

(19)



(10) **LT 3014 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3014**

(51) Int.Cl.⁵: **A01N 41/06,
A01N 43/40,
A01N 43/48**

(21) Paraiškos numeris: **IP130**

(22) Paraiškos padavimo data: **1992 09 22**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 04 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1994 08 25**

(72) Išradėjas
Tariq Arthur Andrea, US
Paul Helao-Tsang Liang, US

(73) Patent savininkas:
E.I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, US

(74) Patentinis patikėtinis:
Ljudmila Gerašimovič, 9, Basanavičiaus 16/5-41, 2009 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Herbicidinis piridino sulfonamidas

(57) Referatas:

Herbicidinis piridino sulfonamidas, jo kompozicijos ir panaudojimo būdas pelinio pašiaušėlio augimo apribojimui javų pasėliuose ir bendram augalų vegetacijos apribojimui.

Šis išradimas yra susijęs su tam tikru sulfonamidiniu arba sulfonilkarbamidiniu junginiu, pasižyminčiu herbicidinėmis savybėmis, jo kompozicijų taikymu žemės ūkyje bei panaudojimo kaip bendro arba selektyvaus herbicido, vartojamo prieš sudygmą arba po sudygimo, metodu.

Egzistuoja pastovus naujų medžiagų, efektyviai kontroliujančių nepageidaujamą augmenijos vegetaciją, poreikis. Bendriausiu atveju yra siekiama, kad tokios medžiagos selektyviai kontroliuotų piktžolių augimą naudinguose pasėliuose, tokiuose kaip medvilnė, ryžiai, kukurūzai, kviečiai, soja ir pan. Nekontroliojamas piktžolių augimas tokiuose pasėliuose gali sąlygoti didelius nuostolius, sumažinančius pelną augintojui ir padidinančius kainą vartotojui. Kitais atvejais yra reikalingi herbicidai, kurie gali kontroliuoti visos augmenijos vegetaciją. Tokių sričių pavyzdžiai, kur reikalinga kontroliuoti visos augmenijos vegetaciją, yra geležinkelių zonos, saugojimo rezervuarų ir pramoninių sandėlių aplinka. Nežiūrint į tai, kad egzistuoja daug komerciškai prieinamų produktų, naudojamų šiems tikslams, yra tęsiamos efektyvesnių, pigesnių ir nekenksmingų aplinkai tokių produktų paieškos.

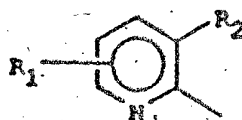
"Sulfonilkarbamidiniai" herbicidai, kurie bendru atveju turi savo sudėtyje sulfonilkarbamidinį tiltelį - $\text{SO}_2\text{NHCONH}-$, jungiantį du aromatinis arba heterociklinius žiedus, priklauso ypatingai stipriai veikiančių herbicidų grupei, atrastai pastaraisiais metais.

Ši paraiška dalinai yra JAV Patentinės paraiškos, serijos Nr.07/666.109, paduotos 1991 m. kovo 7d. tęsinys.

Paraiška WO 88/042977 apima herbicidinius
piridinsulfonilkarbamidus, kurių formulė



10 kur J yra vienas iš



15

R_1 yra R_f arba R_g ;

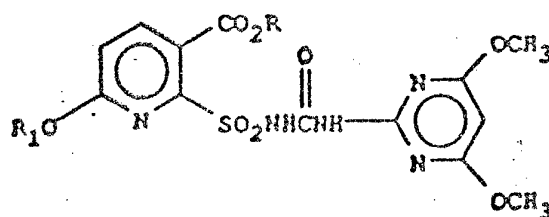
R_g yra vienas iš C_1 - C_3 alkilhalogenidų; ir

R_2 yra vienas iš CO_2R_g .

20 Nors junginys, aprašomas išradime, įeina į
aukščiau išvardintą grupę, jis čia atskirai
neapibrėžiamas.

Paraiška EP-327.251 apima piridinsulfonilkarbamidus,
kurių bendra formulė

25



30

kur

R yra C_1 - C_3 alkilo; ir

R_1 yra C_1 - C_2 alkilo fluoridai

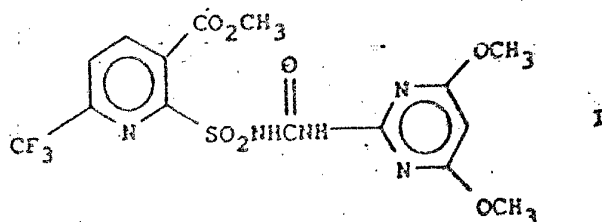
ir jų panaudojimą pelinio pašiaušėlio augimo

35

apribojimui.

Šis išradimas susijęs su formule I pažymėtu junginiu

5

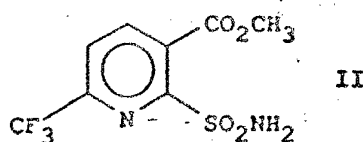


10 ir jo druskomis, hidratais ir žemesniųjų alkoholių kompleksais, taikytiniais žemės ūkyje.

Išradime aprašytas junginys yra labai aktyvus herbicidas, naudojamas prieš augalams sudygstant ir/ arba po jų sudygmio, taikomas pelinio pašiaušėlio
15 augimo apribojimui. Jis ypatingai naudingas selektyviam pelinio pašiaušėlio augimo apribojimui javų pasėliuose.

Šis išradimas taip pat apima naują junginį, pažymėtą formule II, kuris yra naudingas tarpinis produktas,
20 gaunant junginį pažymėtą formule I.

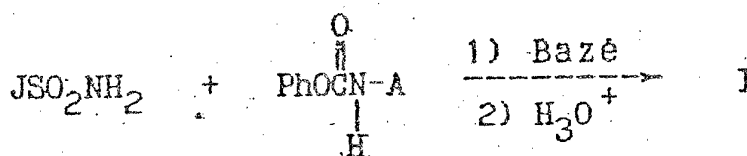
25



Sintezė

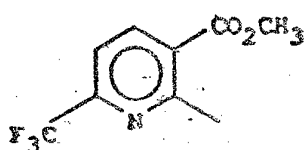
Junginys, pažymėtas formule I, gali būti susintetintas
30 vienu ar keliais pagrindiniais būdais, aprašytais JAV patente 4.774.337, arba pagal reakcijų schemas, pavaizduotas lygtimis 1a ir 1b. Sulfonamido II reakcija su atitinkamos karboninės rūgšties IIIa feniloesteriu, esant įvairioms bazėms, tokioms kaip tretiniai aminai,
35 pavyzdžiui, 1,8-diazobiciklo[5.4.0] undek-7-enas (DBU), pavaizduota lygtyje 1a.

