



УКРАЇНА

(19) UA (11) 32526 (13) C2

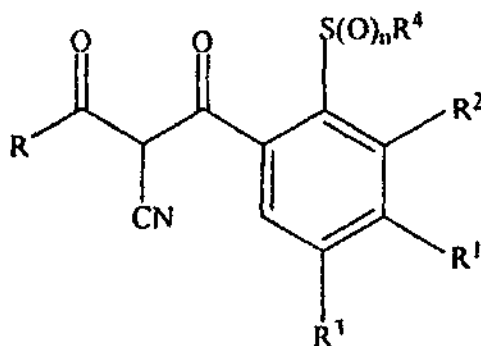
(51) 6 C07C317/04, C07C315/04,  
C07C319/20, C07C323/20,  
A01N47/34, A01N41/04МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

## ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) 2-ЦИАНО-1,3-ДИОНИ, ЩО МАЮТЬ ГЕРБІЦИДНУ АКТИВНІСТЬ, СПОСІБ ЇХ ОДЕРЖАННЯ, ГЕРБІЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ І СПОСІБ БОРОТЬБИ З РОСТОМ БУР'ЯНІВ

- (21) 93004387  
(22) 18.06.1993  
(24) 15.02.2001  
(31) 9101660.0  
(32) 25.01.1991  
(33) GB  
(46) 15.02.2001, Бюл. № 1, 2001 р.  
(72) Кейн Пол Альфред (US), Кремп Сьюзан Мері (GB)  
(73) РОН ПУЛЕНК ЕГРІКАЛЧЕР ЛТД. (GB)  
(56) EP, 0213892, C07C 233/65, 1987.  
(57) 1,2-Циано-1,3-дионы формулы I



где R - разветвленный C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил или C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил, незамещенный или замещенный C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилом,

R<sup>1</sup> - галоген, водород, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкоксил или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-галоидоалкил;

R<sup>2</sup> - галоген, водород, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкоксил;

R<sup>3</sup> - водород;

R<sup>4</sup> - неразветвленный или разветвленный C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил;

n = 0, 1 или 2;

или их энольные таутомерные формы или их сельскохозяйственно приемлемые соли, обладающие гербицидной активностью

2. 2-Циано-1,3-дионы формулы I по п.1, отличающиеся тем, что галоген означает хлор, бром или фтор.

3. 2-Циано-1,3-дионы формулы I по п.1 или 2, отличающиеся тем, что R - циклопропил или 1-метилциклопропил;

R<sup>1</sup> - галоген, водород, метил или трифторметил;

R<sup>2</sup> - галоген, водород, метил или метоксил;

R<sup>4</sup> - метил или этил.

4. 2-Циано-1,3-дионы формулы I по пп. 1-2, отличающиеся тем, что

R - циклопропил или 1-метилциклопропил,

R<sup>1</sup> - водород, хлор, бром, метил или трифторметил,

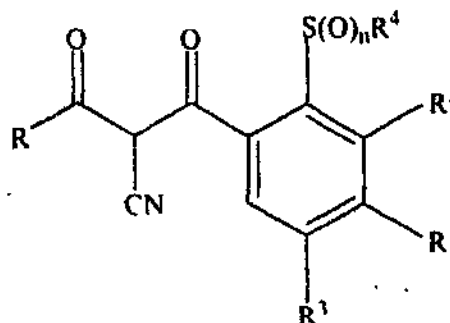
R<sup>2</sup> - водород;

R<sup>4</sup> - метил или этил;

n = 0, 1 или 2.

5. 2-Циано-1,3-дионы формулы I по п.1, отличающиеся тем, что они представляют собой 2-циано-3-циклопропил-1-[2-(метилсульфонил)фенил]пропан-1,3-дион, 2-циано-3-циклопропил-1-[4-хлор-2-(метилсульфонил)фенил]пропан-1,3-дион, 2-циано-3-циклопропил-1-[2-(этилсульфонил)фенил]пропан-1,3-дион, 2-циано-3-циклопропил-1-[2-(1-метилэтил-сульфонил)фенил]пропан-1,3-дион, 1-[4-хлор-2-(метилсульфонил)фенил]-2-циано-3-(1-метилциклопропил)пропан-1,3-дион, 1-[4-хлор-2-(метил-сульфонил)фенил]-2-циано-4-метилпентан-1,3-дион, 2-циано-3-циклопропил-1-[4-метил-3-(метилсульфонил)фенил]пропан-1,3-дион, 2-циано-3-циклопропил-1-[4-метокси-2-(метилсульфонил)фенил]пропан-1,3-дион, 1-[4-хлор-2-(метилсульфонил)фенил]-2-циано-3-циклопропилпропан-1,3-дион, 1-[4-бром-2-(метилсульфонил)фенил]-2-циано-3-циклопропилпропан-1,3-дион, или 2-циано-3-циклопропил-1-[2-(метилсульфонил)-4-трифторметилфенил]пропан-1,3-дион.

6. Способ получения 2-циано-1,3-дионов общей формулы I:



где R - разветвленный C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил или незамещенный или замещенный C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкилом C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил;

$R^1$  - галоген, водород,  $C_1$ - $C_4$ -алкил,  $C_1$ - $C_4$ -алкоксил или  $C_1$ - $C_4$ -галоидоалкил,

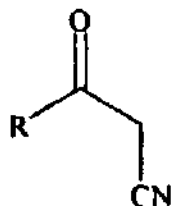
$R^2$  - галоген, водород,  $C_1$ - $C_4$ -алкил или  $C_1$ - $C_4$ -алкоксил,

$R^3$  - водород,

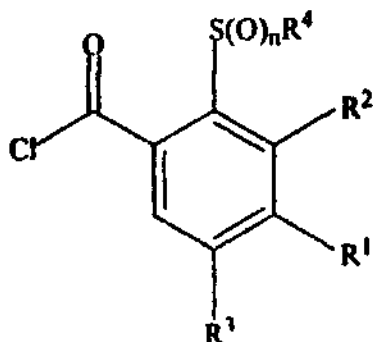
$R^4$  - неразветвленный или разветвленный  $C_1$ - $C_6$ -алкил;

$n = 0, 1$  или  $2$ ,

или их энольных таутомерных форм, отличающийся тем, что бетакетонитрип формулы II



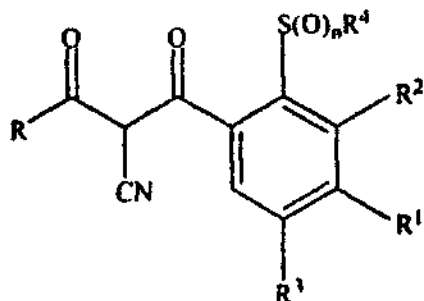
вводят в реакцию с бензоилхлоридом формулы III:



где  $R$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  имеют значения, указанные выше, а  $n = 0$  или  $2$ , в присутствии основания, и, при необходимости, полученное соединение формулы I, где  $n = 0$ , окисляют для получения соединения формулы I, где  $n = 1$  или  $2$ , и при необходимости переводят в соль

7 Способ по п 6, отличающийся тем, что процесс проводят в растворителе или смеси растворителей при температуре от  $0^\circ\text{C}$  до точки кипения растворителя.

