

Даний винахід відноситься до заміщених сполук бензолсульфонаміду і піридинсульфонаміду, до гербіцидних композицій, що містять сполуки, і до застосування сполук для боротьби з небажаною рослинністю.

Боротьба з небажаною рослинністю за допомогою хімічних агентів, тобто гербіцидів, є важливим аспектом сучасного сільського господарства і землекористування. Незважаючи на те, що відомо багато хімічних сполук, що використовуються для боротьби з небажаною рослинністю, потрібні нові сполуки, які більш ефективні загалом, більш ефективні для певних видів рослин, володіють меншою ушкоджуючою дією відносно культурних рослин, більш безпечні для людини або навколишнього середовища, менш дорогі в застосуванні, або мають інші переваги.

Відомо багато заміщених сполук бензолсульфонаміду, і деякі з них, як відомо, володіють гербіцидною активністю. Наприклад, деякі сполуки

N-([1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин-2-іл)бензолсульфонаміду і їх використання як гербіцидів описані в патенті США 4638075, а деякі сполуки

N-([1,2,4]триазоло[1,3,5]триазин-2-іл)бензолсульфонаміду описані в патенті США 4685958. Крім того, деякі сполуки

N-([1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-2-іл)бензолсульфонаміду,

N-([1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-2-іл)піридинсульфонаміду,

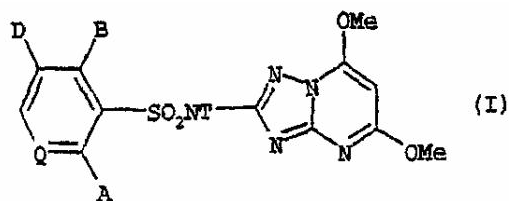
N-([1,2,4]триазоло[1,5-а]піридин-2-іл)бензолсульфонаміду, і

N-([1,2,4]триазоло[1,5-а]піридин-2-іл)піридинсульфонаміду описані в патенті США 5858924. Також відомі деякі сполуки N-феніларилсульфонаміду, які, як відомо, володіють гербіцидною активністю. Наприклад, деякі сполуки N-(заміщений феніл)[1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-2-сульфонаміду описані в патенті США 5163995, а деякі сполуки

N-(заміщений феніл)-[1,2,4]триазоло[1,5-а]піридин-2-сульфонаміду описані в патенті США 5571775.

Недавно встановлено, що клас нових сполук

N-(5,7-диметокси-[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин-2-іл)арилсульфонаміду відноситься до потужних гербіцидів для боротьби з небажаною рослинністю при передсходовому або післясходовому внесенні. Винахід відноситься до сполук N-(5,7-диметокси[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин-2-іл)бензолсульфонаміду і піридинсульфонаміду сполуки формули I:



де Q представляє N або C-H;

A і B незалежно представляють H, галоген, R, OR¹ або CO₂R² при умові, що A і B обидва не означають H;

D представляє H, галоген або R;

T представляє H, SO₂R³, C(O)R⁴, C(O)OR⁵, C(O)NR⁶₂ або CH₂CH₂C(O)OR⁷;

R представляє C₁-C₃алкіл, кожний з яких необов'язково містить аж до максимально можливого числа фтор заступників;

R¹ представляє C₁-C₄алкіл, C₃-C₄алкеніл або C₃-C₄алкініл, кожний з яких необов'язково містить аж до максимально можливого числа фтор заступників; і

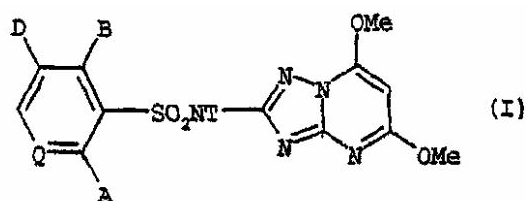
R² представляє H або C₁-C₄алкіл і, коли T представляє H, по-сільськогосподарському прийнятні солі даної сполуки.

Сполуки, в яких Q представляє N або H, є переважними сполуками винаходу. T найбільш переважно представляє H. Деякі з переважних сполук, крім того, мають метокси-заступник в орто-положенні (A або B) в поєднанні з рядом заступників в іншому орто-положенні (A або B) і воднем в мета-положенні (D); метокси-заступником в орто-положенні (A) в поєднанні з воднем або заступником метилом або хлором в мета-положенні (D), і при відсутності заступників в іншому орто-положенні (B); або заступником трифторметилом в орто-положенні (B) в поєднанні з рядом заступників в іншому орто-положенні (A) і воднем в мета-положенні (D).

Винахід, крім того, відноситься до композицій, що містять гербіцидні кількості сполук формули I в поєднанні з одним або більше по-сільськогосподарському прийнятних допоміжних агентів (ад'ювантів) або носіїв, і застосуванню сполук формули I як гербіцидів. Застосування відповідних сполук згідно з винаходом для боротьби з всією небажаною рослинністю, є особливо переважним. Можна боротися як з трав'янистими, так і з широколистими бур'янами. Особливо, переважне післясходове внесення сполук для боротьби з небажаною рослинністю.

Сполуки N-(5,7-диметокси[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин-2-іл)арилсульфонаміду згідно з винаходом можна загалом описати як заміщені сполуки бензолсульфонаміду і піридин-3-сульфонаміду, що мають в амідного атома азоту 5,7-диметокси[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин-2-ільну частину.

Гербіцидами згідно з винаходом є сполуки N-(5,7-диметокси[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин-2-іл)бензолсульфонаміду і піридинсульфонаміду загальної формули I:



Сполуки, в яких Q представляє N, є сполуками піридинсульфонамідів, а сполуки, в яких Q представляє H, є сполуками бензолсульфонамідів. Крім того, сполуки характеризуються наявністю, щонайменше, одного заступника (A або B) сусіднього до сульфонамідів на бензольному або піридиновому кільці.

Сполуки згідно з винаходом включають сполуки формули I, де A і B незалежно представляють H, галоген, R, OR' або CO₂R" при умові, що A і B обидва не є H. A переважно означає R, OR' або CO₂R", а найбільш переважно OR'.

Для сполук даного винаходу R представляє C₁-C₃алкіл, кожний, що необов'язково містить аж до максимального можливого числа фтор заступників;

R переважно означає CH₃, CH₂CH₃, CF₃ і CF₂CF₃.

