



УКРАЇНА

(19) UA (11) 44231 (13) C2

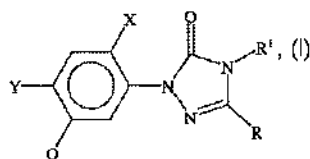
(51) 6 A01N39/02, 39/04, 43/10, 43/40,
43/52, 43/54, 43/56, 43/653МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ГЕРБИЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ, ЯКА МІСТИТЬ ТРИАЗОЛІНОН (ВАРІАНТИ), ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ З НЕБАЖАНОЮ РОСЛИННІСТЮ

1

2

(21) 95048376
(22) 20 10 1993
(24) 15 02 2002
(86) PCT/US93/10057, 20 10 1993
(31) 969648
(32) 30 10 1992
(33) US
(46) 15 02 2002, Бюл. № 2, 2002 р.
(72) Посс Кетлін Меган, US, Хотзман Фредерік Вілліам, US, Мейер Жак, CH
(73) ФМК КОРПОРЕЙШН, US
(56) WO, A, 90/02120, 03 09 1990
(57) 1 Гербицидная композиция, включающая гербицидно эффективное количество комбинации двух активных ингредиентов, одним из которых являются (дихлор- или хлор-(низший алкил)фенокс)низишие алкановые кислоты или их соответствующие гербицидно эффективные сложные эфиры, или щелочные или аммониевые соли, в смеси с приемлемым носителем, отличающаяся тем, что в качестве второго активного ингредиента она содержит триазолинон формулы (I)

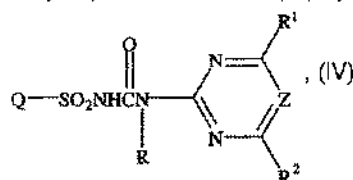


в которой
R - галоген или низший алкил,
R¹ - галоидный алкил,
X - водород, галоген, алкил, галоидный алкил, алкоксигруппа или нитрогруппа,
Y - водород, галоген, алкил, галоидный алкил, алкоксигруппа, галоидный низший алкилсульфинил или галоидная низшая алкоксигруппа,
Q - группа -CH(R²)C(R³)(R⁴)Q' или -CH=C(R⁴)Q',
R² - водород или галоген,
R³ - галоген,
R - водород или низший алкил,
Q' - группа CO₂H, CO₂R⁵, CON(R⁶)(R⁷), CN, CHO или C(O)R⁵,
R⁵ - алкил, алкоксикарбонилалкил, циклоалкил, бензил, хлорбензил, алкилбензил или галоидный алкилбензил,

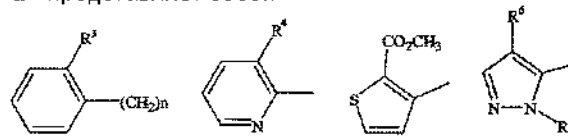
и каждая из групп R⁶ и R⁷ независимо представляет собой водород или радикал, которым является алкил, циклоалкил, алкенил, алкинил, алкоксигруппа, фенил, бензил или группа SO₂R₈ (в которой R₈ является отличным от водорода), или представляет собой один из упомянутых радикалов, замещенных галогеном, алкилом или цианогруппой,

или основно-адитивную соль соединения, у которого Q' - группа CO₂H, при условии, что любая алкильная, алкенильная или алкинильная составляющая содержит менее 6 атомов углерода и что любая циклоалкильная составляющая содержит от 3 до 7 атомов углерода

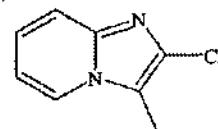
2 Гербицидная композиция, включающая гербицидно эффективное количество комбинации двух активных ингредиентов, одним из которых является сульфонилмочевина формулы (IV)



в которой
Q - представляет собой



, или



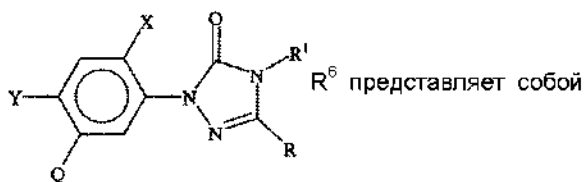
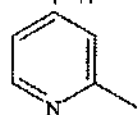
Z - N или CH,
R - H или -CH₃,
R¹ и R² представляют собой -OCH₃ или -CH₃,
R³ представляет собой CO₃CH₃ или C1,
n равно 0 или 1,
R⁴ представляет собой C(O)N(CH₃)₂ или SO₂C₂H₅

(13) C2

(11) 44231

(19) UA

R^5 представляет собой CH_3 или



группу $C(O)R^7$, в которой R^7 представляет собой - OCH_3 или - OC_2H_5 ,

отличающаяся тем, что в качестве второго активного ингредиента она содержит триазилинон формулы (I)

, (I)

в которой

R - галоген или низший алкил,

R^1 - галоидный алкил,

X - водород, галоген, алкил, галоидный алкил, алкоксигруппа или нитрогруппа,

Y - водород, галоген, алкил, галоидный алкил, алкоксигруппа, галоидный низший алкилсульфинил или галоидная низшая алкоксигруппа,

Q - группа $-CH(R^2)C(R^3)(R^4)Q'$ или $-CH=C(R^4)Q'$,

R^2 - водород или галоген,

R^3 - галоген,

R^4 - водород или низший алкил,

Q' - группа CO_2H , CO_2R^5 , $CON(R^5)(R^7)$, CN , CHO или $C(O)R^5$,

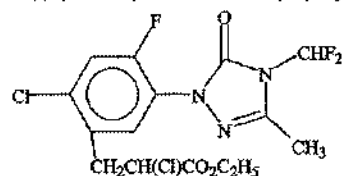
R^5 - алкил, алкоксикарбонилалкил, циклоалкил, бензил, хлорбензил, алкилбензил или галоидный алкилбензил,

и каждая из групп R^6 и R^7 независимо представляет собой водород или радикал, которым является алкил, циклоалкил, алкенил, алкинил, алкоксигруппа, фенил, бензил или группа SO_2R_6 (в которой R_6 является отличным от водорода), или представляет собой один из упомянутых радикалов, замещенных галогеном, алкилом или цианогруппой,

или основно-адитивную соль соединения, у которого Q' - группа CO_2H ,

при условии, что любая алкильная, алкенильная или алкинильная составляющая содержит менее 6 атомов углерода и что любая циклоалкильная составляющая содержит от 3 до 7 атомов углерода

3 Композиция по п 1, отличающаяся тем, что содержит триазилинон формулы



и (дихлор- или хлор- (низший алкил)фенокси)низшую алкановую кислоту или ее соответствующий гербицидно эффективный сложный эфир, или щелочную или аммониевую соль, в смеси с надлежащим носителем

4 Композиция по п 3, отличающаяся тем, что феноксиалкановая кислота представляет собой

2,4-D

5 Композиция по п 3, отличающаяся тем, что феноксиалкановая кислота представляет собой аммониевую соль 2,4-D

6 Композиция по п 3, отличающаяся тем, что феноксиалкановая кислота представляет собой аммониевую соль 4-(4-хлор-2-метилфенокси)уксусной кислоты

7 Композиция по п 3, отличающаяся тем, что феноксиалкановая кислота представляет собой п-2-(4-хлор-2-метилфенокси)пропионовую кислоту

8 Композиция по п 2, отличающаяся тем, что триазилинон представляет собой соединение формулы



и сульфонилмочевина представляет собой метсульфуронметил, в смеси с приемлемым носителем

9 Композиция по п 2, отличающаяся тем, что триазилинон представляет собой соединение формулы



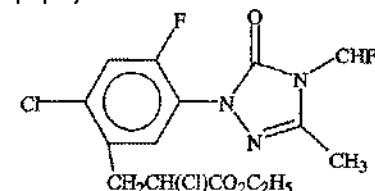
и сульфонилмочевина представляет собой хлорсульфурон, в смеси с приемлемым носителем

10 Композиция по п 2, отличающаяся тем, что триазилинон представляет собой соединение формулы



и сульфонилмочевина представляет собой трибенурионметил в смеси с приемлемым носителем

11 Композиция по п 2, отличающаяся тем, что триазилинон представляет собой соединение формулы



и сульфонилмочевина представляет собой трифенсульфуронметил в смеси с приемлемым носителем

12 Способ борьбы с нежелательной растительностью, заключающийся в применении в локусе гербицидно эффективного количества композиции, отличающийся тем, что в качестве такой компо-

зиции используют композицию по п 1

13 Способ борьбы с нежелательной растительностью, заключающийся в применении в локусе гербицидно эффективного количества композиции, отличающийся тем, что в качестве такой композиции используют композицию по п 2

14 Способ по п 12, отличающийся тем, что используют гербицидно эффективное количество композиции по п 3

15 Способ по п 12, отличающийся тем, что используют гербицидно эффективное количество композиции по п 4

16 Способ по п 12, отличающийся тем, что используют гербицидно эффективное количество композиции по п 5

17 Способ по п 12, отличающийся тем, что используют гербицидно эффективное количество

композиции по п 6

18 Способ по п 12, отличающийся тем, что используют гербицидно эффективное количество композиции по п 7

19 Способ по п 13, отличающийся тем, что используют гербицидно эффективное количество композиции по п 8

20 Способ по п 13, отличающийся тем, что используют гербицидно эффективное количество композиции по п 9

