



УКРАЇНА

(19) UA (11) 43316 (13) C2

(51) 7 C07D231/06, A01N25/32

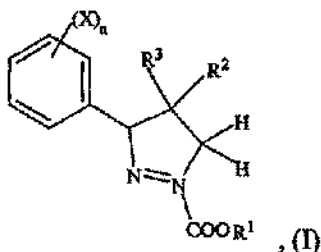
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ПОХІДНІ ПІРАЗОЛУ, СПОСІБ ЇХ ОТРИМАННЯ, КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ КОРИСНИХ РОСЛИН, СПОСІБ ЗАХИСТУ КОРИСНИХ РОСЛИН ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ З НЕБАЖАНИМИ РОСЛИНАМИ

- (21) 94040983
(22) 26 11 1990
(24) 17 12 2001
(31) P 3939503 0
(32) 30 11 1989
(33) DE
(86) PCT/EP90/02020, 26 11 1990
(46) 17 12 2001, Бюл № 11, 2001 р
(72) Рьош Вольфганг, DE, Зон Еріх, DE, Байер Клаус, DE, Бірінгер Херманн, DE
(73) ХЬОХСТ ШЕРІНГ АГРЕВО ГМБХ, DE
(54) 1 EP 0174562, C 07 D 249/10, 30 08 1985
2 EP 0268554, C 07 D 231/14, 16 10 1987
3 EP 0333131, A 01 N 25/32, 14 03 1989
4 EP 0269806, C 07 D 231/14, 29 09 1987
(57) 1 Производные пиразола общей формулы (I)



где X радикалы независимо друг от друга означают галоген или C₁-C₄-галогеналкил, n=1,2 или 3,

R¹ означает водород, C₁-C₆-алкил, C₃-C₆-циклоалкил, три-(C₁-C₄-алкил)-силил, три-(C₁-C₄-алкил)-силилметил, (C₁-C₆-алкокси)-C₁-C₆-алкил, R² и R³ независимо друг от друга означают водород, C₁-C₆-алкил, C₂-C₆-алкенил, C₂-C₆-алкинил, C₃-C₆-циклоалкил, C₁-C₆-галогеналкил, моно- или ди-(C₁-C₄-алкокси)-C₁-C₄-алкил, C₁-C₆-гидроксиалкил, (C₁-C₆-алкил)-карбонил, моно- или ди-(C₁-C₄-алкиламино)-карбонил, галоген, циано, карбоксигруппу, (C₁-C₁₂-алкил)-оксикарбонил или фенил, незамещенный или замещенный одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-алкокси и циано, или R² и R³ вместе образуют 5-и или 6-и членное карбоциклическое кольцо с C-атомом в положении 5 пиразолинового кольца, при условии, что

а) R¹ означает C₃-C₆-циклоалкил, три-(C₁-C₄-алкил)-силил, три-(C₁-C₄-алкил)-силилметил, (C₁-C₆-алкокси)-C₁-C₆-алкил, и

n=1, 2 или 3 или

б) R¹ означает водород, C₁-C₆-алкил, C₃-C₆-циклоалкил, три-(C₁-C₄-алкил)-силил, три-(C₁-C₄-алкил)-силилметил, (C₁-C₆-алкокси)-C₁-C₆-алкил, и n=2 или 3

2 Производные общей формулы (I) по п 1, отличающиеся тем, что X радикалы независимо друг от друга означают галоген или C₁-C₄-галогеналкил, n=2 или 3,

R¹ означает водород, C₁-C₄-алкил, (C₁-C₄-алкокси)-C₁-C₄-алкил,

R² означает водород, C₁-C₄-алкил, C₂-C₄-алкенил или C₂-C₄-алкинил и

R³ означает водород, C₁-C₄-алкил, C₃-C₆-алкенил, C₂-C₄-алкинил, C₁-C₄-галогеналкил, C₁-C₄-гидроксиалкил, моно- или ди-(C₁-C₄-алкиламино)-карбонил, циано, (C₁-C₁₂-алкил)-оксикарбонил или фенил, незамещенный или замещенный одним или несколькими радикалами из группы, включающей галоген, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-алкокси и циано

3 Производные общей формулы (I) по п 1 или 2, отличающиеся тем, что X радикалы независимо друг от друга означают фтор, хлор, бром или трифторметил, n=2 или 3,

R² означает водород, C₁-C₄-алкил, C₂-C₄-алкенил или C₂-C₄-алкинил и

R³ означает C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, циано или (C₁-C₁₂-алкил)-оксикарбонил

4 Производные общей формулы (I) по любому из пп 1-3, отличающиеся тем, что (X)_n означают два радикала, выбранные из галогена или C₁-C₄-галогеналкила

5 Производные общей формулы (I) по любому из пп 1-4, отличающиеся тем, что (X)_n означает 2,4-Cl₂, 2,4-F₂, 2,4-Br₂, 2-Cl-4-F, 2-F-4-Cl, 2,4-(CF₃)₂, 2-CF₃, 2-Cl-4-CF₃, 2-F-4-CF₃, 2-CF₃-4-F, 2-CF₃-4-Br, 2-Br-4-CF₃

6 Производные общей формулы (I) по любому из пп 1-5, отличающиеся тем, что (X)_n означает 2,4-Cl₂,

R¹ означает водород или C₁-C₄-алкил,

R² означает водород или C₁-C₄-алкил и

R³ означает C₁-C₄-алкил или (C₁-C₁₂-алкил)-оксикарбонил

7 Производные общей формулы (I) по п 6, отличающиеся тем, что (X)_n означает 2,4-Cl₂, R¹ означает этил,

(19) UA (11) 43316 (13) C2

R^2 означает метил и

R^3 означает этоксикарбонил

8 Производные общей формулы (I) по п 6, отличающиеся тем, что

$(X)_n$ означает 2,4- Cl_2 ,

R^1 означает этил,

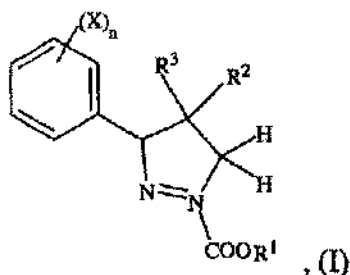
R^2 означает метил и

R^3 означает додецилоксикарбонил

9 Производное общей формулы (I) по п 1, отличающееся тем, что является 1-(дихлорфенил)-пиразолин-3, 5-дикарбоновой кислотой

10 Производное общей формулы (I) по п 1, отличающееся тем, что является 1-(дихлорфенил)-5-метил-пиразолин-3,5-дикарбоновой кислотой

11 Способ получения производных пиразола общей формулы (I)



где X радикалы независимо друг от друга означают галоген или C_1 - C_4 -галогеналкил,

$n=1, 2$ или 3 ,

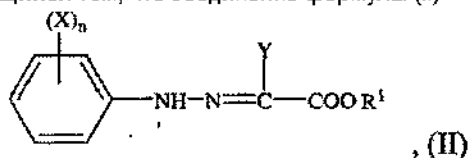
R^1 означает водород, C_1 - C_6 -алкил, C_3 - C_6 -циклоалкил, три-(C_1 - C_4 -алкил)-силил, три-(C_1 - C_4 -алкил)-силилметил, (C_1 - C_6 -алкокси)- C_1 - C_6 -алкил,