8 Гербицидная композиция, содержащая активный ингредиент и целевые добавки, отличающаяся тем, что в качестве активного ингредиента используют производные общей формулы I.



где  $R$  - разветвленный  $C_1$ - $C_6$ -алкил или  $C_3$ - $C_6$ -циклоалкил, незамещенный или замещенный  $C_1$ - $C_4$ -алкилом,

$R^1$  - галоген, водород,  $C_1$ - $C_4$ -алкил,  $C_1$ - $C_4$ -алкоксил или  $C_1$ - $C_4$ -галоидоалкил,

$R^2$  - галоген, водород,  $C_1$ - $C_4$ -алкил или  $C_1$ - $C_4$ -алкоксил,

$R^3$  - водород,

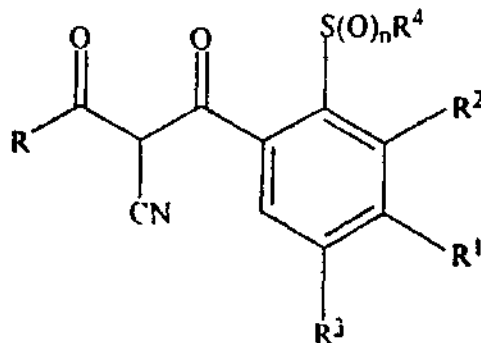
$R^4$  - неразветвленный или разветвленный  $C_1$ - $C_6$ -алкил,

$n = 0, 1$  или  $2$ ,

или их энольные таутомерные формы или их сельскохозяйственно приемлемые соли, в количестве 0,05-90% вес, целевые добавки - остальное

9 Композиция по п 8, отличающаяся тем, что она находится в виде водного суспензионного концентрата, смачиваемого порошка, растворимого порошка, жидкого водорастворимого концентрата, жидкого эмульгируемого суспензионного концентрата, гранул или эмульгируемого концентрата

10 Способ борьбы с ростом сорняков в очаге распространения путем обработки его гербицидной композицией, отличающийся тем, что в качестве гербицидной композиции используют композицию на основе производного 2-циано-1,3-диона общей формулы I



где  $R$  - разветвленный  $C_1$ - $C_4$ -алкил или  $C_3$ - $C_6$ -циклоалкил, незамещенный или замещенный  $C_1$ - $C_4$ -алкилом,

$R^1$  - галоген, водород,  $C_1$ - $C_4$ -алкил,  $C_1$ - $C_4$ -алкоксил или  $C_1$ - $C_4$ -галоидоалкил,

$R^2$  - галоген, водород,  $C_1$ - $C_4$ -алкил или  $C_1$ - $C_4$ -алкоксил,

$R^3$  - водород,

$R^4$  - неразветвленный или разветвленный  $C_1$ - $C_6$ -алкил,

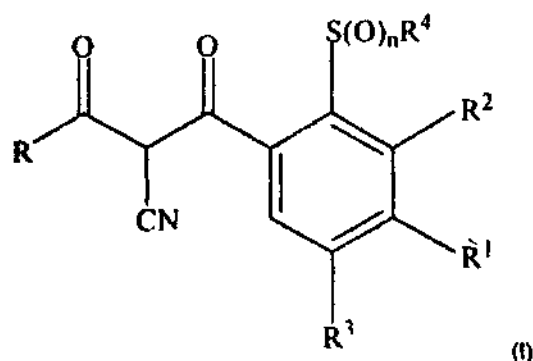
$n = 0, 1$  или  $2$ ,

или его энольные таутомерные формы или их сельскохозяйственно приемлемые соли, при норме расхода от 0,016 кг до 4,0 кг активного ингредиента на гектар

11 Способ по п 10, отличающийся тем, что очаг является площадью, используемой или предполагаемой к использованию для выращивания культур

Данное изобретение относится к новым 2-циано-1,3-дионам, способу их получения, гербицидной композиции, содержащей их, и способу борьбы с сорняками.

Данное изобретение представляет собой новые 2-циано-1,3-дионы формулы (I):



где: R-разветвленный C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил или C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил, незамещенный или замещенный C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилом,

R<sup>1</sup>-галоген, водород, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкоксил или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-галоидоалкил,

R<sup>2</sup>-галоген, водород, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкоксил,

R<sup>3</sup>-водород,

R<sup>4</sup>-неразветвленный или разветвленный C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил,

n=0, 1 или 2,

или их энольные таутомерные формы или их сельскохозяйственно приемлемые соли, обладающие гербицидной активностью

Соединения формулы (I) могут существовать в энольных таутомерных формах, кроме того, при некоторых значениях заместителей могут возникать стереоизомеры. Все такие формы включены в данное изобретение.

Под термином "сельскохозяйственно приемлемые соли" понимают соли, катионы которых известны и являются приемлемыми в данной области для получения солей для сельскохозяйственно-

го или садового использования. Предпочтительно - это водорастворимые соли.

Подходящие соли, образованные соединениями общей формулы (I), которые в энольной форме являются кислотами, с основаниями, включают соли щелочных металлов (например, натрия или калия), щелочноземельных металлов (например, кальция или магния), аммония, диоктилметилamina или морфолина.

Соединения данного изобретения обладают более высокой активностью по сравнению с известными соединениями

Предпочтительным классом соединений формулы (I) являются те, у которых заместители принимают следующие значения:

R представляет собой метил, изопропил, т-бутил, циклопропил или 1-метилциклопропил,

R<sup>1</sup> представляет собой атом галогена или атом водорода, метоксигруппу, этоксигруппу;

R<sup>2</sup> представляет собой атом галогена или атом водорода, C<sub>1</sub>-алкил, например метил, C<sub>1</sub>-алкоксигруппу, например метокси, этокси или изопропокси;

R<sup>4</sup> представляет собой прямой или разветвленный алкил, содержащий до 4 атомов углерода, например метил, этил или изопропил.

"Галоген" представляет собой хлор, бром или фтор.

Наиболее предпочтительными являются соединения формулы (I), где:

R-циклопропил или 1-метилциклопропил,

R<sup>1</sup>-водород, хлор, бром, метил или трифторметил,

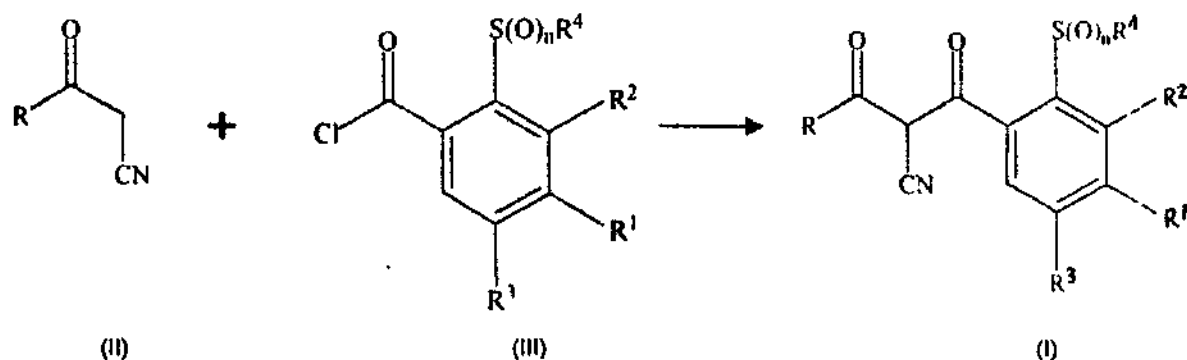
R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup>-водород,

R<sup>4</sup>-метил или этил, и

n=0, 1 или 2.