21 Способ по п 13, отличающийся тем, что используют гербицидно эффективное количество композиции по п 10

22 Способ по п 13, отличающийся тем, что используют гербицидно эффективное количество композиции по п 11

Эта заявка частично является продолжением заявки с порядковым номером 852 424, поданной 16 марта 1992 г, которая, в свою очередь, является выделенной из заявки с порядковым номером 664 704, поданной 5 марта 1991 г (патент США № 5 125 958), которая, в свою очередь, частично является продолжением заявки с порядковым номером 482 360, поданной 28 декабря 1989 г (теперь отпавшей), которая, в свою очередь, частично является продолжением заявки с порядковым номером 363 109, поданной 20 июля 1989 г (теперь отпавшей), которая, в свою очередь, частично является продолжением заявки с порядковым номером 236 804, поданной 31 августа 1988 г (теперь отпавшей)

Это изобретение касается композиций, содержащих 1-арил-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5(1H)-оны (далее называемые "триазолинонами") в комбинации с другими гербицидными соединениями, которые оказываются полезными в качестве гербицидов, особенно направленных против широколиственных сорняков, таких как горчицы, кохия и т п Точнее, изобретение касается этих триазолинонов в комбинации с гербицидом (2,4-дихлорфенокси)-уксусной кислотой ("2,4-D") или ей подобными замещенными феноксиалкановыми кислотами, или с гербицидно эффективными промышленно доступными сложными эфирами или их щелочными или аммониевыми солями, или с некоторыми гербицидными сульфониламочевинами, типа описанных ниже (далее называемых "сульфониламочевинами"), или смесями соединений этих классов для получения послевсходовых гербицидных композиций, которые являются высокоэффективными в отношении подавления широкого разнообразия сорняков, которые произрастают в культурах

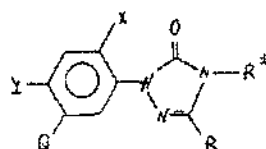
Триазолиноны, применяемые в этом изобретении, их получение и их использование в комбинации с другими гербицидами, включая известные гербицидные ацетамиды, бензотиадиазиноны, триазины, динитроанилины и арилмочевины, являются хорошо известными из международной заявки по договору о патентной кооперации (РСТ)

WO 90/02120, опубликованной 9 марта 1990 г, и подвергнутой более подробному обсуждению ниже, которая легла в основу настоящей выделенной заявки Комбинация из этих триазолинонов с 2,4-D или с другими замещенными феноксиалкановыми кислотами или с сульфониламочевинами не вытекает или не следует, однако, из этой РСТ-публикации

В соответствии с настоящим изобретением предлагаются композиции, содержащие триазолиноны, как это было определено выше, в комбинации с 2,4-D или с подобными гербицидно-активными замещенными феноксиалкановыми кислотами, или с сульфониламочевинами, или со смесями последних соединений с сельскохозяйственно приемлемыми носителями, которые являются высокоэффективными послевсходовыми гербицидами для борьбы с большим числом сорняков, которые засоряют культурные растения, особенно членами семейства горчицы, включая пастушью сумку, сердечник, горчицу голубую, дескурению, горчицу полевую и ярутку полевую

Эти композиции оказываются особенно выгодными в том отношении, что они обеспечивают быстрое уничтожение большинства сорных растительных тканей, и защиту от их повторного роста и действуют против широкого спектра широколиственных сорняков, чем достигается улучшенный результат борьбы с применением гербицидов Эти композиции в общем случае являются более быстродействующими или более эффективными, чем любой отдельно взятый компонент В случае соединения 2,4-D использование комбинации позволяет снизить норму расхода соединения 2,4-D в сравнении с повышенным расходом при использовании только одного соединения 2,4-D

Как списано в заявке РСТ WO 90/02120 (о которой говорили выше), триазолиноны, применяемые в качестве компонентов заявленных композиций, представляют собой гербицидные Т-арил-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5(1H)-оны с формулой



I

в которой

R - галоген или низший алкил,

R1 - галоидный алкил,

X - водород, галоген, алкил, галоидный алкил, алкоксигруппа или нитрогруппа,

Y - водород, галоген, алкил, алкоксигруппа, галоидный алкил, галоидная низшая алкилсульфинильная группа или галоидная низшая алкоксигруппа,

Q - группа $-\text{CH}(\text{R}_2\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4))\text{Q}'$ или $-\text{CH}=\text{C}(\text{R}_4)\text{Q}'$,

R2 - H или галоген,

R3 - галоген,

R4 - H или низший алкил,

Q' - группы CO_2H , CO_2R_5 , $\text{CON}(\text{R}_6)(\text{R}_7)$, CN , CHO или $\text{C}(\text{O})\text{R}_5$,

R5 - алкил, алкоксикарбонилалкил, циклоалкил, бензил, хлорбензил, алкилбензил или галоидный алкилбензил,

и каждая из групп R6 и R7 независимо представляет собой H или радикал, который является алкильным, циклоалкильным, алкенильным, алкинильным, алкоксирадикалом, фенильным, бензильным или радикалом SO_2R_6 (в котором группа R6 является отличной от водорода), или представляет собой один из упомянутых радикалов, замещенных галогеном, алкилом или цианогруппой,

или образующаяся при добавлении основания соль соединения, у которого Q - группа CO_2H , или выделенные изомеры,

при условии, что любая алкильная, алкенильная или алкинильная составляющая содержит менее 6 атомов углерода и что любая циклоалкильная составляющая содержит от 3 до 7 атомов углерода

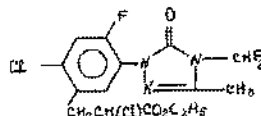
Предпочтительными среди этих соединений с группами R2, R3, R4, имеющими смысл, указанный выше, и группами, R, R', X и Y могут быть названы соединения, у которых каждая из групп R и R1 независимо представляет собой низший алкил (предпочтительно метил) или галоидный низший алкил, такой как фторсодержащий низший алкил (например, CF_2CHF_2 или CHF_2). Группа R может также представлять собой атом галогена, такой как хлор. Предпочтительно группа R является метилом и группа R1, - CHF_2 . Заместитель X может быть водородом, галогеном, таким как хлор, бром или фтор (фтор является предпочтительным), алкилом, таким как низший алкил (например, метил), галоидным алкилом, таким как галоидный низший алкил (например, CF_3 , CH_2F , CHF_2 или CHF_2) алкоксигруппой, такой как низшая алкоксигруппа (например, метоксигруппа), или нитрогруппой, и Y может быть водородом, галогеном, таким как хлор, бром или фтор (предпочтительно бром или хлор), алкилом (например, метилом), алкоксигруппой, такой как низшая алкоксигруппа (например, метоксигруппа), галоидным алкилом, таким как галоидный низший алкил (например, фторсодержащий алкил), галоидным низшим алкилсуль-

финилом (например, - SOOF_3), или галоидной низшей алкоксигруппой (например, - OCHF_2). Особенно предпочтительными заместителями X и Y являются 2-F, 4-Cl, 2-F, 4-Br, 2,4-диCl, 2-Br, 4-Cl и 2-F, 4- CF_3

Предпочтительно, чтобы алкильная, алкенильная, алкинильная или алкиленовая составляющая (такая как углеводородная составляющая у алкокси- или галоидной алкоксигруппы) содержала менее 6 атомов углерода, например, от 1 до 3 или 4 атомов углерода, и чтобы любая циклоалкильная составляющая содержала от 3 до 7 кольцевых атомов углерода, предпочтительно, 3 - 6 атомов углерода

Любые кислотные соединения, включая сульфонамиды, у которых группа NR_6R_7 представляет собой NHSO_2R_6 , могут быть превращены в основную соль известными способами

Особый интерес в этом изобретении представляют такие соединения, как этил - 2-хлор-2-[2-хлор-4-фтор-5-(4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1H - 1, 2, 4-триазол-1-ил) фенил]пропионат (называемый далее "соединением P") с формулой вида

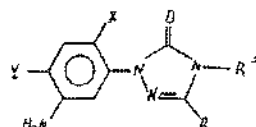


и, например, 4-хлорсодержащий аналог этого 4-фторсодержащего соединения

Некоторые 1-арил-4,5-дигидро-1, 2, 4-триазол-5 (ОН) -оны, отвечающие настоящему изобретению, содержат асимметричный атом углерода, изобретение, тем самым, распространяется на индивидуальные стереоизомеры, а также на рацемические и нерацемические смеси энантиомеров соединений, существующих в какойто момент времени. Например, этил-2-хлор-3-[2-хлор-4-фтор-5-(4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1H-1, 2, 4-триазол-1-ил)фенил]пропионат ("соединение P") состоит из 2S - и 2R-изомеров. Изомеры 2S и 2R соединения P могут быть разделены жидкостной хроматографией высокого давления, хорошо известной специалистам при использовании колонки DIACEL CHIRACEL OD (фирмой Диакел Кемикал Индастриз Лтд, г Экстон, шт Пенсильвания) с внутренним диаметром 4,6мм и длиной 250мм с набивкой из силикагеля с размером частиц 10мкм. Элюирование осуществляют пропуская 1,5%-ный раствор этанола в гексане со скоростью 1мл/мин

Триазолиноновые соединения могут быть получены способами, описанными в РСТ-заявке WO/02T20, или так, как говорится в последующем иллюстративном примере, или способами, аналогичными и схожими с теми, которые известны в этой области техники

