

Изобретение касается области средств защиты растений, в частности комбинаций активное вещество-антидот, которые превосходно подходят для использования против конкурирующих вредных растений в культурах полезных растений.

При применении средств для обработки растений, в частности при применении гербицидов, могут наступать нежелательные повреждения обрабатываемых культурных растений.

Многие гербициды не полностью переносятся некоторыми важными культурными растениями, что ограничивает их применение. Поэтому они не могут иногда вообще использоваться или могут использоваться лишь при незначительных нормах расхода, что не обеспечивает желаемую широкую гербицидную активность против вредных растений. Так, например, многие гербициды нижеприводимых классов соединений от (A) до (K) не могут применяться достаточно селективно в кукурузе, рисе или в зерновых. Особенно при послевсходовом нанесении этих гербицидов у культурных растений наступают фитотоксичные побочные явления и очень важно избежать подобной фитотоксичности или уменьшить ее.

Уже известно применение гербицидов в комбинации с соединениями, которые снижают фитотоксичность гербицидов в культурных растениях, соответственно не уменьшая гербицидную активность в отношении вредных растений.

Такие компоненты называются антидотами.

Из заявки на Европейский патент EP-A-509433 (CA-A-2065983) известно применение 5-фенилизоксазолин- и 5-фенилизотиазолин-3-карбоксильных производных в качестве антидота для гербицидов из ряда карбаматов, тиокарбаматов, галоацетанилидов, производных феноксифеноксикалканкарбоновых кислот, сульфонилмочевин и т.д.

В заявке на Европейский патент EP-A-520371 (CA-A-2072229) в качестве антидотов для различных классов гербицидов среди прочих называются 3-карбоксильные производные 5-алкилизоксазолина и -изотиазолина.

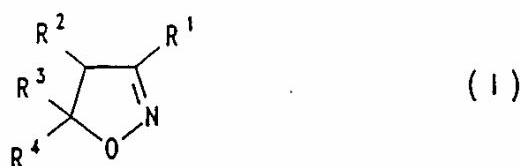
В международной заявке ВОИС 92/03053 (CA-A-2089651) описывается применение замещенных 3-арил-изоксазолин- и -изотиазолин-5-карбоксильных производных в качестве антидотов для этих гербицидов.

В международной заявке ВОИС 91/18907 (US-A-5,332,715) описываются силилзамещенные изоксазолины, изоксазолы, изотиазолы в качестве средств защиты растений.

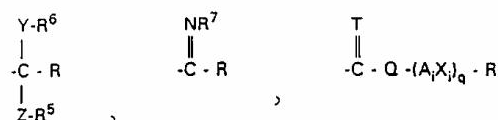
И, наконец, в международной заявке ВОИС 91/08202 (US-A-5,314,863) описываются производные 5-бензил-замещенных изоксазолина с защитными для растений свойствами.

Теперь было найдено, что неожиданно соединения из группы 5,5-дизамещенных производных изоксазолина нижеприведенной формулы (I) превосходно подходят для защиты культурных растений от вредных воздействий агрессивных агрохимикатов.

Эти изоксазолины, которые пригодны для защиты культурных растений от вредных воздействий агрессивных агрохимикатов, соответствуют формуле (I)



где R^1 означает карбоксил, формил или другой ацильный остаток или производное последних трех групп, предпочтительно остаток формул



или



где $R, R^T, R^5, R^6, R^7, Y, T, Z, Q, A_i, X_i$ и q имеют приведенные ниже значения.

R^2 означает водород, галогид, алкил с 1-18 атомами углерода, циклоалкил с 3-8 атомами углерода, алкенил с 2-8 атомами углерода, алкинил с 2-8 атомами углерода, алкокси с 1-18 атомами углерода, алкенилокси с 2-8 атомами углерода, алкинилокси с 2-8 атомами углерода, алкилтио с 1-18 атомами углерода, алкенилтио с 2-8 атомами углерода, причем каждый из девяти последних названных остатков незамещен или замещен одним или несколькими остатками из группы, содержащей галогид, нитрогруппу, цианогруппу, алкоксигруппу с 1-4 атомами углерода и алкокси-карбонил с 1-4 атомами углерода в алкоксильной части, или алкокси-карбонил с 1-8 атомами углерода в алкоксильной части.

R^3 и R^4 независимо друг от друга означают алифатический, арилифатический или

или

а также алкокси-карбонил с 1-8 атомами углерода в алкоксильной части, алкокси-тиокарбонил с 1-8 атомами углерода в алкоксильной части, алкенилокси-карбонил с 2-8 атомами углерода в алкенильной части, алкилтио-карбонил с 1-8 атомами углерода в алкильной части, алкенил-тиокарбонил с 2-8 атомами углерода в алкенильной части, алкинил-тиокарбонил с 2-8 атомами углерода в алкинильной части, алкинилокси-карбонил с 2-8 атомами углерода в алкинильной части, формил, алкил-карбонил с 1-8 атомами углерода в алкильной части, алкенил-карбонил с 2-8 атомами углерода в алкенильной части, алкинил-карбонил с 2-8 атомами углерода в алкинильной части, алкилимино с 1-4 атомами углерода, алкоксимино с 1-4 атомами углерода, алкил-карбониламино с 1-8 атомами углерода в алкильной части, алкенил-карбониламино с 2-8 атомами углерода в алкенильной части, алкинил-карбониламино с 2-8 атомами углерода в алкинильной части, алкокси-карбониламино с 1-8 атомами углерода в алкоксильной части, алкенилокси-карбониламино с 2-8 атомами углерода в алкенилоксильной части, алкинилокси-карбониламино с 2-8 атомами углерода в алкинилоксильной части, алкиламино-карбониламино с 1-8 атомами углерода в алкильной части, алкил-карбонилокси с 1-6 атомами углерода в алкильной части, который незамещен или замещен галоидом, двукисью азота, алкоксигруппой с 1-4 атомами углерода или возможно замещенным фенилом, и алкенил-карбонилокси с 2-6 атомами углерода в алкенильной части, алкинил-карбонилокси с 2-6 атомами углерода в

алкинильной части, алкокси-карбонилокси с 1-8 атомами углерода в алкоксильной части, алкенилокси-карбонилокси с 2-8 атомами углерода в алкенилоксильной части, алкинилокси-карбонилокси с 2-8 атомами углерода в алкинилоксильной части, алкилсульфонил с 1-8 атомами углерода, фенил, фенил-алкокси с 1-6 атомами углерода в алкоксильной части, фенил-алкокси-карбонил с 1-6 атомами углерода в алкоксильной части, фенокси, фенокси-алкокси с 1-6 атомами углерода в алкоксильной части, фенокси-алкокси-карбонил с 1-6 атомами углерода в алкоксильной части, феноксикарбонил, фенилкарбонилокси, фенилкарбониламино, фенил-алкил-карбониламино с 1-6 атомами углерода в алкильной части и фенил-алкил-карбонилокси с 1-6 атомами углерода,

причем последние одиннадцать остатков незамещены в фенильном кольце или замещены одним или несколькими остатками из группы, включающей галоид, алкил с 1-4 атомами углерода, алкокси с 1-4 атомами углерода, галоидалкил с 1-4 атомами углерода, галоидалкокси с 1-4 атомами углерода и нитрогруппу,

и остатки формул $-\text{SiR}'_3$, $-\text{O}-\text{SiR}'_3$, $(\text{Y}')_3\text{Si}$ -алкокси с 1-6 атомами углерода, $-\text{CO}-\text{O}-\text{NR}'_2$, $-\text{O}-\text{N}=\text{CR}'_2$, $-\text{N}=\text{CR}'_2$, $-\text{O}-\text{NR}'_2$, $-\text{CH}(\text{OR}')_2$ и $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}(\text{OR}')_2$,

где R' в вышеуказанных формулах независимо друг от друга означают водород, алкил с 1-4 атомами углерода или фенил, который незамещен или замещен одно- или многократно остатками из группы, включающей галоид, алкил с 1-4 атомами углерода, алкокси с 1-4 атомами углерода, галоидалкил с 1-4 атомами углерода, галоидалкокси с 1-4 атомами углерода и нитрогруппу, или

пара заместителей R' означает алкиленовую цепь с 2-6 атомами углерода и

m означает число от 0 до 6,

и замещенный алкоксиостаток формулы $\text{R}''-\text{O}-\text{CHR}'''\text{CH}(\text{OR}'')$ -алкокси с 1-6 атомами углерода, где

R'' независимо друг от друга означают алкил с 1-4 атомами углерода или вместе означают алкиленовую группу с 1-6 атомами углерода и

R''' означает водород или алкил с 1-4 атомами углерода,

R^T означает остаток формул $-\text{CO}-\text{R}$, $-\text{CS}-\text{R}$, $-\text{NR}^g$, $-\text{N}=\text{CR}^h\text{R}^i$ или $\text{SiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ причем

R имеет указанное выше значение и

R^f , R^g , R^h и R^i независимо друг от друга означают водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, бензил, фенил или замещенный фенил или R^f и R^g вместе с атомом азота означают 5-6-членный гетероцикл, который содержит еще до двух дополнительных гетероатомов из группы азот, кислород и сера и может быть замещен алкилом с 1-4 атомами углерода

и

R^a , R^b и R^c независимо друг от друга означают алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, фенил или замещенный фенил,

Y , Z означают независимо друг от друга кислород, серу в различных степенях окисления, предпочтительно серу, моноокись серы или двуокись серы, или $-\text{NR}^e$, причем R^e имеет значения, аналогичные для R^5 и R^6