Lygtis 1a



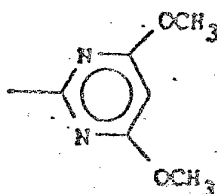
kur

J yra



: ir

A yra

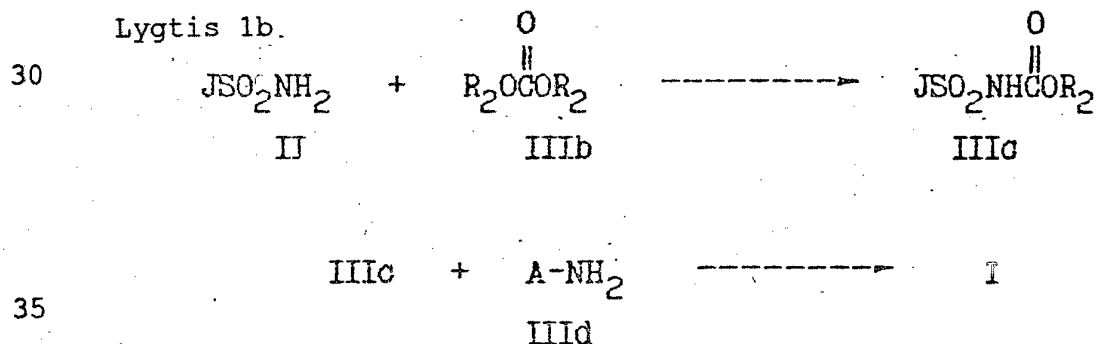


Reakciją, pavaizduotą lygtimi 1a yra geriausia vykdyti inertiųjų dujų atmosferoje 0,5-24 valandas 25°C temperatūroje, naudojant tokius tirpiklius kaip dioksanas, tetrahidrofuranas, dimetilformamidas, dimetilacetamidas arba acetonitrilas, bet nebūtinai jais apsiribojant, kaip aprašyta Europos patentinėje paraiškoje Nr. 70.804 (paskelbta 1983m. sausio 26d.). Reakciją naudinga vykdyti, dalyvaujant kokiai nors bazei. Ypatingai tinkančios bazės yra 1.5-diazobiciklo[4.3.0]-non-5-enas (DBN), 1.5-diazobiciklo[5.4.0] undek-5-enas (DBU) arba trietilaminas. Reakcijos produktą, pažymėtą formule I, patogu išskirti parūgštinus reakcijos tirpalą praskiesta druska rūgštimi arba ekstrahuojant

patogu išskirti parūgštinus reakcijos tirpalą
 praskiesta druskos rūgštimi arba, ekstrahuojant
 vandeninį sluoksnį tirpikliu, tokiu kaip metileno-
 chloridas arba etiloacetatas. Nugarinus tirpiklį iki
 5 sausumo, gaunamas norimas produktas. Fenilkarbamatas
 gali būti susintetintas, veikiant atitinkamą
 heterociklinį aminą, pažymėtą formule $A-NH_2$
 difenilkarbonatu arba fenilchloroformiatu, dalyvaujant
 bazėms, tokioms kaip natrio hidridas, piridinas arba
 10 kalio karbonatas, esant katalitiniam katalizatoriaus,
 tokio, kaip 4-dimetilaminopiridinas, kiekiui. Mišinys
 maišomas 12-36 valandas $25-65^{\circ}C$ temperatūroje
 atitinkamame tirpiklyje, tokiame kaip
 tetrahidrofuranas

15

Junginys, pažymėtas formule I, taip pat gali būti
 susintetintas, reaguojant atitinkamiems
 arilsulfonilkarbamatom, pažymėtais formule IIIc, su
 heterocikliniais aminais IIId, kaip parodyta lygtyje
 20 1b. Ši reakcija gali būti vykdoma, esant įvairioms
 bazėms, kaip pavaizduota lygtyje 1a, arba
 paprasčiausiai, virinant atitinkamame aukštai
 verdančiame tirpiklyje, tokiame kaip dioksanas.
 Arilsulfonilkarbamatai gali būti susintetinti,
 25 reaguojant sulfonamidui II su fenil- arba
 alkilkarbonatais IIIb (arba atitinkamais
 chloroformiatais), esant įvairioms bazėms.



R_2 yra fenilas arba C_1-C_4 alkilas; ir

Reikalingas sulfonamidas, pažymėtas formule II, gali būti susintetintas vienu iš metodų, pavaizduotų žemiau pateiktomis lygtimis 2 ir 3.

- 5 2 lygtis aprašo sulfonilchlorido (Formulė IV) reakciją su amoniaku, kurios metu gaunamas sulfonamidas, pažymėtas formule II.

2 lygtis

10



15 kur

J yra kaip aukščiau pažymėtas.

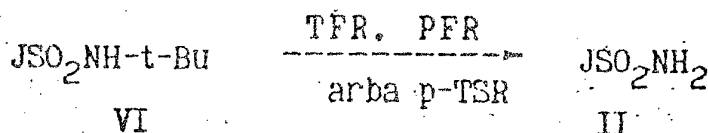
- 20 Aminolizės reakcija, aprašoma 2 lygtimi, yra vykdoma - 30-25°C temperatūroje, pridedant mažiausiai du molinius ekvivalentus bėvandenio amoniako arba koncentruoto amonio hidroksido, į sulfonilchlorido (IV) tirpalą atitinkamame tirpiklyje, tokiaime kaip dietilo eteris, tetrahidrofuranas arba metileno chloridas. Reikalingas
- 25 sulfonamidas, pažymėtas formule II, yra išskiriamas arba filtruojant. Šiuo atveju pašalinis produktas amonio chloridas yra pašalinamas plaunant vandeniu, arba, ekstrahuojant tinkamu organiniu tirpikliu, tokiu kaip metileno chloridas ar etilo acetatas. Nugarinus
- 30 tirpiklį iki sausumo, gaunamas produktas II, kuris yra paprastai pakankamai švarus, kad gali būti tiesiogiai naudojamas sekančioje stadijoje.

- 35 Sulfonamidas, pažymėtas formule II taip pat gali būti susintetintas kaip parodyta 3 lygtyje, veikiant atitinkamą N-tret-butilsulfonamidą VI su atitinkama

rūgštimi, tokia kaip trifluoroacto (TFR), polifosforo (PFR), arba p-toluolsulforūgštimi (p-TSR).

Lygtis 3

5



10 kur

J yra kaip aukščiau pažymėta.

15 Reakciją, aprašomą 3 lygtimi, patogų vykdyti, maišant junginio, pažymėto formule VI, tirpalą trifluoroacto rūgšties pertekliuje (apytiksliai 0,3M) prie 25°C 1-72 valandas. Po to, reikalingas sulfonamidas, pažymėtas formule II, išskiriamas, pašalinant lakias medžiagas vakuume ir iškristalinant iš atitinkamo tirpiklio, tokio kaip dietilo eteris, 1-chlorobutanas, arba etilo acetatas. Kitu atveju, N-tret-butilsulfonamidas, pažymėtas formule VI, gali būti veikiamas katalitiniu p-toluolsulforūgšties monohidrato kiekiu, virinant 1-6 valandas tokiuose tirpikliuose kaip toluolas arba ksilolas. Gautas produktas išskiriamas taip kaip aprašyta aukščiau. Apie polifosforinės rūgšties naudojimą N-tret-butilsulfonamido deblokavimui, žr., J. G. Lombardino, J. Org. Chem., 1971, 36, 1843-1845: apie trifluoroacto rūgšties panaudojimą, žr., J.D. Catt and W.L. Matier, J.Org.Chem., 1974, 39, 566-568.