Например, на стадии A приведенного ниже примера аминосоединение с формулой (II)



II

(типа приведенного в примере 1 международной

патентной публикации WO 87/03782, опубликованной 2 июля 1987г) взаимодействует (по реакции арилирования Меервейна, описанной ниже, или по ее разновидности с олефиновым соединением с формулой $\text{CHR}_2 = \text{CR}_4\text{Q}'$, давал соединение с приведенной выше формулой I, в которой Q представляет собой группу $-\text{CH}(\text{R}_2)\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)\text{Q}'$ и в которой группа R3 - галоген В реакции этого типа аминосоединение превращается в диазониевую соль, которая затем взаимодействует с олефиновым соединением по радикальному механизму Реакция арилирования описанной публикации WO 87/03782, опубликованной 2 июля 1987г) взаимодействует (по реакции арилирования Меервейна обсуждается в опубликованной статье (Doyle et al, J. Org Chem, 42, 2431(1977), где описана также видоизмененная реакция, в которой используют алкилнитрат и галогенид меди (II) (Стадия А у приведенного ниже примера проводится по видоизмененному варианту Дойля и др.) Вместо этого может быть применена немодифицированная реакция, в которой галоидный арендиазоний первоначально получают в водном растворе галогенсодержащей кислоты и затем уже смешивают с олефиновым соединением в присутствии надлежащего растворителя (например, ацетона) с последующие добавлением соли меди, такой как хлорид меди (I)

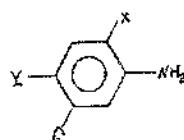
Примерами олефиновых соединений с формулой $\text{CHR}_2 = \text{CR}_4\text{Q}'$ являются метилкрилат, этилакрилат, метилметакрилат, метилкротонат, метил-3-хлоракрилат, метакролеин, винилметилкетон, метакрилонитрил и акриламида

Продукт описанных выше реакций, т.е. соединение с формулой I, в которой Q представляет собой группу $-\text{CH}(\text{R}_2)\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)\text{Q}'$ и в которой R3 - галоген, может быть обработан с образованием иных соединений, отвечающих этому изобретению Дегидрогалогенированием такого соединения (например, гидридом натрия или иным подходящим основанием), когда R2 представляет собой водород, получают соединение, у которого группа Q представляет собой $\text{CH} = \text{C}(\text{R}_4)\text{Q}'$ (как это происходит на стадии В примера) Такое соединение может быть гидрогенизировано или галогенировано с образованием соединения, у которого группа Q представляет собой группу $-\text{CH}(\text{R}_2)\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)\text{Q}'$ и группа R3 - водород (от гидрогенизации, как это имеет место на стадии С) или группы R2 и R3 являются галогенами Когда группа Q' представляет собой группу $-\text{CO}_2\text{H}$, кислотное соединение с формулой I может быть превращено в соответствующий амид, что достигается взаимодействием сначала с реактивом, таким как хлористый тионил, с образованием галоидангидрида (в котором группа Q' представляет собой, например, группу $-\text{COCl}$) и затем взаимодействием с аммиаком или амином Другие возможные способы образования амина, включающие промежуточное карбодимидное сочленение, являются известными, как, например, способ с образованием амида из карбоновой кислоты (например, с формулой I) и амина в присутствии дициклогексилкарбодимида, 1-гидроксибензотриазола и основания, такого как третичный амин, например, N,N-диизопропилэтиламин или триэтиламин, в раство-

рителе, таком как тетрагидрофуран

Начиная не с аминосоединения, можно начинать с иных отношений идентичного соединения, содержащего группу CHO вместо группы H_2 и проводить взаимодействие с реактивом Виттига (который может представлять собой стандартный реактив Виттига или быть модифицированным, таким как реактив Вадсуорта-Эммонса) Таким образом, реактив может представлять собой фосфоран алкилдена, алкилиденная группа которого обладает формулой $=\text{C}(\text{R}_4)\text{Q}'$, такой как $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} = \text{CHCO}_2\text{R}_5$ или может представлять собой илид фосфоната, содержащий фосфонатный сложный диэфир, у которого группа, непосредственно связанная с атомом фосфора, обладает формулой $-\text{CH}(\text{R}_4)\text{Q}'$, такой как $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}_5$, используемый вместе, допустим, с NaN известным образом Группа R5 предпочтительно представляет собой низший алкил, такой как метил или этил Полученный продукт может быть подвергнут гидрогенизации для получения соединения с формулой I, в которой каждая из групп R2 и R3 представляет собой водород, или галогенированию (например, хлором) для образования соединения с формулой I, в которой каждая из групп R2 и R3 представляет собой галоген Последнее соединение может быть, в свою очередь, подвергнуто дигидрогалогенированию для образования соединения, у которого группа R4 представляет собой галоген, и затем гидрогенизировано для образования соединения с формулой I, у которого группа R4 представляет собой галоген и группы R3 и R2 представляют собой водород

Вместо того, чтобы начать синтез с соединения, содержащего триазиноновое кольцо, путем добавления к нему заместителя Q, можно взять в качестве исходного соединения формулы



III

и затем уже образовать триазиноновое кольцо Соединения с формулой III представлены, например, в опубликованных патентных заявках 300 387 и 300 398 Группа NH_2 может быть превращена в триазиноновое кольцо известным способом Например, она может быть превращена известным образом в группу NHNH_2 (т.е. в гидразин) посредством диазотизации с последующим восстановлением сульфитом натрия, и гидразиновая группа может быть превращена в триазиноновое кольцо

Когда заместители X и Y являются отличными от водорода, то тогда такие заместители могут быть введены на различных стадиях процесса, например, до образования соединения, содержащего заместитель Q Один из этих заместителей или оба они могут быть введены после введения заместителя Q, например, хлорный заместитель на бензольном кольце может быть введен на одной из стадий галогенирования при модифицировании заместителя Q, о чем говорили выше

Получение триазиноновых компонентов проиллюстрировано следующим примером. В этой заявке все части указываются на весовой основе и все температуры приводятся в градусах Цельсия, если не оговорено особо.

Пример

метил-3-[2,4-дихлор-5-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1Н-1, 2, 4-триазол-1-ил)фенил]пропионат

Стадия А Метил-2-Улор-3-[2,4-дихлор-5-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1Н-1, 2, 4-триазол-1-ил)фенил]пропионат

К холодной (0°C) перемешиваемой смеси, состоящей из 28,7г (0,333моля) метилакрилата, 8,51г (0,0244моля) трет-бутилнитрита и 2,6г (0,019моля) хлорида меди (II) и находящейся в 50мл ацетонитрила, по каплям добавляли раствор, содержащий 5,0г (0,016моля) 1-(5-амино-2,4-дихлор-фенил)-4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1, 2, 4-триазол-5(1Н)-она в 15мл ацетонитрила. После завершения добавления реакционной смеси давали нагреться до комнатной температуры, и ее перемешивали в течение примерно 18ч. Реакционную смесь разбавляли 15мл 2н раствором хлористоводородной кислоты.

Смесь экстрагировали четырьмя порциями диэтилового эфира. Объединенные экстракты сушили над безводным сульфатом магния, фильтровали, и фильтрат упаривали при пониженном давлении, в результате чего получали маслянистое вещество. Маслянистое вещество очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесью н-гептана с этилацетатом (4/1), в результате чего получали 5,0метил-2-хлор-3-[2,4-дихлор-5-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1Н-1, 2, 4-триазол-1-ил)фенил]пропионата в виде маслянистого вещества.

Стадия В Метил-3-[2,4-дихлор-5-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1Н-1, 2, 4-триазол-1-ил)фенил]-2-пропеноат

К перемешиваемому холодному (0°C) раствору, состоящему из 4,16г (0,0100моля) метил-2-хлор-3-[2,4-дихлор-5-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1Н-1, 2, 4-триазол-1-ил)фенил]пропионата, находящегося в 15мл N,N-диметилформамида, порциями добавляли 0,29 г (0,012моля) гидроксида натрия. После завершения добавления реакционной смеси давали нагреться до комнатной температуры, и ее перемешивали в течение 30мин. Реакционную смесь грели при 80°C в течение 6ч, затем перемешивали при комнатной температуре в течение примерно 18ч. Реакционную смесь выливали в воду со льдом, и результирующую водную смесь экстрагировали четырьмя порциями диэтилового эфира. Экстракты соединяли и последовательно промывали водой и водным насыщенным раствором хлорида натрия. Промытую органическую фазу сушили над безводным сульфатом магния, и фильтровали. Фильтрат упаривали при пониженном давлении, в результате чего получали белое пенное вещество. Пенное вещество очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесью н-гептана с этилацетатом (4/1), в результате чего получали метил-2-хлор-3-[2,4-дихлор-5-(4-

диформетил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1Н-1, 2, 4-триазол-1-ил)фенил]-2-пропеноата в виде твердого вещества с температурой плавления 148 - 151°C.

Стадия С Метил-3-[2,4-дихлор-5-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1Н-1, 2, 4-триазол-1-ил)фенил]пропионат

Гидрогенизацией 0,59г (0,0016моля) метил-3-[2,4-дихлор-5-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1Н-1, 4-триазол-1-ил)фенил]-2-пропеноата в присутствии примерно 0,2г (0,0009моля) оксида платины (IV), находящихся в 15мл этилацетата, получали 0,59г метил-3-[2,4-дихлор-5-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1Н-1, 2, 4-триазол-1-ил)фенил]пропионата в виде прозрачного маслянистого вещества, которое кристаллизовалось при стоянии. Кристаллы растирали с петролейным эфиром и отделяли фильтрованием, температура плавления составила 70 - 73°C.