Соединения данного изобретения получали способом, описанным ниже. Если ниже значения заместителей не определены конкретно, следует понимать, что они принимают значения, указанные ранее при первом определении каждого из заместителей.

В соответствии с данным изобретением соединения формулы (I) получали по следующей схеме:



где R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> имеют значения, указанные выше, а n=0 или 2, в присутствии основания, и при необходимости полученное соединение формулы (I), где n=0, окисляют для получения соединения формулы (I), где n=1 или 2, и при необходимости переводят в соль.

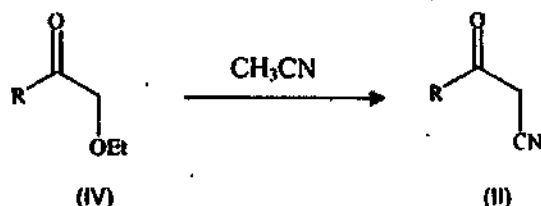
Преимущественно эту реакцию проводят в присутствии основания в растворителе или смеси

растворителей. Подходящими основаниями являются гидриды металлов (например, щелочных или щелочноземельных, предпочтительно щелочных), гидроксиды или алкоксиды или соли, такие как гидрид натрия или лития, гидроксид натрия или калия, этоксид магния, метоксид магния или карбонат калия, и органические основания, такие как триэтиламин.

Подходящими растворителями являются эфиры, такие как тетрагидрофуран; углеводороды, такие как толуол; галогенированные углеводороды, такие как дихлорметан.

Реакцию можно проводить при температуре от 0°C до температуры кипения растворителя.

Промежуточные соединения для получения соединений общей формулы (I) можно получить известными способами. Например, бета-кетонитрилы формулы (II) можно получить из хлорангидридов кислот рядом способов, хорошо известных в химии. Например, см. Krauss et al. *Synthesis*, 1983, 308; Muth et al., *J. Org. Chem.*, 1960, 25, 736. Бета-кетонитрилы формулы (II) можно также получить взаимодействием эфиров общей формулы (IV) с ацетонитрилом в соответствии с Abramovich and Haush, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 2720.



Промежуточные хлорангидриды общей формулы (III) общеизвестны, или их можно получить общепринятыми методами из карбоновых кислот, например, взаимодействием с тионилхлоридом в хлороформе при нагревании с обратным холодильником.

Возможны взаимопревращения соединений формулы (I) или промежуточных соединений известными способами. Соединения, в которых  $n=1$  или 2, можно получить окислением соединений, в которых  $n=0$ , используя, например, 3-хлорпероксибензойную кислоту в инертном растворителе, таком как дихлорметан при температуре от -35°C до температуры кипения растворителя.

Соединения, в которых  $R^1$  или  $R^2$  - атом галогена, можно получить из соединений, в которых  $R^1$  или  $R^2$  - незамещенная аминогруппа, по реакции Зандмеера. Данная реакция заключается в обработке соединения, содержащего аминогруппу, нитритом натрия и хлоридом или бромидом меди (I) в присутствии кислоты, такой как соляная или бромистоводородная при температуре от комнатной до 80°C. Альтернативно диазотирование может проводиться с использованием алкилнитрила, такого как *t*-бутилнитрил, в присутствии галогенирующего агента, такого как хлорид меди (II), или бромформ в инертном растворителе, таком как ацетонитрил.

Следующие примеры иллюстрируют данное изобретение.

#### Пример 1.

Получение 2-циано-3-циклопропил-1-[2-(метилсульфонил)-фенил] пропан-1,3-диона. Соединение A.

Цианоксусную кислоту (8,5 г) растворили в сухом ТГФ (250 мл), поместили в инертную атмосферу, и раствор охладили с использованием сухой ледяной-ацетоновой ванны. В течение 1 часа по каплям добавлялся бутиллитий (80 мл 2,5 М раствора в гексане). В течение добавления внутренняя температура реакции поддерживалась ни-

же -65°C. Реакционная смесь перемешивалась в сухой ледяной-ацетоновой ванне 1 час, охлаждающая ванна убиралась, и реакция перемешивалась еще 1 час, в течение которого внутренняя температура поднималась до 15°C. Полученная реакционная смесь охлаждалась до -70°C и в течение 20 минут по каплям добавлялся циклопропанкарбонилхлорид (5,2 г) в ТГФ (50 мл) при поддержании температуры реакционной смеси ниже -65°C. Затем реакционная смесь перемешивалась 1 час и затем в течение ночи согревалась до комнатной температуры. Полученная смесь окислялась добавлением 2 NHC1 (200 мл) и далее разбавлялась  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (500 мл). Слои разделялись, и водный слой экстрагировался  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Соединенные органические слои высушивались, фильтровались; растворители удалялись, получалось 7,5 г масла оранжевого цвета. Сырой продукт хроматографировался на силикагеле с выходом 4,0 г 3-циклопропил-3-оксoproпанонитрила в виде светло-оранжевого масла,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,9-1,3(m, 1H), 1,9-2,1 (m, 1H), 3,66(s, 2H).

К смеси абсолютного этанола (7 мл) и  $\text{CCl}_4$  (1 мл) в инертной атмосфере и при комнатной температуре добавлялись магниевые стружки (0,13г). Реакционная смесь перемешивалась. К ней добавлялся 3-циклопропил-3-оксoproпанонитрил (0,54 г) в абсолютном этаноле (3 мл), и полученная суспензия постепенно нагревалась в течение 30 минут. Полученный желтый раствор выпаривался до сухости. Твердое вещество суспендировалось в сухом толуоле (15 мл), и полученная смесь согревалась до 50°C. Добавлялся раствор 2-(метилсульфонил)-бензоилхлорида в сухом толуоле (5 мл). Полученная реакционная смесь перемешивалась при 50°C 30 минут, нагревалась с обратным холодильником в течение часа, охлаждалась до комнатной температуры и оставалась на ночь. К реакционной смеси добавлялась 6NHC1 (50 мл), и два слоя энергично перемешивались до растворения твердого вещества. Слои разделялись, и водный слой экстрагировался эфиром. Органические вытяжки соединялись с органическим слоем и экстрагировались насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$ . Основные вытяжки подкислялись до pH 5 добавлением концентрированной HCl. Полученная смесь экстрагировалась эфиром. Эфирные вытяжки соединялись, промывались водой, сушились, фильтровались и выпаривались; получалось 0,5 г липкой красной смолы. Это вещество хроматографировалось на силикагеле для получения 0,10 г 2-циано-3-циклопропил-1-[2-(метилсульфонил)фенил]-пропан-1,3-диона. Соединения A, в виде светло-оранжевого твердого вещества, т.пл. 155°C.

Соединения, перечисленные выше, могут быть получены способом, аналогичным способу, описанному выше.

#### СОЕДИНЕНИЕ B:

1-[4-хлоро-2-(метилсульфонил)фенил]-2-циано-3-циклопропилпропан-1,3-дион, т.пл. 116°C, исходя из 3-циклопропил-3-оксoproпанонитрила и 4-хлоро-2-(метилсульфонил)бензоил хлорида.