У сполуках даного винаходу R' може означати C₁-C₄алкіл, C₃-C₄алкеніл, або C₃-C₄алкініл, кожний з яких необов'язково містить аж до максимального можливого числа фтор заступників; У групі OR' R' переважно означає C₁-C₄алкіл, що необов'язково містить аж до максимального можливого числа фтор заступників. Найбільш переважно R означає CH₃, CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, CH₂CH₂F, CH₂CHF₂ і CH₂CF₃.

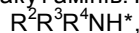
У сполуках даного винаходу R" може означати H або C₁-C₄алкіл. R" переважно означає CH₃ або CH₂CH₃.

Сполуки формули I включають ті сполуки, де T представляє водень, алкілсульфонільну групу (SO₂R"), ацильну групу (C(O)R"), алкоксикарбонільну групу (C(O)OR"), амінокарбонільну групу (C(O)NR₂) або 2-(алкоксикарбоніл)етильну групу (CH₂CH₂C(O)OR"), де R" представляє C₁-C₄алкіл. Переважні такі сполуки, де T представляє водень. Коли T представляє водень, винахід додатково включає по-сільськогосподарському прийнятні солі сполук формули I.

Сполуки формули I, які володіють кожна можливою комбінацією переважних, більш переважних, найбільш переважних, бажаних особливо цікавих заступників, розглядаються далі, як важливі втілення винаходу.

Терміни алкіл, алкеніл і алкініл (включаючи модифіковані у вигляді галогеналкілу і алкокси), які тут використовуються, включають, групу з прямим ланцюгом, розгалуженим ланцюгом і циклічні групи. Таким чином, типові алкільні групи представляють метил, етил, 1-метилетил, пропіл, 1,1-диметилетил і циклопропіл. Часто переважними є метил і етил. Алкільні групи іноді згадуються тут як нормальні (n), ізо (i), вторинні (s) або третинні (t). Типові алкіли, що містять аж до максимального можливого числа фтор заступників, включають трифторметил, монофторметил, 2,2,2-трифторетил, 2,3-дифторпропіл і т.п.; особливо переважний трифторметил. Термін галоген включає фтор, хлор, бром і йод.

Термін «по-сільськогосподарському прийнятні солі» використовують тут для позначення сполук, в яких кислотний сульфонамідний протон сполуки формули I заміщений катіоном, який сам по собі не є ні гербіцидним для культурних рослин, що обробляються, ні значно шкідливим для обробника, навколишнього середовища або кінцевого споживача будь-яких культурних рослин, що обробляються. Відповідні катіони включають, наприклад, катіони, одержані з лужними або лужноземельними металами, і катіони, похідні від аміаків і амінів. Переважно катіони включають натрій, калій, магній і аміні катіони формули:



де кожний R², R³, і R⁴ незалежно представляє водень або (C₁-C₁₂) алкіл, (C₃-C₁₂)циклоалкіл або (C₃-C₁₂)алкеніл, кожний з яких необов'язково заміщений однією або більше гідрокси групою, (C₁-C₈)алкокси, (C₁-C₈)алкіліто або фенільною групою; при умові, що R², R³, і R⁴ просторово сумісні. Додатково будь-які два з R², R³ і R⁴ разом можуть представляти аліфатичну дифункціональну частину, що містить від 1 до 12 атомів вуглецю і до двох атомів кисню або сірки. Солі сполук формули I можна одержати обробкою сполук формули I, де V представляє водень, гідроксидом металу, таким як гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид магнію, або аміном, таким як аміак, триметиламін, гідроксietiламін, бісалиламін, 2-бутоксietiламін, морфолін, циклододециламін або бензиламін.

Сполуки Таблиці 1 є прикладами сполук винаходу. Деякі з особливо переважних сполук формули I, які змінюються в залежності від виду бур'янів, що підлягають знищенню, присутніх культурних рослин (якщо є) і інших чинників, включають наступні сполуки Таблиці 1:

N-(5,7-диметокси[1,2,4]триазоло[1,5-a]піримідин-2-іл)-2,6-дихлорбензол-сульфонамід,

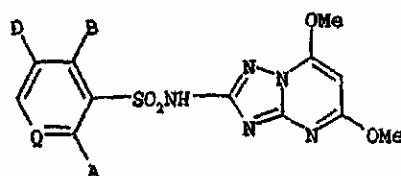
N-(5,7-диметокси[1,2,4]триазоло[1,5-a]піримідин-2-іл)-2-(2-фторетокси)-6-(трифторметил)бензолсульфонамід,

N-(5,7-диметокси[1,2,4]триазоло[1,5-a]піримідин-2-іл)-2-етокси-6-(трифторметил)бензолсульфонамід і

N-(5,7-диметокси[1,2,4]триазоло[1,5-a]піримідин-2-іл)-2-метокси-4-(трифторметил)-3-піридинсульфонамід.