R^5 и R^6 одинаковые или различные и означают независимо друг от друга водород, алкил с 1-6 атомами углерода, алкенил с 2-6 атомами углерода, алкинил с 2-6 атомами углерода или алкил-карбонил с 1-4 атомами углерода в алкильной части, причем каждый из последних четырех остатков незамещен или замещен одним или несколькими заместителями из группы, включающей галоид, галоидалкокси с 1-8 атомами углерода, нитрогруппу, цианогруппу, гидроксигруппу, алкоксигруппу с 1-8 атомами углерода, и алкоксигруппу с 1-8 атомами углерода, в которой одна или несколько, предпочтительно до трех, непосредственно не связанных друг с другом метиленовых групп заменены кислородом, и алкилтиогруппу с 1-8 атомами углерода, алкилсульфонил с 1-6 атомами углерода, алкенилтиогруппу с 2-8 атомами углерода, алкинилтиогруппу с 2-8 атомами углерода, алкенилоксигруппу с 2-8 атомами углерода, алкинилоксигруппу с 2-8 атомами углерода, циклоалкильную группу с 3-7 атомами углерода, циклоалкоксигруппу с 3-7 атомами углерода, а также аминогруппу, моно- и диалкиламиногруппу с 1-4 атомами углерода,

или

формил или $\text{SiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$, где

R^a , R^b и R^c независимо друг от друга означают алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода или незамещенный или замещенный фенил, или

циклоалкил с 3-8 атомами углерода, циклоалкенил с 3-8 атомами углерода, гетероциклил с 3-7 атомами в кольце, арил, гетероарил или арилкарбонил, причем каждый из последних шести остатков незамещен или замещен одним или несколькими остатками из группы, включающей галоид, алкил с 1-8 атомами углерода, галоидалкокси с 1-8 атомами углерода, нитрогруппу, цианогруппу, гидроксигруппу, алкокси с 1-8 атомами углерода, и алкоксигруппу с 1-8 атомами углерода, в которой одна или несколько, предпочтительно до двух, непосредственно не связанных друг с другом метиленовых групп заменены кислородом, и алкилтиогруппу с 1-8 атомами углерода, алкилсульфонил с 1-6 атомами углерода, алкенилтиогруппу с 2-8 атомами углерода, алкинилтиогруппу с 2-8 атомами углерода, алкенилоксигруппу с 2-8 атомами углерода, алкинилоксигруппу с 2-8 атомами углерода, циклоалкил с 3-7 атомами углерода, циклоалкоксигруппу с 3-7 атомами углерода, а также аминогруппу, моно- и диалкиламиногруппу с 1-4 атомами углерода,

или

R^5 , R^6 вместе образуют алкиленовую цепь с 2-4 атомами углерода или алкениленовую цепь с 2-4 атомами углерода, которая незамещена или замещена одним или двумя остатками из группы, включающей метил, этил, метокси, этокси и галоид.

R^7 означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенный или замещенный арил с 6-12 атомами углерода или гетероарил, бензил, алкокси с 1-4 атомами углерода, ацилокси, такой как алкил-карбонилокси с 1-4 атомами углерода в алкильной части и незамещенный или замещенный фенилкарбонилокси, или гидроксид, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$, моно- и диалкиламин с 1-4 атомами углерода в алкильной части, ациламино, алкилсульфониламино с 1-4 атомами углерода, арилокси с 6-12 атомами углерода, гетероарилокси, арилсульфониламино или ариламино, причем

арил или гетероарил в последних четырех остатках незамещен или замещен одним или несколькими остатками из группы, включающей галоид, нитрогруппу, алкил с 1-4 атомами углерода, алкокси с 1-4 атомами углерода, галоидалкил с 1-4 атомами углерода и галоидалкокси с 1-4 атомами углерода,

Т означает кислород, серу, NR^8 , N-OR^8 или N-O-ацил ,

Q означает кислород или серу,

q означает целое число от 0 до 4,

i означает порядковое число, которое при q не равно 0 принимает значения целых чисел от 1 до q, причем q имеет указанное выше значение,

X_i независимо друг от друга означают кислород, серу, NR^9 , $\text{N-(A;X}_i)_q\text{-R}$

A независимо друг от друга означают незамещенный или замещенный алкилен с 1-6 атомами углерода, алкенилен с 2-6 атомами углерода, алкинилен с 2-6 атомами углерода, циклоалкилен с 3-6 атомами углерода, циклоалкенилен с 3-6 атомами углерода, гетероцикл или ен, арилен или гетероариленил и

R^8 , R^9 означают независимо друг от друга водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, циклоалкил с 3-6 атомами углерода, циклоалкенил с 3-6 атомами углерода, гетероциклил, арил или гетероарил.

В формуле (I) и далее остатки алкил, алкокси, галоидалкил, галоидалкокси, алкиламино и алкилтио, а также соответствующие незамещенные и/или замещенные остатки в углеродной цепи могут быть линейные или разветвленные.

Если не оговорено специально, предпочтительными для этих остатков являются углеродные цепи с 1-4 атомами углерода или для ненасыщенных групп углеродные цепи с 2-4 атомами углерода. Алкильные остатки, также в таких составных значениях, как алкокси, галоидалкил и т.д., означают, например, метил, этил, n- или изо-пропил, n-, изо-, трет.- или 2-бутил, пентилы, гексилы, как n-гексил, изо-гексил и 1,3-диметилбутил, гептилы, как n-гептил, 1-метилгексил и 1,4-диметилпентил;

Алкенильные и алкинильные остатки имеют значение возможных ненасыщенных остатков, соответствующих алкильным остаткам. Алкенил означает, например, аллил, 1-метилпроп-2-ен-1-ил, 2-метилпроп-2-ен-1-ил, бут-2-ен-1-ил, бут-3-ен-1-ил, 1-метил-бут-3-ен-1-ил и 1-метил-бут-2-ен-1-ил; алкинил означает, например, пропаргил, бут-2-ин-1-ил, бут-3-ин-1-ил, 1-метил-бут-3-ин-1-ил.

Галоид означает фтор, хлор, бром или иод, предпочтительно фтор, хлор или бром, в частности фтор или хлор.

Галоидалкил, -алкенил или -алкинил означают частично или полностью замещенный галоидом алкил, алкенил или алкинил, например, CF_3 , CHF_2 , CH_2F_2 , CF_3CF_2 , CH_2FCHCl , CCl_3 , CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

Галоидалкокси означает, например, OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$, OCH_2CF_3 . То же самое действительно для галоидалкенила и других замещенных галоидом остатков.

Арил означает, например, фенил, нафтил, тетрагидронафтил, инденил, инданил, пенталенил, флуоренил и тому подобное, предпочтительно фенил; арилокси означает предпочтительно окси-остатки, соответствующие названным арильным остаткам, в частности фенокси.

Гетероарил в гетероарилокси означает, например, пиридил, пиримидинил, пиридазинил, пиазинил, тиенил, тиазолил, оксазолил, фурил, пирролил, пиазолил и имидазолил, но также бициклические или полициклические ароматические или арилофатические соединения, например, хинолинил, бензоксазолил и т.д.

Замещенный арил или арилокси, гетероарил, гетероарилокси, фенил, фенокси, бензил, бензилокси, или замещенные бициклические остатки с ароматическими частями означают, например, замещенный остаток, произведенный от незамещенной основной молекулы, причем заместители означают, например, один или несколько, предпочтительно 1, 2 или 3 остатка из группы, включающей галоид, алкил, галоидалкил, алкокси, галоидалкокси, гидрокси, amino, нитро, циано, алкоксикарбонил, алкилкарбонил, формил, карбамоил, моно- и диалкиламинокарбонил, моно- и диалкиламино, алкилсульфинил и алкилсульфонил, и среди остатков с атомами углерода предпочтительными являются остатки с 1-4 атомами углерода, в частности с 1 или 2 атомами углерода. Предпочтительными при этом являются, как правило, заместители из группы, включающей галоид, например, фтор или хлор, алкил с 1-4 атомами углерода, предпочтительно метил или этил, галоид с 1-4 атомами углерода, предпочтительно трифторметил, алкокси с 1-4 атомами углерода, предпочтительно метокси или этокси, галоидалкокси с 1-4 атомами углерода, нитро и циано. Особенно предпочтительными заместителями являются при этом метил, метокси и хлор.

Возможно замещенный фенил является фенилом, который незамещен или замещен одно- или многократно, предпочтительно до трех раз, одинаковыми или различными остатками из группы, включающей галоид, алкил с 1-4 атомами углерода, алкокси с 1-4 атомами углерода, галоидалкил с 1-4 атомами углерода, галоидалкокси с 1-4 атомами углерода и нитро, например, o-, m- и p-толил, диметилфенилы, 2-, 3- и 4-хлорфенил, 2-, 3- и 4-трифтор- и -трихлорфенил, 2,4-, 3,5-, 2,5- и 2,3-дихлорфенил, o-, m- и p-метоксифенил.

Трех-семиценный описанный выше гетероциклический остаток является предпочтительно производным от бензола, у которого по меньшей мере одна группа CH заменена азотом и/или по меньшей мере две соседние пары CH заменены NH , серой и/или кислородом.

Остаток может быть бензоконденсированным. Он может быть частично или полностью гидрирован и называется в таком случае также гетероциклом.

В частности принимаются во внимание такие остатки, как оксиранил, пирролидил, пиперидил, диоксоланил, пиазолил, морфолил, фурил, тетрагидрофурил, индолил, хинолинил, пиримидил, азапинил, триазолил, тиенил и оксазолил.

Ацил означает, например, формил, алкилкарбонил, например, алкилкарбонил с 1-4 атомами углерода, фенилкарбонил, причем фенильное кольцо может быть замещено, например, как показано выше для фенила, или алкоксикарбонил, фенилоксикарбонил, бензилоксикарбонил, алкилсульфонил и другие остатки органических кислот.