#### СОЕДИНЕНИЕ C:

2-циано-1-циклопропил-3-[2-(этилсульфонил)фенил] пропан-1,3-дион, т.пл. 169°C, исходя из 3-циклопропил-3-оксoproпанонитрила и 2-(этилсульфонил)бензоил хлорида.

**СОЕДИНЕНИЕ D:**  
2-циано-1-циклопропил-3-[2-(1-метилэтилсульфонил)фенил]пропан-1,3-дион, т.пл. 189°C, исходя из 3-циклопропил-3-оксопропанонитрила и 2-(1-метилэтилсульфонил)бензоил хлорида.

**СОЕДИНЕНИЕ E:**  
1-[4-хлоро-2-(метилсульфонил)фенил]-2-циано-3-(1-метилциклопропил)пропан-1,3-дион, т.пл. 122°C, исходя из 3-(1-метилциклопропил)-3-оксопропанонитрила и 4-хлоро-2-(метилсульфонил)бензоил хлорида.

**СОЕДИНЕНИЕ F:**  
1-[4-хлоро-2-(метилсульфонил)фенил]-2-циано-4-метилпентан-1,3-дион, т.пл. 115,5°C, исходя из 4-метил-3-оксопентанонитрила и 4-хлоро-2-(метилсульфонил)бензоил хлорида.

**СОЕДИНЕНИЕ G:**  
2-циано-3-циклопропил-1-[4-метил-2-(метилсульфонил)фенил]пропан-1,3-дион, т.пл. 129,5°C, исходя из 3-циклопропил-3-оксопропанонитрила и 4-метил-2-(метилсульфонил)бензоил хлорида.

**СОЕДИНЕНИЕ H:**  
2-циано-3-циклопропил-1-[4-метокси-2-(метилсульфонил)фенил]пропан-1,3-дион, т.пл.

151,5°C, исходя из 3-циклопропил-3-оксопропанонитрила и 4-метокси-2-(метилсульфонил)бензоил хлорида.

**СОЕДИНЕНИЕ I:**  
1-[4-хлоро-2-(метилсульфонил)фенил]-2-циано-3-циклопропилпропан-1,3-дион, т.пл. 154,5°C, исходя из 3-циклопропил-3-оксопропанонитрила и 4-хлоро-2-(метилсульфонил)бензоил хлорида.

**СОЕДИНЕНИЕ J:**  
1-[4-бромо-2-(метилсульфонил)фенил]-2-циано-3-циклопропилпропан-1,3-дион, т.пл. 150°C, исходя из 3-циклопропил-3-оксопропанонитрила и 4-бромо-2-(метилсульфонил)бензоил хлорида.

**СОЕДИНЕНИЕ K:**  
2-циано-3-циклопропил-1-[2-(метилсульфонил)-4-трифторометилфенил]пропан-1,3-дион, т.пл. 107,5°C, исходя из 3-циклопропил-3-оксопропанонитрила и 2-(метилсульфонил)-4-трифторометилбензоил хлорида.

По способу, аналогичному описанному выше, были получены также соединения общей формулы (1), перечисленные в нижеследующей таблице.

№	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	Т.пл./ЯМР
L	Циклопропил	Cl	Cl	H	Me	0	110-112
M	Циклопропил	Cl	Cl	H	Me	2	88-90
N	Циклопропил	Cl	Cl	H	Me	1	72,2-74,2
N	Циклопропил	CF <sub>3</sub>	H	H	Втор В4	2	115-117
O	Циклопропил	CF <sub>3</sub>	H	H	Втор В4	0	Коричневая смола (а)
P	Циклопропил	Cl	F	H	Me	0	121,2-122,6
Q	Циклопропил	Cl	P	H	Me	1	92,4-93,4
R	Циклопропил	Cl	F	H	Me	2	136-138,2
S	Циклопропил	CF <sub>3</sub>	H	H	HPZ	0	72,2-74,2
T	Циклопропил	Me	Me	H	Me	0	134-136
U	Циклопропил	CF <sub>3</sub>	H	H	HPZ	2	119,8-121,6
V	Циклопропил	Cl	OMe	H	Me	2	122-123
W	Циклопропил	Br	Cl	H	Me	0	137-139
X	Циклопропил	Br	Cl	H	Me	1	156-158
Y	Циклопропил	Br	Cl	H	Me	2	156-158

(а) ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), 0,9 (3H, т), 1,2 (5H, м), 1,4 (2H, м), 1,5 (2H, м), 2,3 (1H, м), 3,2 (1H, м), 7,5 (2H, м), 7,7 (1H, с).

Следующие примеры иллюстрируют процедуры получения промежуточных соединений, относящихся к настоящему изобретению.

#### Пример 1(а).

Бензоил хлориды получают нагреванием соответственно замещенных бензойных кислот с обратным холодильником с тионил хлоридом в течение 3 часов. Избыток тионил хлорида удаляется выпариванием, и бензоил хло-

риды используются непосредственно без дальнейшей очистки.

#### Пример 2(а).

Перманганат калия (316 г) добавлялся с помешиванием к суспензии 4-бромо-2-(метилсульфонил)толуола (90,5 г) в воде при поддержании смеси под нагреванием с обратным холодильником. Смесь перемешивалась и нагревалась в таких условиях в течение 3 часов. Смесь фильтровалась, и остаток промывался горячей водой, фильтрат охлаждался до комнатной температуры и экстрагировался этилацетатом. Водный раствор окислялся до pH 1, насыщался хлоридом натрия и экстрагировался этилацетатом. Органический слой промывался водой, высушивался (безводный сульфат магния) и фильтровался. Фильтрат выпаривался до сухого состояния для получения 4-бромо-2-(метилсульфонил)бензойной кислоты (44,6 г) в виде светло-коричневого вещества, т.пл. 220-220,5 °C.

С помощью аналогичной процедуры из соответствующих замещенных исходных материалов были получены следующие соединения:

4-хлоро-2-(метилсульфонил)бензойная кислота; ЯМР(CDCl<sub>3</sub>+DMSO-d<sub>6</sub>):

3,34 (s, 3H), 7,6-7,8 (m, 2H), 7,9 (s, 1H), 8,2-8,6 (bs, 1H).

#### Пример 3 (а).

Перекись водорода (30%) добавлялась к охлажденному раствору 2-(метилсульфонил)-4-трифторметилбензойной кислоты (6,0 г) и уксусному ангидриду (3,6 мл) в уксусной кислоте при 10°C. Смесь медленно согревалась до комнатной температуры и перемешивалась 0,5 часа. Она перемешивалась и нагревалась при 65°C 3 часа. После охлаждения смесь выливалась в лед и экстрагировалась эфиром. Органический слой промывался водой, водным раствором сернокислого железа, высушивался (безводный сульфат магния) и фильтровался. Фильтрат выпаривался до сухого состояния для получения 2-(метилсульфонил)-4-трифторметилбензойной кислоты (5,54 г) в виде белого вещества, т. пл. 155,5-156,5°C.