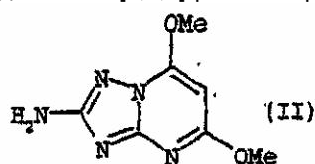
Таблиця 1

Сполуки сульфонамідів

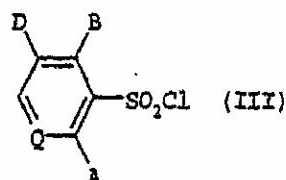


№ сполуки	Q	A	B	D	Форма	Температура плавлення °C	Елементний аналіз обчислено/ знайдено		
							%C	%H	%N
1	C-H	Cl	Cl	H	білий порошок	211-213	38,6 38,1	2,74 2,68	17,3 16,8
2	C-H	OCH ₃	OCH ₃	H	жовтувато-коричневий порошок	190-193	45,6 40,4	4,33 4,02	17,7 14,5
3	C-H	CF ₃	OCH ₂ CH ₂ F	H	жовтувато-коричневий порошок	195-197	41,3 40,8	3,25 3,13	15,1 14,5
4	C-H	CF ₃	OCH ₃	H	жовтий порошок	216-218	41,6 38,7	3,03 3,05	16,1 14,3
5	C-H	OCH ₃	H	C1	білий порошок	210-213	42,1 42,0	3,53 3,51	17,5 17,3
6	C-H	OCH ₃	H	CH ₃	білий порошок	218-220	47,5 47,3	4,52 4,48	18,5 17,3
7	C-H	CO ₂ CH ₃	OCH ₃	H	білий порошок	198-201	45,4 45,4	4,05 4,15	16,5 15,9
8	C-H	CF ₃	OCH ₂ CHF ₂	H	білий порошок	203-204	39,8 40,0	2,92 2,82	14,5 14,4
9	C-H	OCH ₃	H	CH ₂ CH ₃	білий порошок	214-216	48,9 49,1	4,87 4,89	17,8 17,2
10	C-H	OCH ₂ CH ₃	H	CH ₃		204-206	48,9 48,6	4,87 5,01	17,8 16,4
11	C-H	OCH(CH ₃) ₂	CF ₃	H	білий порошок	203-204	39,8 40,0	2,92 2,82	14,5 14,4
12	C-H	CF ₃	OCH ₂ CF ₃	H		155-156	38,3 36,6	2,60 2,70	13,9 10,9
13	C-H	OCH ₂ CH ₂ F	H	Cl	оранжево-рожевий порошок	198-200	41,7 40,7	3,50 3,48	16,2 14,6
14	C-H	CF ₃	OCH ₂ CH ₃	H	жовтувато-коричневий порошок	207-209	42,9 42,9	3,60 3,61	15,7 14,0
15	N	OCH ₃	CF ₃	H	жовтувато-коричневий порошок	194-195	38,7 38,4	3,02 2,92	19,4 19,0
16	N	F	CF ₃	H	білий порошок	206-207	37,0 37,3	2,39 2,34	19,9 20,1
17	N	OCH ₃	I	H	білий порошок	187-188	31,7 31,9	2,66 2,50	17,1 16,8
18	N	OCH ₃	CF ₂ CF ₃	H	білий порошок	204-205	37,2 36,9	2,71 2,90	17,6 17,0
19	N	OCH ₂ CH ₃	CF ₃	H		195-196	40,2 40,5	3,37 3,58	18,7 18,0

Сполуки формули I, де Т представляє водень, можна одержати взаємодією 2-аміно-5,7-диметокси[1,2,4]триазолопіримідину формули II:



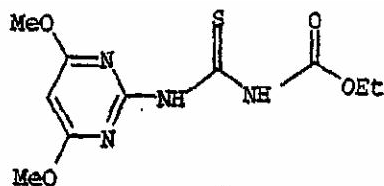
із сполукою арилсульфонілхлориду, формули III



де А, В, D і Q мають значення, визначені як для сполук формули I. Реакцію можна провести, об'єднуючи приблизно рівні молярні кількості двох сполук в полярному, апротонному розчиннику, такому як ацетонітрил, і додаючи піридин і каталітичну кількість (5-25 молярних проценти сполуки сульфонілхлориду) диметилсульфоксиду при кімнатній температурі. Додаткова кількість сполуки сульфонілхлориду, піридин і диметилсульфоксид додають у випадку необхідності, щоб завершити реакцію. Реакції протікають від декількох годин до декількох днів, до завершення. Використовують такі засоби, як захисний шар сухого азоту для того, щоб виключити вологість. Одержані сполуки формули I, які є твердими речовинами з низькою розчинністю в багатьох, загальноприйнятих органічних розчинниках і у воді, можна виділити звичайними способами.

Сполуки N-(5,7-диметокси[1,2,4]триазоло[1,5-a]піримідин-2-іл)арил сульфонамідів формули I, де Т відрізняється від водню, можна одержати з відповідних сполук формули I, де Т представляє водень, анулюванням в умовах реакції, відомих в даній області для реакцій ацилювання родинних сульфонамідів. Відповідні ацилюючі агенти включають алканойлхлориди, такі як пропіонілхлорид або трифторацетилхлорид; складні хлорформіатні ефіри, такі як 2-метоксietилхлорформіат; карбамоїлхлоридні сполуки, такі як N',N'-діалілкарбамоїлхлорид, і алкілізоціанати, такі як 2-хлоретилізоціанат.

2-аміно-5,7-диметокси[1,2,4]триазолопіримідин формули II можна одержати взаємодією N-(4,6-диметоксипіримідин-2-іл)-N'-карбоетокситіосечовини формули



з гідроксил аміном. Реакцію звичайно проводять в розчиннику, такому як етиловий спирт, і потрібне нагрівання протягом декількох годин. Гідроксиламін звичайно утворюється при нейтралізації гідрохлориду захищеним третинним аміном, таким як діізопропілетиламін, або алкоголятом лужного металу, таким як етилат натрію. Необхідні сполуки формули II можна виділити загальноприйнятими способами, такими як видалення летких компонентів реакційної суміші випаровуванням, і можна зчистити загальноприйнятими способами, такими як екстракція водою і/або іншими розчинниками, в яких вони помірно розчинні. Початкову сполуку для даного способу

N-(4,6-диметоксипіримідин-2-іл)-N-карбоетокситіосечовину можна одержати обробкою 2-аміно-4,6-диметоксипіримідину етоксикарбонілізоціанатом. Реакцію звичайно проводять в інертному органічному розчиннику при температурі навколишнього середовища. Спосіб повністю описаний в патенті США 5571775. Початкова сполука для описаного вище способу 2-аміно-4,6-диметоксипіримідин відома в даній області.

Вихідні сполуки формули III, заміщені бензолсульфонілхлорид і піридинсульфонілхлорид можна одержати описаними тут способами або загальновідомими, або специфічними способами, відовими в даній області. Багато які сполуки, такі як

2-метокси-6-(трифторметил)бензолсульфонілхлорид

2-метокси-4-(трифторметил)-3-піридинсульфонілхлорид, можна одержати літійуванням відповідних сполук бензолу або піридину, наприклад, 3-(трифторметил)анізолу або

2-метокси-4-(трифторметил) піридину, бутиллітєм, взаємодією фенол- або піридинілітієвої сполуки, одержаної з дипропільдисульфідом, і потім хлорокисленням одержаної пропільтіо- сполуки. На кожній з стадій даної реакції використовують умови, загальноприйняті для таких процесів. Багато які пропіль-або бензилтіобензоли і піридини можна також одержати алкілуванням відповідного тіофенолу або сполуки 3-піридинтіолу, використовуючи стандартні способи і подальше хлорокислення. Феніл- і піридиніл- літієві сполуки, такі як похідне 1,3-диметоксибензолу, можна перетворити безпосередньо у відповідні необхідні сульфонілхлоридні сполуки взаємодією з діоксидом сірки і сульфурилхлоридом в присутності N,N,N'-тетраметилетилендіаміну. Інші необхідні сульфонілхлоридні сполуки можна одержати діазотуванням відповідних сполук аніліну або 3-амінопіридину в присутності діоксиду сірки, хлоридів міді і концентрованої водної хлористоводневої кислоти. Сполуки бензолсульфонілхлориду, такі як