R^2 и R^3 независимо друг от друга означают водород, C_1 - C_6 -алкил, C_2 - C_6 -алкенил, C_2 - C_6 -алкинил, C_3 - C_6 -циклоалкил, C_1 - C_6 -галогеналкил, моно- или ди-(C_1 - C_4 -алкокси)- C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_6 -гидроксипалкил, (C_1 - C_6 -алкил)-карбонил, моно- или ди-(C_1 - C_4 -алкиламино)-карбонил, галоген, циано, карбоксигруппу, (C_1 - C_{12} -алкил)-оксикарбонил или фенил, незамещенный или замещенный одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -алкокси и циано, или R^2 и R^3 вместе образуют 5-и или 6-и членное карбоциклическое кольцо с C-атомом в положении 5 пиразолинового кольца, при условии, что

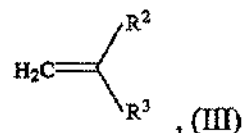
а) R^1 означает C_3 - C_6 -циклоалкил, три-(C_1 - C_4 -алкил)-силил, три-(C_1 - C_4 -алкил)-силилметил, (C_1 - C_6 -алкокси)- C_1 - C_6 -алкил, и $n=1, 2$ или 3 , или

б) R^1 означает водород, C_1 - C_6 -алкил, C_3 - C_6 -циклоалкил, три-(C_1 - C_4 -алкил)-силил, три-(C_1 - C_4 -алкил)-силилметил, (C_1 - C_6 -алкокси)- C_1 - C_6 -алкил, и $n=2$ или 3 ,

отличающийся тем, что соединение формулы (II)



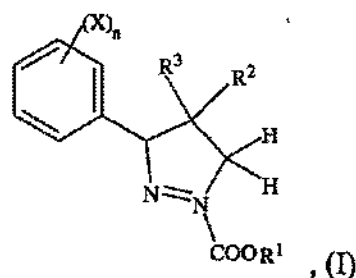
где Y означает хлор или бром, и $(X)_n$ и R^1 имеют вышеуказанные значения, вводят во взаимодействие с олефинами формулы (III)



где R^2 и R^3 являются такими, как определено в общей формуле (I)

12 Композиция, применяющаяся для защиты полезных растений, отличающаяся тем, что содержит

а) от 1 до 95% (вес) соединений общей формулы (I) в качестве защитного агента или смеси пестицидно-активного ингредиента и защитного агента общей формулы (I)



где X радикалы независимо друг от друга означают галоген или C_1 - C_4 -галогеналкил, $n=1, 2$ или 3 ,

R^1 означает водород, C_1 - C_6 -алкил, C_3 - C_6 -циклоалкил, три-(C_1 - C_4 -алкил)-силил, три-(C_1 - C_4 -алкил)-силилметил, (C_1 - C_6 -алкокси)- C_1 - C_6 -алкил, R^2 и R^3 независимо друг от друга, означают водород, C_1 - C_6 -алкил, C_2 - C_6 -алкенил, C_2 - C_6 -алкинил, C_3 - C_6 -циклоалкил, C_1 - C_6 -галогеналкил, моно- или ди-(C_1 - C_4 -алкокси)- C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_6 -гидроксипалкил, (C_1 - C_6 -алкил)-карбонил, моно- или ди-(C_1 - C_4 -алкиламино)-карбонил, галоген, циано, карбоксигруппу, (C_1 - C_{12} -алкил)-оксикарбонил или фенил, незамещенный или замещенный одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_6 -алкокси и циано, или R^2 и R^3 вместе образуют 5-и или 6-и членное карбоциклическое кольцо с C-атомом в положении 5 пиразолинового кольца, и

б) от 99 до 5% (вес) вспомогательных веществ композиции, применяющихся для защиты растений, при этом весовое соотношение защитного агента и гербицида составляет 1 : 10 и 10 : 1

13 Композиция по п 12, отличающаяся тем, что в соединениях общей формулы (I) X радикалы независимо друг от друга, означают галоген или C_1 - C_4 -галогеналкил,

$n=2$ или 3 ,

R^1 означает водород, C_1 - C_4 -алкил, (C_1 - C_4 -алкокси)- C_1 - C_4 -алкил,

R^2 означает водород, C_1 - C_4 -алкил, C_2 - C_4 -алкенил или C_2 - C_4 -алкинил и

R^3 означает водород, C_1 - C_4 -алкил, C_3 - C_6 -алкенил, C_2 - C_4 -алкинил, C_1 - C_4 -галогеналкил, C_1 - C_4 -гидроксипалкил, моно- или ди-(C_1 - C_4 -алкиламино)-карбонил, циано, (C_1 - C_{12} -алкил)-оксикарбонил или фенил, незамещенный или замещенный одним или несколькими радикалами из группы, включающей галоген, C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -алкокси и циано

14 Композиция по п 12 или 13, **отличающаяся** тем, что X радикалы независимо друг от друга означают фтор, хлор, бром или трифторметил, $n=2$ или 3,

R^2 означает водород, C_1 - C_4 -алкил, C_2 - C_4 -алкенил или C_2 - C_4 -алкинил и

R^3 означает C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил, циано или $(C_1$ - C_{12} -алкил)-оксикарбонил

15 Композиция по пп 12, 13 или 14, **отличающаяся** тем, что $(X)_n$ означают два радикала, выбранные из галогена или C_1 - C_4 -галогеналкила

16 Композиция по любому из пп 12-15, **отличающаяся** тем, что пестицидный активный ингредиент является гербицидом

17 Композиция по п 16, **отличающаяся** тем, что гербицид выбирают из группы, включающей производные феноксифеноксикарбоновой кислоты и производные гетероарилоксифеноксикарбоновой кислоты

18 Композиция по п 17, **отличающаяся** тем, что гербицид является (R)-2-[4-(хлорбензоксазол-2-илокси)-фенокси]-пропионат эфира

19 Способ защиты полезных растений от фитотоксичных вторичных эффектов пестицидных активных ингредиентов, **отличающийся** тем, что на растения, семена растений или посевную площадь наносят соединение формулы (I), как определено в п 12, в эффективном количестве от 0,005 до 10 кг/га до применения пестицидного активного ингредиента, одновременно с его применением или после его применения

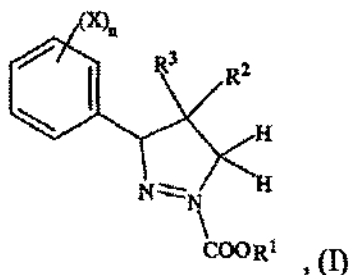
20 Способ борьбы с нежелательными растениями в культурах полезных растений, **отличающийся** тем, что на растения, семена растений или посевную площадь наносят гербицидно эффективное количество гербицида в комбинации с эффективным безопасным для урожая количеством от 0,005 до 10 кг/га соединения общей формулы (I), как определено в п 12, в качестве защитного агента

Изобретение относится к средствам защиты от фитотоксичных побочных действий гербицидов. При применении гербицидов могут наступать нежелательные, недопустимые повреждения культурных растений, особенно в случае применения гербицидов после созревания культурных растений. Поэтому существует необходимость избегать опасности возможной фитотоксичности.

Такие соединения, которые обладают свойствами защищать культурные растения от фитотоксического повреждения гербицидами, не влияя на собственное гербицидное действие этих средств, называют «антидотами» или «противоядиями».