Производные по карбоксигруппе являются типичными производными кислоты, как например, соли,

сложные эфиры, тиоэфиры, амиды, тиамины, кетокислоты, амидины и нитрилы.

Производные по формильной и ацильной группе являются прежде всего карбонильными аналогами, такими как ацетали, тиацетали, тиокетали, имины, тиоформил, тиацетил и т.д.

Некоторые соединения формулы (I) содержат один или несколько асимметрических атомов углерода или двойные связи, которые в общей формуле (I) отдельно не показаны.

Все возможные стереоизомеры, определяемые их специфической пространственной формой, такие как энантиомеры, диастереомеры, E- и Z-изомеры, а также их смеси охватываются формулой (I).

Соединения формулы (I), которые являются производными карбоновых кислот, могут образовывать соли, у которых остаток R может быть заменен эквивалентом пригодного для сельского хозяйства катиона. Эти соли являются, например, солями металла, в частности щелочного металла (Na, K) или щелочноземельного металла, а также аммонийными солями или солями с органическими аминами, а также солями, которые в качестве катионов содержат ионы сульфония или фосфония.

В качестве образователей солей особенно пригодны металлы и органические азотные основания, прежде всего четвертичные аммониевые основания. В качестве пригодных для солеобразования металлов принимаются во внимание щелочноземельные металлы, как магний или кальций, но прежде всего щелочные металлы, как литий и особенно калий и натрий.

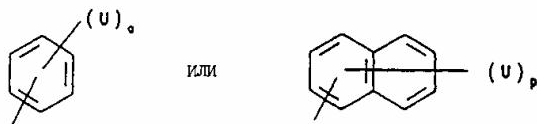
Примерами пригодных для солеобразования азотных оснований являются первичные, вторичные или третичные, алифатические и ароматические, возможно гидроксильные по углеводородному остатку амины, такие как метиламин, этиламин, пропиламин, изопропиламин, четыре изомера бутиламина, диметиламин, диэтиламин, дипропиламин, диизопропиламин, ди-n-бутиламин, пирролидин, пиперидин, морфолин, триметиламин, триэтиламин, трипропиламин, хинуклидин, пиридин, хинолин, изохинолин, а также метаноламин, этаноламин, пропаноламин, диметаноламин, диэтанолламин или триэтанолламин.

Примерами четвертичных аммониевых оснований являются катионы тетраалкиламмония, в которых алкильные остатки независимо друг от друга являются линейными или разветвленными алкильными группами с 1-6 атомами углерода, например, катион тетраметиламмония, катион тетраэтиламмония или катион триметилэтиламмония, а также катион триметилбензиламмония, катион триэтилбензиламмония и катион триметил-2-гидроксиэтиламмония.

Особенно предпочтительными в качестве солеобразователя являются катион аммония и катионы ди- и триалкиламмония, в которых алкильные остатки независимо друг от друга являются линейными или разветвленными, возможно замещенными гидроксильной группой алкильными группами с 1-6 атомами углерода, как например, катион диметиламмония, катион триметиламмония, катион триэтиламмония, катион ди-(2-гидроксиэтил)-аммония и катион три-(2-гидроксиэтил)-аммония.

Особый интерес представляют соединения формулы (I) или их соли, в которой

R² означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкокси с 1-4 атомами углерода или циклоалкил с 5-6 атомами углерода и по меньшей мере один из остатков R³ и R⁴ является остатком формулы



где

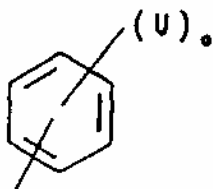
(U) означает одинаковые или различные остатки, которые независимо друг от друга означают водород, галоид, такой как фтор, хлор, бром и иод, цианогруппу, нитрогруппу, аминогруппу, галоидалкил с 1-4 атомами углерода, галоидалкокси с 1-4 атомами углерода, алкил с 1-4 атомами углерода, алкокси с 1-4 атомами углерода, моно-алкил-амино с 1-4 атомами углерода, ди-алкил-амино с 1-4 атомами углерода в алкильной части, алкилтио с 1-4 атомами углерода или алкилсульфонил с 1-4 атомами углерода,

o означает целое число от 1 до 3 и

p означает целое число от 1 до 3 или

R³ и R⁴ независимо друг от друга означают моноциклический или бициклический гетероарильный остаток из группы, включающей фурил, тиенил, пирролил, пирозолил, тиазолил, оксазолил, пиридинил, пиримидинил, пиазинил, пиридазинил и хинолинил, который незамещен или замещен от одного до трех вышеуказанными остатками U.

Особенно предпочтительно остатки R³ и R⁴ являются одинаковыми или различными остатками формулы



причем U и o имеют указанные выше значения.

Особый интерес представляют также соединения указанной формулы (I) и их соли, в которой

R означает водород, алкил с 1-8 атомами углерода, циклоалкил с 4-7 атомами углерода, алкенил с 2-8 атомами углерода или алкинил с 2-8 атомами углерода, гетероцикл, фенил или гетероарил, причем каждый из семи последних остатков независимо друг от друга незамещен или замещен одним или несколькими остатками из группы, включающей галоид, цианогруппу, тиогруппу, нитрогруппу, гидроксигруппу, алкил с 1-4 атомами углерода, последний только для циклических остатков, галоидалкил с 1-4 атомами углерода, алкокси с 1-4 атомами углерода, алкенилокси с 2-4 атомами углерода, алкинилокси с 2-4 атомами углерода,

галоидалкокси с 1-4 атомами углерода, алкилтиогруппу с 1-4 атомами углерода, алкенилтиогруппу с 2-4 атомами углерода, алкинилтиогруппу с 2-4 атомами углерода, циклоалкил с 5-6 атомами углерода, циклоалкокси с 5-6 атомами углерода, аминогруппу, моно- и ди-алкил-аминогруппу с 1-4 атомами углерода в алкильной части, алкоксикарбонильную группу с 1-6 атомами углерода в алкоксильной части, остатки формул $-\text{SiR}'_3$, $-\text{OR}'_2$, $-\text{O}-\text{N}=\text{CR}'_2$, $-\text{N}=\text{CR}'_2$, где R' означают независимо друг от друга водород, алкил с 1-2 атомами углерода или фенил или попарно означают алкиленовую цепь с 2-5 атомами углерода,

или

соединения, в которых

R^T означает остаток формул $-\text{CO}-\text{R}$, NR^fR^g или $-\text{N}=\text{CR}^h\text{R}^i$, причем R , R^f , R^g , R^h и R^i имеют указанные выше значения.

Предпочтительно R означает водород, алкил с 1-8 атомами углерода, циклоалкил с 5-6 атомами углерода, алкенил с 2-8 атомами углерода или алкинил с 2-8 атомами углерода, причем каждый из последних четырех остатков независимо друг от друга незамещен или замещен одним или несколькими остатками из группы, включающей галоид, цианогруппу, нитрогруппу, алкоксигруппу с 1-4 атомами углерода, алкенилоксигруппу с 2-4 атомами углерода, алкинилоксигруппу с 2-4 атомами углерода, циклоалкил с 5-6 атомами углерода, циклоалкокси с 5-6 атомами углерода, моно- и ди-алкиламино с 1-4 атомами углерода в алкильной части, остаток формул $-\text{SiR}'_3$, $-\text{OR}'_2$, $-\text{N}=\text{CR}'_2$, где R' в указанных формулах независимо друг от друга означает водород, алкил с 1-2 атомами углерода или фенил или два R' вместе означают алкиленовую цепь с 2-5 атомами углерода.

R^T означает предпочтительно $-\text{CO}-\text{R}$, причем R имеет указанное значение, или $-\text{NR}^f\text{R}^g$ или $-\text{N}=\text{R}^h\text{RS}$ где R^f , R^g независимо друг от друга означают водород, алкил с 1-2 атомами углерода, бензил или фенил или вместе с атомом азота означают пирролидин-1-ил, пиперидин-1-ил, морфолин-4-ил, пиперазин-4-ил или имидазол-1-ил, или

R^h , R^i независимо друг от друга означают водород, алкил с 1-2 атомами углерода, бензил или фенил.

Особый интерес представляют также соединения указанной формулы (I) и их соли, в которой

R^5 и R^6 являются одинаковыми или различными и означают независимо друг от друга водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, циклоалкил с 5-6 атомами углерода или циклоалкенил с 5-6 атомами углерода,

а также такие соединения, в которых

R^7 означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, фенил, бензил, гидроксильная группа, $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$, NH -арил или алкокси с 1-4 атомами углерода.

Особый интерес также представляют такие соединения указанной формулы (I) и их соли, в которых

T означает кислород, серу или NR^8 , предпочтительно кислород или NR^8 ,

Q означает кислород или серу, предпочтительно кислород,

q означает целое число от 0 до 4,

i означает порядковое число, которое при q не равно 0 принимает значения целых чисел от 1 до q , причем q имеет указанные выше значения,

X означает независимо друг от друга кислород, серу, NR^9 , $\text{N}-(\text{Ar})_q-\text{R}$,

A независимо друг от друга означают незамещенный или замещенный алкилен с 1-4 атомами углерода, алкенилен с 2-4 атомами углерода, циклоалкилен с 5-6 атомами углерода, предпочтительно алкилен с 1-4 атомами углерода,

R^8 , R^9 означают независимо друг от друга водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода или циклоалкил с 5-6 атомами углерода.

Изобретение касается также способа защиты культурных растений, предпочтительно зерновых, риса, кукурузы, соевых бобов или сахарной свеклы от фитотоксичных побочных действий средств защиты растений, таких как гербициды, инсектициды и фунгициды, отличающегося тем, что активное количество по меньшей мере одного соединения формулы (I) или его соли наносят до, после или одновременно с соответствующими активными веществами на растения, семена или возделываемую поверхность.