#### Пример 4 (а).

Раствор пероксимоносульфата калия (23,8 г) в воде добавлялся к раствору 4-метил-2-(метилсульфонил) бензойной кислоты (4,7 г) в метаноле. Смесь перемешивалась 5 часов и выстаивалась ночь при комнатной температуре. Метанол удалялся испарением, и полученная суспензия разбавлялась водой и экстрагировалась хлороформом. Органический слой высушивался (безводный сульфат магния) и фильтровался. Фильтрат выпаривался до сухого состояния, и остаток растирался в порошок со смесью эфира и циклогексана для выхода 4-метил-2-(метилсульфонил) бензойной кислоты (4,4 г) в виде кремообразного вещества, т. пл. 174-174,5°C.

Подобной же процедурой из соответствующего замещенного исходного материала было получено следующее соединение:

4-метокси-2-(метилсульфонил)бензойная кислота, т. пл. 180-80,5°C.

#### Пример 5 (а).

n-Бутиллитий (2,5 М раствор в гексане; 25 мл) добавлялся в инертной атмосфере к перемешанному раствору 4-бромо-3-(метилсульфонил)

бензотрифториду (16,4 г) в эфире при поддержании температуры ниже -70°C. Смесь перемешивалась при -70°C 2 часа и затем выливалась на гранулы твердого диоксида углерода. Смесь перемешивалась 10 минут, и добавлялась водная соляная кислота. Слои разделялись, и водный слой экстрагировался эфиром. Объединенные органические слои промывались водой, высушивались (безводным сульфатом магния) и фильтровались. Фильтрат выпаривался, и остаток растирался в порошок с циклогексаном и фильтровался для получения 2-(метилсульфонил)-4-трифторометилбензойной кислоты (12,4) в виде белого твердого вещества. ЯМР(CDCl<sub>3</sub>+DMSO-d<sub>6</sub>): 2,45 (s, 3H), 7,2 (d, 1H), 7,3 (s, 1H), 8,0 (d, 1H), 10,7-11,1 (bs, 1H).

Таким же образом из соответствующего замещенных исходных материалов было получено следующее соединение:

4-метил-2-(метилсульфонил)бензойная кислота, 178,5-179°C.

#### Пример 6 (а).

t-Бутил нитрит (4 мл) прибавлялся к смеси 5-хлоро-2-метиланилина (4 г) и диметилдисульфида (26,3 г) в хлороформе. После того как реакция началась, одновременно добавлялись t-бутил нитрит (17,7 мл) и 5-хлоро-2-метиланилин (16 г). Смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 часа и оставлялась на ночь. Смесь промывалась водой, водной соляной кислотой (2M), водой, сушилась (безводным сульфатом магния) и фильтровалась. Фильтрат выпаривался досуха для получения 4-хлоро-2-(метилсульфонил)толуола (26,4 г) в виде красного масла. ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 2,2 (s, 3H), 6,85 (s, 2H), 7,0 (s, 1H).

Таким же образом из соответствующего замещенных исходных материалов были получены следующие соединения:

4-бромо-3-(метилсульфонил) бензотрифторид, т. кип. 84-88°C при 2 мм рт ст;

4-бромо-3-(метилсульфонил) толуол, т.кип. 118-124°C при 7 мм рт ст.

#### Пример 7(а).

Охлажденный раствор нитрита натрия (5,8 г) в концентрированной серной кислоте (50 мл) по каплям добавлялся к перемешиваемому раствору 4-метил-3-(метилсульфонил) анилина (12,8 г) в ледяной уксусной кислоте при 20°C. Полученная суспензия добавлялась к смеси бромиды меди (1) (12г), водной бромистоводородной кислоты (48,5%) и льда. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 3 часа, затем разбавлялась водой и экстрагировалась этилацетатом. Органический слой промывался водой, водным гидроксидом натрия (2M), высушивался (безводным сульфатом магния) и фильтровался.

Фильтрат выпаривался досуха. Остаток растирался в порошок с горячим циклогексаном и фильтровался. Фильтрат выпаривался досуха для получения 4-бромо-2-(метилсульфонил)толуол (8,6 г) в виде коричневого масла. ЯМР(CDCl<sub>3</sub>): 2,15 (s, 3H), 2,2 (s, 2H), 6,5-7,1 (m, 3H).

#### Пример 8(а).

К суспензии 2-(метилсульфонил)-4-нитртолуола (36,6 г) в метаноле медленно добавлялась концентрированная соляная кислота (128мл). Добавлялся железный порошок (36 г) при помешивании и поддержании температуры ниже 50°C.

Смесь перемешивалась при комнатной температуре 4 часа. Смесь выливалась в нейтрализованную воду (добавлением карбоната натрия), фильтровалась, и остаток экстрагировался дихлорметаном. Водный слой экстрагировался дихлорметаном, и объединенные органические слои промывались водным раствором хлорида натрия, высушивались (безводным сульфатом магния) и фильтровались. Фильтрат выпаривался досуха, и остаток очищался колонной хроматографией на силикагеле с элюированием смесью этилацетата и н-гексана для получения 4-метил-3-(метилсульфонил)анилина (12,8 г) в виде оранжевого твердого вещества, ЯМР ( $CDCl_3$ ): 2,2(s, 3H), 2,35 (s, 3H), 3,45 (s, 2H), 6,1-6,9 (m, 3H).

В соответствии с характерным признаком настоящего изобретения предлагается способ борьбы с ростом сорняков (т.е. нежелательной вегетацией) в очаге, который включает применение в очаге гербицидно эффективного количества по меньшей мере одного 2-циано-1,3-дион производного общей формулы (I) и его сельскохозяйственно приемлемой соли. Для этой цели 2-циано-1,3-дион производные обычно используются в виде гербицидных композиций (т.е. вместе с совместимыми разбавителями или носителями и/или поверхностно-активными агентами, пригодными для использования в гербицидных композициях), например как предлагается далее.

Композиции общей формулы (I) проявляют гербицидную активность по отношению к двудольным (т.е. широколистным) и однодольным (т.е. травяным) сорнякам, как до появления всходов, так и после появления.

Под термином "применение до всхожести" понимается применение в почву, в которой семена сорняков или проростки находятся до появления сорняков над поверхностью почвы. Под термином "применение после появления всходов" понимается применение к открытым частям сорняков, которые появились над поверхностью почвы. Например, соединения общей формулы (I) можно использовать для борьбы с ростом:

широколистных сорняков, например *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Bideus pilosa*, *Chenopodium Album*, *Galium aparine*, *Ipomoea* spp. e.g., *Ipomoea purpurea*, *Sesbania exaltata*, *Sinapis arvensis*, *Solanum nigrum* и *Xanthium strumarum*, и травяных сорняков, например *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa crus-galli*, *Eleusine budica* и *Setaria* spp. e.g. *Setaria faberii* или *Setaria viridis*, и осоки, например *Cyperus esculentus*.

Количества применяемых соединений общей формулы (I) меняются в зависимости от видов сорняков, используемых соединений, времени применения, климатических и почвенных условий и (при использовании в борьбе с ростом сорняков в местах выращивания урожая) от видов культур. При применении в местах выращивания культур концентрация применения должна быть достаточной, чтобы контролировать рост сорняков, не причиняя значительного постоянного ущерба культуре. В общем, учитывая эти факторы, концентрация применения между 0,01 кг и 5 кг активного материала на гектар дает хорошие результаты. Однако следует понимать, что могут использоваться

более высокие или низкие концентрации в зависимости от конкретной задачи борьбы с сорняками.