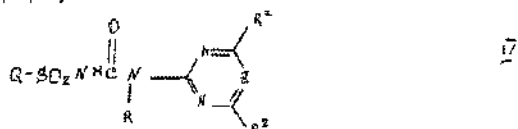
Предпочтительный триазиноновый компонент составов, отвечающих этому изобретению, как говорили выше, а именно, соединение этил-2-хлор-3-[2-хлор-4-фтор-5-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-(1Н)-1, 2, 4-триазол-1-ил)фенил]пропионат (т.е. "соединение Р"), может быть легко получен согласно методикам предыдущего примера, но с использованием 1-(5-амино-4-хлор-2-фторфенил)-4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1, 2, 4-триазол-5(1Н)-она и этилакрилата вместо 1-(5-амино-2,4-дихлорфенил)-4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1, 2, 4-триазол-5(1Н)-она и метилакрилата на стадии А.

Как говорили выше, второй компонент гербицидной триазиноновой композиции, отвечающей этому изобретению, предпочтительно представляет собой хлорированное фенокисоединение низшей алкановой кислоты и, наиболее желательно, (2,4-дихлорфенокси)уксусную кислоту, широко известную как 2,4-D-соединение, и ее сложные эфиры или щелочные или аммониевые соли, причем все они являются промышленно доступными из нескольких источников, например, от фирмы Шеврон (материал с торговым названием Уид-В-Гон), от фирмы Пеннуопт (материал с торговым названием Пеннамин D) и т.п. Однако могут быть также применены родственные промышленно доступные гербицидные хлорированные низшие алкилфеноксипроизводные алкановой кислоты, например, 4-(4-хлор-2-метилфенокси)уксусная кислота, обычно известная как соединение MCPA, (4-хлор-2-метилфенокси)бутановая кислота, обычно известная как соединение MCPB, 2-(4-хлор-2-метилфенокси)пропионовая кислота, обычно известная как соединение MCPP или Мекопроп, и их гербицидно активные изомеры, и сложные эфиры, соли и амины каждого из указанных выше соединений, такие как MCPA-амин или сложный MCPA-эфир (фирма Ривердайл Кемикал Ко, г. Гленвуд, шт. Иллинойс), соединение MCPP-р (фирма БАСФ) или им подобные соединения.

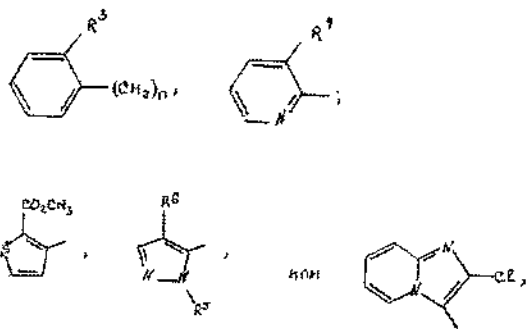
Под термином сложные эфиры, как он здесь был использован ранее для определения соединения 2,4-D и родственных феноксипроизводных алкановых кислот, в принципе понимаются эфиры,

полученные из (C1-C10)алифатических спиртов. Из них предпочтительным является изеокиловый сложный эфир соединения 2,4-D, который является промышленно доступным в виде материала с торговым названием Видтайм II ("сложный 2,4-D эфир"), выпускаемого фирмой Эпплайд Биокемистс Инк (г Мекон, шт Висконсин). Соответствующие соли обычно представляют собой щелочные или аммониевые соли, промышленно доступные, например, в виде соли калия или в виде соли аммония (обычно называемые "аминами" соединений 2,4-D), например, соль диметиламина (см., например Farm Chemical Handbook, Meister Publishing Co, (1990), pp C - 87 - 88). Соединение MCPP-p, упомянутое выше, представляет собой выделенный (+)-изомер названного выше промышленно выпускаемого Меклопропа (см.) Farm Chemical Handbook, pp C - 183 - 185).

Или же в другом варианте осуществления этого изобретения триазилоны могут быть объединены с гербицидными сульфонилмочевинами с формулой



в которой Q представляет собой



Z - N или CH,

R - H или -CH3,

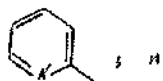
R1 и R2 представляют собой -CONH3 или -CH3,

R3 представляет собой CO2CH3 или Cl,

параметр n равен 0 или 1,

R4 представляет собой $\text{C}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ или $\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

R5 представляет собой CH3 или



R6 представляет собой $\text{C}(\text{O})\text{R}_7$, второй группа R7 представляет собой радикал -OCH3 или -OC2H5

К сульфонилмочевинам, которые согласно этому изобретению, могут быть использованы в комбинации с гербицидными триазилонами, относятся известные промышленно выпускаемые гербициды, такие как метил-2-[[[(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)амино]карбонил]амино]сульфонил]бензоат (метсульфурон-метил) (продукт с торговым названием Апли производ-

ва фирмы Э И Дюпон, г Уилмингтон, шт Делавэр),

2-хлор-N-[[[(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)амино]карбонил]бензосульфониламид (хлорсульфурон) (продукт Глеан (торговое название) производства фирмы Э И Дюпон, г Уилмингтон, шт Делавэр),

метил-2-[[[(4,6-диметокси-2-пиримидинил)амино]карбонил]амино]сульфонил]метил]бензоат (бенсульфурон-метил) (продукт с торговым названием Лондакс производства фирмы Э И Дюпон, г Уилмингтон, шт Делавэр),

метил-2-[[[N-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)-метиламино]карбонил]амино]сульфонил]бензоат (трибенурон-метил) (продукт с торговым названием Экспресс производства фирмы Э И Дюпон, г Уилмингтон, шт Делавэр),

метил-3-[[[(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)амино]карбонил]амино]сульфонил]-2-тиофенкарбоксилат (тифенсульфурон метил) (продукт с торговым названием Гармони производства фирмы Э И Дюпон, г Уилмингтон, шт Делавэр),

этил-5-[[[(4,6-диметокси-2-пиримидинил)амино]карбонил]амино]сульфонил]-1-метил-1Н-пирозол-4-карбоксилат (пиразосульфуронэтил) (продукт с торговым названием Сириус производства фирмы Ниссан Кемикал Индастриз, Лтд, г Токио, Япония),

2-[[[(4,6-диметокси-2-пиримидинил)амино]карбонил]амино]сульфонил]-N,N-диметил-3-пиридинкарбоксамид (никосульфурон) (продукт с торговым названием Акцент производства фирмы Э И Дюпон, г Уилмингтон, шт Делавэр),

метил-5-[[[(4,6-диметил-2-пиримидинил)амино]карбонил]амино]сульфонил]-1-(2-пирдинил)-1Н-пирозол-4-карбоксилат (продукт с торговым названием NC-330 производства фирмы Ниссан Кемикал Индастриз, Лтд, г Токио, Япония),

3-этилсульфонил-N-[[[(4,6-диметокси-Я-пиримидинил)амино]карбонил]-2-пиридинилсульфоамида (продукт DPXE 9636 производства фирмы Э И Дюпон Ко, г Уилмингтон, шт Делавэр) и

N-[[[(4,6-диметокси-2-пиримидинил)амино]карбонил]-2-хлоримидазо-[1,2-а]пиридинкарбоксамид (продукт TH-913 производства фирмы Такеда Кемикал Индастриз, Лтд, г Токио, Япония)

Активные гербицидные составы, отвечающие этому изобретению, могут быть также использованы в комбинации с другими гербицидами, например, они могут быть смешаны, например, с равным или большим количеством известных гербицидов, таких как N-(1-этилпропил)-2,4-динитро-3,4-ксилиден (лендаметалин), (RS)-2-[2,4-дихлорфенокси]фенокси]пропионовая кислота (дихлорфор), 2,4-дифтор-2-(α,α,α-трифтор-м-топилокси)ни-котиналанилид (дифлуфеникан), (±)-2-[4-(8-хлор-1,3-бензоксазол, 2-ипокси)-фенокси]пропионовая кислота (феноксадроп), 3-куменил-1,1-диметилмочевина (изопротурон), 4-гидроксис-3,5-дифторбензонитрил (иоксинил) или 3,6-дихлор-о-анисовая кислота (дикамба)

Весовое отношение триазилоны к соединению 2,4-D или к сульфонилмочевине для получе-

ния желаемого гербицидного эффекта не является критической величиной и может изменяться в широких пределах. Так, например, отношение содержаний триазолинона к соединению 2,4-D может изменяться в области примерно от 1/125 до 1/2, более предпочтительно в области от 1/17 до 1/4, тогда как отношение содержаний триазолинона к сульфонилмочевине может изменяться в области примерно от 8/1 до 30/1, более предпочтительно в области от 1/1 до 16/1. Следует понимать, что эти области могут быть уточнены специалистами, работающими в этой области техники, с учетом обрабатываемых культур, состояния поля и т.п.