Различные соединения уже описаны для этого применения, например европейский патент А-0174562, А 152006.

Предметом настоящего изобретения являются защищающие культурные растения средства, которые содержат в качестве активного вещества производные пиразола общей формулы (I)



где X независимо друг от друга означают галоген или галогеналкил,

$n = 1, 2$ или 3,

R^1 означает водород, алкил, циклоалкил, триалкилсилил, триалкилсилилметил или алкилоксиалкил,

R^2 и R^3 независимо друг от друга означают водород, алкил, C_3 - C_6 -циклоалкил, алкенил, алки-

нил, галогеналкил, алкоксиалкил, оксиалкил, алкоксикарбонил, алкилкарбонил, алкиламинокарбонил, в случае необходимости замещенный фенил, галоген или циано, причем остатки R^2 и R^3 с C-атомом в положении 5 пиразолинового цикла могут образовывать кольцо

Формула (I) при этом охватывает все возможные изомеры и стереоизомеры. В формуле (I) галоген означает фтор, хлор, бром или йод, алкил означает линейный или разветвленный или циклический алкил, алкенил означает линейный или разветвленный алкенил, причем двойная связь может находиться в любом месте алкенильного остатка, и алкинил означает линейный или разветвленный алкил, причем также здесь тройная связь может быть локализована любым образом в алкинильном остатке, галогеналкил представляет собой одно- или многократно замещенный галогеном алкил, алкоксиалкил и оксиалкил означают одно- или многократно замещенный алкоксилем или гидроксилем алкил. Указанные значения для алкила имеют значение также для алкильных остатков, содержащихся в комбинациях, как алкилоксиалкил, алкилоксикарбонил и алкиламинокарбонил.

Особый интерес представляют предлагаемые согласно изобретению средства на основе соединений формулы (I), где

X радикалы независимо друг от друга означают галоген или C_1 - C_4 -галогеналкил,

$n = 1, 2$ или 3,

R^1 означает водород, C_1 - C_6 -алкил, C_3 - C_6 -циклоалкил, три-(C_1 - C_4 -алкил)-силил, три-(C_1 - C_4 -алкил)-силилметил, (C_1 - C_6 -алкокси)- C_1 - C_6 -алкил,

R^2 и R^3 независимо друг от друга означают водород, C_1 - C_6 -алкил, C_2 - C_6 -алкенил, C_2 - C_6 -алкинил, C_3 - C_6 -циклоалкил, C_1 - C_6 -галогеналкил, моно- или ди-(C_1 - C_4 -алкокси)- C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_6 -гидроксиалкил, (C_1 - C_6 -алкил)-карбонил, моно- или ди-(C_1 - C_4 -алкиламино)-карбонил, галоген, циано, карбоксигруппу, (C_1 - C_{12} -алкил)-оксикарбонил, фенил или фенил, незамещенный или замещенный од-

ним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-алкокси и циано, или

R² и R³ вместе образуют 5-и или 6-и членное карбоциклическое кольцо с C-атомом в положении 5 пиазопинового кольца, при условии, что

а) R¹ означает C₃-C₆-циклоалкил, три-(C₁-C₄-алкил)-силил, три-(C₁-C₄-алкил)-силилметил, (C₁-C₆-алкокси)-C₁-C₆-алкил, и

n = 1, 2 или 3 или

б) R¹ означает водород, C₁-C₆-алкил, C₃-C₆-циклоалкил, три-(C₁-C₄-алкил)-силил, три-(C₁-C₄-алкил)-силилметил, (C₁-C₆-алкокси)-C₁-C₆-алкил, и n = 2 или 3

Галогеналкил предпочтительно означает трифторметил, 2-хлор-этил, 1,1,2,2-тетрафторэтил или гексафторпропил, галогеном предпочтительно является фтор, хлор или бром

Алкил предпочтительно означает один из остатков метил, этил, н-пропил, изопропил, бутиловые, пентилые и гексиловые изомеры, циклопентил и циклогексил

Алкенил означает предпочтительно один из остатков винил, 1-пропен-1-ил, 1-пропен-2-ил, изомеры бутенила, пентенила и гексенила

Алкинил предпочтительно представляет собой этинил, 1-пропинил или 2-пропинил

Предпочтительны предлагаемые согласно изобретению средства на основе соединения формулы (I), где

X независимо друг от друга означают фтор, хлор, бром или трифторметил, предпочтительно, смотря по обстоятельствам, в 2- или 4-положении, n = 2 или 3,

R¹ означает C₁-C₄-алкил или (C₁-C₄-алкокси)-C₁-C₄-

R² означает водород, C₁-C₄-алкил, C₂-C₄-алкенил,

R³ означает C₁-C₄-алкил, C₃-C₄-алкенил, C₂-C₄-алкинил, C₁-C₄-галогеналкил, моно- или ди-(C₁-C₄-алкокси)-C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-оксиалкил, моно- или ди-(C₁-C₄-алкил)-аминокарбонил, циано, (C₁-C₁₂-алкилокси)-карбонил, фенил или фенил, который одно- или многократно замещен галогеном, в особенности фтором или хлором

Особенно предпочтительны предлагаемые согласно изобретению средства с соединениями формулы (I), где

X независимо друг от друга означают фтор, хлор, бром или трифторметил, предпочтительно в 2- или 4-положении в фенильном кольце,

n = 2 или 3,

R² означает водород, C₁-C₄-алкил, C₂-C₄-алкенил или C₂-C₄-алкинил,

R³ означает C₁-C₄-алкил, который незамещен или одно- или многократно замещен галогеном, (C₁-C₁₂-алкил)-оксикарбонил или циано

Соединения формулы (I) отчасти известны из WO 88/06583 в качестве исходного продукта для получения инсектицидов и могут получаться аналогично указанным там способам. Антидотное действие соединений формулы (I) неизвестно

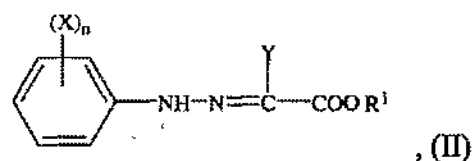
Предметом изобретения также являются ранее не описанные соединения указанной формулы (I), в которой

R¹ означает циклоалкил, предпочтительно C₃-C₆-циклоалкил, триалкилсилил, триалкилсилил-

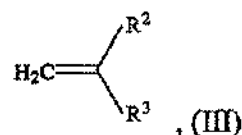
метил или алкилоксиалкил, предпочтительно (C₁-C₆-алкокси)-C₁-C₆-алкил, или соединения формулы (I), в которой

(X)_n представляет собой 2 или 3 остатка в фенильном кольце, предпочтительно два остатка в 2,3- или 2,4-положении, в особенности в 2,4-положении фенильного кольца, из группы, включающей галоген и галогеналкил, как, например, C₁-C₄-галогеналкил, предпочтительно остатки 2,4-Cl₂, 2,4-F₂, 2,4-Br₂, 2-Cl-4-F, 2-F-4-Cl, 2,4-(CF₃)₂, 2-CF₃-4-Cl, 2-Cl-4-CF₃, 2-F-4-CF₃, 2-CF₃-4-F, 2-CF₃-4-Br, 2-Br-4-CF₃, в особенности 2,4-Cl₂

