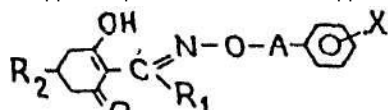


Изобретение относится к области химической борьбы с сорняками, в частности к гербицидному средству. Известно гербицидное средство, содержащее активное вещество на основе производного циклогексенона и по меньшей мере одну добавку из группы твердых или жидких носителей.

Недостаток известного гербицидного средства заключается в том, что его активность является недостаточной.

Целью изобретения является повышение активности гербицидного средства на основе производного циклогексенона.

Поставленная цель достигается тем, что гербицидное средство, содержащее активное вещество - производное циклогексенона, носитель и поверхностно-активное вещество, содержит в качестве производного циклогексенона соединение общей формулы



где R<sub>1</sub> - метил, этил, пропил;

R<sub>2</sub> - 2-этилтиопропил, 2-этилтио-2-метилпропил, тетрагидротиопиран-3-ил, тетрагидропиран-3-ил, тетрагидропиран-4-ил, 3,4-дибромтетрагидропиран-3-ил, 4-пиридил, 3-пиридил, 4-метилциклогекс-3-енил, 3,4-диоксициклогексил, 2,6,6-триметилциклогекс-1-енил;

X - водород, 3-хлор, 4-хлор, 4-фтор, 4-метил, 4-трифторметил;

A - бутилен, бут-2-енилен, бут-3-енилен, в качестве носителя - ксилол, в качестве поверхностно-активного вещества - простой нонилфенолполиэтиленгликолевый эфир при следующем содержании ингредиентов средства, мас. %:

<b>Активное вещество</b>	<b>10</b>
<b>Носитель</b>	<b>83,7</b>
<b>Поверхностно-активное вещество</b>	<b>6,3</b>

Данное средство получают путем простого механического смешивания соответствующих ингредиентов.

Пример 1. Получение 2-[1-(4-фенил-бут-2-енилоксимино) пропил]-5-(тетрагидро-тиопиранил)циклогекс-2-ен-1-она.

А. К раствору 93,1 г (1 моль) анилина в 340 мл воды и 225 мл концентрированной соляной кислоты при температуре 0°С добавляют 69,1 г (1 моль) нитрита натрия в 100 мл воды.

Б. В 840 мл ацетона и 50 мл воды при температуре -15°С вводят 67,6 г (1,25 моль) бутадиена, добавляют 15,5 г хлорида меди (II) и 22,5 г окиси кальция, затем в течение 2 ч добавляют получаемый на стадии А раствор соли диазония. Получаемую реакционную смесь нагревают до 25°С, перемешивают в течение 6 ч, затем экстрагируют метил-трет-бутиловым эфиром, органический экстракт сгущают и отгоняют с помощью тонкопленочного выпарного аппарата при 0,2 торр и 80°С. В результате получают смесь 1-хлор-4-фенил-2-ена и 3-хлор-4-фенил-1-ена в соотношении 78:22; выход 55%.

В. К 480 мл сухого N-метилпирролидона последовательно добавляют 78,3 г (0,48 моль) N-оксифталимида и 44,2 г (0,32 моль) карбоната калия. При температуре 40°С каплями добавляют 88,8 г (0,54 моль) смеси хлоридов, получаемой на стадии Б. Нагревают до 60°С и продолжают перемешивать в течение еще 6 ч. После охлаждения выливают на 2 л ледяной воды и фильтруют. Промывают и сушат, получают 90% от теории (Е)-N-(4-фенил-2-бутенилокси)-фталимида, Т. пл. 70-71°С (из изопропанола).

Г. К 55,5 г (0,19 моль) полученного на стадии В фталимидного эфира в 190 мл этилового эфира уксусной кислоты, перемешивая, и при температуре 60°С добавляют 11,6 г (0,19 моль) этаноламина. По истечении 5 ч выпавший N-(оксизтил)-фталимид фильтруют и к фильтрату добавляют 18,8 г щавелевой кислоты в 30 мл этилового эфира уксусной кислоты. В результате получают 95% от теории (Е)-4-фенил-2-бутенноксиамина в виде соли щавелевой кислоты. Т. пл. 127-129°С.

Д. 4,3 г (0,016 моль) 2-пропионил-5-(3-тетрагидротиопиранил)- циклогексан-1,3-диона, 4,5 г (0,018 моль) оксалата 4-фенил-бут-2-енилоксиаммония и 3,0 г бикарбоната натрия при температуре 25°С в течение 16 ч перемешивают в 100 мл метанола. Растворитель при пониженном давлении отгоняют, остаток подвергают хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси толуола и этилового эфира уксусной кислоты в объемном соотношении 8:2.

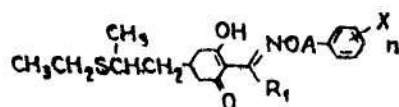
После удаления растворителя получают 22 г (34,4% от теории) 2-(1-(4-фенил-бут-2-енилоксимино)-пропил]-5-(тетрагидротиопиранил)циклогекс-2-ен-1-она в виде смолы, приведенного в табл. 2 в качестве соединения 2.1,

Аналогичным образом получают остальные соединения, приведенные в табл. 1 и 2.