20

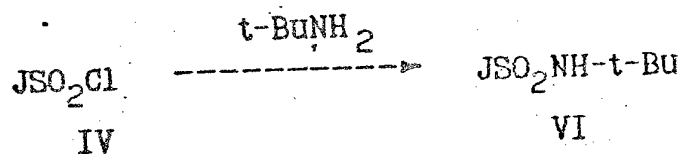
25

30

Sulfonamidas, pažymėtas formule VI, gali būti gautas, reaguojant sulfonilchloridui, pažymėtu formule IV su tret-butilamino pertekliumi, kaip parodyta lygtyje 4.

35

4 Lygtis



5

kur

J yra kaip pažymėta aukščiau.

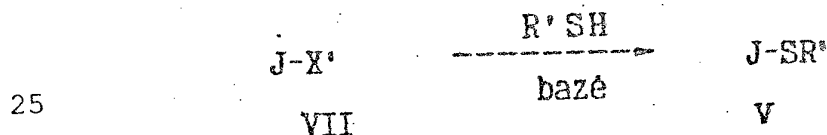
- 10 Sulfonilchloridas, pažymėtas formule IV, gali būti gaunamas pagal metodiką, pateiktą JAV patente 4.456.469, arba remiantis metodika, pateikta JAV patente 4.741.764, kuri aprašo merkpto- arba arilmetiltio-junginių pavertimą į sulfonilchloridus, veikiant hipochlorito tirpalu.

15

- Sulfidai, pažymėti formule V, gali būti gaunami, reaguojant halogeniniams piridino dariniams, pažymėtiems Formule VII su atitinkamu merkaptanu, dalyvaujant bazėms, kaip aprašyta JAV patente 4.456.469 ir parodyta 5 lygtyje.

20

5 Lygtis



25

kur

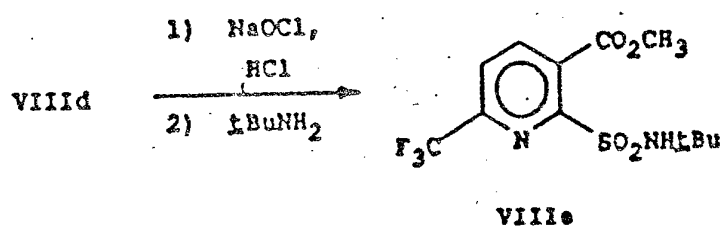
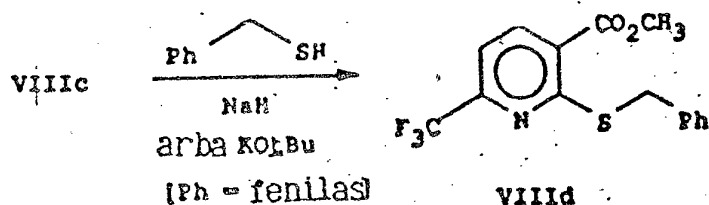
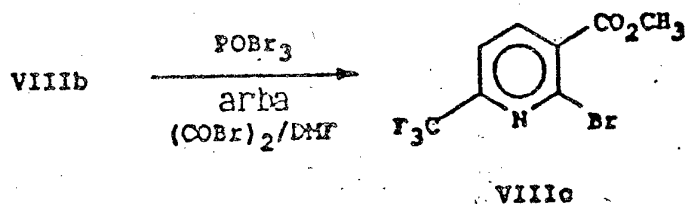
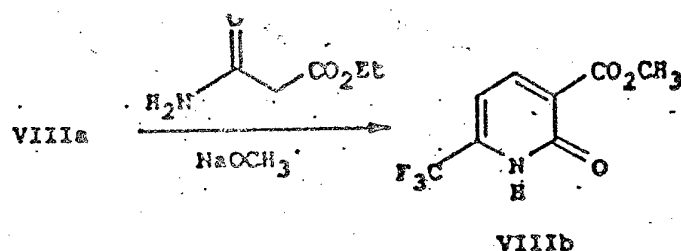
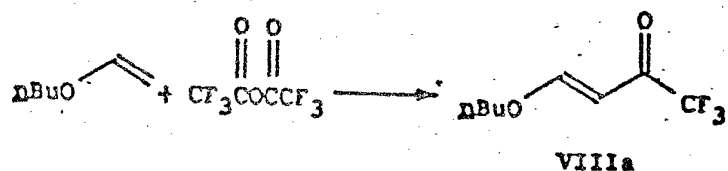
- 30 X' yra F, Cl, Br; ir
R' yra C1-C4 alkilas arba benzilas.

35

Sulfonamido, pažymėto formule VIIIe, gavimo metodas parodytas 6 lygtyje. Tarpinis trifluorometilketonės VIIIa yra gaunamas pagal Lang et al., Hely. Chim. Acta. 1988, 71, 596-601, aprašytą metodiką. Pakeitus šią metodiką, VIIIa yra toliau veikiamas etilmalono

rūgšties monoamidu (arba etilkarbamoilacetatu), dalyvaujant natrio metilatui, siekiant gauti trifluorometil-piridinono metilo esterį VIIIb. Šildant VIIIb su fosforo oksibromidu arba oksalilbromidu/dimetilformamidu (DMF) metileno chloride, gaunamas brompiridinas VIIIc. Toliau sekanti sulfonamido VIIIe ir benzilsulfido VIIId sintezė atliekama kaip aprašyta aukščiau.

Lygtis 6



Kaip herbicidai, naudojami žemės ūkyje, yra tinkamos ir junginio, pažymėto formule I, druskos, kurios gali būti gaunamos visa eilė žinomų būdų. Pavyzdžiui, metalų druskos gali būti gaunamos, veikiant junginį, pažymėtą formule I, šarminių arba šarminių žemės metalų druskomis, turinčiomis pakankamai bazinį anijoną (pvz., hidroksidą, alkoksidą, karbonatą arba hidroksidą). Ketvirtinės amonio druskos gali būti gaunamos analogišku būdu.

Junginio, pažymėto formule I, druskos, gali būti taip pat gaunamos, pakeičiant vieną katijoną kitu. Pavyzdžiui, katijonų pakeitimas gali būti atliekamas tiesiogiai, veikiant junginio, pažymėto formule I, druskos tirpalą (pvz., šarminio metalo arba ketvirtinio amonio druskos) kitu tirpalu, turinčiu katijoną, kurį norime įvesti. Šis metodas yra labiausiai tinkamas, kada susidaranti druska, turinti pakeisti katijoną, yra netirpi ir gali būti atskirta filtruojant.