Вышеуказанные соединения формулы (I) можно получать, например, тем, что соединение формулы (II)



где Y означает хлор или бром, и (X)_n и R¹ имеют вышеуказанные значения, вводят во взаимодействие с олефинами формулы (III)



где R² и R³ являются такими, как определено в общей формуле (I)

Компоненты могут использоваться в эквимольных количествах или при избытке соединений формулы (III), целесообразнее в мольном соотношении 1,05 + 1,20, предпочтительно в мольном соотношении 1,1 + 1,5

Соединения формулы (II) отчасти известны или могут синтезироваться обычными способами. Их получают, например, из соответствующих анилинов путем диазотирования и сочетания с соответствующими 2-хлор-ацетоуксусными эфирами. Соединения формулы (II) также получают обычными способами, например, путем олефинизации по Виттигу соответствующих кетонов или альдегидов формулы R²COR³

Взаимодействие соединений формул (II) и (III), как правило осуществляют при 0-150°C, предпочтительно при 20-100°C, в случае необходимости в присутствии органического основания, как пространственно затрудненные амины, например, триэтиламин или пиридин, или неорганического основания, как, например, карбонат калия, гидроксид калия или карбонат натрия, без или в присутствии органического растворителя, как, в случае необходимости, галогенированный алифатический или ароматический углеводород или простой эфир, например, такого растворителя, как толуол, ксилол, дихлорэтан, диметоксизтан, ди- или триглицериды, циклогексан, петролейный эфир или хлорбензол

Основания и растворители перечислены только в качестве примера, не ограничивая объема охраны способа

Соединения формулы (I) обладают свойством уменьшать или полностью предотвращать фитотоксические побочные действия гербицидов, при использовании в культурах полезных растений. Соединения формулы (I) в состоянии ликвидировать вредные побочные действия гербицидов в значительной степени или полностью, не уменьшая эффективность этих гербицидов против вредных растений. Область применения обычных гербицидов можно существенно расширить путем добавки антидотного соединения формулы (I).

Предметом настоящего изобретения поэтому является также способ защиты культурных растений против фитотоксических побочных действий гербицидов, который отличается тем, что растения, семена растений или посевные площади обрабатывают соединением формулы (I) до, после или одновременно с гербицидом.

Гербицидами, фитотоксические побочные действия которых можно уменьшать с помощью соединений формулы (I), являются, например, карбаматы, тискарбаматы, галогенацетанилиды, замещенные производные фенокси-, нафтокси- и феноксифеноксикарбоновых кислот, а также производные гетероарилфеноксикарбоновых кислот, как сложные эфиры хинолилокси-, хиноксалилокси-, пиридиллокси-, бензоксазолилокси-, бензтиазолилоксифеноксикарбоновых кислот, и, далее, производные циклогександиона. Из них предпочтительны сложные эфиры феноксифенокси- и гетероарилфеноксикарбоновых кислот и структурные аналоги, как сложные эфиры бензилфеноксикарбоновой кислоты. В качестве сложных эфиров при этом принимают во внимание в особенности низшие алкильные, алкенильные и алкинильные сложные эфиры.

Например, не ограничивая объема охраны изобретения, следует упомянуть следующие гербициды:

А) Гербициды типа сложных (C_1 - C_4)-алкильных, (C_2 - C_4)-алкенильных или (C_3 - C_4)-алкинильных эфиров гетероарилфеноксикарбоновых кислот, как метиловый эфир 2-/4-/2,4-дихлорфенокси-/фенокси-пропионовой кислоты, метиловый эфир 2-/4-/4-бром-2-хлорфенокси-/фенокси-пропионовой кислоты, метиловый эфир 2-/4-/4-трифторметилфенокси-/фенокси-пропионовой кислоты, метиловый эфир 2-/4-/2-хлор-4-трифторметилфенокси-/фенокси-пропионовой кислоты, метиловый эфир 2-/4-/2,4-дихлорбензил-/фенокси-/пропионовой кислоты, 2-изопропилидаминооксизтил (R)-2-/4-/6-хлор-хиноксалин-2-ил-окси-/фенокси-/пропионат/пропакизабоп/этиловый эфир 4-/4-/4-трифторметилфенокси-/фенокси-/пент-2-еновой кислоты, этиловый эфир 2-/4-/3,5-дихлорпиридил-2-окси-/фенокси-/пропионовой кислоты, пропаргиловый эфир 2-/4-/3,5-дихлорпиридил-2-окси-/фенокси-/пропионовой кислоты, этиловый эфир 2-/4-/6-хлор-бензоксазол-2-ил-окси-/фенокси-/пропионовой кислоты, этиловый эфир 2-/4-/6-хлорбензтиазол-2-ил-окси-/фенокси-/пропионовой кислоты, метиловый эфир 2-/4-/3-хлор-5-трифторметил-2-пиридиллокси-/фенокси-/пропионовой кислоты, бутиловый эфир 2-/4-/5-трифторметил-2-пиридиллокси-/фенокси-/пропионовой кислоты, этиловый эфир 2-/4-/6-хлор-2-хиноксалилокси-/фенокси-/пропионовой кислоты, этиловый эфир 2-/4-/5-хлор-3-фторпиридил-2-окси-/фенокси-/пропионовой кислоты, этиловый эфир 2-/4-/6-хлор-2-хинолилокси-/фенокси-/пропионовой кислоты, триметилсилилметиловый эфир 2-/4-/3,5-дихлорпиридил-2-окси-/фенокси-/пропионовой кислоты, этиловый эфир 2-/4-/3-хлор-5-трифторметокси-2-пиридиллокси-/фенокси-/пропионовой кислоты.

Б) Гербициды на основе хлорацетанилида, как N-метоксиметил-2,6-диэтил-хлорацетанилид, 2-хлор-N-/2-этил-6-метилфенил-/N-/2-метокси-1-метилэтил-/ацетамид, 2,6-диметиланилид-N-/3-метил-1,2,4-оксадиазол-5-ил-метил-хлоруксусной кислоты.

В) Производные циклогександиона, как S-этил-N-дипропилтиокарбамат или S-этил-N,N-диизобутилтиокарбамат.

Г) Производные циклогександиона, как 2-/N-этоксипропионамидоил-/5-/2-этилтиопропил-/3-окси-2-циклогексен-1-он, 2-/N-этоксипропионамидоил-/5-/2-фенилтиопропил-/3-окси-2-циклогексен-1-он или 2-/1-аллилксииминобутил-/4-метоксикарбонил-5,5-диметил-3-оксоциклогексенон, 2-/N-этоксипропионамидоил-/5-мезитил-3-окси-2-циклогексен-1-он [или также обозначается как 5-/2,4,6-триметилфенил-3-окси-2-/1-этоксимино-/пропил-/циклогексен-1-он], 2-/N-этоксипропионамидоил-/3-окси-5-/тиан-3-ил-/2-циклогексен-1-он, 2-/N-этоксимино-/бутил-/3-окси-5-/2H-тетрагидропиран-3-2-циклогексен-1-он (BASF 517), (\pm)-2-/E-3-хлораллилксииминопропил-/5-/2-этилтиопропил-/3-оксициклогексен-2-енон (Ciethodim).