Рецептуры

При использовании в качестве гербицидов активные композиции получают, смешивая гербицидно-эффективные количества с адъювантами и носителями, обычно применяемыми в этой области техники, для улучшения дисперсии активных ингредиентов с учетом желаемой препаративной формы, а также того, что рецептура и способ применения могут оказываться на активности используемого материала. Так, при использовании в сельском хозяйстве предлагаемые гербицидные композиции могут быть приготовлены в виде гранул из частиц относительно большого размера, в виде растворимых в воде или диспергируемых в воде гранул, в виде порошкообразных дустов, в виде смачивающихся порошков, в виде эмульгирующих концентратов, в виде растворов или в виде любой другой из известных препаративных форм, зависящих от желаемого способа применения.

Эти гербицидные композиции могут быть внесены посредством распыления разбавленных водой растворов, или же в виде дустов или гранул на участки, где требуется подавить растительность. Эти рецептуры могут содержать всего лишь 0,1, 0,2 или 0,5% по весу активных ингредиентов, хотя весовое содержание и может достигать до 99% и более.

Дусты представляют собой легко текучие смеси из активного ингредиента в сочетании с тонкодисперсными твердыми веществами, такими как тальк, природные глины, кизельгур, порошками, такими как порошки из ореховой шелухи и хлопковых семян, и иными органическими и неорганическими твердыми веществами, которые выступают в роли диспергаторов и носителей ядохимиката, эти тонкодисперсные твердые вещества обладают средним размером частиц менее примерно 50 мкм. Типичная рецептура дуста, пригодного для рассматриваемого использования, представляет собой смесь, содержащую 1,0 часть или менее гербицидного состава и 99,0 частей талька.

Смачивающиеся порошки, также представляющие собой полезные рецептуры как в отношении дозирования, так и в отношении последующих гербицидов, находятся в виде тонкодисперсных частиц, которые легко диспергируются в воде или в ином диспергаторе. Смачивающийся порошок в конечном итоге наносит на почву либо в виде сухого дуста, либо в виде эмульсии в воде или в другой жидкости. Типичными носителями для смачивающихся порошков

являются фуллерова земля, каолиновые глины, кремнеземы и другие сильно поглощающие абсорбенты, легко смачиваемые неорганическими разбавителями. Смачивающиеся порошки обычно готовят с содержанием активного ингредиента примерно 5 – 80%, что зависит от абсорбционной способности носителя, и обычно они также содержат небольшое количество смачивающего, диспергирующего или эмульгирующего агента, способствующего диспергированию. Например, в пригодную для использования рецептуру смачиваемого порошка входят 80,8 частей гербицидного соединения, 17,9 частей глины Палметто, 1% части лигносульфоната натрия и 0,3 части сульфированного алифатического полиэфира в виде смачивающих агентов. Другие рецептуры смачивающихся порошков таковы:

Компонент	в % по весу
Активные ингредиенты	40,00
Лигносальфонат натрия	20,00
Аттапульгитовая глина	40,00
Общее количество	100,00
Компонент	в % по весу
Активные ингредиенты	90,00
Диоктилнатриевый сульфосукцинат	0,10
Синтетический тонкодисперсный диоксид кремния	9,90
Общее количество	100,00
Компонент	в % по весу
Активные ингредиенты	20,00
Алкилнафталинсульфонат натрия	4,00
Лигносальфонат натрия	4,00
Метилцеллюлоза низкой вязкости	3,00
Аттапульгитовая глина	69,00
Общее количество	100,00
Компонент	в % по весу
Активные ингредиенты	25,00
Основа, содержащая 96% гидратированного смешанного силиката алюминия и магния, 2% порошкообразного лигносульфоната натрия, 2% порошкообразного алкилнафталинсульфоната натрия	75,00
Общее количество	100,00

Часто возникает необходимость вводить дополнительный смачивающий агент и/или масло в бак смешения для последующего применения с целью содействия диспергированию по листу и абсорбции растением.

Другими полезными рецептурами для гербицидных применений являются концентраты эмульсий, которые представляют собой гомогенные жидкие или пастообразные составы, диспергируемые в воде или других диспергаторах, и которые могут полностью состоять из гербицидного соединения и жидкого или твердого эмульгирующего

щего агента или могут содержать также жидкий носитель, такой как ксилол, тяжелые ароматические нафты, изофорон или иной нелетучий органический растворитель. Для гербицидного применения эти концентраты диспергируют в воде или в ином жидком носителе и обычно вносят распылением на участок, который должен быть подвергнут обработке. Весовое процентное содержание существенных активных ингредиентов может изменяться в зависимости от способа применения состава, однако в общем случае гербицидный состав содержит от 0,5 до 95% по весу активного ингредиента.

Ниже приведены специфические примеры рецептур эмульгирующихся концентратов

Компонент	в % по весу
Активные ингредиенты	53,01
Смесь алкилнафталин-сульфонатного и полиоксипропиленового простых эфиров	6,00
Эпоксидизированное соевое масло	1,00
Ксилол	39,99
Общее количество	100,00
Компонент	в % по весу
Активные ингредиенты	10,00
Смесь алкилнафталин-сульфонатного и полиоксипропиленового простых эфиров	4,00
Ксилол	86,00
Общее количество	100,00

Текущие композиции являются схожими с концентратами эмульсий, но с тем отличием, что активный ингредиент суспендируют в жидком носителе, обычно воде. Текущие препараты, подобные концентратам эмульсий, могут содержать небольшое количество поверхностно-активного вещества и содержать активный ингредиент в количестве от 0,5 до 95%, часто в количестве от 10 до 50% от веса состава. С целью применения текущие препаративные формы могут быть разбавлены водой или другим жидким носителем, и их обычно распыляют по участку, подвергаемому обработке.

Ниже приведены специфические примеры текущих препаративных форм

Масляная суспензия	в % по весу
Активные ингредиенты	25,00
Гексаолеат полиоксипропиленсорбита	5,00
Высокоолеофильное углеводородное масло	70,00
Общее количество	100,00
Водная суспензия	в % по весу
Активные ингредиенты	40,00
Полиакрилатный загуститель	0,30
Додецилфенолполиэтиленгликолевый простой эфир	0,50
Двунариевый фосфат	1,00
Мононариевый фосфат	0,50
Поливиниловый спирт	1,00
Вода	56,70
Общее количество	100,00

Компонент	в % по весу
Активные ингредиенты	46,00
Кополоидный смешанный силикат магния и алюминия	0,40
Алкилнафталинсульфонат натрия	2,00
Параформальдегид	0,10
Вода	40,70
Пропиленгликоль	7,50
Ацетиленовые спирты	2,50
Ксантановая камедь	0,80
Общее количество	100,00
Компонент	в % по весу
Активные ингредиенты	45,00
Вода	2,00
Очищенная сульфоновая гли-на	
Ксантановая камедь	0,50
Алкилнафталинсульфонат натрия	1,00
Ацетиленовые спирты	3,00
Общее количество	100,00

Типичными смачивающими, диспергирующими или эмульгирующими агентами, используемыми в сельскохозяйственных рецептурах, являются, не ограничиваясь только ими, алкил- и алкиларил-сульфонаты и сульфаты и их натриевые соли, алкиларильные полиэфирные спирты, сульфатированные высшие спирты, полиэтиленовые оксиды, сульфонируемые животные и растительные масла, сульфонируемые нефтяные масла, сложные эфиры жирных кислот и многоатомных спиртов и продукты присоединения этиленоксида к таким сложным эфирам и продукты, получаемые присоединением меркаптанов с длинной цепью к этиленоксиду. В продаже имеются многие иные типы полезных поверхностно-активных агентов. Поверхностно-активный агент, если его используют, обычно содержится в пределах от 1 до 15% от веса состава.

К другим полезным рецептурам относятся простые растворы или суспензии активного ингредиента в сравнительно нелетучем растворителе, таком как вода, кукурузное масло, керосин, пропиленгликоль или иные приемлемые растворители. Ниже проиллюстрированы специфические составы суспензий.

К другим рецептурам, пригодным для гербицидных применений, относятся простые растворы активного ингредиента в растворителе, в котором он является полностью растворимым при требуемой концентрации, таком как ацетон, алкилированные нафталины, ксилол или иные органические растворители. Рецептуры в виде гранул, в которых ядохимикат нанесен на сравнительно грубые частицы, являются особенно подходящими для воздушного распределения или для проникновения через травянистый покров культуры. Может быть также применен способ распыления под давлением, в типичном случае способ распыления аэрозолей, в котором активный ингредиент расщепляется в мелкодисперсной форме под воздействием испарения низкокипящего диспергирующего растворителя, являющегося носителем, такого как фреоновые фторированные углеводороды. Растворимые в воде или диспергируемые в воде гранулы также являются полезными рецептурами для гербицидного применения настоящих соединений. Такие гранулированные рецептуры являются свободнотекущими, непылящими и легко растворимыми или диспергируемыми в воде. Растворимые или диспергируемые гранулированные рецептуры, описанные в патенте США № 3920442, представляют полезными применительно к настоящим гербицидным соединениям. При внесении фермером в почву текучие концентраты, растворы и т.д. могут быть разбавлены водой до концентрации активного ингредиента, находящейся, допустим, в области от 0,1 до 0,2% до 1,5% или 2%.