Pakeitimas taip pat gali būti atliekamas, praleidžiant vandeninį junginio, pažymėto formule I, druskos tirpalą (pvz., šarminio metalo arba ketvirtinio amonio druskos) per kolonėlę su katijonitine derva, nulygsvarintą katijonais, kuriuos norime įvesti į pradinę druską, ir feikalingas produktas tiesiogiai eiliuojamas iš kolonėlės. Šis metodas yra ypač naudingas, kada susidaranti druska yra tirpi vandenyje, pvz., kalio, natrio arba kalcio druskos.

Druskos, gaunamos pridedant rūgšties, aprašytos šiame išradime, gali būti susintetinamos, reaguojant junginiui, pažymėtam formule I, su atitinkamomis rūgštimis, pvz., p-toluolsulforūgštimi, trichloractorūgštimi ir pan.

Junginių, pateiktų šiame išradime, gavimas toliau iliustruojamas sekančiais atskirais pavyzdžiais. Temperatūra yra pateikiama Celsijaus laipsniais, sutrumpinimai, aprašant branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektrus yra sekantys:

5 S-singletas, d-dubletas, t-tripletas, m-multipletas, signalų padėtis išreikšta milijoninėmis dalimis i silpnesnio lauko pusę, atskaitant nuo vidinio tetrametilsilano standarto. Infraraudonojo (IR) spektro

10 signalų pozicijos yra pateiktos atvirkštiniais centimetrais (cm^{-1}).

PAVYZDYS 1

15 Metil-1, 2-dihidro-2-oksi-6-(trifluorometil)-3-piridin-karboksilato (VIIIb) gavimas

I maišomą tirpalą, gautą ištirpinus 10 ml metanolio 2,0 g (0,0102 mol) 4-butoksi-1, 1, 1-trifluoro-3-buten-2-

20 ono (VIIIa) ir 1,3 g (0,0102 mol) etilmalonato monoamido, pridedama 2,2 ml (0,0102 mol) 25% natrio metilato tirpalo metanolyje. Tirpalas virsta tiršta geltona suspensija, kuri virinama su grįžtamu šaldytuvu per naktį. Po to suspensija atšaldoma iki kambario

25 temperatūros, išpilama į vandenį, parūgštinama 1N druskos rūgštimi ir ekstrahuojama metileno chloridu. Sumaišytas organinis sluoksnis praplaunamas druskos tirpalu, išdžiovinamas magnio sulfatu ir, nugarinus tirpiklį, gaunama 1,7 g (74%) kietos geltonos

30 medžiagos. L.t. 63-64°C; ^1H BMR (CDCl_3) @ 4,0 (3H, s), 7,33 (1H, d, J = 8 Hz), 8,4 (1H, d, J = 8 Hz); IR (mineralinė alyva) 3080, 1675 (br), 1605, 1450, 1375 cm^{-1} .

PAVYZDYS 2A

Metil-2-brom-6-(trifluorometil)-3-piridin-karboksilato
(VIIIc) gavimas

5

Suspenzija, paruošta iš 22,0 g (0,100 mol) 1 pavyzdyje gauto produkto ir 28,7 g (0,100 mol) fosforo oksibromido kaitinama prie 75-120°C 45 minutes, panaudojant alyvos vonią. Reakcijos indas taip pat
10 sujungiamas su drekseliu, pripildytu vandens, skirtu sugaudyti išsiskiriančius pašalinius dujinius produktus. Po to mišinys atšaldomas iki kambario temperatūros, praskiedžiamas vandeniu ir ekstrahuojamas metileno chloridu. Apjungus organinius sluoksnius, praplaunama
15 praskiestu natrio bikarbonato tirpalu, druskos tirpalu, išdžiovinama magnio sulfatu ir išgarinama, kol susidaro alyva, kuri toliau gryninama pagreitintos chromatografijos pagalba, naudojant 20% etilo acetatą/petrolio eterį kaip eliuentą, ir gaunama 3,8 g
20 (13%) alyvos, ^1H BMR (CDCl_3) @ 4,0 (3H, s), 7,72 (1H, d, $J=8$ Hz); IR (kietoje fazėje) 1740, 1590, 1455, 1335, 1275, 1140, 1100, 1050 cm^{-1} .

PAVYZDYS 2b

25

Metil-2-bromo-6-(trifluorometil)-3-piridin-karboksilato
(VIIIc) gavimas

30

I maišomą tirpalą, gautą ištirpinus 2 g (0,0091 mol) pagal 1 pavyzdį gauto produkto 25 ml metileno chlorido, azoto atmosferoje pridedama 0,92 ml (0,0118 mol) dimetilformamido, po to dar 1,57 ml (0,011 mol) oksialilbromido, kuris sukelia egzoterminę reakciją, (temperatūra pakyla iki 35°C) ir dujų išsiskyrimą,
35 kuris tęsiasi kol sudedamas visas oksalilas. Reakcijos mišinys atšaldomas iki kambario temperatūros ir sudedamas likęs oksalilas. Tirpalas 1 valandą maišomas

kambario temperatūroje, kurios metu atsiranda oranžiniai-geltona suspensija. Reakcijos mišinys virinamas 3 valandas, atšaldomas iki kambario temperatūros ir maišomas per naktį. Papildomai
 5 pridedama 0,79 ml (0,0055 mol) oksalilbromido ir 0,46 ml (0,0055 mol) dimetilformamido ir virinama 5 valandas. Reakcijos mišinys išpilamas į apytiksliai 50 ml vandens ir pridedama 150 ml eterio. Organinis sluoksnis atskiriamas, praplaunamas druskos tirpalu,
 10 išdžiovinamas virš magnio sulfato, išgarinama iki alyvos, kuri gryninama greitos chromatografijos pagalba, naudojant 20% etiloacetatą/heksaną kaip eliuentą ir gaunama 1,53 g (55%) alyvos, kurios BMR spektras panašus į 2a pavyzdyje aprašytą, išskyrus tai,
 15 kad stebima apie 10% dimetiloksalato priemaišos.

PAVYZDYS 3a

Metil-2-[(fenilmetil)tio]-6-(trifluorometil)-3-
 20 piridinkarboksilato (VIIId) gavimas

Į maišomą suspensiją, gautą suspendavus 0,28 g (0,008 mol) 60% natrio hidrido (mineralinėje alyvoje, po to praplaunama heksanu) 7 ml sauso dimetilformamido, prie
 25 0°C azoto atmosferoje pridedama 0,8 ml (0,0067 mol) benzilmerkaptano, sekant, kad temperatūra nepakiltų aukščiau 10°C. Suspensija pašildoma iki kambario temperatūros ir dar maišoma 45 minutes, po to vėl atšaldoma iki 0°C. Tada sulašinamas tirpalas, gautas
 30 ištirpinus 2 g (0,0067 mol) medžiagos, paruoštos pagal 2a arba 2b pavyzdžius, 5ml sauso dimetilformamido, ir maišoma 30 minučių prie 0°C. Reakcijos mišinys išpilamas į ledinį vandenį ir ekstrahuojamas eteriu. Organiniai sluoksniai apjungiami, praplaunama druskos
 35 tirpalu, išdžiovinama magnio sulfatu ir išgarinus gaunama 2,3 g (100%), ¹H BMR (CDCl₃) @ 3,94 (3H, s), 4,43 (2H, s), 7,2-7,6 (6H, m), 8,38 (1H, d, J=8 Hz).