Из гербицидов, которые можно комбинировать согласно изобретению с соединениями формулы (I), предпочтительно нужно назвать указанные в п А) соединения, в особенности этиловый эфир 2-/4-/6-хлорбензоксазол-2-ил-окси-/фенокси-/пропионовой кислоты, этиловый эфир 2-/4-/6-хлорбензтиазол-2-ил-окси-/фенокси-/пропионовой кислоты и пропаргиловый эфир 2-/4-/5-хлор-3-фторпиридил-2-окси-/фенокси-/пропионовой кислоты. Из указанных в п Г) веществ в особенности имеет значение 2-/N-этоксипропионамидоил-/5-мезитил-3-окси-2-циклогексен-1-он.

Весовое соотношение антидот (соединение (II)) гербицид может колебаться в широких пределах и предпочтительно находится в области $1:10 \div 10:1$, в особенности $2:1 \div 1:10$.

Оптимальные, смотря по обстоятельствам, количества гербицида и антидота зависят от типа используемого гербицида или от используемого антидота, а также от рода обрабатываемых насаждений растений и могут определяться от случая к случаю путем соответствующих опытов.

Основными областями использования антидотов являются, прежде всего, зерновые культуры (пшеница, рожь, ячмень, овес), рис, кукуруза, сорго, однако, также хлопок, сахарная свекла, сахарный тростник и соя.

Антидоты, в зависимости от их свойств, можно применять для предобработки посевного материала культурных растений (протравливание семян) или вносить перед посевом в борозды для посева и применять до, после или одновременно с гербицидом до или после прорастания растений.

Предвсходовая обработка включает как обработку посевной площади, до посева, так и обработку засеянных, однако еще не заросших посевных площадей

Однако, предпочтительно одновременное применение антидота с гербицидом в форме Tank-смесей или готовых формулировок

Соединения формулы (I) или их комбинации с одним или несколькими из указанных гербицидов или, соответственно, групп гербицидов, можно формулировать различным образом, в зависимости от того, какие заданы биологические и/или химико-физические параметры. В качестве возможностей формулирования принимают во внимание, например, следующие эмульгируемые концентраты (EC), эмульсии (EW), суспендируемые концентраты (SC), капсульные суспензии (CS), водорастворимые концентраты (SL), водорастворимые порошки (SP), водорастворимые грануляты (SG), диспергируемые в воде порошки [смачивающиеся порошки] (WP), диспергируемые в воде грануляты (WG), смешивающиеся с маслом растворы (OL), препараты для опыливания (DP), грануляты (GR) в форме микрогранулятов, гранулятов в виде распылителей, вытяжки и адсорбции, ультранизкообъемные формулировки, микрокапсулы и воски

Эти отдельные типы формулировок в принципе известны и, например, описаны в Winnacker-Kuehler, "Chemische Technologie", том 7, C Hauser Verlag, Мюнхен, 4-е изд., 1986, Van Valkenburg, "Pesticides Formulations, Marcel Dekker n y, 2-е изд., 1972-73, K. Martens "Spray Drying Handbook", 3-е изд., 1979, G Goodwin Ltd London

Необходимые для формулирования вспомогательные средства, такие как инертные материалы, поверхностно-активные вещества, растворители и другие добавки, также известны и описаны, например, в Watkins "Handbook of Insecticide Dust, Diluents and Carriers", 2-е изд., Darland Books, Coldwell n y, H V Olphen "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2-е изд., T Wiley and Sons, n y, 1950, McLutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", McPubl Corp, Ridgewood n y, Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem Publ Co, Inc, n y, 1964, Schonfeldt "Grenzflächenaktive Alkylenoxiadduke Wiss Verlagsgesellschaft, Sturgart, 1976, Winnacker-Kuehler, "Chemische Technologie", том 7, C Hauser Verlag, Мюнхен, 4-е изд., 1986

На основе этих формулировок можно получать также комбинации с другими пестицидно-эффективными веществами, удобрениями и/или регуляторами роста, например, в форме готовой формулировки или в виде Tank-смеси. Смачивающиеся порошки представляют собой равномерно диспергирующиеся в воде препараты, которые наряду с биологически активным веществом, кроме разбавителя или инертного вещества, содержат еще смачиватели, например, полиоксиэтилированные алкилфенолы, полиоксиэтилированные жирные спирты и жирные амины, сульфаты простых полигликолевых эфиров жирных спиртов, алкан- или алкилбензолсульфонаты, и диспергаторы, например, лигнинсульфонат натрия, 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфат натрия, дибутил-

нафталинсульфонат натрия или также олеилметилтаурат натрия

Эмульгируемые концентраты готовят путем растворения биологически активного вещества в органическом растворителе, например, бутаноле, циклогексаноне, диметилформамиде, ксилоле или также более высококипящих ароматических углеводородах или углеводородах, при добавке одного или нескольких эмульгаторов. В качестве эмульгаторов можно применять, например алкиларилсульфонаты кальция, как додецилбензолсульфонат кальция, или неионные эмульгаторы, как сложные полигликолевые эфиры жирных кислот, простые алкиларилполигликолевые эфиры, простые полигликолевые эфиры жирных спиртов, продукты конденсации пропиленоксида с этиленоксидом, простые алкильные полиэфиры, сложные эфиры сорбитанжирных кислот, сложные эфиры полиоксиэтиленсорбитанжирных кислот или сложные полиоксиэтиленсорбитовые эфиры

Препарат для опыливания получают путем размалывания биологически активного вещества с тонко измельченными твердыми веществами, например, с тальком, природными глинами, как каолин, бентонит и пирофиллит, или диатомовыми землями. Грануляты можно получать либо путем напыления через сопло биологически активного вещества на способный адсорбировать гранулированный инертный материал или путем нанесения концентратов биологически активного вещества с помощью клеев, например, поливинилового спирта, полиакрилата натрия или также минеральных масел, на поверхность носителей, как песок, каолиниты, или гранулированного инертного материала. Также пригодные биологически активные вещества можно гранулировать обычным для получения гранулятов удобрений способом - в желательном случае в смеси с удобрениями

Как правило, предлагаемые согласно изобретению формулирования содержат 1-95 вес %, предпочтительно 2-90 вес %, биологически активного вещества, т.е. биологически активное вещество формулы (I) или комбинацию биологически активного вещества, т.е. биологически активное вещество формулы (I) или комбинацию биологически активного вещества формулы (I) со средством защиты растений (гербицидом)

В смачивающихся порошках концентрация биологически активного вещества составляет, например, примерно 10-90 вес %, остаток до 100% вес состоит из обычных составных частей для формулирования. В случае эмульгируемых концентратов концентрация биологически активного вещества может составлять примерно 1-85 вес %, предпочтительно 5-80 вес %. Пылевидные формулирования содержат чаще всего 1-25 вес %, предпочтительно 5-20 вес %, биологически активного вещества, растворы для опрыскивания - примерно 0,2-25 вес %, предпочтительно 2-20 вес %, биологически активного вещества. В случае гранулятов содержание биологически активного вещества зависит отчасти от того, является ли активное соединение жидким или твердым и какие вспомогательные для гранулирования средства, наполнители и т.д. применяются

Наряду с этим, указанные формулировки биологически активного вещества в случае необ-

ходимости содержат, смотря по обстоятельствам, обычные прилипатели, смачиватели, диспергаторы, эмульгаторы, способствующие пенетрации средства, растворители, наполнители или носители