Кроме того, изобретение касается применения соединений формулы (I) или их солей для защиты культурных растений от фитотоксичных побочных действий средств защиты растений, таких как гербициды, инсектициды и фунгициды.

Объектом изобретения является также способ получения соединений формулы (I) и их солей, отличающийся тем, что соединение формулы (II)



где R^2 , R^3 и R^4 имеют указанные в формуле (I) значения, подвергают превращению с окисью нитрила формулы (III)



где R^1 имеет указанное в формуле (I) значение.

Превращение можно проводить, например, в органическом растворителе. В качестве растворителя пригодны предпочтительно неполярные или слабо полярные органические растворители, например, простые эфиры, такие как простой диэтиловый эфир или тетрагидрофуран (ТГФ).

Исходные соединения формулы (II) и (III) известны из литературы (см. J. Org. Chem. 25, 1160 (1960); J. Am. Chem. Soc. 46, 791 (1924) и названные там ссылки) или получают аналогично известным соединениям. Окиси нитрила формулы (III) получают, как правило, *in situ* из производных 2-галоид-2-гидроксиминоуксусной кислоты или -этанальпроизводных или кетонов под действием оснований, например, органических оснований, и непосредственно подвергают взаимодействию с уже имеющимся в реакционной смеси соединений формулы (II). Взаимодействие проводят предпочтительно при температуре от -15°C до температуры кипения растворителя, в частности при комнатной температуре.

В дальнейшем соединениями формулы (I) охватываются также их соли, если не дается более точного определения.

Соединения формулы (I) снижают или подавляют фитотоксичные побочные действия средств защиты растений, таких как гербициды, инсектициды и фунгициды, которые наступают при применении этих активных веществ в полезных культурах, и поэтому обычно называются антидотами.

Соединения по изобретению формулы (I) для совместного применения с активными соединениями-средствами защиты растений могут использоваться одновременно или в любой последовательности с активными веществами и поэтому могут снижать или полностью снимать вредные действия этих активных веществ в культурных растениях, не причиняя вреда активности этих соединений в отношении вредных растений или вредных насекомых, или вредных грибов. При этом могут значительно снижаться или полностью устраняться также повреждения, которые возникают при применении нескольких средств защиты растений, например, нескольких гербицидов или гербицидов в комбинации с инсектицидами или фунгицидами. Этим значительно расширяется область применения обычных средств защиты растений.

Инсектицидами, которые одни или вместе с гербицидами могут причинять вред растениям, являются, например, следующие:

такие инсектицидные препараты, как органофосфаты, например, Тербуфос (^RКаунтер), Фонофос (^RДифонат), Форат (^RТимет), Хлорпирифос (^RРелдан) и другие родственные активные вещества; инсектицидные карбаматы, такие как, например, Карбофуран (^RФурадан) и другие; а также пиретроидные инсектициды, как например, Тефлутрин (^RФорсе), Дельтаметрин (^RДекис) и Тралометрин (^RСкаут) и другие, а также другие инсектицидные средства с иным механизмом активности.

Гербицидами, чьи фитотоксичные побочные действия на культурные растения могут быть понижены посредством соединений формулы (I), являются, например, гербициды из группы карбаматов, тиокарбаматов, галоацетанилидов, замещенных производных фенокси-, нафтокси- и фенокси-феноксикарбоновых кислот, а также производные гетероарилокси-феноксикарбоновых кислот, такие как сложные эфиры хинолилокси-, хиноксалилокси-, пиридиллокси-, бензоксалилокси- и бензтиазолилокси-феноксикарбоновых кислот, производные циклогександиона, имидазолиноны, производные пиримидилокси-пиридинкарбоновой кислоты, производные пиримидилокси-бензойной кислоты, сульфонилмочевины, производные триазолопиримидин-сульфамид, а также сложные эфиры S-(N-арил-K-алкилкарбамоилметил)-дитиофосфорной кислоты. Предпочтительными при этом являются сложные эфиры и соли фенокси-фенокси- и гетероарилокси-феноксикарбоновых кислот, сульфонилмочевины, имидазолиноны, а также гербициды, которые применяются вместе АСИ (ингибиторы ацетолактатсинтазы) для расширения спектра действия, например, Бентазон, Цианазин, Атразин, Бромоксинил, Дикамба и другие листовые гербициды.

Подходящими гербицидами, которые могут комбинироваться с антидотами согласно изобретению, являются, например, следующие:

А) Гербициды типа алкиловых с 1-4 атомами углерода, алкениловых с 2-4 атомами углерода и алкиниловых с 3-4 атомами углерода сложных эфиров феноксифенокси- и гетероарилокси-феноксикарбоновых кислот, такие как

А1) производные фенокси-фенокси- и бензилокси-фенокси-карбоновой кислоты, например, сложный метиловый эфир 2-(4-(2,4-дихлорфенокси)-фенокси)-пропионовой кислоты (Дихлофоп-метил), сложный метиловый эфир 2-(4-(4-бром-2-хлорфенокси)-фенокси)-пропионовой кислоты (см. заявку ФРГ DE-A-2601548), сложный метиловый эфир 2-(4-(4-бром-2-фторфенокси)-фенокси)-пропионовой кислоты (см. заявку США US-A-4808750), сложный метиловый эфир 2-(4-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)-фенокси)-пропионовой кислоты (см. заявку ФРГ DE-A-2433067), сложный метиловый эфир 2-(4-(2-фтор-4-трифторметилфенокси)-фенокси)-пропионовой кислоты (см. заявку США US-A-4808750), сложный метиловый эфир 2-(4-(2,4-дихлорбензил)-фенокси)-пропионовой кислоты (см. заявку ФРГ DE-A-2417487), сложный этиловый эфир 4-(4-(4-трифторметилфенокси)-фенокси)-пент-2-ен-кислоты, сложный метиловый эфир 2-(4-(4-трифторметилфенокси)-фенокси)-пропионовой кислоты (см. заявку ФРГ DE-A-2433067),

А2) моноциклические производные гетероарилокси-фенокси-алканкарбоновой кислоты, например, сложный этиловый эфир 2-(4-(3,5-дихлорпиридил-2-окси)-фенокси)-пропионовой кислоты (см. Европейскую заявку EP-A-2925),

сложный пропаргиловый эфир 2-(4-(3,5-дихлорпиридил-2-окси)-фенокси)-пропионовой кислоты (см. Европейскую заявку EP-A-3114),

сложный метиловый эфир 2-(4-(3-хлор-5-трифторметил-2-пиридиллокси)-фенокси)-пропионовой кислоты (см. Европейскую заявку EP-A-3890),

сложный этиловый эфир 2-(4-(3-хлор-5-трифторметил-2-пиридиллокси)-фенокси)-пропионовой кислоты (см. Европейскую заявку EP-A-3890),

сложный пропаргиловый эфир 2-(4-(5-хлор-3-фтор-2-пиридиллокси)-фенокси)-пропионовой кислоты (см. Европейскую заявку EP-A-191736),

сложный бутиловый эфир 2-(4-(5-трифторметил-2-пиридиллокси)-пропионовой кислоты (Флуазифоп-бутил),

А3) бициклические производные гетероарилокси-фенокси-алканкарбоновой кислоты, например, сложный метиловый эфир и этиловый эфир 2-(4-(6-хлор-2-хиноксалилокси)-фенокси)-пропионовой кислоты (Квизалофоп-метил и -этил),

сложный метиловый эфир 2-(4-(6-фтор-2-хиноксалилокси)-фенокси)-пропионовой кислоты (см. J. Pest. Sci. т. 10, 61, 1985), 2-(4-(6-хлор-2-хиноксалилокси)-фенокси)-пропионовая кислота и сложный 2-изопропилиденаминооксиэтиловый эфир (Пропаквизафоп и его сложный эфир),

сложный этиловый эфир 2-(4-(6-хлорбензоксазол-2-ил-окси)-фенокси)-пропионовой кислоты (Феноксапроп-этил), его D(+) изомер (Феноксапроп-П-этил), и

сложный этиловый эфир 2-(4-(6-хлорбензтиазол-2-ил-окси)-феноксипропионовой кислоты (см. заявку ФРГ DE-A-2640730),

сложный тетрагидрофур-2-илметиловый эфир 2-(4-(6-хлорхиноксалилокси)-фенокси)-пропионовой

кислоты (см. Европейскую заявку EP-A-323727),

Б) Гербициды из ряда сульфонилмочевины, такие как, например, пиримидин-или триазилиламинокарбонил- [бензол-, пиридин-, пиразол-, тиофен- и (алкилсульфонил)алкиламино-] -сульфамиды.

Предпочтительными заместителями у пиримидинового или триазинового кольца являются алкокси, алкил, галоидалкил, галоид или диметиламино, причем все заместители независимо друг от друга могут комбинироваться.