PAVYZDYS 3b

Metil-2-[(fenilmetil)tio]-6-(trifluorometil)-3-
5 piridinkarboksilato (VIIIId) gavimas

I suspensija, gautą suspendavus 6,55 g (0,0584 mol) kalio-tret-butoksido 60 ml sauso dimetilformamido, azoto atmosferoje prie 0°C pridedama 6,84 ml (0,0584
10 mol) benzilmerkaptano ištirpinto 20 ml dimetilformamido, sekant, kad temperatūra nepakiltų aukščiau 15°C. Tada sulašinamas tirpalas, gautas ištirpinus 20ml sauso dimetilformamido 15,83 g (0,053
15 mol) medžiagos, paruoštos pagal 2a arba 2b pavyzdžius, palaikant 0°C temperatūrą ir po to maišoma dar 30 minučių prie 0°C. Reakcijos mišinys išpilamas į ledinį vandenį ir ekstrahuojamas eteriu. Organiniai sluoksniai apjungiami, praplaunama vandeniu, druskos tirpalu, išdžiovinama magnio sulfatu ir išgarinus gaunama 17,84
20 g (100%) medžiagos. ¹H BMR spektras yra panašus kaip pavyzdyje 3, IR (kietoje fazėje) 1725, 1675, 1575, 1153, 850 cm⁻¹.

PAVYZDYS 4

25

Metil-2-[[(1,1-dimetiletil)amino]-sulfonil]-6-
(trifluorometil)-3-piridinkarboksilato (VIIIe) gavimas

I maišomą mišinį, susidedantį iš 75 ml metileno chlorido, kuriame ištirpinta 2,3 g (0,007 mol)
30 medžiagos, paruoštos pagal 3a arba 3b pavyzdžius, ir 35 ml vandens, atšaldžius iki 0°C, pridedama 2,1 ml (0,025 mol) koncentruotos druskos rūgšties ir sulašinama 36 ml (0,0245 mol) 5% natrio hipochlorito tirpalo, sekant,
35 kad temperatūra nepakiltų aukščiau 10°C. Pamaišius dar 15 minučių prie 0°C, reakcijos mišinys išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas metileno chloridu. Organiniai

sluoksniai apjungiami, praplaunama druskos tirpalu, išdžiovinama magnio sulfatu ir nufiltruojama. Maišant, i atšaldytą iki -70°C filtratą, azoto atmosferoje, sulašinama 2,6 g (0,035 mol) tret-butilamino. Mišinys
5 pašildomas iki -30°C , išpilamas i vandenį ir ekstrahuojamas metileno chloridu. Organiniai sluoksniai apjungiami, praplaunami druskos tirpalu, išdžiovinama magnio sulfatu ir išgarinama. Išgryninus greitės chromatografijos pagalba, naudojant 20% etilo
10 acetatą/petrolio eterį kaip eliuentą gaunama 1,07 g (45%) kietos medžiagos. L.t. $76-83^{\circ}\text{C}$; ^1H BMR (CDCl_3) @ 1,25 (9H, s), 4,0 (3H, s), 5,35 (NH), 7,9 (1H, m); IR (mineralinė alyva) 3320, 1745, 1335, 1140 cm^{-1} .

15 PAVYZDYS 5

Metil-2-(aminosulfonil)-6-(trifluorometil)-3-piridinkarboksilato (II) gavimas

20 Tirpalas, gautas ištirpinus 40 ml trifluoroacto rūgštyje 0,95 g (2,79 mol) medžiagos, paruoštos pagal 4 pavyzdyje pateiktą metodiką, maišomas kambario temperatūroje per naktį. Po to, tirpalas išgarinamas, gauta alyva išsodinama eteriu ir gaunama 0,46 g (58%)
25 kietos medžiagos. L.t. $187-188^{\circ}\text{C}$. ^1H BMR (CDCl_3) @ 4,05 (3H, s), 5,5 (NH_2), 7,95 (1H, d, $J=8$ Hz), 8,35 (1H, d, $J=8$ Hz); IR (mineralinė alyva) 3390, 3280, 1725, 1340, 1140 cm^{-1} .

30 PAVYZDYS 6

Metil-2[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)amino] - karbonil] amino] sulfonil] -6-(trifluorometil)-3-pirimidinkarboksilato (I) gavimas

35

I maišomą tirpalą, gautą ištirpinus 0,5 ml 0,05 g (0,175 mmol) produkto, gauto pagal 5 pavyzdį, ir 0,06 g

(0,211 mmol) fenil(4,6-dimetoksipirimidin-2-il) karbamato sulašinama 0,028 g (0,185 mmol) 1,8-diazobiciklo[5,4,0,]undek-7-eno ir maišoma 15 minučių. Tirpalas praskiedžiamas vandeniu, parūgštinamas 1 N druskos rūgštimi ir ekstrahuojamas metileno chloridu. Organiniai sluoksniai apjungiami, praplaunama druskos tirpalu, išdžiovinama virš magnio sulfato ir išgarinama iki alyvos, kurią išsodinus eteriu, gaunama 0,03 g (54%) kietos medžiagos. L.t. 130-137°C. ¹H BMR (CDCl₃) @ 3,96 (6H, s), 4,05 (3H, s), 5,82 (1H, s), 7,3 (NH), 7,93 (1H, d, J=apytiksliai 8Hz), 8,4 (1H, d, J=apytiksliai 8 Hz), 13,1 (NH); IR (mineralinė alyva) 3180, 1745, 1370, 1140, cm⁻¹.

15 PAVYZDYS 7

Metil-2-[[[(4,6-dimetoksi-2-piridinil)amino] karbonil] - amino] sulfonil] -6-(trifluorometil)-3-pirimidinkarboksilato natrio druskos (II) gavimas

20

I maišomą tirpalą, gautą ištirpinus 75 ml dimetilformamido 50 g (0,175 mol) metil-2-(aminosulfonil)-6-(trifluorometil)-piridinkarboksilato ir 55,0 g (0,200 mol) fenil-4,6-dimetoksi-pirimidin-2-il-karbamato, kambario temperatūroje, pridedama 30 ml trietilamino. Ištirpus kietoms medžiagoms, gintarinės spalvos tirpalas praskiedžiamas 150 ml metanolio. I gautą tirpalą kambario temperatūroje lėtai supilama 40 g (0,185 mol) 25% natrio metilato. Supylus 10 g natrio metilato, i tirpalą įnešamas 1 g anksčiau paruoštos, pavadinime nurodytos medžiagos kaip kristalizacijos užuomazgos. Susidariusios nuosėdos atšaldomos iki 10°C ir maišoma 30 min. Nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos šaltu metanolio (2x50ml) ir gaunama 75,7 g kietos medžiagos, lyd. temp. 176-177°C (suskyla). Nuosėdų sudėtyje buvo 3,0% vandens (nustatyta Karlo Fišerio titravimo metodu) ir 89,2% tikslinės medžiagos,

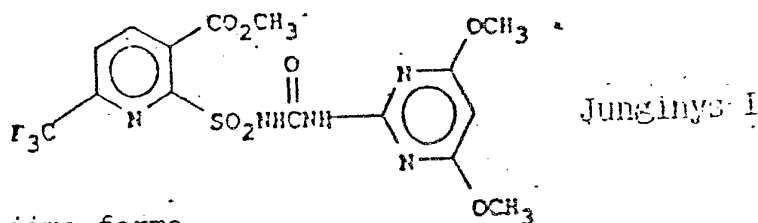
nurodytos pavadinime (aukšto slėgio skystinės chromatografijos duomenys). Išėiga, įskaitant metil-2-(aminosulfonil)-6-(trifluormetil)-3-piridin-karboksilatą ir pridėtą kristalizacijos užuomazgą sudarė 81,4%.