2-метокси-5-метилбензол сульфонілхлорид, можна одержати прямим хлорсульфонуванням відповідних сполук бензолу. Сполуки 3-алкілтіопіридину, що мають хлор-заступники в 2- і/або 4-положеннях, можна перетворити у відповідні сполуки, що мають інший галоген або алкокси- заступники, за допомогою загальноприйнятих способів нуклеофільного заміщення до хлорокислення, з одержанням інших сполук піридин-3-сульфонілхлориду. Одержання багатьох необхідних бензолсульфонілхлоридів і піридинсульфонілхлоридів описане в патенті США 5858924.

Незважаючи на те, що сполуки

N-(5,7-диметокси[1,2,4]триазоло[1,5-a]піримідин-2-іл) арилсульфонамідів формули I можна безпосередньо використовувати як гербіциди, переважно використовувати їх в сумішах, що містять гербіцидно ефективну кількість сполуки поряд, щонайменше, з одним по-сільськогосподарському прийнятним ад'ювантом або носієм. Відповідні ад'юванти або носії не повинні бути фітотоксичні для цінних культурних рослин, особливо при концентраціях, що використовуються в композиціях, що наносяться для селективного знищення бур'янів в присутності культурних рослин, і не повинні хімічно взаємодіяти із сполуками формули I або іншими інгредієнтами композиції. Такі суміші можна розробити для внесення напряму на бур'яни або їх локус, або можна використати концентрати або препаративні форми, що звичайно розбавляються перед нанесенням додатковими носіями і ад'ювантами. Вони можуть бути твердими, такими як, наприклад, дуети, гранули, гранули, що диспергуються у воді або змочувані порошки, або рідкими, такими як, наприклад, концентрати, що емульгуються, розчини, емульсії або суспензії.

По-сільськогосподарському відповідні ад'юванти і носії, корисні для одержання гербіцидних сумішей згідно з винаходом, відомі фахівцям в даній області.

Рідкі носії, які можна застосовувати, включають воду, толуол, ксилол, лігроїн, рослинну олію, ацетон, метилетилкетон, циклогексанон, трихлоретилен, перхлоретилен, етилацетат, амілацетат, бутилацетат, простий монометильовий ефір пропіленгліколю і простий монометильовий ефір діетилгліколю, метанол, етанол, ізопропанол, аміловий спирт, етиленгліколь, пропіленгліколь, гліцерин, N-метил-2-піролідінон і т.п. Вода є носієм, що найчастіше вибирається для розбавлення концентратів.

Відповідні тверді носії включають тальк, пірофілітову глину, кремнезем, атапульгітову глину, кизельгур, крейду, діатомову землю, вапно, карбонат кальцію, бентонітову глину, Фулерову землю, лушпиння

бавовняного сім'я, пшеничну муку, соєву муку, пемзу, деревну муку, муку з шкаралупи волоського горіха, лігнін і т.п.

Часто в композиції даного винаходу бажано включати один або більше поверхово-активних агентів. Такі поверхово-активні агенти корисно застосовувати і в твердих, і в рідких композиціях, особливо вони призначені для розбавлення носієм перед нанесенням. Поверхово-активні речовини можуть бути аніонні, катіонні або неіонні, і можуть застосовуватися як емульгатори, змочувальні агенти, суспензуючі агенти або для інших цілей. Типові поверхово-активні агенти включають солі алкілсульфатів, такі як лаурилсульфат діетаноламонію; солі алкіларилсульфонату, такі як додецилбензолсульфонат кальцію; адитивні продукти алкілфенолалкіленоксидів, такі як нонілфенол-С₁₆ етоксилат; адитивні, продукти спирт-алкілен оксид, такі як етоксилат тридецилового спирту-С₁₆; мила, такі як стеарат натрію; солі алкілнафталінсульфонату, такі як дибутилнафталінсульфонат натрію; солі складних діалкілових ефірів сульфобурштинової кислоти, такі як

(2-етилгексил)сульфосукцинат натрію; складні ефіри сорбіту, такі як олеат сорбіту; четвертинні аміни, такі як хлорид лаурилтриметиламонію; складні ефіри поліетиленгліколю і жирних кислот, такі як стеарат поліетиленгліколю; блок-співполімери етиленоксиду і оксиду пропілену; і солі складних ефірів моно- і діалкілфосфатів.

Інші ад'юванти, що звичайно використовуються в сільськогосподарських композиціях, включають сумісні агенти, антипінні агенти, пасиватори, нейтралізуючі агенти і буфери, інгібітори корозії, барвники, віддушки, ліофілізуючі агенти, просочувальні добавки, клеючі агенти, диспергатори, згущувачі, агенти, що понижують температуру замерзання, антимікробні агенти і подібні. Композиції можуть також містити інші сумісні компоненти, наприклад, інші гербіциди, гербіцидні антидоти, регулювальники росту рослин, фунгіциди, інсектициди і т.п. і можуть бути об'єднані з рідкими добривами або твердими носіями добрив у вигляді (макро)часток, такими як нітрат амонію, сечовина і т.п.

Концентрація активних інгредієнтів в гербіцидних композиціях даного винаходу звичайно становить 0,001-98 вагових процентів. Часто застосовують концентрації 0,01-90 вагових процентів. У композиціях, призначених для застосування у вигляді концентратів, активний інгредієнт звичайно знаходиться в концентрації 5-98 вагових процентів, переважно 10-90 вагових процентів. Такі композиції звичайно розбавляють інертним носієм, таким як вода, перед нанесенням. Розбавлені композиції, що звичайно наносяться на бур'яни або в локус бур'янів, містять звичайно 0,001-5 вагових процентів активного інгредієнта, переважно містять 0,01-0,5 вагових процентів.

Дані композиції можна наносити на бур'яни або їх локус за допомогою загальноприйнятого наземного або повітряного пристосування для розпилення, розбризкувачів і пристроїв для внесення гранул, доданням до води для зрошування і іншими загальновідомими способами, відомим фахівцям в даній області.