Для применения находящийся в продажной форме концентрат в случае необходимости обычным образом разбавляют, например, в случае смачивающихся порошков, эмульгируемых концентратов, дисперсий и частично также в случае микрогранулятов - с помощью воды. Пылевидные и гранулированные композиции, а также растворы для опрыскивания перед применением обычно более не разбавляются никакими другими инертными веществами

Требуемая норма расхода соединений формулы (I) изменяется в соответствии с внешними условиями, такими как температура, влажность, род используемого гербицида и т.д. Она может колебаться в широких пределах, например, от 0,005 до 10,0 кг/га или более активного вещества, предпочтительно, однако, она составляет 0,01-5 кг/га

Следующие примеры служат для пояснения изобретения

А Примеры формулирования

а) Препарат для опыливания получают тем, что 10 вес. ч. соединения формулы (I) смешивают с 90 вес. частями талька или инертного вещества и размельчают в ударной мельнице

б) Легко диспергирующийся в воде смачивающийся порошок получают тем, что 25 вес. ч. соединения формулы (I), 64 вес. ч. каолинитсодержащего кварца в качестве инертного вещества, 10 вес. ч. лигнинсульфоната калия и 1 вес. ч. олеилметилтаурата натрия в качестве смачивателя и диспергатора смешивают и размалывают в стержневой мельнице

в) Легко диспергирующийся в воде диспергируемый концентрат получают тем, что 20 вес. ч. соединения формулы (I) смешивают с 6 вес. ч. простого алкилфенолполигликолевого эфира (Triton® X 207), 3 вес. ч. простого изотридеканолполигликолевого эфира (8EO = 8 этиленоксидных звеньев) и 71 вес. ч. парафинового минерального масла (область кипения, например, примерно 255 - свыше 277°C) и размалывают в шаровой мельнице до тонкости помола ниже 5 микрон

г) Эмульгируемый концентрат получают из 15 вес. ч. соединения формулы (I), 75 вес. ч. циклогексанона в качестве растворителя и 10 вес. ч. оксипропилированного нонилфенола в качестве эмульгатора

д) Легко эмульгирующийся в воде концентрат из сложного эфира феноксикарбоновой кислоты и антидота (10 I) получают из

12,00 вес. % этилового эфира 2-/4-/6-хлорбензоксазол-2-ил-окси-/фенокси-/пропионовой кислоты,

1,20 вес. % соединения формулы (I),

69,00 вес. % ксилола,

7,80 вес. % додецилбензолсульфоната кальция,

6,00 вес. % этоксилированного нонилфенола (10 EO) и

4,00 вес. % этоксилированного касторового масла (40 EO)

Приготовление осуществляют как указано в примере а)

е) Легко эмульгируемый в воде концентрат из сложного эфира феноксикарбоновой кислоты и антидота (1 I) получают из

4,0 вес. % этилового эфира 2-/4-/6-хлорбензоксазол-2-ил-окси-/фенокси-/пропионовой кислоты,

40,0 вес. % соединения формулы (I),

30,0 вес. % ксилола,

20,0 вес. % циклогексанона,

4,0 вес. % додецилбензолсульфоната кальция и

2,0 вес. % этоксилированного касторового масла (40 EO)

ж) Диспергирующийся в воде гранулят получают тем, что смешивают 75 вес. ч. соединения формулы (I),

10 вес. ч. лигнинсульфоната кальция,

5 вес. ч. лаурилсульфата натрия,

3 вес. ч. поливинилового спирта и

7 вес. ч. каолина,

размалывают на стержневой мельнице и порошок гранулируют в псевдооживленном слое путем нанесения опрыскиванием водой в качестве жидкости для гранулирования

з) Диспергирующийся в воде гранулят получают также тем, что

25 вес. ч. соединения формулы (I),

5 вес. ч. 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфата натрия,

2 вес. ч. олеилметилтаурата натрия,

1 вес. ч. поливинилового спирта,

17 вес. ч. карбоната кальция и

50 вес. ч. воды

гомогенизируют и предварительно измельчают на коллоидной мельнице, затем размалывают на шаровой мельнице и таким образом полученную суспензию распыляют и высушивают в башне для распылительной сушки с помощью однокомпонентного жиклера

и) Приготовленный обычными способами гранулят состоит, например, из

2-15 вес. ч. биологически активного вещества формулы (I) и

98-85 вес. ч. инертного гранулированного материала, как аттапульгит, пемза и кварцевый песок

Б Примеры получения

Пример 1

Этиловый эфир 1-/2,4-дихлорфенил-/5-метил-5-додецилоксикарбонилпиразолин-3-карбоновой кислоты

31,8 г додецилового эфира метилакриловой кислоты и 37,6 г триэтиламина нагревают до 70°C. В течение получаса к этой смеси прикапывают 14,8 г 2,4-дихлорфенилгидразона этилового эфира 2-хлортиоксалево-й кислоты формулы (II) с $X^1 = X^2 = Y = Cl$, $R_1 = C_2H_5$ (IIa) в 50 мл толуола. Затем перемешивают 4 часа при 80°C, после охлаждения отсасывают осадок и осторожно концентрируют в вакууме. После колоночной хроматографии (растворитель н-гептан / уксусный эфир 1/1) через силикагель получают 19,0 г вышеуказанного пиразолина в виде масла с показателем преломления $n_D^{20} = 1,5198$

Пример 2

Метилловый эфир 1-/2,3-дихлорфенил/-5-циано-5-метилпиразолин-3-карбоновой кислоты

19,0 г меилакрилнитрила и 7,6 г триэтиламина нагревают до 70°C. В течение получаса к этой смеси прикапывают 14,8 г 2,3-дихлорфенилгидразона этилового эфира 2-хлорглиоксальной кислоты, (IIб), в 50 мл диметоксиэтана. Затем перемешивают 4 часа при 80°C, после охлаждения отсасывают от осадка и осторожно концентрируют в вакууме. Из маточного раствора осаждают бесцветный осадок (9,2 г) с т. пл. 86-87°C.

Пример 3

Этиловый эфир 1-/2,4-дихлорфенил/-5-метил-5-этоксикарбонил-пиразолин-3-карбоновой кислоты

22,8 г этилового эфира метилакриловой кислоты и 14,8 г соединения формулы (IIa) (см. пример 1), нагревают до 50-60°C. В течение получаса к этой смеси прикапывают 7,6 г триэтиламина. Затем перемешивают следующие 2 часа при 70°C,

после охлаждения отсасывают от осадка и осторожно концентрируют при пониженном давлении. Получают 18,1 г бледно-желтого масла, показатель преломления $n_D^{20} = 1,5651$.

Пример 4

Этиловый эфир 1-/2,4-дихлорфенил/-5-метил-5-фенилпиразолин-3-карбоновой кислоты

23,7 г 2-метилстирола и 14,8 г соединения (IIa) (см. пример 1) вместе с 50 мл насыщенного водного раствора карбоната натрия нагревают 4 часа при 80°C. Затем водную фазу отделяют, органическую фазу сушат над сульфатом натрия и концентрируют при пониженном давлении. После колоночной хроматографии (растворитель н-гептан/уксусный эфир 1/1) через силикагель получают 6,9 г вышеуказанного пиразолина в виде бесцветного твердого вещества с т. пл. 87-89°C.