PAVYZDYS 8

Metil-2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)amino] karbonil] -amino] sulfonil] -6-(trifluorometil)-3-pirimidinkarboksilato natrio druskos gavimas

I tirpalą gautą 40 ml metanolio ištirpinus 9,5 g (0,021 mol) metil-2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)amino] karbonil] amino] -sulfonil] -6-(trifluorometil)-3-piridinkarboksilato, pridedama 5,0 ml (0,023 mol) 25% natrio metilato tirpalo metanolyje. Susidariusi skysta masė maišoma kambario temperatūroje 40 min., nufiltruojama ir gaunama 8,3 g natrio druskos, t.t. 172-173°C (suskyla). Vahdens kiekis; nustatytas Karlo Fišerio titravimo metodu, sudarė 5,9%.

Pritaikant metodiką, aprašytą U.S. 4,774,337 arba pavyzdžius 1-8 ir lygtis 1-6, junginys, pažymėtas formule I (Junginys 1), gali būti paruoštas vienu iš aprašytų būdų.



Panaudojimo forma

Junginių (Formulė 1) tinkama panaudojimo forma gali būti paruošta žinomais būdais, įskaitant miltelius, granules, tabletes, tirpalus, suspensijas, emulsijas,

higroskopinius miltelius, emulguojančius koncentratų ir pan. Daugelis iš jų gali būti naudojamos tiesiogiai. Pulverizacinės formos gali būti paruoštos, panaudojant tinkamas terpes, ir naudojamos, išpurškiant nuo keleto
 5 iki šimtų litrų hektarui. Koncentruotos kompozicijos yra pagrindinai naudojamos kaip tarpinės formos tolimesniam panaudojimui. Panaudojimo formos dažniausiai turi savo sudėtyje nuo 0,1% iki 99% pagal svorį aktyvaus ingrediento(u) ir mažiausiai vieną iš a)
 10 nuo 0,1% iki 20% paviršiaus aktyvios medžiagos(u) ir b) nuo 0% iki 99,9% kieto arba skysto užpildo. Tiksliau suformulavus, savo sudėtyje jos turės šiuos ingredientus sekančiais santykiais:

	Svorio procentas*		
	Aktyvūs ingredien- tai	Tirpiklis	Paviršiaus aktyvi medžiaga
Higroskopiniai milteliai	20-90	0-74	1-10
Alyvos suspensija, emulsijos, tirpalai, (įskaitant emulguojančius koncentratų)	3-50	40-95	0-15
Suspensija vandenyje	10-50	40-84	1-20
Milteliai	1-25	70-99	0-5
Granulės ir tabletės	0,1-95	5-99,9	1-15
Koncentruota kompozicija	90-99	0-10	0-2
Užpildytos plėvelės	0,1-90	10-90	0-10

15

*Aktyvaus ingrediento ir vieno iš paviršiaus aktyvių medžiagų ar tirpiklių suma sudaro 100 svorio procentų

Priklausomai nuo numatomos panaudojimo srities ir fizinių junginių savybių, žinoma, gali būti mažesni arba didesni aktyvaus ingrediento kiekiai. Kartais gali būti pageidautinas didesnis paviršiaus aktyvios medžiagos ir aktyvaus ingrediento santykis, kuris arba iš karto sukuriamas panaudojimo formoje, arba pasiekiamas sumaišant rezervuaruose.

Tipiški kieti skiedikliai yra aprašyti Watkins, et al., "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Dorland Books, Caldwell, New Jersey, tačiau gali būti naudojamos kitos kietos medžiagos, tiek gamtinės kilmės, tiek pramoninės. Skiedikliai, pasižymintys padidintomis absorbcinėmis savybėmis, yra labiau pageidautini higroskopiniams milteliams ir didesnio tankio - milteliams. Tipiniai skysti skiedikliai yra aprašyti Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, New York, 1950. Suspenzijų koncentratams yra pageidautinas tirpumas mažesnis už 0,1%; taip pat pageidautina, kad tirpalų koncentratai būtų stabilūs (neatsiskirtų fazės) prie 0°C. "McCutcheon's Detergets and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, ir Sisely ir Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chemical Publisching Co., Inc., New York, 1964, yra išvardintos paviršiaus aktyvios medžiagos ir rekomenduojamos taikymo sritys. Visos panaudojimo formos gali turėti nedidelius priedų kiekius, putojimo, sukepimo, korozijos, mikroorganizmų augimo ir pan. sumažinimui.

Tokių kompozicijų paruošimo metodai yra gerai žinomi. Tirpalai yra paruošiami paprasčiausiai sumaišant ingredientus. Smulkios kietos kompozicijos yra paruošiamos sumaišant, dažniausiai ir susmulkinant presais arba hidrodinaminiais malūnais. Suspenzijos yra paruošiamos drėgno malimo būdu (Zr., pavyzdžiui, Litter, U. S. Patent 3,060, 084). Granulės ir tabletės gali

būti pagamintos išpurškiant aktyvią medžiagą ant suformuotų granuliuotų nešėjų arba panaudojant aglomeraciją. Žr. J. E. Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, December 4, 1967, pp. 147ff ir
5 "Perry's Chemical engineer's Handbook", 5th. Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, pp. 8-57ff.

Papildomos informacijos, liečiančios panaudojimo formų gavimą, galima rasti, pavyzdžiui:

10

M. H. Loux, U.S. Patentas 3,235,361, 1966m. vasario 15d., nuo 6 stulpelio 16 eilutės iki 7 stulpelio 19 eilutės, ir pavyzdžiai, nuo 10 iki 41;

15

R. W. Luckenbaugh, U.S. Patentas 3,309,192, 1967m. kovo 14d., nuo 5 stulpelio 43 eilutės iki 7 stulpelio 62 eilutės, ir pavyzdžiai 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138-140, 162-164, 166, 167, ir 169-182;

20

H. Gysin ir E. Knusli, U. S. Patentas 2,891, 855, 1959m. birželio 23d., 1959, nuo 3 stulpelio 66 eilutės iki 5 stulpelio 17 eilutės, ir pavyzdžiai 1-4;

25

G. C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons. Inc., New York, 1961, pp. 81-96; ir

J. D. Fryer ir S. A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, pp. 101-103.

30

Sekančiuose pavyzdžiuose visos sudėtinės dalys, jeigu nėra kito pažymėjimo, išreikštos svorio procentais.