Було встановлено, що сполуки формули I корисні як досходові (включаючи передпосівний період) і післясходові гербіцидів. Післясходове нанесення звичайно більш переважне. Сполуки ефективні для боротьби як з широколистяними так і трав'яними бур'янами. Незважаючи на те, що кожна із сполук К-(5,7-диметокси[1,2,4]тріазоло[1,5-а]піримідин-2-іл) арилсульфонамідів, що описуються формулою I, знаходиться в межах об'єму винаходу, міра гербіцидної активності, селективності для культурних рослин і одержаний спектр бур'янів, що знищуються варіюються в залежності від заступників і інших існуючих особливостей. При більш високих, неселективних нормах витрати сполуки можна застосовувати для боротьби по суті з всією рослинністю на площі. У деяких випадках сполуки можна також застосовувати при більш низьких, селективних нормах витрати для боротьби з небажаною рослинністю в злакових культурних рослинах або в широколистяних культурних рослинах. У таких випадках селективність часто можна збільшити за допомогою антидотів для рослин.

Термін гербіцид використовується тут для позначення активного інгредієнта, який знищує або придушує росту рослин. Гербіцидно-ефективна кількість або кількість для знищення рослинності означає кількість активного інгредієнта, яка викликає ефект придушення і включає відхилення від природного розвитку, знищення, регуляцію, висушування, сповільнення і подібне. Терміни «рослини» і «рослинність» включають проросле сім'я, сходи, що з'явилися, і укорінену рослинність.

Гербіцидну активність сполук даного винаходу виявляють, коли їх наносять безпосередньо на рослину або в локус рослин на будь-якій стадії росту або перед посадкою, або появою сходів. Ефект, що спостерігається залежить від видів небажаних рослин, стадії росту рослин, параметрів розбавлення при внесенні і розміру крапель розчину, що розпилюється, від розміру часток твердих компонентів, умов навколишнього середовища під час використання, конкретних сполук, що застосовуються, конкретних ад'ювантів і носіїв, що застосовується, від типу ґрунту і подібного, також як від кількості хімічної сполуки, що вноситься. Вказані і інші чинники можна регулювати, як відомо в даній області, для викликання неселективної або селективної гербіцидної дії. Загалом, переважно післясходове нанесення сполук формули I на відносно незрілі рослини, щоб досягти максимального знищення бур'янів.

Для післясходових операцій звичайно застосовують норми витрати від 0,001 до 1кг/га; для передсходового нанесення звичайно застосовують норми витрати від 0,01 до 2кг/га. Більш високі норми витрати звичайно призначені для забезпечення неселективного знищення різних видів небажаної рослинності. Більш низькі норми витрати звичайно забезпечують селективне знищення і, при розумному виборі сполук, часу і норм витрати, можуть застосовуватися в локусі культурних рослин.

Сполуки даного винаходу (формули I) часто наносять в поєднанні з одним або більше інших гербіцидів, щоб вести боротьбу проти більш широкого спектра видів небажаної рослинності. При використанні в поєднанні з іншими гербіцидами, сполуки даного винаходу, можуть бути сформульовані з іншим гербіцидом або гербіцидами, змішаними в резервуарі з іншим гербіцидом або гербіцидами або внесені послідовно з іншим гербіцидом або гербіцидами. Деякі з гербіцидів, які корисно застосовувати в комбінації із сполуками даного винаходу, включають заміщені сполуки триазолопіримідинсульфонамідів, такі як диклосулам, флорасулам, клорансулам-метил і флуметсулам. Можна також застосовувати інші гербіциди, такі як ацифлуорфен, бентазон, хлоримурон, кломазон, лактофен, карфентразон-метил, фуміклорак, флуометурон, фомезафен,

імазакуїн, імазетапір, лінурон, метрибузин, флуацифоп, галоксифоп, гліфосат, глүфосинат, 2,4-D, ацетохлор, метолахлор, сетоксидим, нікосульфурон, клопіралід, фтороксипір, метсульфурон-метил, амідосульфурон, трибенурон і інші. Звичайно переважно використовують сполуки разом з іншими гербіцидами, які мають селективність до подібних культурних рослин. Крім того, звичайно переважно вносити гербіциди в один і той самий час, або у вигляді комбінованої композиції, або у вигляді суміші, приготовленої в резервуарі для змішування.

Сполуки даного винаходу звичайно можна застосовувати в комбінації з широким рядом відомих гербіцидних антидотів (safeners), таких як клоквінтоцет, мефенпур, фурилазол, дихлормід, беноксакор, флуразол, флуксофенім, даймурон, димеліперат, тіобенкарб і фенкрорим для посилення їх селективності. Гербіцидні антидоти, дія яких змінює метаболізм гербіцидів в рослинах завдяки посиленню активності цитохромної оксидази Р-450, є звичайно особливо ефективними. Це часто є переважним втіленням винаходу. Сполуки можна застосовувати додатково для боротьби з небажаною рослинністю для багатьох культурних рослин, які зробили толерантними або резистентними до гербіцидів завдяки генетичній обробці або мутації і селекціям. Наприклад, можна обробити культурні рослини, які стали толерантними або резистентними до гербіцидів взагалі або до гербіцидів, які інгібують фермент ацетолактатсинтазу в чутливих рослинах.

Приклади

Наступні приклади представлені для ілюстрації різних аспектів даного винаходу.

1. Одержання етило-К-р'Я'-(4,6-диметоксипіримідин-2-іл)тіокарбамоїл] карбамату

2-аміно-4,6-диметоксипіримідин (5,0 г, 36 ммоль) розчиняють в сухому тетрагідрофурані (ТГФ 35мл), додають етоксикарбонілізотіоціанат (6,4мл, 54ммоль) і дають можливість розчину перемішуватися при кімнатній температурі. Через 24 години розчинник видаляють у вакуумі, а залишок змішують з простим ефіром до утворення кристалічної твердої речовини. Тверду речовину витягують вакуумною фільтрацією і сушать до одержання продукту у вигляді жовто-коричневої твердої речовини (8,9г, 87%) з т.пл. 196-197°C. ¹Н ЯМР (CDCl₃): δ 13,2 (уш.с, 1H); 8,8 (уш.с, 1H); 5,80 (с, 1H); 4,32-4,25 (кв, 2H, J=7,2); 3,93 (с, 3H); 1,30 (т, 3H, J=7,2).