Пример 2. Опыты проводят в теплице. В качестве сосудов для выращивания растений используют пластмассовые горшки, наполненные глинистым песком, содержащие примерно 3,0% перегноя в качестве субстрата. Семена подопытных растений высеивают раздельно по видам. После достижения высоты 3-15 см подопытные растения обрабатывают разбавленным водой гербицидным средством. При этом расход средства составляет соответственно 0,06, 0,125, 0,25 и 0,5 кг/га активного вещества.

Использованные в опытах растения и результаты опытов, проведенных в теплице, приведены в табл. 3 и 4.

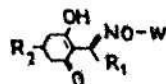
Таблица 1



Соединение	R <sub>1</sub>	A	X	n	Физические данные (т.пл., °С; ЯМР*, ч./млн)
1.1	Пропил	Бут-2-енилен	-	0	4,5 (d, 2H); 5,6–6,1 (m, 2H)
1.2	"-	"-	4-Трифторметил	1	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
1.3	"-	"-	4-Фтор	1	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
1.4	"-	"-	4-Хлор	1	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
1.5	"-	Бутилен	-	0	1,0 (s); 4,0–4,2 (m); 7,1–7,4 (m)
1.6	"-	Бут-3-енилен	4-Хлор	1	4,5 (t, 2H); 6,0–6,5 (m, 2H)
1.7	"-	"-	4-Фтор	1	4,1 (t, 2H); 6,0–6,5 (m, 2H)
1.8	"-	"-	-	0	4,1 (t, 2H); 6,0–6,6 (m, 2H)

\* Избранные сигналы.

Таблица 2



Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	W	Физические данные (т.пл., °С; ЯМР δ, ч./млн)
2.1	Пропил	Тетрагидротиопиран-3-ил	4-Фенил-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,5–6,1 (m, 2H)
2.2	Этил	"-	"-	4,5 (d, 2H); 5,6–6,1 (m, 2H)
2.3	Пропил	"-	4-(4-Фторфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.4	"-	"-	"-	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.5	"-	"-	4-(4-Трифторметилфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.6	Этил	"-	4-(4-Фторфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.7	"-	"-	4-(4-Хлорфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	W	Физические данные (т.пл., °С; ЯМР δ, ч./млн)
2.8	Этил	Тетрагидротиопиран-3-ил	4-(4-Трифторметилфенил)бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,5–6,0 (m, 2H)
2.9	Метил	-"	4-Фенил-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H); 2,4 (s, 3H)
2.10	Этил	Тетрагидропиран-4-ил	-"	62–64
2.11	-"	-"	4-(4-Фторфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.12	-"	-"	4-(4-Хлорфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.13	-"	-"	4-(4-Трифторметилфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.14	Пропил	-"	4-Фенил-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,1 (m, 2H)
2.15	-"	-"	4-(4-Фторфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.16	-"	-"	4-(4-Хлорфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.17	Этил	-"	4-Фенил-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.18	Этил	Тетрагидропиран-3-ил	4-(4-Фторфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.19	-"	-"	4-(4-Хлорфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.20	-"	-"	4-(4-Трифторметилфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,1 (m, 2H)
2.21	Пропил	-"	4-Фенил-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,1 (m, 2H)
2.22	-"	-"	4-(4-Фторфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.23	-"	-"	4-(4-Хлорфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.24	-"	-"	4-(4-Трифторметилфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.25	Этил	Тетрагидротиопиран-3-ил	4-(3-Хлорфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.26	-"	-"	4-(4-Хлорфенил)-бут-3-енил	4,2 (d, 2H); 6,1–6,5 (m, 2H)
2.27	-"	-"	4-(4-Фторфенил)-бут-3-енил	4,2 (t, 2H); 6,0–6,5 (m, 2H)
2.28	-"	-"	4-Фенил-бут-3-енил	4,5 (t, 2H); 6,1–6,6 (m, 2H)