Предпочтительными заместителями в бензольной, пиридиновой, пиразольной, тиофеновой или (алкилсульфонил)алкиламино части являются алкил, алкокси, галоид, нитро, алкоксикарбонил, аминокарбонил, алкиламинокарбонил, диалкиламинокарбонил, алкилсульфонил, галоидалкокси, галоидалкил, алкилкарбонил, алкоксиалкил, (алкансульфонил)алкиламино. Подходящими сульфонилмочевины являются, например:

Б1) фенил- и бензилсульфонилмочевины и родственные соединения, например, 1 - (2-хлорфенилсульфонил)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил) мочевины (Хлорсульфурон),

1 - (2-этоксикарбонилфенилсульфонил) -3- (4-хлор-6-метоксипиримидин-2-ил) мочевины (Хлоримурон-этил),

1 - (2-метоксифенилсульфонил) -3- (4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил) мочевины (Метилсульфурон-метил),

1 - (2-хлорэтоксифенилсульфонил) -3- (4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил) мочевины (Триасульфурон),

1-(2-метоксикарбонил-фенилсульфонил)-3-(4,6-диметил-пиримидин-2-ил) мочевины (Сульфометурон-метил),

1 - (2-метоксикарбонилфенилсульфонил) -3- (4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил) -3-метилмочевина (Трибенурон-метил),

1-(2-метоксикарбонилбензилсульфонил)-3-(4,6-диметокси-пиримидин-2-ил) мочевины (Бенсульфурон-метил),

1 - (2-метоксикарбонилфенилсульфонил) -3- (4,6-бис- (дифторметокси) -пиримидин-2-ил) мочевины (Примисульфурон-метил),

3- (4-этил-6-метокси-1,3,5-триазин-2-ил) -1- (2,3-дигидро-1, i-диоксо-2-метилбензо [в] тиофен-7-сульфонил)-мочевина (см. Европейскую заявку EP-A-79683),

3- (4-этил-6-этил-1,3,5-триазин-2-ил) -1 - (2,3-дигидро-1,1 -диоксо-2-метилбензо [в] тиофен-7-сульфонил)-мочевина (см. Европейскую заявку EP-A-79683),

3- (4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил) -1 - (2-метоксикарбонил-5-иод-фенилсульфонил)мочевина (см. заявку ВОИС 92/13845).

Б2) Тиенилсульфонилмочевины, например,

1-(2-метоксикарбонилтиофен-3-ил)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил) мочевины (Тифенсульфурон-метил).

Б3) Пиразолилсульфонилмочевины, например,

1 - (4-этоксикарбонил-1 -метилпиразол-5-ил-сульфонил) -3- (4,6-диметоксипиримидин-2-ил) мочевины (Пиразосульфуронметил), сложный метиловый эфир 3-хлор-5-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил-карбамоилсульфамоил)-1-метил-пиразол-4-карбоновой кислоты (см. Европейскую заявку EP 282613),

сложный метиловый эфир 5-(4,6-диметилпиримидин-2-ил-карбамоилсульфамоил) -1 - (2-пиридил) - пиразол-4-карбоновой кислоты (NC-330, см. Brighton Crop Prot. Conference - Weeds - 1991, т. 1, 45 и т.д.).

Б4) Производные сульфамида, например,

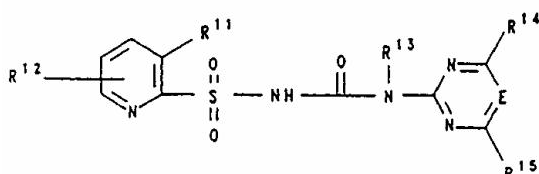
3- (4,6-диметоксипиримидин-2-ил) -1 - (N-метил-N-метилсульфониламино-сульфонил) мочевины (Амидосульфурон) и структурные аналоги (см. Европейскую заявку EP-A-0131258 и Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz 1990, спец. выпуск XII, 489-497).

Б5) Пиридилсульфонилмочевины, например,

1-(3-N,N-диметиламинокарбонилпиридин-2-ил-сульфонил)-3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил) мочевины (Никосульфурон),

1 - (3-этилсульфонилпиридин-2-илсульфонил) -3- (4,6-диметокси-пиримидин-2-ил)мочевина (DPX-E 9636, см. Brighton Crop Prot. Conf. -Weeds - 1989, стр. 23 и т.д.),

пиридилсульфонилмочевины, которые описаны в заявках ФРГ DE-A-4000503 и DE-A-4030577, предпочтительно имеющие формулу



в которой

E означает группу CH или азот, предпочтительно CH,

R¹¹ означает иод или NR¹⁶R¹⁷,

R¹² означает водород, галоид, циано, алкил с 1-3 атомами углерода, алкокси с 1-3 атомами углерода, галоидалкил с 1-3 атомами углерода, галоидалкокси с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода, алкокси-алкил с 1-3 атомами углерода в алкильной и алкоксильной части, алкоксикарбонил с 1-3 атомами углерода в алкоксильной части, моно- и диалкил-амино с 1-3 атомами углерода в алкильной части, алкилсульфинил или алкилсульфонил с 1-3 атомами углерода, SO₂-NR^aR^b или CO-NR^aR^b, в частности

водород.

R^a , R^b независимо друг от друга означают водород, алкил с 1-3 атомами углерода, алкенил с 1-3 атомами углерода, алкинил с 1-3 атомами углерода и вместе означают $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$ или $(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$,

R^{13} означает водород или CH_3 ,

R^{14} означает галогид, алкил с 1-2 атомами углерода, алкокси с 1-2 атомами углерода, галоидалкил с 1-2 атомами углерода,

предпочтительно CF_3 , галоидалкокси с 1-2 атомами углерода, предпочтительно $OCHF_2$ или OCH_2CF_3 ,

R^{15} означает алкил с 1-2 атомами углерода, галоидалкокси с 1-2 атомами углерода, предпочтительно $OCHF_2$ или алкокси с 1-2 атомами углерода,

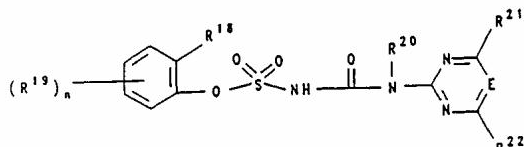
R^{16} означает алкил с 1-4 атомами углерода,

R^{17} означает алкилсульфонил с 1-4 атомами углерода или

R^{16} и R^{17} вместе образуют цепь формулы $-(CH_2)_3SO_2-$ или $(CH_2)_4SO_2$,

например, 3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-1-(3-N-метилсульфонил-N-метиламинопиридин-2-ил)-сульфонилмочевина, или ее соли.

Б 6) Алкоксифеноксисульфониломочевины, описанные в Европейской заявке EP-A-0342569, предпочтительно формулы



в которой

E означает CH или азот, предпочтительно CH,

R^{18} означает этокси, пропокси или изопропокси,

R^{19} означает водород, галогид, нитрогруппу, CF_3 , цианогруппу, алкил с 1-4 атомами углерода, алкокси с 1-4 атомами углерода, алкилтио с 1-4 атомами углерода или алкоксикарбонил с 1-3 атомами углерода, предпочтительно в положении 6 фенильного кольца,

n означает число 1, 2 или 3, предпочтительно 1,

R^{20} означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода или алкенил с 3-4 атомами углерода,

R^{21} , R^{22} независимо друг от друга означают галогид, алкил с 1-2 атомами углерода, алкокси с 1-2 атомами углерода, галоидалкил с 1-2 атомами углерода, галоидалкокси с 1-2 атомами углерода или алкоксиалкил с 1-2 атомами углерода в алкильной и алкоксильной части, предпочтительно метокси или метил, например, 3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-1-(2-этоксифеноксисульфониломочевина или ее соли, и другие родственные производные сульфониломочевины и их смеси.

В) Гербициды-хлорацетанилиды, такие как

N-метоксиметил-2,6-диэтил-хлорацетанилид (Алахлор),

N-(3'-метоксипроп-2'-ил)-2-метил-6-этил-хлорацетанилид (Метолахлор),

2,6-диметиланилид-N-(3-метил-1,2,4-оксадиазол-5-ил-метил)-хлоруксусной кислоты,

амид N-(2,6-диметилфенил)-N-(1-пиразолилметил)-хлоруксусной кислоты (Метазахлор),

Г) Тиокарбаматы, такие как

S-этил-N,N-дипропилтиокарбамат (ЭПТК) или

S-этил-N,N-диизобутилтиокарбамат (Бутилат),

Д) Производные циклогександиона, такие как

сложный метиловый эфир 3-(1-аллилоксииминобутил)-4-гидрокси-6,6-диметил-2-оксоциклогекс-3-ен-карбоновой кислоты (Аглоксидим),

2-(1-этоксиминобутил)-5-(2-этилтиопропил)-3-гидрокси-циклогекс-2-ен-1-он (Сетоксидим),

2-(1-этоксиминобутил)-5-(2-фенилтиопропил)-3-гидрокси-циклогекс-2-ен-1-он (Хлопроксидим),

2-(1-(3-хлораллилокси)иминобутил)-5-[2-(этилтио)пропил]-3-гидрокси-циклогекс-2-ен-1-он,

2-(1-(3-хлораллилокси)иминопропил)-5-[2-(этилтио)пропил]-3-гидрокси-циклогекс-2-ен-1-он (Клетодим),

2-(1-этоксимино)-бутил)-3-гидрокси-5-(тиан-3-ил)-циклогекс-2-ен-1-он (Циклоксидим),

2-(1-этоксиминопропил)-5-(2,4,6-триметилфенил)-3-гидрокси-циклогекс-2-ен-1-он (Тралоксидим).

Е) Производные 2-(4-алкил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-бензойной кислоты или 2-(4-алкил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-гетероарилкарбоновой кислоты, такие как, например,

сложный метиловый эфир 2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-5-метилбензойной кислоты

и

2-(4-изопропил)-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-4-метилбензойная кислота (Имазаметабенз),

5-этил-2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-пиридин-3-карбоновая кислота (Имазетапир),

2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-хинолин-3-карбоновая кислота (Имазаквин),

2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-пиридин-3-карбоновая кислота (Имазапир),

5-метил-2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-пиридин-3-карбоновая кислота (Имазетапир).