2. Одержання 2-аміно-5,7-диметоксиГ1,2,4,1 триазолоГ1,5-а1піримідину

Етило-Н-[N'-(4,6-диметоксипіримідин-2-іл)-тіокарбамоїл]карбамат (0,50г, 1,7ммоль) змішують з етанолом (5мл). До даної суміші додають гідрохлорид гідроксиламіну (0,12г, 1,7ммоль) і діізопропілетиламін (0,30мл, 1,7ммоль). Одержаній суміші дають можливість перемішуватися при кімнатній температурі. Через 2,5 години до суміші додають додаткову кількість діізопропілетиламіну (0,30мл, 1,7ммоль). Через 48 годин видаляють у вакуумі етанол, а залишок розподіляють між H₂O і Et₂O, щоб одержати порошок. Порошок відфільтровують і сушать до одержання продукту у вигляді жовто-коричневого порошку (0,27г, 82%) з т.пл. 215-220°C. ¹Н ЯМР (DMCO-d₆): δ 6,04 (с, 1H); 5,97 (уш.с, 2H); 4,04 (с, 3H).

3. Одержання N-(5,7-диметокси[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин-2-іл)-2,6-дихлорбензолсульфонаміду (Сполука 1)

2-аміно-5,7-диметокси[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин (0,75г, 3,8ммоль) і 2,6-дихлорбензолсульфонілхлорид (1,86г, 7,6ммоль) змішують в сухому ацетонітрилі (15мл). До даної суміші додають сухий піридин (0,61мл) і сухий ДМСО (54мкл, 0,7ммоль). Суміші дають можливість перемішуватися при кімнатній температурі. Через 24 години розчинник видаляють у вакуумі, залишок розподіляють між CH₂Cl₂ (300мл) і 2N HCl і збирають тверду речовину за допомогою вакуумної фільтрації з одержанням твердої білої речовини А. Cl₂Cl₂ сушать (MgSO₄) і видаляють у вакуумі з одержанням твердої білої речовини В. Як ВЕРХ, так і ЯМР показали, що тверді речовини А і В є необхідним продуктом. Тверді речовини об'єднують, щоб одержати продукт у вигляді білого порошку (1,41г, 92%), т.пл. 211-213°C. Елементний аналіз: обчислено для C₁₃H₁₁Cl₂N₅O₄S: С 38,63; Н 2,74; N 17,33; S 7,93; знайдено: С 38,11; Н 2,68; N 16,83; S 7,77. ¹Н ЯМР (DMCO-d₆): δ 12,4 (уш.с, 1H); 7,64-7,54 (м, 3H); 6,26 (с, 1H); 4,07 (с, 3H); 3,88 (с, 3H).

Інші сполуки Таблиці 1 одержують подібним способом.

4. Одержання гербіцидних композицій у вигляді змочуваного порошку Глину Barden (55,5г), кремнезем HiSil 233 (5,0г), Поліфон Н (лігносульфонат натрію; 7,0г), Степанол МЕ-сухий (лаурилсульфат натрію; 7,9г) і сполуку 1 (20,4г) додають в скляну місткість змішувача Варінга (Waring) на 1 чверть і ретельно перемішують при високій швидкості. Перемішану суміш пропускають (один раз) через лабораторний млин Троста (Trost) з набором протівключених струменів (жиклерів) при 75-80psi (517-551кПа). Одержують змочуваний порошок чудової змочуваності і здатності утворювати суспензію. При розбавленні даного змочуваного порошку водою можна одержати суспензії з відповідними концентраціями для боротьби з бур'янами.

Концентрат водної суспензії

Для одержання концентрату водної суспензії деіонізовану воду (106г), Келзан С (ксантанову смолу 0,3г), Авіцель CL-611 (карбоксилметилцелюлозу 0,4г) і Проксель GXL (1,2-бензізотіазолін-3-он 0,2г) додають в змішувач і перемішують 30хв. Потім в той же самий змішувач додають сполуку 3 (44г), Дарван #1 (нафталінсульфонат 2г), Фоамастер UDB (силіконова рідина 0,2г), Плуронік Р-105 (блок-співполімер етиленоксид/пропіленоксид 20г), фосфорну кислоту (0,02г) і пропіленгліколь (16г) і перемішують протягом 5хв. Вже перемішаний вміст перемелюють в млину Ейгера (Eiger), заповненому 1-1,25мм кульками з скла що не містять свинець (40мл) при 5000об.хв. протягом 30хв. Зовнішнє охолодження в дробарній камері млина Ейгера (Eiger) підтримують при 15°C.

Концентрат суспензії на масляній основі

Додають в скляну місткість змішувача Варінга (Waring) на 1 чверть масло культурних рослин Ексону (Exon's) (145,4г), Амсул ДМАЩБМАР 60 (диметиламінопропанову сіль додецибензолсульфонової кислоти 4,0г) і Атагель 50 (атапульгітову глину 4,0г). Суміш ретельно перемішують при високій швидкості, щоб забезпечити гомогенність. Амсул ДМАААП (DMAР) диспергується насилу, але зрештою утворюються малі гомогенні глобули. Додають Агімул 70-А (етоксильований бісметиленоктилфенол 4,0г) і Емульсоген М (олеїловий спирт-етиленоксид 16,0г) і ретельно перемішують, поки суміш не стане однорідної текстури. Потім підмішують в суміш Клоквінтоцетмексил (5,4г), після чого додають сполуку 15 (21,3г). Одержану перетиранням суміші дисперсію перемелюють в млині Ейгера, використовуючи умови, описані вище для концентрату водної

суспензії.

5. Оцінка післясходової гербіцидної активності

Сім'я зразків рослин, взятих для тестування, засівали на посадочну суміш Grace-Sierra MetroMix®360, що має звичайно pH 6,0-6,8 і вміст органічної речовини близько 30 процентів, в пластмасові горщики з площею поверхні 64 квадратних сантиметра. Щоб гарантувати хорошу схожість і здорові рослини, застосовували обробку фунгіцидом і/або іншу хімічну або фізичну обробку. Рослини росли протягом 7-21 днів в теплиці з приблизно 15 годинним світловим періодом, де підтримували температуру близько 23-29°C протягом дня і 22-28°C протягом ночі. Поживні речовини і воду додавали на регулярній основі, а додаткове освітлення забезпечували за допомогою верхніх металогалогенних ламп потужністю 1000Ват по мірі необхідності. Рослини використали для тестування, коли вони досягали першої або другої справжньої листової стадії.