В следующей таблице 1 указаны другие соединения формулы (I), которые получают аналогично способам примеров 1-4.

Таблица 1

Пиразолины формулы (I)

Прим. №	(X) _n	R ¹	R ²	R ³	n _D ²⁰	(т.пл.)
5	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	1,5243	
6	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		
7	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₃ H ₇		
8	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇		
9	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	изо- C ₃ H ₇		
10	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	трет- C ₄ H ₉		
11	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ -трет- C ₄ H ₉		
12	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ Cl	1,5325	
13	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH=CH ₂		
14	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₄ OH		
15	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	H	изо- C ₃ H ₇		
16	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	H	изо- C ₃ H ₅	1,5394	
17	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CH(OCH ₃) ₂		
18	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CH(OC ₂ H ₅) ₂		
19	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₄ Cl		
20	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CH ₂ OC ₂ H ₅		
21	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CH ₂ O-n-C ₄ H ₉		
22	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	H	трет- C ₄ H ₉		
23	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅		
24	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄		
25	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		
26	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅		
27	2-Cl,4-CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅		
28	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄		

Прим. №	(X) _n	R ¹	R ²	R ³	n ²⁰ _D	(т.пл.)
29	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CN		
30	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CN		
31	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CN		
32	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl		
33	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₂ Cl	Cl		
34	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl		
35	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃		
36	2-CF ₃ ,4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅		
37	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ nC ₄ H ₉		
43	2-CF ₃ ,4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	1,5420	
44	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃		
45	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO ₂ CH ₃		
46	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO ₂ nC ₄ H ₉		
47	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO ₂ nC ₁₂ H ₂₅	1,5198	
48	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO ₂ CH ₂ Cl		
49	2,4-Cl ₂	H	H	COOH		147-150°C
50	2,4-Cl ₂	H	CH ₃	CO ₂ H		178-179°C
51	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃		82-84°C
52	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	COCH ₃		
53	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	COCH ₃		
54	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CON(CH ₃) ₂		149-151°C
55	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CON(CH ₃) ₂		162-163°C
56	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ -n-C ₄ H ₉		
57	2-CF ₃ ,4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅		
58	2-CF ₃ ,4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅		
59	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ -i-C ₄ H ₉		
60	2-Cl,4-CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ -i-C ₄ H ₉		
61	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	H	CH(OC ₂ H ₅) ₂		
62	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -		
63	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -		
64	2,4-Cl ₂	CH ₃	H	CH ₃		
65	2,4-Cl ₂	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇		
66	2,4-Cl ₂	H-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	F		
67	2,4-Cl ₂	CH ₃	H	цикло-C ₆ H ₁₁		
68	2,4-Cl ₂	CH ₃	H	циклобутил		
69	2,4-Cl ₂	CH ₃	H	циклопропил		
70	2,4-Cl ₂	CH ₃	H	циклопентил		

Прим. №	(X) _n	R ¹	R ²	R ³	n ²⁰ _D	(т. пл.)
71	2,4-Cl ₂	циклогексил	CH ₃	CH ₃		
72	2,4-Cl ₂	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	H	C≡CH		
73	2,4- Cl ₂	изо-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₂ CH-CH ₂		
74	2,4- Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ C≡CH		
75	2,4-F ₂	CH ₃	CH ₃	CN		
76	2,4-F ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃		
77	2,4-F ₂	CH ₃	CH ₃	CF ₃		
78	2,5-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ Cl		
79	2,5-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ OH		
80	2,5-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ CN		
81	3,5-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃		
82	3,4-(CF ₃) ₂	CH ₃	H	CF ₃		
83	3,4-F ₂	CH ₃	H	CH ₂ OH		
84	3-F,4-Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		
85	3,4-Cl ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ CN		
86	3-CF ₃ ,4-F	CH ₃	C ₂ H ₅	CO ₂ CH ₃		
87	2,4,6-(Cl) ₃	C ₃ H ₇	H	CH ₃		
88	2,4,6-F ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃		
89	2-Cl,4-CF ₃ ,6-Cl	CH ₃	H	C ₆ H ₅		
90	2,4,5-Cl ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃		
91	4-Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃		
92	4-Cl	Si(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃		
93	4-Cl	Si(C ₂ H ₅) ₃	CH ₃	C ₂ H ₅		
94	2,4-Cl ₂	Si(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₂ H ₅		
95	2,4-Cl ₂	CH ₂ Si(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₂ H ₅		
96	2,4-Cl ₂	CH ₂ Si(CH ₃) ₂	CH ₃	CO ₂ CH ₃		
97	2,3-Cl	Si(CH ₃)	CH ₃	C ₂ H ₅		
98	2,3-Cl	Si(CH ₃)	CH ₃	CON(CH ₃) ₂		
99	2,3-Cl	Si(CH ₃)	CH ₃	1,1,2,2-C ₂ F ₄ H		
100	2,4-Cl ₂	Si(C ₂ H ₅) ₃	CH ₃	CFHCF ₂ CF ₃		
101	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO-OC ₂ H ₅	Oel	
102	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO-O-трет-C ₄ H ₉	Oel	

Пример 1.

Пшеницу и ячмень выращивают в теплице в пластиковых горшках вплоть до стадии 3-4 листа и затем обрабатывают с помощью предлагаемых согласно изобретению антидотных соединений и гербицидов по посевосходному способу. Гербициды и соединения формулы (I) при этом наносят в виде водных суспензий, соответственно, эмуль-

сий с нормой расхода при пересчете 800 л/га. Спустя 3-4 недели после обработки растения оценивают визуально на каждый вид повреждения за счет нанесенных гербицидов, причем в особенности учитывают размер продолжительного подавления роста. Степень повреждения, соответственно, антидотное действие соединений формулы (I) одних или в комбинации с гербицидами определяют в % повреждения.

Результаты (см таблицу 2) показывают, что предлагаемые в изобретении соединения могут эффективно снижать сильные повреждения от гербицидов культурных растений

Даже при сильных передозировках гербицида, как Геноксапроп-этил, отчетливо снижаются

появляющиеся в случае культурных растений тяжелые повреждения, и полностью ликвидируются незначительные повреждения. Смеси из гербицидов и предлагаемых согласно изобретению соединений, поэтому, превосходным образом пригодны для селективной борьбы с сорняками в зерновых культурах

Таблица 2

Соединения Гербицид + Пр. №	Доза (кг а.и./га)	Повреждение в % в случае	
		TRAE	HOVU
Н	2,0	70	-
	0,2	-	80
Н+2	2,0+1,25	30	-
	0,2+1,25	-	50
Н+6	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	20
Н+7	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	30
Н+8	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	35
Н+13	2,0+1,25	20	-
	0,2+1,25	-	30
Н+16	2,0 + 1,25	10	-
	0,2+1,25	-	10
Н+ 17	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	35
Н+25	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	20
Н+29	2,0+1,25	40	-
	0,2+1,25	-	40
Н+30	2,0+1,25	40	-
	0,2+1,25	-	30
Н+45	2,0+1,25	20	-
	0,2+1,25	-	27
Н+47	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	27
Н+49	2,0+1,25	20	-
	0,2+1,25	-	45
Н+52	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	17
Н+62	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	30

Сокращения: Пр. № - номер примера получения из части Б (см. примеры 1-4 и таблицу 1)
Н - Геноксапроп-этил
TRAE - Triticum aestivum (пшеница)
HOVU - Hordeum vulgare (ячмень)
а.и. - активное вещество, в расчете на чистое биологически активное вещество

Пример 2

В серии опытов аналогично примеру 1, которые, однако, осуществляются с большим числом повторных испытаний при соответствующем

нанесении, получают указанные в таблице 3 результаты. Частично отклоняющиеся абсолютные значения в активностях объяснимы климатическими влияниями, которые не были совершенно одинаковыми в обеих сериях опытов.