Соединения общей формулы (I) могут использоваться селективно для борьбы с сорняками, например, контролировать рост видов, упомянутых ранее, применением до или после всхожести непосредственным или опосредованным образом, т.е. прямым или непрямым распылением к очагу засорения сорняками, площадь которого используется или использовалась для выращивания культур, например злаковых, т.е. пшеницы, ячменя, овса, кукурузы и риса, соевых бобов, карликовой и конской фасоли, гороха, люцерны, хлопка, земляных орехов, лука, моркови, капусты, льна, подсолнечника, редьки, сахарной свеклы и естественного или культурного пастбища до или после выращивания культуры или до или после появления культуры. Для селективной борьбы с сорняками в очаге засорения сорняками, который используется или предполагают использовать для выращивания культур, т.е. культур, упомянутых выше, концентрации применения составляют между 0,01 кг и 4,0 кг, а предпочтительно - между 0,01 и 2,0 кг активного материала на гектар.

Соединения общей формулы (I) можно также использовать для борьбы с ростом сорняков, упомянутых выше, в применениях до и после всхожести в садах и других дереворастущих площадях, например лесах, рощах и парках и плантациях, например сахарного тростника, гвинейских масличных пальм и каучуковых плантациях. Для этой цели их можно применять непосредственно или опосредовано (прямым или непрямым распылением) к сорнякам или в почву, где они растут до или после посадки деревьев или плантаций в концентрациях между 0,25 и 5,0 кг, а желательно - 0,5 и 4,0 кг активного соединения на гектар.

Соединения общей формулы (I) можно также использовать для борьбы с сорняками, в частности указанными выше, в очагах, не занятых выращиванием культур, но там, где желательно их уничтожить. Примерами таких незанятых культурами площадей являются летные поля, промышленные районы, железные дороги, дорожные насыпи, крутые берега рек, ирригационные и другие водные пути, кустарники и вспаханные или некультивируемые земли, в частности, где желательно контролировать рост сорняков, чтобы уменьшить риск возникновения пожаров. При использовании в таких целях, в которых часто нужен полный гербицидный эффект, активные соединения обычно применяются в более высоких дозировках по сравнению с теми, которые используются в местах выращивания культур. Точная дозировка будет зависеть от вида обрабатываемого растения и ожидаемого эффекта.

При применении до или после появления всходов прямым или косвенным образом (т.е. направленным или ненаправленным распылением) особенно подходящими для данной цели являются дозировки между 1,0 кг и 20,0 кг, и предпочтительно между 5,0 и 10,0 кг активного материала на гектар.

При использовании в борьбе с ростом сорняков до всхожести, соединения общей формулы (I) можно вводить в почву, в которой появятся сорняки. Следует отметить, что когда соединения об-

шей формулы (I) используются для борьбы с сорняками применением после всхожести, т.е. применением на открытые части появившихся сорняков, эти соединения также обычно входят в контакт с почвой и могут впоследствии осуществлять контроль над всхожестью позднее прорастающих сорняков.

При необходимости особо длительного контроля сорняков применение соединений общей формулы (I) можно повторить.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предлагаются композиции, пригодные для гербицидного использования, включающие одно или несколько 2-циано-1,3-дион-производных общей формулы (I) или их сельскохозяйственно приемлемой соли вместе и, желательно, однородно диспергированные в одном или нескольких совместимых гербицидно приемлемых разбавителях или носителях и/или поверхностно-активных агентах, т.е. разбавителях или носителях, и/или поверхностно-активных агентах, которые обычно используются в данной области техники и которые являются пригодными для применения в гербицидных композициях и которые совместимы с соединениями общей формулы (I). Термин "гомогенно диспергированные" включает композиции, в которых соединения общей формулы (I) растворяются в других компонентах. Термин "гербицидные композиции" используется в широком смысле и включает не только композиции, которые готовы для использования в качестве гербицидов, но также концентраты, которые должны разбавляться перед использованием. Предпочтительно композиции содержат от 0,05 до 90 вес. % одного или нескольких соединений общей формулы (I).

Гербицидные соединения могут содержать как разбавитель или носитель, так и поверхностно-активный (т.е. смачивающий, диспергирующий или эмульгирующий) агент. Поверхностно-активные агенты в гербицидных композициях настоящего изобретения могут быть ионного или неионного типа, например, сульфорицинолеаты, четвертичные производные аммония, продукты, основанные на конденсатах этиленоксида с алкиловыми и полиарилловыми фенолами, например, нонил- или октил-фенолами, или эфиры карбоновой кислоты ангидросорбитов, которые делались растворимыми этерификацией свободных гидроксильных групп конденсацией этиленоксидом, солями щелочных и щелочноземельных металлов эфиров серной кислоты и сульфокислот, таких как динонил- и диоктил-натрий сульфонукулинаты и соли щелочных и щелочноземельных металлов высокомолекулярных производных сульфокислоты, таких как лигносульфонаты натрия и кальция и алкилбензолсульфонаты натрия и кальция.

Гербицидные композиции настоящего изобретения могут включать до 10 вес. %, например, от 0,05 до 10 вес. % поверхностно-активного агента, но при желании и более высокие пропорции ПАА, например до 15 вес. % в жидкой эмульсионной суспензии и до 25 вес. % в жидких водорастворимых концентратах. Примерами подходящих твердых разбавителей или носителей являются силикат алюминия, тальк, обожженная магнезия, кизельгур, трикальцийфосфат, пробковый поро-

шок, адсорбентная газовая сажа и глины, такие как каолин и бентонит. Твердые композиции (которые могут принимать форму пыли, гранул или смачиваемых порошков) обычно готовятся измельчением соединений общей формулы (I) с твердыми разбавителями или насыщением твердых разбавителей или носителей растворами соединений общей формулы (I) в летучих растворителях, испарением растворителей и, при необходимости, измельчением продуктов для получения порошков. Гранулярные формации можно получить абсорбированием соединений общей формулы (I) (растворенных в подходящих растворителях, которые могут при желании быть летучими) на твердые разбавители или носители в гранулярной форме и, при желании, испарением растворителей или гранулированием композиций в порошкообразной форме, полученной как описано выше. Твердые гербицидные композиции, особенно смачиваемые порошки и гранулы, могут содержать смачивающие или диспергирующие агенты (например, типов описанных выше), которые могут также в твердом состоянии служить разбавителями или носителями.

Жидкие композиции по изобретению могут иметь форму водных, органических или водно-органических растворов, суспензий и эмульсий, которые могут включать поверхностно-активный агент. Подходящие жидкие разбавители для включения в жидкие композиции содержат воду, гликоли, тетрагидрофуран, спирт, ацетофенон, циклогексанон, изофорон, толуол, ксилен, минеральные животные и растительные масла и легкие ароматические и нафтенновые фракции нефти (и смеси этих разбавителей). Поверхностно-активные агенты, которые могут присутствовать в жидких композициях, могут быть ионными или неионными (например, типа описанного выше) и, если они жидкие, также служат разбавителями или носителями. Порошки, дисперсные гранулы и жидкие композиции в виде концентратов можно разбавлять водой или другими подходящими разбавителями, например минеральными или растительными маслами, особенно в случае жидких концентратов, в которых разбавителем или носителем является масло, давая композиции, готовые к использованию.