Зважену кількість кожної сполуки, що тестується, визначену виходячи з самої високої норми для тестування, вміщували в 20 мл скляну пробірку і розчиняли в 4мл 97:3 об'єм/об'єм суміші ацетону і диметилсульфоксиду, щоб одержати концентровані початкові розчини. Якщо сполука, що тестується розчинялася важко, суміш нагрівали і/або обробляли ультразвуком. Одержані концентровані початкові розчини розбавляли водною сумішшю, що містить ацетон, воду, ізопропіловий спирт, диметилсульфоксид, концентрати рослинного масла Aplus 411F і поверхово-активну речовину тритон X-155 (метиленбісдіамілфеноксиполіетоксіетанол) при відношенні 48,5:39:10: 1,5:1,0:0,02об./об., щоб одержати розчини для розпилення відомої концентрації. Розчини, що містять саму високу концентрацію для тестування, одержували розбавленням 2мл аліквот початкового розчину 13мл суміші, а більш низькі концентрації одержували розбавленням відповідно менших порцій початкового розчину. Аліквоти приблизно 1,5мл кожного розчину відомої концентрації розпилювали рівномірно на кожний з горщиків з рослинами, що тестуються, використовуючи розпилювач DeVilbiss, що приводиться в рушення тиском стислого повітря 2-4psi (140-280кПа), для одержання повного покриття кожної рослини. Контрольні рослини обприскували водною сумішшю тим же самим способом. У даних тестах норма нанесення 1ч/млн рівнозначна внесенню приблизно 1г/га.

Оброблені рослини і контрольні рослини вміщували в теплицю, як описано вище, і зволожували підґрунтовым зрошуванням, щоб запобігти змиву сполук, що тестуються. Через 2 тижні визначали візуально стан рослин, що тестуються в порівнянні з станом необроблених рослин і виставляли бал по шкалі від 0 до 100 процентів, де 0 відповідає відсутності пошкоджень, а 100 відповідає повній загибелі рослини. Деякі із сполук, що тестуються, норми витрати, що застосовуються, вид рослини, що тестується і результати приведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Післясходова гербіцидна активність

№ сполуки	Норма витрат, ч/млн	STEME	XANST	CHEAL	IPONE	AMARE	ABUTH	VIOTR	POLCO	ALOMY	SETFA	SORBI	AVEFA
1	7.8	95	85	90	80	90	85	75	95	90	98	90	95
2	15.6	98	70	90	-	95	95	90	98	98	98	100	98
3	3.9	95	75	95	-	98	80	90	98	95	98	70	70
4	3.9	99	70	95	90	100	95	90	95	95	100	95	98
5	62.5	98	100	95	80	100	98	90	98	95	98	100	99
6	31.3	98	95	95	70	100	95	90	98	90	95	95	95
7	62.5	90	40	-	80	95	70	80	85	95	95	80	90
8	31.3	98	100	-	95	100	100	85	98	80	100	80	60
9	62.5	50	70	80	10	70	30	50	50	-	30	30	20
10	7.8	85	50	95	20	85	50	85	85	80	80	85	90
11	62.5	95	100	100	80	100	100	90	100	60	100	50	30
12	62.5	90	100	100	98	100	98	100	98	60	98	90	70
13	31.3	85	90	70	70	95	70	80	80	85	90	90	75
14	7.8	98	100	100	80	100	90	90	90	70	90	70	50
15	7.8	98	90	95	-	98	95	95	98	99	100	98	98
16	125	60	0	40	20	75	10	50	20	60	75	50	50
17	15.6	75	90	100	70	100	78	98	75	90	90	90	90
18	31.3	100	85	95	70	100	90	80	60	65	85	90	50
19	15.6	95	90	95	75	90	75	90	90	80	60	50	50

TEME= мокрець, зірочник середній (*Stellaria media*)

XANST= овечий реп'яшок (*Xanthium strumarium*)

CHEAL= лобода біла (*Chenopodium album*)

IPONE= імпомея плющоподібна (*Ipomoea hederacea*)

AMARE= щириця колосиста (*Amaranthus retroflexus*)

ABUTH= канатник Теофраста (*Abutilon theophrasti*)

VIOTR= фіалка трікольорова, братки (*Viola tricolor*)

POLCO= гірчак виткий (*Polygonum convolvulus*)

ALOMY= лисохвіст мишохвостоподібний (*Alopecurus myosuroides*)

SETFA= мишій (*Setaria faberi*)

SORBI= оранжеве сорго (*Sorghum bicolor*)

AVEFA= дикий овес (вівсюр) (*Avena fatua*)

6. Оцінка передсходової гербіцидної активності

Сім'я видів рослин, бажаних для тестування, засівали в ґрунтову матрицю, приготовану змішуванням сулинистого ґрунту, що містить близько 43 процентів мулу, 19 процентів глини і 38 процентів піску і має рН близько 8,1 і зміст органічної речовини близько 1,5 процентів, і піску у відношенні 70 до 30. Ґрунтову матрицю вміщували в пластмасові горщики з площею поверхні 161 квадратних сантиметрів. Щоб гарантувати хорошу схожість і здорові рослини, застосовували обробку фунгіцидом і/або іншу хімічну або фізичну обробку.

Зважену кількість, що визначається на основі найвищої норми для тестування, кожної сполуки, що тестується вміщували в 20мл скляну пробірку і розчиняли в 8мл 97:3 об'єм/об'єм суміші ацетону і диметилсульфоксиду, щоб одержати концентровані початкові розчини. Якщо сполука, що тестується розчинялася важко, суміш нагрівали і/або обробляли ультразвуком. Одержані початкові розчини розбавляли в співвідношенні 99,9:0,1 сумішшю води і поверхово-активної речовини Твін® 155(складний ефір етоксильованої сорбітанової жирної кислоти), щоб одержати розчини для внесення відомої концентрації. Розчини, що містять найвищу концентрацію для тестування, одержували розбавленням 4 мл аліквот початкового розчину 8,5мл суміші, а більш низькі концентрації одержували розбавленням відповідно менших порцій початкового розчину. Аліквоти по 2,5мл кожного розчину відомої концентрації розпилювали рівномірно на ґрунт кожного засіяного горщика, використовуючи 5,0мл скляний шприц Cornwall, оснащений зонтичною форсункою TeeJet T-3, для одержання повного покриття ґрунту в кожному горщику. Контрольні горщики обприскували водною сумішшю тим же самим способом. Найвищої норми витрати 4,48кг/га досягали, коли застосовували 50мг сполуки, що тестується.