Активные гербицидные композиции, отвечающие этому изобретению, могут быть составлены и/или применены в сочетании с инсектицидами, фунгицидами, нематодными, регуляторами роста растений, удобрениями или иными сельскохозяйственными химикатами и могут быть использованы в сельском хозяйстве в качестве эффективно действующих веществ, стерилизующих почву, а также в качестве гербицидов избирательного действия. При применении заявленной активной композиции, отвечающей этому изобретению, независимо от того, используется ли рецептура самостоятельно или в сочетании с другими сельскохозяйственными химикатами, применяются, разумеется, эффективно действующее количество и концентрация активных соединений, например, могут быть применены количества, составляющие всего лишь 1г/га или менее, например, 1-125г/га, для подавления широколиственных сорняков при небольшом воздействии или без нанесения вреда культурам, таким как кукуруза или пшеница. При полевом применении, где имеют место потери гербицида, могут быть применены повышенные нормы высева (например, в четыре раза превышающие нормы, упомянутые выше).

Гербицидная активность

Тестируемые виды, использованные при демонстрации гербицидной посперостовой активности составов, отвечающих этому изобретению, указаны в каждой из таблиц, приведенных ниже. Эти тесты проводили на популяциях этих видов, произрастающих на полях различного местоположения в США, Великобритании или Франции. Культуры высаживали, сорняки либо высаживали, либо они произрастали в этих местоположениях естественным образом.

Опытные участки были в типичном случае размером 10,0 футов (3,048м) на 20,0 футов (6,096м) с размером площади, обработанной гербицидом или гербицидным составом с данной нормой внесения, 6,7 фута (2,042м) на 20,0 футов (6,096м) (В любом данном местоположении прибегали, по крайней мере, к трем, а, чаще всего, к четырем повторениям индивидуальных обработок). Контроль за состоянием сорных видов и повреждением, нанесенным культуре, производили на процентной основе в сопоставлении с ближайшим необработанным участком. Процентную оценку производили по способу, схожему с системой оценки по шкале от 0 до 100, описанной в литературе ("Research Methods in Weed Science", 2nd ed., B. Truelove, Ed., Southern Weed Science Society, Auburn University, Auburn, Alabama, 1977). Эта система оценки приведена в следующей таблице "Система оценки гербицидов".

Гербициды наносили на опытный участок посредством распыления водного раствора, или суспензии или эмульсии соединения или комбинации соединений по всей указанной площади. Составленные гербициды разбавляли до концентрации, отвечающей требуемой норме внесения из расчета нормы распыления в 20 галлонов на акр (186,93л/га) если не оговорено особо, то тогда к распыляемому раствору не добавляли никакое поверхностно-активное вещество или иной адъювант.

Например, для обработки четырех опытных повторных участков единого местоположения с нормой внесения 0,031фунт/акр (0,035кг/га) соединения Р 1,04мл эмульгируемой рецептуры концентрата с концентрацией 2фунт/гал (0,24кг/л) смешивали с 1500мл воды. Раствор распыляли через сопла модели Т-Джет Флат Фан 8002Е (торговое название Т-Джет Спрейинг Системз) при давлении 30фунт/кв дюйм (206,85кН/м²).

В типичном случае препараты вносили, когда сорняковые виды поднимались на высоту в 1 - 3 дюйма (2,54 - 7,62см). Процентную оценку производили в различные времена после внесения, как показано в таблицах, приведенных ниже, при использовании следующей методики с названием "Система оценки".

Система оценки гербицидов

Процентная оценка подавления роста	Описание основных категорий	Описание состояния культуры	Описание состояния сорняков
0	Эффект	Культура не подавлена или повреж-	Отсутствует подавление роста

	отсутствует	дена	сорняков
10		Слабая потеря окраски или задержка роста	Очень слабое подавление роста сорняков
20	Слабый эффект	Некоторая потеря окраски, задержка роста или потеря травостоя	Плохое подавление роста сорняков
30		Повреждение культуры более выраженное, но не продолжительное	От плохого до недостаточного подавления роста сорняков
40		Умеренное повреждение, культура обычно восстанавливается	Недостаточное подавление роста сорняков
50	Умеренный эффект	Повреждение культуры более продолжительное, а восстановление - сомнительное	От недостаточного до умеренного подавления роста сорняков
60		Длительное повреждение культуры, отсутствует восстановление	Умеренное подавление роста сорняков
70		Сильное повреждение и потеря травостоя	Подавление роста сорняков несколько хуже удовлетворительного
80	Сильный эффект		От удовлетворительного до хорошего подавления роста сорняков
90		Лишь случайно оставшиеся в живых растения	От очень хорошего до исключительного подавления роста сорняков
100	Полный эффект	Полное уничтожение культуры	Полное уничтожение сорняков

Таблицы

Гербицидные данные, полученные при выбранных нормах внесения, приведены для различных соединений, отвечающих изобретению, в таблицах, расположенных ниже. Тестируемые соединения расшифрованы в сносках к таблицам.

В случае таблиц I-IX применен триазолиновый этил-2-хлор-3-[2-хлор-4-фтор-5-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метилоксо-(1H)-1, 2, 4-триазол-1-ил)фенил]пропионат (обозначенный в таблицах как "соединение Р", но при этом следует понимать, что вместо него могут быть применены и другие триазолины, описанные выше).

Другие активные ингредиенты заявленных гербицидных составов являются такими, какими они указаны в таблицах.

Научные названия всех видов сорняков, использованных в этих тестах, представлены в табл. X.

В случае этих таблиц тесты проводили, используя рецептуры, которые образовывали, смешивая сначала соединение Р с различными количествами поверхностно-активных веществ и ароматических углеводородных растворителей. Эти рецептуры затем наносили на различные тестируемые растения и при различных нормах внесения, как указано в этих таблицах, используя триазолиновое соединение Р в комбинации с другим гербицидами, отвечающими этому изобретению, которые также указаны в этих таблицах.

Примерами двух таких рецептур с соединением Р, примененных в тестах, являются следующие составы:

Компоненты (50г/л)	в % по весу
Соединение Р (чистота 91,1%)	6,06
Эмульгатор 1а	3,20
Эмульгатор 2в	3,20

Диспергаторс	1,60
Ароматик 100 (растворитель)d	85,94
Первая рецептура (2фунт/гал) (0,24кг/л))	
Соединение Р (чистота 95%)	26,97
Эмульгатор 1а	1,95
Эмульгатор 2в	2,60
Диспергаторс	1,95
Ароматик 100d	
Вторая рецептура (2 унт/гал (0,24кг/л))	66,53
Соединение Р (чистота 91,4%)	24,42
Эмульгатор 1а	3,50
Эмульгатор 2в	1,40
Диспергаторс	2,10
Ароматик 100d	68,58

А/Представляет собой эмульгатор, состоящий из 64% анионной кальциевой соли додецилбензолсульфоната, 16% неионного 6-молярного этиленоксидного конденсационного продукта нонилфенола и 20% бутанола (фирма Уитко Кемикал Корп, отделение Органикс Див, г Нью-Йорк, шт Нью-Йорк).

б/Представляет собой эмульгатор, состоящий из 56% из анионной кальциевой соли додецилбензолсульфоната, на 24% из неионного 30-молярного этиленоксидного конденсационного продукта нонилфенола и на 20% из бутанола (фирма Уитко Кемикал Корп, отделение Органикс Див, г, Нью-Йорк, шт Нью-Йорк).

С/Представляет собой диспергатор, состоящий из неионной пасты, на 100% изготовленной из полиалкиленгликолевого простого эфира (фирма Юнион Карбайд Кемикал энд Пластике Ко, Тнк, г Денбери, шт, Коннектикут).

d/Температура кипения составляет 156-167°C (фирма Эксксон Кемикал Ко, г Хьюстон, шт Техас).

e/Температура кипения составляет 231-233°C 5 (фирма Эксксон Кемикал Ко, г Хьюстон, шт Техас).

Из этих двух растворителей предпочтительной является вторая рецептура, которая оказывается менее фитотоксичной

Рецептуры из соединения 2,4-D и сульфониломочевины, описанные в таблицах, являются хорошо известными специалистам, работающим в этой области техники, и они являются промышленно доступными материалами, которые могут быть обычным образом смешаны с указанными

выше рецептурами с соединением Р при требуемых нормах внесения и разбавлениях, желательно водой, необходимые для получения норм внесения, указанных в таблицах

Следует заметить, что могут быть произведены различные видоизменения у рецептур и методик применения составов, о вещающих этому изобретению, без отхода от существа изобретения, как оно определено в формуле изобретения

Таблица I

Подавление роста сорняков при воздействии только соединения Р и в сочетании с гербицидами Экспресс/ и Гармониb/ с оценкой через 23 дня после обработки

Виды сорняков Норма внесенияс/	Соед Р		Экспресс						Гармони					
	Одно		Один		В сочетании				Один		В сочетании			
	L	H	L	H	LL	LH	HL	HH	L	H	LL	LH	HL	HH
Выраженное в процентах подавления роста														
Щирица колосистая	95	100	82	89	95	100	99	100	100	100	100	100	100	100
Амброзия трехнадрезанная	30	55	56	65	54	68	58	63	83	86	84	88	83	91
Марь белая	68	94	100	100	98	100	98	100	100	99	99	100	100	100
Подсолнечник гигантский	56	78	84	93	78	90	79	95	100	100	100	100	100	100
Кохия	64	83	98	100	78	99	96	96	90	93	93	100	97	99
Горец вьющийся	48	61	64	50	41	80	68	80	92	96	95	100	97	99
Солянка русская	66	87	100	100	94	100	88	98	100	100	99	100	99	99
Горчица полевая	24	31	99	98	81	99	89	99	75	86	74	84	80	84
Лук виноградный	54	69	73	83	78	88	74	86	96	94	88	94	90	93