Ж) Производные триазолопиримидинсульфамида, например,

N-(2,6-дифторфенил)-7-метил-1,2,4-триазоло-(1,5-с)-пиримидин-2-сульфамид (Флуметсулам),

N-(2,6-дихлор-3-метилфенил)-5,7-диметокси-1,2,4-триазоло-(1,5-с)-пиримидин-2-сульфамид,

N-(2,6-дифторфенил)-7-фтор-5-метокси-1,2,4-триазоло-(1,5-с)-пиримидин-2-сульфамид,

N-(2,6-дихлор-3-метилфенил)-7-хлор-5-метокси-1,2,4-триазоло-(1,5-с)-пиримидин-2-сульфамид,

N-(2-хлор-6-метоксикарбонил)-5,7-диметил-1,2,4-триазоло-(1,5-с)-пиримидин-2-сульфамид (см. Европейскую заявку EP-A-343752, патент США US-4988812).

З) Производные бензоилциклогександиона, например,

2- (2-хлор-4-метилсульфонилбензоил) -циклогексан- 1,3-дион (SC-0051, см. Европейскую заявку EP-A-137963),

2- (2-нитробензоил) -4,4-диметил-циклогексан-1,3-дион (см. Европейскую заявку EP-A-274634),

2- (2-нитро-3-метилсульфонилбензоил) -4,4-диметил-циклогексан-1,3-дион (см. WO-91/13548).

И) Производные пиримидинилокси-пиримидинкарбоновой кислоты или пиримидинилокси-бензойной кислоты, например,

сложный бензиловый эфир 3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-окси-пиридин-2-карбоновой кислоты (Европейская заявка EP-A-249 707), сложный метиловый эфир 3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-окси-пиридин-2-карбоновой кислоты (Европейская заявка EP-A-249707), 2,6-бис [(4,6-диметоксипиримидин-2-ил) -окси] -бензойная кислота (Европейская заявка EP-A-321846),

сложный 1-этоксикарбонилоксиэтиловый эфир 2,6-бис [(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-окси]-бензойной кислоты (см. Европейскую заявку EP-A-472113).

К) Сложные эфиры S-(N-арил-N-алкил-карбамоилметил)-дитиофосфорной кислоты, такие как 8-[N-(4-хлорфенил)-N-изопропил-карбамоилметил]-О,О-диметил-дитиофосфат (Анилофос).

Вышеназванные гербициды групп А-К известны для специалиста и, как правило, описаны в "The Pesticide Manual", British Crop Protection Council, 9-ое изд. 1991 или 8-ое изд. 1987 или в "Agricultural Chemicals Book II, Herbicides", изд. W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, США 1990 или в "Fam Chemicals Handbook'90", изд. Meister Publishing Company, Willoughby OH, США 1990. Препарат Имазетаметалпир известен из Weed Techn. 1991, т.5, 430-438.

Гербицидные активные вещества и упомянутые антидоты могут вноситься вместе (в виде готовых составов или средств,готавливаемых в баках непосредственно перед употреблением) или в любой последовательности друг за другом. Весовое соотношение антидот: гербицид может варьироваться в широком диапазоне, предпочтительно в интервале 1:10 до 10:1, в частности 1:10 до 5:1. Соответствующие оптимальные количества гербицида или антидота зависят от типа примененного гербицида или антидота, а также от вида обрабатываемой растительности и могут определяться от случая к случаю соответствующими предварительными опытами. При использовании антидотов и других средств защиты растений целесообразны соответствующие соотношения.

Основными областями применения антидотов являются прежде всего зерновые культуры (пшеница, рожь, ячмень, овес), рис, кукуруза, сорго, а также хлопчатник и соевые бобы, предпочтительно зерновые, рис и кукуруза.

Особое преимущество предложенных согласно изобретению антидотов формулы (I) проявляется при их комбинации с гербицидами из группы сульфонилмочевин и/или имидазолинонов, а также с гербицидами типа производных феноксифенокси- и гетероариокси-фенокси-алканкарбоновых кислот.

Некоторые гербициды этих классов при применении в зерновых культурах и/или кукурузе и рисе не проявляют селективности или проявляют недостаточную селективность.

Антидоты формулы (I) могут применять в зависимости от их свойств для предварительной обработки посевного материала культурных растений (протравливание семян) или могут вноситься в борозду перед посевом или могут применяться вместе с гербицидом до или после всходов растений.

Довсходовая обработка включает как обработку посевной поверхности перед посевом, так и обработку засеянной, но еще не поросшей посевной поверхности. Предпочтительным является применение с гербицидом, в частности, при послевсходовой обработке. Для этого могут использоваться смеси, разбавляемые непосредственно перед применением или составы, готовые к употреблению.

Необходимые нормы расхода антидота могут колебаться в зависимости от применения и используемого гербицида внутри широкого интервала и лежат, как правило, в диапазоне от 0,001 до 0,5кг активного вещества на гектар.

Предметом настоящего изобретения является поэтому также способ защиты культурных растений от фитотоксичных побочных действий пестицидов, предпочтительно гербицидов, который отличается тем, что активное количество соединения формулы (I) наносят до, после или одновременно с пестицидом, соотв. гербицидом на растения, семена растений или возделываемую поверхность.

Предметом изобретения являются также средства для защиты растений, которые содержат активное вещество формулы (I) и обычные вспомогательные средства для получения составов, а также пестицидные, предпочтительно гербицидные средства, которые содержат активное вещество формулы (I) и пестицид, соотв. гербицид, а также обычные в области защиты растений вспомогательные средства.

Соединения формулы (I) и их комбинации с одним или несколькими названными гербицидами могут различным образом переводиться в готовые формы в зависимости от заданных биологических и/или химико-физических параметров. Возможными препаративными формами являются: смачивающийся порошок, эмульгируемые концентраты, водорастворимые порошки, водорастворимые концентраты, концентрированные эмульсии, такие как масло в воде или вода в масле, разбрызгиваемые растворы или эмульсии, капсулированные суспензии, дисперсии на основе масла или воды, суспензии, суспензионные концентраты, пылевидные препараты, смешиваемые с маслом растворы, протравливатели, грануляты в форме микрогранулятов, гранулятов для опрыскивания, суспензионных и адсорбционных гранулятов, гранулятов для внесения в почву или для разбрасывания, водорастворимые грануляты, диспергируемые в воде грануляты, препараты ультранизкого объема, микрокапсулы и воска.

Эти отдельные типы препаратов в принципе известны и описаны, например, в Winnacker-Kuchler, "Chemische Technologie", т.7, издат. C. Hauser Verlag Munchen, 4-ое изд. 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3-ье изд. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Необходимые для получения препаратов 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-ое изд., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v.Olphen,

"Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2-ое изд., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marsden, "Solvents Guide", 2-ое изд., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schonfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Kuchler "Chemische Technologie", т.7, C. Hauser Verlag München, 4-ое изд. 1986.

На основе этих препаратов могут быть получены также комбинации с другими пестицидно-активными веществами, удобрениями и/или регуляторами роста, например, в виде готовых к употреблению средств или же средств, приготавливаемых в баках непосредственно перед употреблением.

Смачивающиеся порошки являются равномерно диспергируемыми в воде препаратами, которые наряду с активным веществом кроме разбавителя или инертного вещества содержат еще смачиватель, например, полиоксэтилированные алкилфенолы, полиоксэтилированные жирные спирты и жирные амины, сульфаты простого полигликолевого эфира жирного спирта, алкилсульфонаты или алкиларилсульфонаты, и диспергатор, например, натриевую соль лигнинсульфокислоты, натриевую соль 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфокислоты, натриевую соль дибутилнафталин-сульфокислоты или также натриевую соль олеилметилтауриновой кислоты.

Эмульгируемые концентраты получают растворением активного вещества в органическом растворителе, например, бутаноле, циклогексаноне, диметилформамиде, ксилоле или в высококипящих ароматических или алифатических углеводородах с добавкой одного или нескольких эмульгаторов. В качестве эмульгаторов могут применяться, например, кальциевые соли алкиларилсульфокислот, такие как додецилбензолсульфонат кальция, или неионогенные эмульгаторы, такие как сложный полигликолевый эфир жирной кислоты, простой алкиларилполигликолевый эфир, простой полигликолевый эфир жирного спирта, продукты конденсации пропиленоксида и этиленоксида (например, блокполимеры), простой алкиловый полиэфир, сложный сорбитановый эфир жирной кислоты, полиоксиэтиленсорбитановый сложный эфир жирной кислоты или полиоксиэтиленсорбитановый сложный эфир.

Пылевидные препараты получают перемалыванием активного вещества с тонко измельченными твердыми веществами, например, тальком, природными глинами, как каолин, бентонит, пирофилит или диатомовая земля.

Грануляты получают либо разбрызгиванием активного вещества на адсорбционноспособный гранулированный инертный материал, либо нанесением концентратов активного вещества с помощью клеящих средств, например, поливинилового спирта, натриевой соли полиакриловой кислоты или минеральных масел на поверхность носителей, таких как песок, каолинит или гранулированный инертный материал. Также можно гранулировать подходящие активные вещества обычным для получения гранулированных удобрений способом, при желании в смеси с удобрениями.

Агрохимические композиции содержат, как правило, 0,1-99вес.%, в частности 0,1-95вес.% активного вещества формулы (I) (антидот) или смеси гербицид/антидот и 1-99,9вес.%, в частности 5-99,8вес.% твердой или жидкой добавки и 0-25вес.%, в частности 0,1 до 25вес.% поверхностно-активного вещества.

В смачивающихся порошках концентрация активного вещества составляет, например, от около 10 до 90вес.%, остаток до 100вес.% состоит в основном из обычных составных частей. В случае эмульгируемых концентратов концентрация активного вещества составляет от 1 до 80вес.%. Пылевидные препараты содержат от 1 до 20вес.% активных веществ, разбрызгиваемые растворы содержат 0,2-20вес.% активного вещества. В случае гранулятов, таких как вододиспергируемых, содержание активного вещества частично зависит от того, является активное вещество жидким или твердым. Как правило это содержание в диспергируемых в воде гранулятах составляет 10-90вес.%.