PAVYZDYS A

35

Koncentratas

Metil-2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)-
amino]karbonil] amino] sulfonil]-6-
(trifluoro-metil)-3-piridinokarboksilat- 99%

trimetilnonil-polietilen-glikolio eteris 1%

Paviršiaus aktyvios medžiagos išpurškiamos ant aktyvaus
ingrediento maišyklėje ir mišinys prieš supakavimą
persijojamas per tinklą U.S.S. No.40 (0,42 mm poros).

- 5 Koncentratas toliau gali būti paruošiamas praktiniam
panaudojimui.

PAVYZDYS B

- 10 Higroskopiniai milteliai

Metil-2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)-
amino] karbonil] amino] sulfonil]-6-(trifluoro-
metil)-3-piridinokarboksilat- 65%
dodecilsfenol-polietilen- 2%
glikolio eteris
natrio ligninsulfonatas 4%
natrio aliumosilikatas 6%
montmorillonitas (kalcifikuotas) 23%

- 15 Ingredientai kruopščiai sumaišomi. Skysta paviršiaus
aktyvi medžiaga išpurškiama maišyklėje ant kietų
ingredientų. Susmulkinus plaktukiniu malūnu
pagrindiniai gaunamos mažesnės nei 100 mikronų dalelės,
kurios dar kartą permaišamos ir persijojamos per tinklą
U.S.S. No.50 (0,3 mm poros) U.S.S. ir supakuojamos.

- 20 PAVYZDYS C

Vandeninė suspensija

Metil 2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)-	
amino] karbonil] amino] sulfonil] -6-(trifluoro-	
metil)-3-piridinokarboksilatas	50,0%
poliakrilinė rūgštis (tirštintojas)	0,3%
dodecilfenil-polietilen-	0,5%
glikolio eteris	
natrio hidrofosfatas	1%
natrio aliumosilikatas	6%
natrio dihidrofosfas	0,5%
polivinilo alkoholis	1,0%
vanduo	46,7%

Ingredientai sumaišomi, ir kartu sumalami smėlio malūnu pagrindinai iki 5 mikronų dydžio dalelių.

PAVYZDYS D

5

Suspensija alyvoje

Metil-2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)-	
amino] karbonil] amino] sulfonil] -6-	
(trifluorometil)-3-piridinokarboksilatas	35%
polikarboksilinio alkoholio esterio, ir	
tirpstančių alyvoje petrolio sulfonatu, mišinys	6%
ksiluolas	59%

Ingredientai sumaišomi ir kartu sumalami smėlio malūnu, susidarant dalelėms pagrindinai mažesnėms nei 3 mikronai. Produktas gali būti naudojamas tiesiogiai, praskiedžiant alyvą ar suspenduojant vandenyje.

10

PAVYZDYS E

15

Suspensija alyvoje

20

Metil 2-[[[(4,6-dimetoksi-2-piridinil)-
amino] karbonil] amino] sulfonil] -6-
(trifluorometil)-3-piridinokarboksilatas 25%
polioksietileno sorbitolio 5%
heksaoleatas
aukštesniųjų alifatinių angliavandenilių alyva 70%

Visi ingredientai malami smėlio malūnu, kol kietos
dalelės tampa mažesnės nei 5 mikronai. Gauta tiršta
suspensija gali būti naudojama tiesiogiai, bet geriau
5 praskiedus alyva arba suspenduojant vandenyje.

PAVYZDYS F

Suspensija vandenyje

10

Metil-2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)-
amino] karbonil] amino] sulfonil] -6-(trifluoro-
metil)-3-piridinokarboksilatas 25%
hidratuotas atapulgitas 3%
nevalytas kalcio ligninsulfonatas 10%
natrio dihidrofosfatas 0,5%
vanduo 61,5%

Sumaišyti ingredientai malami rutuliniu arba valciniu
malūnu, kol kietų dalelių diametras tampa mažesnis nei
10 mikronų.

15

PAVYZDYS G

Higroskopiniai milteliai

Metil-2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)-
amino] karbonil] amino] sulfonil] -6-(trifluoro-
metil)-3-piridinokarboksilatas 40%
natrio dioctylsulfonsukcinatas 1,5%
natrio ligninsulfonatas 3%
žemo klampumo metilceliuliozė 1,5%
atapulgitas 54%

Ingredientai kruopščiai sumaišomi, sumalami oro malūnu, gautos apie 15 mikronų dydžio dalelės dar kartą sumaišomos ir prieš supakuojant persijojamos per tinklėlį U.S.S.No. 50 (0,3 mm poros).

Visi junginiai aprašyti išradime gali būti gaunami tokiu pat būdu.

10 PAVYZDYS H

Granulės

higroskopiniai milteliai	15%
gipsas	69%
kalio sulfatas	16%

Ingredientai sumaišomi rotacinėje maišyklėje ir, pulverizuojant vandeniu, formuojamos granulės. Kai didžioji dalis medžiagos sugranuliuojama iki norimo dalelių dydžio nuo 1,0 iki 0,42 mm (U.S.S. tinklėliai nuo No.18 iki 40), granulės išimamos, išdžiovinamos ir persijojamos. Likusios didesnės dalelės susmulkinamos iki norimo dydžio. Šios granulės turi 8 aktyvaus ingrediento.

PAVYZDYS I

25

Higroskopiniai milteliai

Metil 2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)-amino] karbonil] amino] sulfonil] -6-(trifluoro-	
metil)-3-piridinokarboksilatas	50%
natrio alkilnaftalinosulfonatas	2%
žemo klampumo metilceliuliozė	2%
diatomitinis smėlis	46%

Ingredientai sumaišomi, grubiai susmulkinami ir po to malami oriniu malūnu, kol gaunamos aktyvaus ingrediento dalelės mažesnės nei 10 mikronų diametro. Prieš supakuojant produktas dar kartą sumaišomas.

5

PAVYZDYS J

Tabletės

Metil-2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)-amino] karbonil] amino] sulfonil]-6-(trifluorometil)-3-piridinokarboksilatas	25%
bevandenis natrio sulfatas	10%
nevalytas kalcio ligninsulfatas	5%
natrio alkilnaftalinosulfonatas	1%
kalcio/magnio bentonitas	59%

10

Ingredientai sumaišomi, susmulkinami ir sudrėkinami (apytikriai iki 12% vandens). Mišinys yra supresuojamas apytikriai į 3 mm diametro dydžio cilindrus, kurie yra supjaustomi apytiksliai į 3 mm aukščio tabletės. Išdžiovinus jos gali būti naudojamos iš karto, arba išdžiovinotos tabletės gali būti sugrūdomos ir persijojamos per tinklelį U.S.S. No. 20 (0,84 mm poros). Granulės, sulaikytos U.S.S. No. 40 (0,42 mm poros) tinklelio supakuojamos naudojimui, o smulkesnės perdirbamos sekančiame cikle.