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	W	Физические данные (т.пл., °C; ЯМР δ, ч./млн)
2.29	Пропил	Тетрагидротиопиран-3-ил	4-Фенил-бут-3-енил	4,2 (t, 2H); 6,1–6,6 (m, 2H)
2.30	Этил	Тетрагидропиран-3-ил	4-(3-Хлорфенил)-бут-3-енил	4,5 (t, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.31	"-	"-	4-Фенил-бут-3-енил	4,2 (t, 2H); 6,1–6,6 (m, 2H)
2.32	Пропил	"-	"-	4,2 (t, 2H); 6,0–6,6 (m, 2H)
2.33	Этил	"-	"-	4,2 (t, 2H); 6,1–6,6 (m, 2H)
2.34	Пропил	Тетрагидропиран-3-ил	4-Фенил-бут-3-енил	4,2 (t, 2H); 6,1–6,6 (m, 2H)
2.35	"-	3,4-Дибромтетрагидропиран-3-ил	4-(4-Трифторметилфенил)-бут-2-енил	3,5 (d, 2H); 7,55 (d, 2H)
2.36	"-	"-	4-(4-Фторфенил)-бут-3-енил	4,15 (t, 2H); 5,9–6,2 (m, 1H); 6,4 (d, 1H)
2.37	"-	"-	4-(4-Фторфенил)-бут-2-енил	4,49 (d, 2H); 5,5–6,1 (m, 2H)
2.38	"-	4-Метилциклогекс-3-енил	"-	4,5 (d, 2H); 5,5–6,1 (m, 2H)
2.39	"-	Тетрагидротиопиран-3-ил	4-(4-Метилфенил)-бут-2-енил	2,3 (s, 3H); 4,5 (m, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.40	"-	"-	4-(3-Хлорфенил)-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.41	"-	"-	4-(4-Фторфенил)-бут-3-енил	4,6 (t, 2H); 6,1 (dt, 1H); 6,6 (d, 1H)
2.42	"-	"-	4-(4-Хлорфенил)-бут-3-енил	4,2 (t, 2H); 6,1–6,5 (2m, 2H)
2.43	Этил	4-Пиридил	4-Фенил-бут-2-енил	4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.44	Этил	3,4-Диоксициклогексил	4-(4-Хлорфенил)-бут-2-енил	4,4–4,6 (d, 2H); 5,5–6,0 (m, 2H)
2.45	Этил	2-Этилтио-2-метилпропил	4-(4-Фторфенил)-бут-2-енил	1,3 (s, 6H); 4,5 (d, 2H); 5,6–6,0 (m, 2H)
2.46	Этил	"-	2-Фенил-бут-2-енил	1,3 (s, 6H); 4,5 (d, 2H); 5,5–6,1 (m, 2H)
2.47	Этил	2-Этилтио-2-метилпропил	4-(4-Фторфенил)-бут-3-енил	1,3 (s, 6H); 4,2 (t, 2H); 6,1 (dt, 1H); 6,4 (dt, 1H)
2.48	"-	"-	4-(4-Хлорфенил)-бут-3-енил	1,3 (s, 6H); 4,2 (dt, 2H); 6,2 (dt, 1H); 6,5 (dt, 1H)
2.49	"-	2,6,6-Триметилцикло-	4-Фенил-бут-2-енил	1,0 (s, 6H); 4,5 (dt, 2H); 5,8–6,2 (m, 2H)
2.50	Пропил	3-Пиридил	"-	4,6 (d, 2H); 5,6–6,2 (m, 2H)

Таблица 3

Соединение	Активное вещество, содержащееся в средстве, кг/га	Растения и степень повреждения, %		
		Овсяг	Костер	Ежовник
1.1	0,5	90	80	95
2.1	0,5	80	100	100
2.2	0,5	100	70	90
2.14	0,5	95	90	100
2.10	0,5	80	90	90
2.18	0,5	80	60	90
2.22	0,5	98	95	90
2.23	0,5	100	90	100
2.24	0,5	80	60	80
2.15	0,5	98	100	98
2.16	0,5	98	90	100
2.11	0,5	95	90	100
2.12	0,5	100	90	98
1.2	0,5	75	30	70
2.3	0,5	85	95	98
2.4	0,5	80	90	98
2.5	0,5	80	85	100
2.6	0,5	80	70	95
2.7	0,5	90	80	100
2.8	0,5	90	10	95
2.39	0,5	75	60	100
2.42	0,5	95	90	100
2.41	0,5	95	80	100
1.6	0,5	95	75	90
1.7	0,5	90	80	98
2.26	0,5	100	90	100
2.27	0,5	98	90	100
2.28	0,5	90	80	98
2.29	0,5	95	80	98
2.37	0,5	100	55	90
2.36	0,5	100	55	100
2.38	0,5	100	85	98
2.46	0,5	85	10	95
2.45	0,5	95	40	90
2.48	0,5	90	85	85
2.50	0,5	85	30	77
A* (известное)	0,5	75	0	35

\* 2-(1-Аллилоксиимино-н-пропил)-5-(4-аминофенил)-3-оксициклогекс-2-ен-1-он.

Таблица 4

Соединение	Активное вещество, содержащееся в средстве, кг/га	Растения и степень повреждения, %		
		Рис	Хлорис	Звездчатка
2.11	0,06	10	100	100
2.49	0,25	0	60	50
2.43	0,25	0	80	70
2.44	0,25	0	75	65
2.17	0,25	0	65	50
2.19	0,25	0	85	80
2.20	0,25	5	70	65
2.21	0,25	0	75	70
1.3	0,25	0	50	50
1.4	0,25	0	55	50
1.8	0,25	0	45	40
2.9	0,25	0	80	70
2.13	0,25	0	75	70
2.30	0,25	0	85	80
2.25	0,25	0	90	85
2.31	0,25	0	95	90
2.32	0,25	0	90	95
2.33	0,25	0	85	90
2.34	0,25	0	100	90
2.40	0,125	0	95	95
2.41	0,125	0	100	100
2.26	0,125	5	90	100
2.27	0,125	0	95	100
А* (известное)	0,25	0	20	20