Наряду с этим названные препараты могут содержать обычные адгезионные, смачивающиеся, диспергирующие, эмульгирующие, способствующие проникновению вещества, растворители, наполнители или носители.

Для применения имеющиеся в продаже концентраты при желании обычным образом разбавляют, например, для смачивающихся порошков, эмульгируемых концентратов, дисперсий и вододиспергируемых гранулятов с помощью воды. Пылевидные и гранулированные композиции, а также разбрызгиваемые растворы перед применением обычно более не разбавляют другими инертными веществами.

В зависимости от внешних условий, например, температуры, влажности и др., варьируют необходимую норму расхода антидота.

Следующие примеры служат для пояснения изобретения.

А. Примеры препаратов

а) Пылевидный препарат получают смешиванием 10вес. частей активного соединения формулы (I) или смеси гербицида и соединения формулы (I) и 90вес. частей талька в качестве инертного вещества и размельчением в ударной мельнице.

б) Легко диспергируемый в воде смачиваемый порошок получают смешиванием 25вес. частей активного соединения формулы (I) или смеси гербицида и антидота формулы (I), 64вес. частей каолинсодержащего кварца в качестве инертного вещества, 10 вес. частей лигнинсульфокислого калия и 1вес. части олеилметилтауриновоокислого натрия в качестве смачивающего и диспергирующего средства и перемалыванием в стержневой мельнице.

в) Легко диспергируемый в воде дисперсионный концентрат получают смешиванием 20вес. частей активного соединения формулы (I) или смеси гербицида и антидота формулы (I) с 6вес. частями простого полигликолевого эфира алкилфенола (^RТритон X 207), 3вес. частями простого полигликолевого эфира изотридеканола (8 EO) и 71 вес. частей парафинированного минерального масла (т.кип. около от 255 до выше 277°C) и перемалывают в шаровой мельнице до тонкости ниже 5 микрон.

г) Эмульгируемый концентрат получают из 15вес. частей соединения формулы (I) или смеси гербицида и антидота формулы (I), 75вес. частей циклогексанона в качестве растворителя и 10вес. частей оксиэтилированного нонилфенола (10 EO) в качестве эмульгатора.

д) Диспергируемый в воде гранулят получают тем, что смешивают 75вес.частей соединения формулы (I) или смеси гербицида и антидота формулы (I), 10вес. частей кальциевой соли лигнинсульфокислоты, 5вес. частей лаурилсульфата натрия, 3вес. части поливинилового спирта и 7вес. частей каолина, перемалывают в штифтовой мельнице и порошок гранулируют в псевдооживленном слое с обрызгиванием водой в качестве гранулирующей жидкости.

е) Диспергируемый в воде гранулят можно получать тем, что в коллоидальной мельнице гомогенизируют и предварительно измельчают 25вес. частей соединения формулы (I) или смеси гербицида и антидота формулы (I),

5вес. частей натриевой соли 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфокислоты,

1вес. части поливинилового спирта,

2вес. части натриевой соли олеилметилтауриновой кислоты,

17вес. частей карбоната кальция и

50вес. частей воды,

затем перемалывают в бисерной мельнице и полученную суспензию распыляют в распылительной башне с помощью сопел и сушат.

Б. Примеры получения

1. Сложный этиловый эфир 5,5-дифенил-2-изоксазолин-3-карбоновой кислоты

13,52г (0,075моль) 1,1-дифенилэтена и 5,06г (0,05моль) триэтиламина растворяют при 0°C в 200мл этилового эфира, затем прикапывают в течение около двух часов 7,58г (0,05моль) простого этилового эфира 2-хлор-2-гидроксимино-уксусной кислоты, растворенного в 100мл этилового эфира. После одночасового перемешивания при комнатной температуре прибавляют 100мл воды и затем смесь экстрагируют этиловым эфиром. После высушивания над сульфатом магния отгоняют этиловый эфир и остаток очищают на колонке с силикагелем (элюент : н-гептан : сложный эфир уксусной кислоты = 8:2). Получают 12,7г (86% от теории) продукта с т.пл. 78-81°C.

Соединения нижеследующей таблицы 1 получают аналогично примеру 1 или описанным выше методам.

Сокращения в таблице 1:

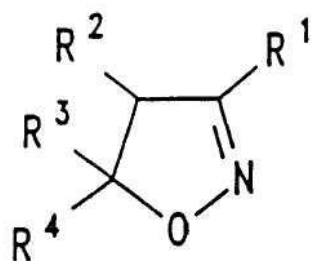
Me = метил

Bu = бутил

Et = этил

i-, s-, t-, n-, c-алкил = изо-, вторичный, третичный, n- или цикло-алкил

Таблица 1



(I)

Прим.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Т.пл.
2	-COOCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	122-124°C
3	-COO-n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	64-66°C
4	-COO-n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	масло
5	-COO-n-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	масло
6	-COO ⁻ Na ⁺ ...	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	210-212°C (разл.)
7	-COO ⁻ N(CH ₃) ₄ ⁺	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	116°C (разл.)
8	-COOCH ₂ CH ₂ Cl	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	70°C
9	-COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	масло
10	-COO-i-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
11	-COO-i-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	масло
12	-COO-s-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	масло
13	-COO-C(CH ₃) ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	масло
14	-COO-n-C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	масло
15	-COO-n-C ₈ H ₁₇	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	масло
16	-COOCH ₂ SCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	масло
17	-COOCH ₂ -CH=CH ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	55-57°C
18	-COOH	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	85-90°C
19	-COOC ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	

Продолжение таблицы 1

Прим.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Т.пл.
20	-COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
21	-COO-n-C ₄ H ₉	ЦИКЛО-C ₃ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
22	-COOCH ₃	ЦИКЛО-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
23	-COOC ₂ H ₅	-CH ₂ -CH=CH ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	82°C
24	-COOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
25	-COO-C ₂ H ₅	-COOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
26	-COOC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
27	-COOC ₂ H ₅	-S-CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
28	-COOCH ₃	-CH ₂ COOCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
29	-COOCH ₂ C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	масло
30	-COOC ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	масло
31	-COOCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
32	-COOC ₂ H ₅	H	2-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
33	-COOC ₂ H ₅	H	3-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	масло
34	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	масло
35	-COOC ₂ H ₅	H	2-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
36	-COOC ₂ H ₅	H	3-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
37	-COOC ₂ H ₅	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	масло
38	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	масло
39	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	
40	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	
41	-COOC ₂ H ₅	H	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
42	-COOC ₂ H ₅	H	4-Br-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	масло
43	-COOC ₂ H ₅	H	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	масло

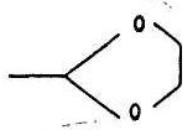
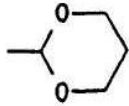
Продолжение таблицы 1

Прим.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Т.пл.
44	-COOC ₂ H ₅	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
45	-COOC ₂ H ₅	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	масло
46	-COOC ₂ H ₅	H	2,4- Д Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	масло
47	-COOC ₂ H ₅	H	3,4- Д Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	масло
48	-COOC ₂ H ₅	H	2,5- Д Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	
49	-COOC ₂ H ₅	H	3,5- Д Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	
50	-COOC ₂ H ₅	H	2,6- Д Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	
51	COOC ₂ H ₅	H	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
52	COOC ₂ H ₅	H	4-CN-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
53	COOC ₂ H ₅	H	4-COOCH ₃ - C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
54	COOC ₂ H ₅	H	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	120°C
55	COO-n-C ₃ H ₇	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	масло
56	COO-n-C ₃ H ₇	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	масло
57	COO-n-C ₄ H ₉	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	масло
58	COO-n-C ₄ H ₉	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	масло
59	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	масло
60	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	масло
61	COO-n-C ₆ H ₁₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	масло
62	COO-CH ₂ CH ₂ Cl	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	масло
63	COO-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
64	COOCH(CH ₃)- CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
65	COO-CH ₂ C ₆ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
66	COOH	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	86-87°C

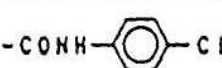
Продолжение таблицы 1

Прим.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Т.пл.
67	COO ⁻ Na ⁺	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
68	COO ⁻ K ⁺	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
69	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₃	масло
70	COOCH ₃	H	C ₆ H ₅	CH ₃	
71	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	
72	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	масло
73	COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	C(CH ₃) ₃	
74	COO-n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
75	COO-n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
76	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
77	COO-n-C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
78	COO-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
79	COO-C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₂ C(CH ₃) ₃	
80	COO-C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	
81	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	ЦИКЛО-C ₅ H ₉	масло
82	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	ЦИКЛО-C ₆ H ₁₁	масло
83	COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	ЦИКЛО-C ₃ H ₄	масло
84	COO-n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	ЦИКЛО-C ₆ H ₁₁	
85	COO-n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	ЦИКЛО-C ₆ H ₁₁	
86	COO-n-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	ЦИКЛО-C ₆ H ₁₁	
87	-COOC ₂ H ₅	H	ЦИКЛО-C ₆ H ₁₁	CH ₃	
88	-COOC ₂ H ₅	H	ЦИКЛО-C ₆ H ₁₁	C(CH ₃) ₃	
89	-COOC ₂ H ₅	H	ЦИКЛО-C ₆ H ₁₁	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
90	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	2-пиридил	