При желании жидкие композиции соединения общей формулы (I) можно использовать в виде самоземлюющихся концентратов, содержащих активные вещества, растворенные в эмульгирующих агентах или в растворителях содержащих эмульгирующие агенты, совместимые с активными веществами, простое добавление воды к таким концентратам делает композиции готовыми для применения.

Жидкие концентрации, в которых разбавитель или носитель - масло, могут использоваться без дальнейшего разбавления с применением техники электростатического распыления.

Гербицидные композиции в соответствии с настоящим изобретением могут содержать при необходимости обычные вещества, усиливающие действие препарата, такие как клеи, защитные коллоиды, сгустители, проникающие агенты, стабилизаторы, пассиваторы, антиспекающие агенты, красящие агенты и ингибиторы коррозии. Эти вс-



помогательные вещества могут служить также носителями или разбавителями.

Следующие ниже процентные содержания даются по весу. Предпочтительными гербицидными композициями по настоящему изобретению являются:

водные суспензионные концентраты, которые включают от 10 до 70% одного или нескольких соединений общей формулы (I), от 2 до 10% поверхностно-активного агента, от 0,1 до 5% сгустителя и от 15 до 87,9% воды;

смачиваемые порошки, которые включают от 10 до 90% одного или нескольких соединений общей формулы (I), от 2 до 10% поверхностно-активного агента и от 8 до 88% твердого разбавителя или носителя;

растворимые порошки, которые включают от 10 до 90% одного или нескольких 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 10-30%, одного или нескольких соединений общей формулы (I), от 5 до 25% поверхностно-активного агента и от 25 до 90%, например 45-85%, водосмешиваемого растворителя, например диметилформамида, или смесь водосмешиваемого растворителя и воды;

жидкие эмульгируемые суспензионные концентраты, которые включают от 10 до 70% одного или нескольких соединений общей формулы (I), от 5 до 15% поверхностно-активного агента, от 0,1 до 5% сгустителя и от 10 до 84,9% органического растворителя;

гранулы, которые содержат от 1 до 90%, например 2-10% одного или нескольких соединений общей формулы (I), от 0,5 до 7%, например 0,5-2,0%, поверхностно-активного агента и от 3 до 98,5%, например 88-97,5%, гранулированного носителя, и эмульгируемые концентраты, которые включают 0,05-90%, а предпочтительно - от 1 до 60% одного или нескольких соединений общей формулы (I), от 0,01 до 10%, а предпочтительно от 1 до 10% поверхностно-активного агента и от 9,99 до 99,94%, а предпочтительно - от 39 до 98,00%, органического растворителя

Гербицидные соединения в соответствии с настоящим изобретением могут также включать соединения общей формулы (I) вместе с, а предпочтительно гомогенно диспергированными в одном или нескольких пестицидно активных соединениях, и, при желании, одним или несколькими совместимыми пестицидно приемлемыми разбавителями или носителями поверхностно-активных агентов и препаратах, усиливающих действие, как указывалось выше. Примеры других пестицидно активных соединений, которые можно ввести или использовать вместе с гербицидными композициями настоящего изобретения, включают гербициды, с тем, чтобы увеличить диапазон контролируемых видов сорняков, такие, как алахлор [2-хлоро-2,6'-диэтил-N-(метокси-метил)-ацетанилид], атразин [2-хлоро-4-этиламино-6-изопропиламино-1,3,5-триазин], бромоксинил [3,5-дибромо-4-гидроксibenзонитрил], хлортолурун [N'-(3-хлоро-4-метилфенил)-N,N-диметилмочевина] цианазин [2-хлоро-4-(1-циано-1-метилэтиламино)-6-этиламино-1,3,5-

триазин], 2,4-D[2,4-дихлорофенокси-уксусная кислота], дикамба[3,6-дихлоро-2-метоксибензойная кислота], дифензокват [1,2-диметил-3,5-дифенилпиразольные соли], флампропметил [метил N-2-(N-бензоил-3-хлоро-4-фтороанилино)-пропионат], флюометурон [N'-(3-трифторо-метилфенил)-N,N-диметилмочевина], изопротурон [N'-(4-изопропилфенил)-N,N-диметилмочевина], никосульфурон [2-(4,6-диметоксипиримидин-2-илкарбамоилсульфамойл)-N,N-диметилникотинамид], инсектициды, например пиретроиды, перметрин и циперметрин, и фунгициды, например карбаматы, метил N-(1-бутил-карбамоилбензимидазол-2-ил)карбамат, и триазолы, например 1-(4-хлорофенокси)-3,3-диметил-1-(1,2,4-триазол-1-ил)-бутан-2-он.

Пестицидно активные соединения и другие биологически активные материалы, которые могут быть включены или использоваться вместе с гербицидными композициями настоящего изобретения, например те, которые были упомянуты и которые представляют собой кислоты, могут, при желании, использоваться в виде обычных производных, например солей щелочных металлов и аминов, и эфиров

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения предлагается изделие, содержащее по меньшей мере одно из 2-циано-1,3-дион производных общей формулы (I) или его сельскохозяйственно приемлемая соль, или гербицидное соединение, описанное здесь, и, предпочтительно, гербицидный концентрат, который должен разбавляться перед использованием, включающий по меньшей мере одно из 2-циано-1,3-дион производных общей формулы (I) в контейнере для вышеупомянутого производного или производных общей формулы (I), или гербицидная композиция, и инструкции, прилагаемые к контейнеру, излагающие способ применения производного или производных общей формулы (I) или гербицидной композиции, содержащихся в нем для борьбы с сорняками. Контейнеры представляют собой виды, используемые обычно для хранения химических веществ в твердом состоянии при обычных температурах окружающей среды, в частности для концентратов, это жестяные банки, бочки из металла, которые внутри могут быть покрыты лаком и пластиком, бутылки или стеклянные и пластиковые сосуды, а если содержимое контейнера твердое вещество, например в гранулах, - коробки, например из картона, пластика, металла, или мешки. Контейнеры бывают обычно достаточной емкости, чтобы вместить достаточное количество 2-циано-1,3-дион производного или гербицидных композиций для обработки по меньшей мере одного акра земли, но не превышают объема, с которым удобно работать. Инструкции должны быть физически связаны с контейнером, например, напечатаны непосредственно на нем или на специальной наклейке на контейнере. В них обычно указывается, что содержимое контейнера после разбавления, если это необходимо, применяется для борьбы с сорняками с дозировкой применения между 0,01 кг и 20 кг активного материала на гектар так, как описано выше.

Следующие примеры иллюстрируют гербицидные композиции в соответствии с настоящим изобретением.

**Пример С1.**

Смачиваемый порошок был приготовлен из: активного ингредиента (соединение N) 50 % вес/вес

конденсата нонил-фенол/этилен оксида, содержащего 9 моль этиленоксида на 1 моль фенола: 5 % в/в

диоксида кремния в виде сильно измельченных частиц: 5% в/в

синтетического носителя из силиката магния: 40 % в/в

абсорбированием конденсата на диоксиде кремния, смешиванием с другими ингредиентами и измельчением смеси в молотковой мельнице для получения смачиваемого порошка

Подобные смачиваемые порошки можно получить, как описано выше, заменой 2-циано-1,3-дионного (соединения А) другими соединениями общей формулы (I).