Таблица 3

Антидотное действие предлагаемых в изобретении соединений на пшенице (TRAE) и ячмене (HOVU)

Гербицид +антидот (Пр. №)	Доза (кг а.и./га)	Гербицидное действие в %	
		TRAE	HOVU
Н	2,0	70	
	0,2	-	85
Н+1	2,0+1,0	20	-
	2,0 + 0,25	8	-
	0,2+1,0	-	40
	0,2 + 0,25	-	42
Н+2	2,0+1,0	30	-
	2,0 + 0,25	20	-
	0,2+1,0	-	15
	0,2 + 0,25		25
Н+3	2,0+1,0	18	-
	2,0 + 0,25	10	-
	0,2 + 1,0	-	15
	0,2 + 0,25	-	18
Н+6	2,0 + 1,0	5	-
	2,0 + 0,25	10	-
	0,2+1,0	-	12
	0,2 + 0,25	-	15
Н+7	2,0+1,0	20	-
	2,0+0,25	22	-
	0,2+1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	22
Н+8	2,0 + 1,0	20	-
	2,0 + 0,25	25	-
	0,2+1,0	-	25
	0,2 + 0,25	-	27
Н+11	2,0+1,0	48	-
	2,0 + 0,25	50	-
	0,2 + 1,0	-	32
	0,2 + 0,25	-	40

Гербицид +антидот (Пр. №)	Доза (кг а.и./га)	Гербицидное действие в%	
		ТРАЕ	НОВУ
Н+13	2,0+1,0	10	-
	2,0 + 0,25	12	-
	0,2 + 1,0	-	35
	0,2 + 0,25	-	35
Н+ 15	2,0+1,0	2	-
	2,0 + 0,25	5	-
	0,2+1,0	-	32
	0,2 + 0,25	-	40
Н+ 16	2,0+1,0	10	-
	2,0 + 0,25	12	-
	0,2+1,0	-	23
	0,2 + 0,25	-	37
Н+17	2,0+1,0	22	-
	2,0 + 0,25	25	-
	0,2+1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	35
Н+18	2,0+1,0	20	-
	2,0 + 0,25	13	-
	0,2 + 1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	27
Н+20	2,0+1,0	15	-
	2,0 + 0,25	10	-
	0,2+1,0	-	38
	0,2 + 0,25	-	45
Н+21	2,0+1,0	20	-
	2,0 + 0,25	25	-
	0,2+1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	35
Н+25	2,0 + 1,0	10	-
	2,0 + 0,25	12	-
	0,2 + 1,0	-	10
	0,2 + 0,25	-	15

Гербицид +антидот (Пр. №)	Доза (кг а.л./га)	Гербицидное действие в %	
		ТРАЕ	НОВУ
Н+29	2,0+1,0	-	-
	2,0 + 0,25	-	-
	0,2+1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	40
Н+30	2,0+1,0	30	-
	2,0 + 0,25	20	-
	0,2+1,0	-	12
	0,2 + 0,25	-	25
Н+31	2,0+1,0	10	-
	2,0+0,25	15	-
	0,2+1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	38
Н+35	2,0+1,0	22	-
	2,0 + 0,25	25	-
	0,2 + 1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	35
Н+36	2,0+1,0	18	-
	2,0 + 0,25	25	-
	0,2+1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	35
Н+37	2,0+1,0	35	-
	2,0 + 0,25	38	-
	0,2+1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	28
Н+38	2,0 + 1,0	5	-
	2,0 + 0,25	8	-
	0,2 + 1,0	-	35
	0,2 + 0,25	-	38
Н+39	2,0+1,0	15	-
	2,0 + 0,25	23	-
	0,2+1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	23

Гербицид +антидот (Пр. №)	Доза (кг а.л./га)	Гербицидное действие в %	
		ТРАЕ	НОВУ
Н+40	2,0+1,0	18	-
	2,0 + 0,25	23	-
	0,2+1,0	-	10
	0,2 + 0,25	-	13
Н+43	2,0+1,0	23	-
	2,0 + 0,25	10	-
	0,2+1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	35
Н+44	2,0+1,0	15	-
	2,0 + 0,25	13	-
	0,2 + 1,0	-	25
	0,2 + 0,25	-	25
Н+45	2,0+1,0	5	-
	2,0 + 0,25	10	-
	0,2 + 1,0	-	15
	0,2 + 0,25	-	25
Н+47	2,0+1,0	3	-
	2,0 + 0,25	5	-
	0,2+1,0	-	38
	0,2 + 0,25	-	40
Н+48	2,0+1,0	28	-
	2,0 + 0,25	10	-
	0,2+1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	40
Н+49	2,0+1,0	10	-
	2,0 + 0,25	20	-
	0,2 + 1,0	-	45
	0,2 + 0,25	-	50
Н+50	2,0+1,0	20	-
	2,0 + 0,25	25	-
	0,2+1,0	-	35
	0,2 + 0,25	-	37

Гербицид +антидот (Пр. №)	Доза (кг а.л./га)	Гербицидное действие в %	
		ТРАЕ	НОВУ
Н+51	2,0+1,0	25	-
	2,0 + 0,25	23	-
	0,2+1,0	-	33
	0,2 + 0,25	-	48
Н+52	2,0+1,0	22	-
	2,0 + 0,25	28	-
	0,2+1,0	-	25
	0,2 + 0,25	-	30
Н+56	2,0 + 1,0	10	-
	2,0 + 0,25	28	-
	0,2 + 1,0	-	30
	0,2 + 0,25	-	30
Н+57	2,0 + 1,0	13	-
	2,0 + 0,25	10	-
	0,2+1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	18
Н+60	2,0+1,0	10	-
	2,0 + 0,25	8	-
	0,2 + 1,0	-	48
	0,2 + 0,25	-	50
Н+61	2,0+1,0	0	-
	2,0 + 0,25	0	-
	0,2 + 1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	25
Н+62	2,0+1,0	22	-
	2,0 + 0,25	25	-
	0,2 + 1,0	-	35
	0,2 + 0,25	-	40
Н+101	2,0+1,0	10	-
	2,0 + 0,25	12	-
	0,2 + 1,0	-	12
	0,2 + 0,25	-	20

Гербицид +антидот (Пр. №)	Доза (кг а.л./га)	Гербицидное действие в%	
		ТРАЕ	НОВУ
Н+102	2,0+1,0	25	-
	2,0 + 0,25	30	-
	0,2+1,0	-	20
	0,2 + 0,25	-	28

Сокращения: Пр. № - номер примера получения из части Б (см. примеры 1-4 и таблицу 1)

Н - Геноксапрол-этил

ТРАЕ - Triticum aestivum (пшеница)

НОВУ - Hordeum vulgare (ячмень)

а л - активное вещество, в расчете на чистое биологически активное вещество

Тираж 50 экз

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03

