> | 8 - 12 | роста 1 - 2 листа |
| <i>Avena fatua</i> | 12 - 18 | 1 - 2 листа |
| <i>Echinochloa crus-galli</i> | 4 | 2 - 3 листа |
| <i>Setaria viridis</i> | 15 - 25 | 1 - 2 листа |

3) Осоки

| Название сорняка | Число растений на горшок | Состояние роста |
|---------------------------|--------------------------|-----------------|
| <i>Cyperus esculentus</i> | 3 | 3 листа |

1) Широколиственные

| Название культуры | Число растений на горшок | Состояние роста |
|-------------------|--------------------------|-----------------|
| Хлопок | 2 | 1 лист |
| Соя | 2 | 2 листа |

2) Травянистые

| Название культуры | Число растений на горшок | Состояние роста |
|-------------------|--------------------------|-----------------|
| Маис | 2 | 2 - 3 листа |
| Рис | 4 | 2 - 3 листа |
| Пшеница | 5 | 2 - 3 листа |

Вещества, использованные для обработки растений, были применены к растениям, как описано в пункте (а). По горшочку каждой знаковой культуры и каждого сорняка было подвергнуто контролю без обрызгивания и с обрызгиванием чистым ацетоном.

После обработки горшки были помещены в капиллярный кожух и в стеклянный домик и были промыты сверху один раз через 24 часа и затем с контролируемой субиригацией. Визуальная оценка потерь урожая была сделана через 20 - 24 дня после обрызгивания. Результаты были представлены в виде процентного уменьшения роста или потери урожая сорняков по сравнению с растениями в контрольных горшках.

Соединения настоящего изобретения показали замечательный уровень гербицидной активности на сорняках, использованных в этих экспериментах, и одновременно толерантность злаковых культур. При применении до или после появления сорняков по 1000г/Га соединений А, В и С привели, к, по крайней мере, 90%-ному сокращению роста одного или более видов сорняков.

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71