**Пример С2.**

Концентрат водной суспензии был приготовлен из:

активного ингредиента (соединения N): 50 % в/в,

конденсата нонилфенол/этиленоксида, содержащего 9 моль этиленоксида на 1 моль фенола 1 % в/в,

натриевой соли поликарбоновой кислоты 0,2 % в/в,

этиленгликоля 5 % в/в,

сгустителя из полисахаридной ксантановой смолы: 0,15 % в/в до 100% по объему

тщательным смешиванием ингредиентов и измельчением в шаровой мельнице в течение 24 часов.

Подобные водные концентраты можно приготовить как описано выше, заменив 2-циано-1,3-дион (соединение А) другими соединениями общей формулы (I).

**Пример С3.**

Суспензионный концентрат приготавливают из следующих компонентов:

Активный ингредиент (соединение I) 60 % вес/объем (о.)

Нонилфенол 9-молей полиэтоксилата 0,5 % вес/об.

Триэтаноламинавая соль 16 молей полиэтоксилата фосфатированного тристирилфенол 1,5 % вес/об.

Поликарбоксилат натрия 0,4 % вес/об.

Полисахаридная смола 1 % вес/об.

Пропиленгликоль 5 % об.

Антипенная силиконовая эмульсия 0,01 % вес/об.

Раствор 1,2-бензизотиазолин-3-она в дипропиленгликоле 0,01 % вес/об.

Вода до 100 объемов

путем смешивания всех ингредиентов в 90 % воды при использовании смесителя с высоким сдвиговым усилием, затем добавляют воду до нужного объема и измельчают смесь путем пропускания через шаровую горизонтальную мельницу.

**Пример С4.**

Гранулы образуют из следующих компонентов:

Активный ингредиент (соединение I) 5 % вес/вес

Гранулы сепиолита 30/60 меш 95 % вес/вес

путем растворения активного ингредиента в н-бутаноле, затем распыляют полученный раствор на гранулы сепиолита при перемешивании гранул в барабанном смесителе с последующим выпариванием н-бутанола с получением гранул, содержащих 3 % вес/вес активного ингредиента.

**Пример С5.**

Диспергируемые в воде гранулы образуют из следующих компонентов:

Активный ингредиент (соединение I) 75 % вес/вес

Лигносальфонат натрия 10 % вес/вес

Диалкилнафталиксульфонат натрия 3 % вес/вес

Глина 12 % вес/вес

путем перемешивания указанных выше ингредиентов, затем измельчения смеси в воздушоструйной мельнице, добавления воды до образования тестообразной пасты, с последующим экструдированием этой пасты с образованием тонких "нитей" диаметром около 1 мм, разрезания экструдата на отрезки длиной около 4 мм и высушиванием последних в сушилке с кипящим слоем.

**Пример С6.**

Водоземлюлируемый концентрат получают из следующих компонентов:

Активный ингредиент (соединение I) 10 % вес/вес

Нонилфенол-18 молей полиэтоксилат /полипропоксилат 4-6 вес/вес

Додецилбензолсульфонат кальция, 70 % в бутаноле 6-4 % вес/вес

Легкий ароматический растворитель до 100 объемов

путем смешивания всех ингредиентов в смесителе с высоким сдвиговым усилием, в 90% по объему воды, добавления воды до необходимого объема с последующим измельчением смеси путем пропускания через горизонтальную шаровую мельницу.

Соединения общей формулы (I) использовали как гербициды в соответствии со следующими процедурами

Способ применения гербицидных композиций.

Гербицидная активность.

Соответствующие количества соединений, используемых для обработки растений, растворялись в ацетоне, давая растворы, эквивалентные дозе применения до 4000 г соединений на гектар (г/га). Эти растворы применялись в количестве 260 литров распыляемой жидкости на гектар.

а) Подавление сорняков применением до появления всходов.

В горшочки с плодородной землей высаживались семена. Соединения изобретения применялись к поверхности почвы как описано выше.

в) Подавление сорняков применением после появления всходов.

Виды сорняков выращивались до роста готового к распылению соединениями изобретения. Степень роста растений при распылении была следующей:

1) Широколистные сорняки  
*Abutilon theophrasti* - 1-2 листа, *Amaranthus retroflexus* - 1-2 листа, *Galium aparine* - 1-2 мювки, *Sinapis arvensis* - 2 листа, *Ipomoea purpurea* - 1-2 листа, *Xanthium strumarium* - 2 листа

2) Травяные сорняки  
*Alopecurus myosuroides* - 2 листа, *Avena fatua* - 1-2 листа, *Echinochloa crus-galli* - 2-3 листа, *Setaria viridis* - 2-3 листа

3) Осоки  
*Cyperus esculentus* - 3 листа.

с) Тolerантность культур

Соединения изобретения применялись до появления всходов, как в опыте (а) или после появления всходов (3-х-лиственная стадия) по отношению к следующим культурам: пшенице, кукурузе, рису, сое и хлопку

Помимо горшочков с каждым видом из растений, предназначенных для каждой обработки, использовались два контрольных горшочка: один не подвергался опрыскиванию, а другой опрыскивался только ацетоном

После обработки горшочки содержались в оранжерее и поливались водой сверху

Визуальная оценка фототоксичности проводилась через 17-20 дней после опрыскивания. Результаты подавления сорняков выражались в про-

центе снижения роста или гибели сорняков по сравнению с растениями в контрольных горшочках. Тolerантность культур выражалась в виде процента повреждения культур

Представители соединений изобретения при использовании в дозировке 4 кг/га или меньше проявляют гербицидную активность против одного или более видов сорняков, указанных выше. Такие соединения также демонстрируют селективность по отношению к одному или более видам указанных культур

Визуальная оценка процента подавления каждого из сорняков регистрировалась при дозах 16, 62, 250 и 1000 г/га активного ингредиента для каждого соединения и отмеченного типа активности. Данные записывались, и на основании этих результатов вычислялась величина ЕД-90 для каждого вида сорняков. "ЕД-90" представляет количество активного ингредиента, необходимое для уничтожения 90 % видов сорняков, данная величина которых представляет типичный стандартный уровень активности, требуемый от гербицида. Чем ниже значение ЕД-90 для конкретного соединения, тем более оно эффективно в качестве гербицида

Полученные результаты приводятся в следующей таблице

Вид сорняка (ЕД 90 в г/га)

Соединение	SET	SIN	AMA	CYP	ECH	ABU	AMA	AVE	ECH
Стадия	До появления всходов					После появления всходов			
A	39	62	35	625	156	250	156	39	62
B	156	625	625	4966	156	625	156	156	39
C	1000	250	156	250	625	250	250		1000
D	62	<16	<16	531	39	16	<16	62	<16
E	156	30	62	250	62	62	156	62	<16
F	39	<16	156	625	39	156	39	16	<16
G	625	39	625	625	39	156	4490	16993	62
H	1942	156	250	250	3014	156	3020	14268	156
I	3492	1000	62	625	156	16	156		625
J	156	250	1625	1000	625	20227	33459	250	250
Известное соединение A	210375	30990	1836	1045	902	3616	52629	888731	98799

SET - *Setaria viridis*  
 SIN - *Sinapis arvensis*  
 AMA - *Amaranthus retroflexus*  
 CYP - *Cyperus esculentus*  
 ECH - *Echinochloa crus-galli*  
 ABU - *Abutilon theophrasti*  
 AVE - *Avena fatua*

---

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»  
Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101  
(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03

---