Оброблені горщики і контрольні горщики вміщували в теплицю з приблизно 15 годинним світловим періодом, де підтримували температуру близько 23-29°C протягом дня і 22-28°C протягом ночі. Поживні речовини і воду додавали на регулярній основі, а додаткове освітлення забезпечували за допомогою верхніх металогалогенних ламп потужністю 1000Ват по мірі необхідності. Воду додавали при зрошуванні зверху. Через 3 тижні візуально визначали стан рослин, що тестуються, які зійшли і росли, в порівнянні з станом необроблених рослин, які зійшли і росли, і оцінювали по шкалі від 0 до 100 процентів, де 0 відповідає відсутності пошкодження, а 100 відповідає повній загибелі або відсутності сходів. Деякі з тестованих сполук, норми витрати, що застосовуються, види рослин, що тестуються і результати приведені в Таблиці 3.

Таблиця 3

Передсходова гербіцидна активність

№ сполуки	Норма витрат, г/га	XANST	CHEAL	IPONE	AMARE	ABUTH	EPHHL	ALOMY	ECHCG	DIGSA	SETFA	SORBI	AVEFA
1	17.5	100	98	80	100	99	70	100	98	98	95	98	100
2	17.5	80	-	85	100	75	85	100	60	80	100	95	75
3	17.5	100	-	98	100	100	90	100	100	100	100	100	95
4	17.5	85	-	98	99	98	98	100	100	100	99	100	100
5	70	85	-	75	99	95	90	100	98	99	98	95	99
6	35	70	-	50	98	98	80	100	90	100	98	95	90
7	70	0	-	10	100	0	20	100	20	40	100	95	70
8	17.5	80	100	90	100	85	90	95	100	185	100	95	30
9	70	0	30	30	40	20	0	0	0	0	20	0	0
10	3.5	-	90	0	98	60	40	30	80	0	40	100	80
11	17.5	90	100	98	100	100	90	100	100	100	100	90	60
12	17.5	80	100	90	98	70	90	70	100	80	90	98	30
13	35	50	95	50	95	60	50	95	80	100	95	95	85
14	17.5	70	95	75	95	85	85	80	80	80	85	85	60
15	17.5	95	100	95	70	95	98	100	98	98	100	100	98
16	140	40	20	0	85	20	0	40	0	0	10	40	30
1-7	17.5	65	100	60	100	75	100	99	100	100	100	99	90
18	35	70	100	90	100	95	70	100	90	100	100	100	70
19	35	85	100	50	100	80	50	100	70	80	30	60	60

XANST= овечий реп'яшок (*Xanthium strumarium*)

HEAL= лобода біла (*Chenopodium album*)

IPONE= іпомея плющоподібна (*Ipomoea hederacea*)

MARE= щириця колосиста (*Amaranthus retroflexus*)

ABUTH= канатник Теофраста (*Abutilon theophrasti*.)

SORBI= оранжеве сорго (*Sorghum bicolor*)

EPHHL= молочай різнолистий (*Euphorbia heterophylla*)

AVEFA= дикий овес (вівсюг) (*Avena fatua*)

ALOMY= лисохвіст мишохвостоподібний (*Alopecurus myosuroides*)

ECHCG= півняче [кур'яче] просо (*Echinochloa crusgalli*)

DIGSA= росичка кров'яна (*Digitaria sanguinalis*)

SETFA= щетинник (*Setaria faberi*)

7. Оцінка післясходової гербіцидної активності з антидотом

Заздалегідь приготованими, матеріалами, що використовуються для тестування були наступні: сполука 15 у вигляді 30га.і./л емульгованого концентрату (Зваг.% сполуки 15,3ваг.% агримеру АЛ-10 (співполімеру 1-етеніл-2-піролідину і 1-бутена), 94% N-метилпіролідону мас/мас.) і клоквінтуцет-мексил (CQC) у вигляді 120га.і./л емульгованого концентрату (12ваг.% клоквінтуцет-мексилу, 2,5ваг.% токсимолу Д, 2,5ваг.%

токсимулу Н [суміш додецилбензолсульфонату кальцію плюс етоксилати касторової олії, нонілфенолетоксилат і блок-співполімери ЕО-ПО] 83% ароматик 200мас/мас). Початкові розчини приготованих матеріалів розбавляли дистильованою водою. Необхідні розчини для розпилення одержували, додаючи визначені аліквоти розбавлених початкових матеріалів до розчину, що містить дистильовану воду і поверхово-активну речовину Х-77 в кількості 0,25% об./об. Розчини наносили, використовуючи механічний розпилювач, відкалібрований для доставки об'ємуносія 187л/га, з тиском в форсунці (плоскі лопаті) 276кПа.

Оцінку знищення бур'янів і пошкодження культурних рослин проводили 3 тижні опісля після нанесення. Пошкодження рослин візуально оцінювали по шкалі від 0 до 100%, де 0 дорівнював відсутності пошкодження, а 100 дорівнювало повній загибелі рослин. Одна із сполук, що тестуються, норми витрати, що застосовуються, види рослин, що тестуються і результати приведені в таблиці 4.

Таблиця 4

№ сполуки	Норма витрати г/га	TRZAS	AVEFA	LOLMU	ALOMY	APSEV	SET VI
		% пошкодження	% знищення, через 3 тижні			після нанесення	
15	25	47	99	99	99	100	99
15+CQC (1:1)	25	5	92	95	95	100	98
15+CQC (1:5)	25/	0	90	92	94	97	99

Код	Наукова назва	Звичайна назва
TRZAS	Triticum aestivum	Ярова пшениця
AVEFA	Avena fatua	Дикий овес (вівсюг)
LOLMU	Lolium multiflorum	Пажитниця багатоквітова
ALOMY	Alopecurus myosuroides	Лисохвіст мишехвостоподібний
APSEV	Apera spica-venta	Метлюг польовий
SETVI	Setaria viridis	Щетинник зелений