Норма внесенияс/

Соединение	Низкая норма (L)	Высокая норма (H)
Соединение Р	0,008 (8,96г/га)	0,015 (16,8г/га)
Экспресс	0,004 (4,48г/га)	0,004 (4,48г/га)
Гармони	0,008 (8,96г/га)	0,015 (16,8г/га)

L - низкая норма внесения,
H - высокая норма внесения,
L,L - низкая норма внесения соединения Р и низкая норма внесения стандарта,
LH - низкая норма внесения соединения Р и высокая норма внесения стандарта,
HL - высокая норма внесения соединения Р и низкая норма внесения стандарта,
HH - высокая норма внесения соединения Р и высокая норма внесения стандарта
a/Экспресс метил-2-[[[N-(4-метокси-6-метил-

1, 3, 5-триазин-2-ил) -метиламино] карбонил] amino] сульфонил] бензоат (трибенурон-метил) (фирма Дюпон, г Уилмингтон, шт Делавэр),
b/Гармони метил-3- [[[[[4-метокси-6-метил-1, 3, 5-триазин-2-ил) amino] -карбонил] amino] сульфонил]-2-тиофенкарбоксилат (тифенсульфурон метил) (фирма Дюпон, г Уилмингтон, шт Делавэр),

c/Норма внесения выражена в фунтах активного ингредиента на -акр (фунт/акр) (1фунт/акр = 1,12кг/га)

Таблица II

Выраженное в процентах подавление роста сорняков одним соединением Р и в сочетании с гербицидом Экспресс в посевах озимого ячменя и озимой пшеницы с оценкой через 22 дня после обработки

Виды сорняков	Соед. Р a/	Экспресс	Соед Р и Экспресс
	(7г/га)	(19г/га)	(7 + 19г/га)
Подмаренник	100	65	97
Яснотка красная	93	97	100
Ромашка дикая	97	97	97
Незабудка	95	97	100
Мак-самосейка	61	99	95
Мокрица	99	100	100

25	44231	26
Вероника плющелистная	92	92
Вероника персидская	65	85
Фиалка полевая	65	90

Таблица III

Выраженное в процентах подавление роста сорняков одним соединением Р и в сочетании с гербицидом Аллиб/ с оценкой через 30 дней после обработки выражено в процентах подавление роста

Гербицид	Норма внесения, а/ г/га	Ромашка ромашковая	Фиалка полевая	Резуха	Лисехвост	Мокрица	Вероника плющелистная	Горец птичий
Соед Р	10	19	0	0	0	69	96	99
	15	25	10	0	0	71	99	99
	30	39	17	14	0	81	100	100
	60	58	36	25	0	86	100	100
Алли	3	34	0	0	0	81	7	95
Соед Р и Алли	15+3	53	47	33	0	89	100	100

А/ Норма внесения указана в граммах активного ингредиента га 1 га (г/га)

б/Алли метил-2- [[(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил) амино] карбонил] амино] сульфонил] бензоат (метсульфурон-метил) (фирма Дюпон, г Уилмингтон, шт Делавэр),

Таблица IV

Послевсходовая толерантность пшеницы (выраженная в процентах степень повреждения) к соединению Р как таковому и в сочетании с гербицидом Алли с оценкой через 7 дней после обработки и с оценкой состояния пшеницы через 30 дней после обработки

Гербицид	Выраженное в процентах подавление роста									
	Норма, внесения а/ г/га	Р1б/ пшеницы	Подмаренник цепкий	Фиалка полевая	Вероника персидская	Мокрица	Незабудка полевая	Герань рассеченная	Яснотка красная	Вероника плющелистная
Соединение Р	7,5	1	78	13	10	10	13	30	8	15
	15	4	89	11	12	6	7	10	13	69
	30	8	96	45	12	9	5	10	8	89
Алли	6	0	14	79	74	78	55	73	64	0
	7,5 + 6	1	67	81	67	73	53	80	54	30
Соединение Р и Алли	15 + 6	3	79	92	86	89	83	93	82	81

а/Норма внесения указана в граммах активного ингредиента на гектар (г/га)

б/Р1 - выраженная в процентах степень повреждения пшеницы

Таблица V

Выраженное в процентах подавление роста сорняков и толерантность пшеницы (выраженная в процентах степень повреждения) при применении одного соединения Р и в сочетании с гербицидом Алли

Процентное подавление роста					
Гербицид	Норма, внесения, а/ г/га	Повреждение пшеницы, %	Горчица белая	Вероника персидская	Подмаренник цепкий
Соединение Р		37 DATб/	30 DAT	30 DAT	30 DAT
	10	2	71	91	90
	15	4	90	95	92
	30	6	95	99	96
	60	12	99	99	98
Алли	3	0	35	69	25
Соединение Р и Алли	15 + 3	4	98	99	97

а/Норма внесения указана в граммах активного ингредиента на гектар (г/га)

б/Указаны дни после обработки

Норма внесения указана в граммах активного ингредиента на гектар (г/га)

Указаны дни после обработки

Таблица VI

Выраженное в процентах подавление роста сорняков и выраженная в процентах степень обесцвечивания пшеницы одним соединением Р и в сочетании с гербицидом Алли в посадках яровой пшеницы с оценкой через 7 и 21 день после обработки

Гербицид	Норма, внесения, а/фунт/акр	Р1б/пшеницы	Щирица копосистая	Марь белая	Дескурация	Кохия	Горец вьющейся	Солянка русская
Процентное подавление роста								
	7	21	21	21	21	21	21	21
16,8г/га								
Соединение Р	0,015	2	43	45	95	23	43	25
	0,031	4	63	80	100	45	50	43
34,72г/га								
Алли	0,002	0	90	10	100	10	65	30
2,24г/га								
Соединение Р и Алли	0,015 + 0,002	3	90	55	100	33	40	50
	0,031 + 0,002	3	84	75	100	38	80	53

а/Норма внесения указана в фунтах активного ингредиента на акр (фунт/акр) (1фунт/акр = 1,12кг/га)

б/РD - выраженная в процентах степень обесцвечивания пшеницы

Таблица VII

Выраженное в процентах подавление роста сорняков одним соединением Р и в сочетании с гербицидом Алли в посадках яровой пшеницы с оценкой через 30 дней после обработки

Выраженное в процентах подавление роста												
Гербицид	Норма, внесения, а/фунт/акр	Щирица копосистая	Амброзия голометельчатая	Подсолнечник гигантский	Ива дурнишникolistая	Кохия	Горец вьющейся	Горец пенсильванский	Горчица полевая	Солянка русская	Канатник Теофраста	Марь белая
Соединение Р (34,72г/га)	0,031	87	0	92	98	89	40	10	86	54	95	97
Соединение Р (70,56г/га)	0,063	96	3	95	98	96	75	13	95	60	99	100
Соединение Р и Алли (34,72г/га)	0,031 + 0,002	92	13	97	98	91	33	99	89	98	-	-

а/Норма внесения указана в фунтах активного ингредиента на акр (фунт/акр) (1фунт/акр = 1,12кг/га)

В табл. VIII и IX продемонстрирован улучшенный эффект, достигнутый в управлении рос-

том сорняков в послевсходовой фазе развития яровой и озимой пшеницы посредством сочетания сложного этилового эфира 2,4-дихлорфреноксиуксусной кислоты ("2,4-D-эфир") с соединением Р, в сравнении с тем эффектом,

который достигается при индивидуальном использовании любого из компонентов

В случае табл VIII и IX ожидаемый синергический эффект рассчитывали по следующей формуле, используя величины, наблюдаемые для соединения Р при норме внесения 0,031фунт/акр (0,035кг/га) и для соединения 2,4-D - при 0,50фунт/акр (0,56кг/га)

$$\text{Ожидаемая величина} = \text{Соед Р (наблюд)} + \frac{\text{Соед 2,4-D (наблюд)} \times (100 - \text{Соед Р (наблюд)})}{100}$$

В случае этих двух таблиц (VIII и IX) в рецептурах с соединением Р применяли эмульгируемый концентрат с концентрацией 2,0фунт/гал (0,24кг/л) и в рецептурах с 2,4-D-этиловым сложным эфиром - промышленно выпускаемый эмульгируемый концентрат, в каждом случае разбавленный до получения указанных норм внесения

Таблица VIII

Выраженное в процентах подавление роста сорняков в посадках озимой пшеницы соединением Р в сочетании с 2,4-D-изооктиловым сложным эфиром с оценкой через 15 и 30 дней после обработки