Продолжение таблицы 1

Прим.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Т.пл.
91	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	3-пиридил	масло
92	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	4-пиридил	масло
93	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	2-тиенил	масло
94	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	3-тиенил	масло
95	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	2-Cl-3-пиридил	масло
96	-COOC ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	6-Cl-3-пиридил	
97	-COOC ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	3-пиридил	
98	-COOC ₂ H ₅	H	3-Cl-C ₆ H ₄	3-пиридил	
99	-COOC ₂ H ₅	H	2-Cl-C ₆ H ₄	3-пиридил	
100	-COOH	H	C ₆ H ₅	3-пиридил	
101	-COCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
102	-COCH ₃	H	C ₆ H ₅	цикло-C ₆ H ₁₁	
103	-CHO	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
104	-CHO	H	C ₆ H ₅		
105	-CHO	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
106	-CH(OCH ₃) ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
107	-CH(OC ₂ H ₅) ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
108		H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
109		H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
110	-C(OCH ₃) ₂ CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	

Страницы таблицы 1, уточненные заявителем в результате международной предварительной экспертизы

Прим.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Т.пл.
111	-COCF ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
112	-COCF ₃	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
113	-COCF ₃	H	C ₆ H ₅	ЦИКЛО C ₆ H ₁₁	
114	-COCCl ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
115	-COCHCl ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
116	-COCHCl ₂	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	
117	-COCHCl ₂	H	C ₆ H ₅	ЦИКЛО -C ₆ H ₁₁	
118	-COCHF ₂	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
119	-COCHF ₂	H	C ₆ H ₅	3-пиридил	
120	-COO- CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	масло
121	-COOH	H	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	130-134°C
122	-COOH	H	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	135-140°C
123	-COOC ₂ H ₅	H	-COOCH(CH ₃)- C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	масло
124	-CONH-  -Cl	H	-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	212-215°C
125	-COOC ₂ H ₅	H	-COOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	масло
126	-COOCH ₂ COOC ₂ H ₅	H	-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	масло
127					
128					
129					
130					

Окончание таблицы 1

Прим	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Т.пл.
131					
132	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	-C ₆ H ₅	-2-CH ₃ -C ₆ H ₄	масло
133	-COOCH ₂ - CH ₂ OC ₂ H ₅	H	-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	масло
134	-COOC ₂ H ₅	H	-4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	масло
135	-COOC ₄ H ₉ (n)	H	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	масло
136	-CON(CH ₃) ₂	H	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	105-107°C
137	-CONHCH ₃	H	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	110-112°C
138	-CONH ₂	H	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	185-187°C
139	-COOCH ₂ CH ₂ OH	H	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	102-103°C
140	-COOC ₂ H ₅	H	-4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	-4-F-C ₆ H ₄	135-140°C
141	CO ₂ Et	H	4-NMe ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	масло
142	CO ₂ Et	H	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	масло
143	CO ₂ Et	H	4-Cl-C ₆ H ₄	4-t-Bu-C ₆ H ₄	86°C
144	CO ₂ Et	H	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	масло
145	CO ₂ Et	H	4-F-C ₆ H ₄	2,3,4-Cl ₃ - C ₆ H ₂	88°C
146	CO ₂ Et	H	4-F-C ₆ H ₄	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	масло ¹⁾
147	CO ₂ Et	H	2,4-F ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	масло
148	CO ₂ Et	H	4-F-C ₆ H ₄	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	масло ²⁾
149	CO ₂ Et	H	4-F-2-Cl-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	масло
150	CO ₂ Et	H	4-Cl-2-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	масло

Коэффициент преломления к примерам 146, 148:

¹⁾ $n_D^{30} = 1,5493$ ²⁾ $n_D^{30} = 1,5530$

Семена пшеницы, ячменя или риса вносят в супесчаную почву в пластиковые горшочки, выращивают в теплице до стадии 3-4-го листа и затем подвергают послевсходовой обработке соединениями согласно изобретению и гербицидами. Гербициды и соединения согласно формуле (I) вносят в виде водных суспензий или эмульсий с количеством воды в расчете на 300 л/га. Спустя 3-4 недели после обработки визуально оценивают растения на любое повреждение, вызванное гербицидами, при этом в частности учитывают степень приостановления торможения роста. Оценку производят в процентах по сравнению с необработанным контролем.

Некоторые результаты опытов сведены в таблицах 2, 3 и 4.

Таблица 2: Антидотная активность в ячмене

Вещества гербицид / антидот	Доза (кг ак.в-ва/га)	Гербицидная активность, % NOVU
	0,2	80
H₁ + Nr. 1	0,2 + 1,25	60
H₁ + Nr. 2	0,2 + 1,25	60
H₁ + Nr. 6	0,2 + 1,25	20
H₁ + Nr. 17	0,2 + 1,25	20
H₁ + Nr. 4	0,2 + 1,25	20
H₁ + Nr. 3	0,2 + 1,25	30
H₁ + Nr. 7	0,2 + 1,25	37

H₁ = феноксапроп-п-этил

NOVU = *Hordeum vulgare* (ячмень)

Nr. ... = антидот по примеру № ... из раздела Б (химические примеры)

Таблица 3: Антидотная активность в рисе

Вещества гербицид / антидот	Доза (кг ак.в-ва/га)	Гербицидная активность, % ORSA
H₁	0,3	75
H₁ + Nr. 1	0,3 + 1,25	60
H₁ + Nr. 2	0,3 + 1,25	70
H₁ + Nr. 6	0,3 + 1,25	70
H₁ + Nr. 17	0,3 + 1,25	70

Окончание таблицы 3

Вещества гербицид / антидот	Доза (кг ак.в-ва/га)	Гербицидная активность, % ORSA
H₁ + Nr. 4	0,3 + 1,25	65
H₁ + Nr. 3	0,3 + 1,25	20
H₁ + Nr. 7	0,3 + 1,25	70

H₂ = феноксапроп-п-этил

ORSA = *Oryza sativa* (рис)

Таблица 4: Антидотная активность в кукурузе

Вещества гербицид / антидот	Доза (кг ак.в-ва/га)	Гербицидная активность, % ZEMV
H ₂	0,075	70
H ₂ + Nr. 1	0,075 + 1,25	20
H ₂ + Nr. 2	0,075 + 1,25	30
H ₂ + Nr. 6	0,075 + 1,25	50
H ₂ + Nr. 17	0,075 + 1,25	70
H ₂ + Nr. 4	0,075 + 1,25	30
H ₂ + Nr. 3	0,075 + 1,25	40
H ₂ + Nr. 7	0,075 + 1,25	30

H₂ = 3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-1-(3-N-метилсульфонил-N-метиламинопиридин-2-ил)-сульфонилмочевина

ZEMV = Zea mays (кукуруза)

Пример 2

Растения кукурузы выращивают в теплице в пластиковых горшках до стадии 4-го или 6-го листа и обрабатывают смесью из бака, состоящей из гербицида и соединений формулы (I) согласно изобретению и разбавляемой перед применением. Препараты набрызгивают на растущие растения при расходе воды 300л/га. Спустя 4 недели после обработки растения оценивают на наличие фитотоксичности и определяют размер повреждения по сравнению с необработанным контролем.

Результаты опытов, приведенные в таблицах 5 и 6, показывают, что соединения по изобретению очень активно препятствуют повреждениям растений.

Таблица 5: Активность соединений по изобретению в растениях кукурузы

Вещества	Доза		Гербицидная активность в кукурузе, %	
			стадия 4-го листа	стадия 6-го листа
гербицид / антидот	кг ак.в-ва/га			
H ₂	0,200		77	83
	0,100		70	73
	0,050		63	60
	0,025		33	40
H ₂ + Nr. 1	0,200	0,200	5	10
	0,100	0,100	0	0
	0,050	0,050	0	0
	0,025	0,025	0	0
H ₂ + Nr. 3	0,200	0,200	40	0
	0,100	0,100	20	0
	0,050	0,050	0	0
	0,025	0,025	0	0

Окончание таблицы 5

Вещества гербицид/антидот	Доза		Гербицидная активность в кукурузе, %	
	кг ак.в-ва/га		стадия 4-го листа	стадия 6-го листа
Н ₂ + Nr. 17	0,200	0,200	20	10
	0,100	0,100	10	0
	0,050	0,050	0	0
	0,025	0,025	0	0
Н ₂ + Nr. 6	0,200	0,200	27	30
	0,100	0,100	7	20
	0,050	0,050	0	10
	0,025	0,025	0	0
Н ₂ + Nr. 7	0,200	0,200	20	33
	0,100	0,100	0	20
	0,050	0,050	0	0
	0,025	0,025	0	0
Н ₂ + Nr. 4	0,200	0,200	20	0
	0,100	0,100	0	0
	0,050	0,050	0	0
	0,025	0,025	0	0

Н₂ = 3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-1-(3-N-метилсульфонил-N-метиламинопиридин-2-ил)-сульфонилмочевина

Таблица 6: Активность соединений по изобретению в кукурузе

Вещества	Доза		Гербицидная активность в кукурузе%	
гербицид/антидот	кг ак.в-ва/га		стадия 4-го листа	стадия 6-го листа
Н ₃	0,200		90	88
	0,100		80	80
	0,050		75	80
	0,025		60	65
Н ₃ + Nr. 3	0,200	0,200	5	10
	0,100	0,100	0	0
	0,050	0,050	0	0
	0,025	0,025	0	0
Н ₃ + Nr. 4	0,200	0,200	10	15
	0,100	0,100	0	10
	0,050	0,050	0	0
	0,025	0,025	0	0
Н ₃ + Nr. 7	0,200	0,200	20	25
	0,100	0,100	0	10
	0,050	0,050	0	0
	0,025	0,025	0	0

Н₃ = 3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)-1-(2-метокси-карбонил-5-иод-фенилсульфонил)-мочевина