Вид растения	Одно соед Р при 0,031фунт/акр (0,035кг/га)	Одно соед Р при 0,063фунт/акр (0,071кг/га)	Один слож- ный 2,4-D- этиловый эфир при 0,5фунт/акр (0,56кг/га)	Соединение Р при 0,031фунт/акр (0,035кг/га) в сочетании со сложным 2,4- D-этиловым эфиром при 0,25фунт/акр (0,28кг/га)	
	Через 15 дней после обработки				
	Наблюдаемый результат	Наблюдаемый результат	Наблюдаемый результат	Наблюдаемый результат	Ожидаемый результат
Амброзия голометальчатая	0*	1	67	99	67
Пастушья сумка обыкно- венная	30	95	15	87	41
Сердечник	35	83	17	90	46
Ясколка полевая	17	20	0	25	17
Марь белая	59	89	74	100	89
Горчица голубая	68	81	32	89	78
Вьюнок полевой	62	96	15	95	68
Дескурения	45	51	58	93	77
Бархатцы волосистые	80	94	23	94	85
Лакфиоль	82	96	29	92	87
Горец пенсильванский	16	39	16	80	29
Крестовник обыкновенный	40	49	9	73	45
Мокрица	5	12	5	50	10
Ярутка полевая	94	96	94	98	100
Канатник Теофраста	99	100	97	100	100
Через 30 дней после обработки					
Пастушья сумка обыкно- венная	93	98	20	97	94
Сердечник	90	95	77	95	98
Рыжик посевной мелкосе- мянный	57	88	51	86	79
Горчица голубая	51	64	43	96	72
Дескурения	68	63	88	100	96
Бархатцы волосистые	79	91	39	99	87
Лакфиоль	90	98	45	97	95
Ярутка полевая	98	99	99	99	100
Крестовник	33	44	11	85	40
Мокрица	10	30	5	30	15
Клевер ползучий	100	95	37	90	100
Ясколка полевая	40	10	5	24	43
Марь белая	60	89	93	100	97
Вьюнок полевой	33	84	53	83	69
Горец пенсильванский	25	73	15	92	36
Канатник Теофраста	98	99	81	97	100
Озимая пшеница	4	-	1	12	5

Таблица IX

Выраженное в процентах подавление роста сорняков в посадках яровой пшеницы соединением Р в сочетании с 2,4-D-изооктиловым сложным эфиром с оценкой через 15 и 30 дней после обработки

Вид растения	Одно соед Р при 0,031фунт/акр (0,035кг/га)	Одно соед Р при 0,063фунт/акр (0,071кг/га)	Один слож- ный 2,4-D- этиловый эфир при 0,5фунт/акр (0,56кг/га)	Соединение Р при 0,031фунт/акр (0,035кг/га) в сочетании со сложным 2,4-D- этиловым эфиром при 0,25фунт/акр (0,28кг/га)	
	Через 15 дней после обработки				
	Наблюдае- мый результат	Наблюдаемый результат	Наблюдаемый результат	Наблюдаемый результат	Ожидаемый результат
Щирица колосистая	82*	95	27	96	87
Амброзия голометальча- тая	0	1	45	99	45
Подсолнечник гигантский	85	91	88	88	98
Ива дурнишникилистная	91	90	79	95	98
Кохия	80	90	47	95	89
Горец вьющийся	35	85	73	93	83
Горец пенсильванский	9	9	25	82	32
Солянка русская	73	88	36	94	83
Марь белая	100	100	98	100	100
Канатник Теофраста	99	100	96	100	100
Через 30 дней после обработки					
Щирица колосистая	87	96	60	96	95
Амброзия голометальча- тая	0	3	95	100	95
Подсолнечник гигантский	92	95	97	92	100
Ива дурнишникилистная	98	98	98	97	100
Кохия	89	96	71	95	97
Горец вьющийся	40	75	71	83	52
Горец пенсильванский	10	13	24	50	32
Солянка русская	86	95	73	96	96
Марь белая	97	100	91	99	100
Горчица полевая	54	60	98	98	99
Канатник Теофраста	95	99	78	97	99
Яровая пшеница	2	-	0	10	2

Таблица X

Виды сорняков, использованные в этих тестах

Общее название	Научное название
Щирица колосистая	<i>Amaranthus retroflexus</i>
Амброзия трехнадрезанная	<i>Ambrosia trifida</i>
Марь белая	<i>Chenopodium album</i>
Подсолнечник гигантский	<i>Helianthus sp</i>
Кохия	<i>Kochia scoparia</i>
Горец вьющийся	<i>Polygonum convolvulus</i>
Солянка русская	<i>Salsola kali</i>
Горчица полевая	<i>Brassica kaber</i>
Лук виноградный	<i>Allium vineale</i>
Подмаренник цепкий	<i>Galium aparine</i>
Яснотка красная	<i>Lamium purpureum</i>
Ромашка дикая	<i>Matricaria chamomilla</i>
Незабудка полевая	<i>Myosotis arvensis</i>
Мак-самосейка	<i>Papaver rhoeas</i>
Мокрица	<i>Stellaria media</i>
Вероника плющелистная	<i>Veronica hederifolia</i>
Вероника персидская	<i>Veronica persica</i>
Фиалка полевая	<i>Viola arvensis</i>
Ромашка ромашковидная	<i>Matricaria matricanoides</i>
Резуха	<i>Arabis thaliana</i>
Лисохвост мышехвостниковидный	<i>Alopecurus myosuroides</i>
Горец птичий	<i>Polygonum aviculare</i>
Герань расщепленная	<i>Geranium dissectum</i>
Горчица белая	<i>Brassica hirta</i>
Дескуракия	<i>Descurainia pinnata</i>

Яснотка	Lamium sp
Плевел	Lolium sp
Амброзия голометальчатая	Ambrosia artemisiifolia
Ива дурнишниковидная	Iva xanthiifolia
Горец пенсильванский	Polygonum pennsylvanicum
Канатник Теофраста	Abutilon theophrasti

Из результатов, приведенных выше в табл. I - IX, можно видеть, что при сочетании соединения Р с гербицидами, раскрытыми в изобретении, образуется более широкий спектр возможностей управления ростом сорняков, чем тогда, когда каждый из гербицидов испытывают отдельно. Краткое обсуждение данных, приведенных в таблицах, проводится ниже.

В табл. I показано, что при сочетании соединения Р с гербицидом Экспресс обеспечивается возможность повышенного воздействия на рост горца вьющегося, чем это происходит при использовании либо одного соединения Р, либо одного гербицида Экспресс. При сочетании соединения Р с гербицидом Гармони расширяется спектр активности соединения Р с обеспечением повышенного воздействия на рост амброзии трехнадрезанной, подсолнечника гигантского, горца вьющегося, горчицы полевой и лука виноградного.

В табл. II показано, что при сочетании соединения Р с гербицидом Экспресс обеспечивается возможность повышенного воздействия на рост мака-самосейки в посадках озимой пшеницы и озимого ячменя, чем это имеет место при использовании только одного соединения Р. Кроме того, при сочетании соединения Р с гербицидом Экспресс обеспечивается возможность повышенного воздействия на рост вероники персидской и фиалки полевой, чем тогда, когда любое из этих соединений используется поодиночке.

В табл. III показано, что при сочетании соединения Р с гербицидом Алли обеспечивается повышенная возможность воздействия на рост ромашки ромашковидной, фиалки полевой и резухи, чем при использовании либо соединения Р, либо гербицида Алли поодиночке.

В табл. IV показано, что при сочетании соединения Р с гербицидом Алли обеспечивается возможность оказывать особенно эффективное воздействие. Комбинация оказывает повышенное воздействие почти на все виды сорняков (де на фиалку полевую, веронику персидскую, мокрицу, незабудку полевую, герань рассеченную, яснотку красную и веронику плющелистную), чем это происходит при использовании либо соединения Р, либо гербицида Алли поодиночке. При использовании комбинации из соединения Р и гербицида Алли достигается степень

управления ростом выше 75% в отношении всех видов сорняков, подвергнутых тестированию.

В табл. V показано, что при сочетании соединения Р с гербицидом Алли достигается почти 100%-ное подавление роста вероники персидской и горчицы белой на период, доходящий почти до 65 дней.

Кроме того, из данных табл. V следует, что комбинация из соединения Р и гербицида Алли не является в существенной мере фитотоксичной в отношении пшеницы.

В табл. VI показано, что комбинация из соединения Р и гербицида Алли расширяет спектр активности обоих соединений в сравнении с активностью каждого из них, используемого поодиночке. И в этом случае комбинация в существенной мере не является фитотоксичной для яровой пшеницы.

В табл. VII показано, что комбинация из соединения Р и гербицида Алли значительно повышает возможности управления ростом горца пенсильванского и горчицы полевой в сравнении с возможностями управления, наблюдаемыми при использовании только одного соединения Р.

В табл. VII и IX показано, что было проведено тестирование соединения Р и 2,4-D-эфира самих по себе и в комбинации. Комбинации определенно указывают на наличие синергизма, как это следует из наблюдаемых данных по управлению ростом, полученных для комбинации, при сопоставлении их с ожидаемыми (расчитанными) данными по управлению, приведенными в последних двух столбцах табл. VIII и IX. Следует особо отметить результаты, приведенные в табл. VIII через 15 дней после обработки для амброзии голометельчатой, пастушьей сумки обыкновенной, сердечника, вьюнка полевого, дескурии, бархатцов волосистых, горца пенсильванского и крестовника обыкновенного, приведенные в табл. LI через 30 дней после обработки для

горчицы голубой, бархатцов волосистых, крестовника обыкновенного, вьюнка полевого и горца пенсильванского, приведенные в табл. IX через 15 дней после обработки для щирицы колосистой, амброзии голометельчатой, горца вьющегося, горца пенсильванского и солянки русской и приведенные в табл. IX через 30 дней после обработки для горца вьющегося.