15

20

PAVYZDYS K

Higroskopiniai milteliai

Metil-2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)-amino] karbonil] amino] sulfonil]-6-(trifluorometil)-3-piridinokarboksilatas	80%
natrio alkilnaftalinosulfonatas	2%
natrio ligninsulfonatas	2%
sintetinis amorfinis silicio oksidas	3%
kaolinitas	13%

Ingredientai sumaišomi ir po to smulkinami plaktukiniu malūnu, kol gaunamos dalelės, kurių vidutinis diametras yra mažesnis nei 25 mm. Prieš supakuojant medžiaga permaišoma ir persijojama per tinklelį U.S.S. No. 50 (0,3 mm poros).

PAVYZDYS L

10 Koncentruoti milteliai

Metil-2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)-amino] karbonil] amino] sulfonil] -6- (trifluoro-	
metil)-3-piridinokarboksilatas	98,5%
silicio aerogėlis	0,5%
išvalytas sintetinis amorfinis silicio oksidas	1,0%

Ingredientai sumaišomi ir po to smulkinami plaktukiniu malūnu, kol beveik visos koncentruotų miltelių dalelės praeina, sijojant per U.S.S. No. 50 (0,3 mm poros) tinklelį. Po to ši medžiaga gali būti naudojama įvairiose formose.

PAVYZDYS M

20

Tirpalas

Metil-2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)-amino] karbonil] amino] sulfonil] -6- (trifluoro-metil)-3-piridinokarboksilato	
natrio druska	5%
vanduo	95%

Druska tiesiogiai sudedama į vandenį, sumaišoma ir gaunamas tirpalas, kuris gali būti išpilstomas naudojimui.

PAVYZDYS N

Tirpalas

Metil-2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil)-
amino] karbonil] amino] sulfonil] -6-(triflūoro-
metil)-3-piridinokarboksilato

natrio druska	50%
vandeninis polivinilo alkoholio tirpalas	49%
natrio dodecilbenzen-sulfonatas	1%

5

Pradžioje sumaišomi sausi ingredientai, pridedama polivinilo alkoholio tirpalo ir sumaišoma. 10-40 ml mišinio plonu sluoksniu išpilama ant lygaus paviršiaus ir džiovinama, kad pašalinti vandens perteklių.

10

Panaudojimas

15

Bandymų rezultatai rodo, kad junginiai, aprašyti šiame išradime yra aktyvūs herbicidai, naudojami prieš augalų sudygimą arba po sudygimo, arba yra augalų augimo reguliatoriai. Junginys naudojamas įvairių žolių ir plačialapių augimo apribojimui javų pasėliuose prieš sudygimą ir po sudygimo. Junginys yra ypatingai efektyvus, kontroliuojant pelinio pašiaušelio (Alopecurus myosuroides) augimą javų, tokių kaip kviečiai (Triticum aestivum), miežiai (Hordeum vulgare), avižos (Avena sativa), rugiai (Secale cereale) ir hibrido tritikalis (Triticum x secale) pasėliuose.

25

30

Efektyvus junginio, aprašyto šiame išradime, kiekis priklauso nuo visos eilės faktorių. Tie faktoriai apima: pasirinktą panaudojimo formą, taikymo metodą, esamos augmenijos kiekį, augimo sąlygas ir pan. Bendru atveju, junginio, aprašyto šiame išradime, panaudojimo efektyvi kiekio norma sudaro 0,001 iki 20 kg/ha,

dažniausiai nuo 0,002 iki 0,25 kg/ha. Junginys, aprašytas šiame išradime, gali būti naudojamas vienas arba kompozicijose su kitais komerciniais herbicidais, insekticidais arba fungicidais. Žemiau pateiktame saraše išvardinti herbicidai, tinkami naudojant mišinius. Junginio, aprašyto šiame išradime, kombinacija su vienu arba keliais iš žemiau išvardintų herbicidų, gali būti ypatingai naudinga piktžolių augimo reguliavimui javų pasėliuose.

10

Pagrindinis pavadinimas	Cheminis pavadinimas
amidosulfuronas	N-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinyl)-amino] karbonil] amino] sulfonil] -N-metilmetsulfonamidas
barbanas	4-chloro-2-butil-3-chlorokarbamatas
bensulfuronmetilas	2[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil) amino] karbonil] amino] sulfonil] metil] benzoinės rūgšties metilo esteris
bentazonas	3-(1-metiletil)-(1H)-2,1,3-benzotiadiazin-4(3H)-ono 2,2-dioksidas
benzoilpropas	N-benzoil-N-(3,4-dichlorofenil)-DL-alaninas
bifenoksas	metil 5-(2,4-dichlorofenoksi)-2-nitrobenzoatas
bromoksinilas	3,5-dibromo-4-hidroksibenzonitrilas
butachloras	N-(butoksimetil)-2-chloro-N-(2,6-dietilfenil)acetamidas
chlorprotamas	1-metiletil 3-chlorofenilkarbamatas

chlorosulfuronas	2-chloro-N-[[(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il) amino] - karbonil] benzen-sulfonamidas
chlortoluronas	N-(3-chloro-4-metilfenil)N,N-dimetilkarbamidas
cinmetilinas	egzo-1-metil-4-(1-metiletil)-2-[(2-metilfenil)metoksil-7-oksobiciklo[2,2,1]heptanas
DCPA	dimetil-2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzen-dikarboksilatas
diallatas	S-(2,3-dichloro-2-propenil)bis(1-metiletil)karbamotioatas
dicamba	3,6-dichloro-2-metoksibenzoinė rūgštis
dichlobenilas	2,6-dichlorobenzonitrilas
dichloropropas	(±)-2-(2,4-dichlorofenoksi)propano rūgštis
dichlofopas	(±)-2-[4-(2,4-dichlorofenoksi)fenoksilpropano rūgštis
difenzokuatas	1,2-dimetil-3,5-difenil-1H-pirazoliumas
diflufenikanas	2',4'-difluoro-2-(2,4,6-trifluoro-m-toluoloksi)nikotinanilidas
DNOC	2-metil-4,6-dinitrofenolis
fenoksaprop-etilas	etil-(±)-2-[4-(6-(chloro-2-benzoksazolil)oksi)fenoksi]propano atas
fenoksaprop-etilas	su derliaus apsaugotoju
flampropas	N-benzoil-N-(3-chloro-4-fluorofenil)_DL-alaninas
fluazifopas	(±)-2-[4-[5-(trifluorometil)-2-piridinil]oksi]fenoksi]propano rūgštis
fluazifopas-P	(R)-2-[4-[5-(trifluorometil)-2-piridinil]oksi]fenoksi]propano rūgštis

fluchloralinas	N-(2-chloroetil)-2,6-dinitro-N-propil-4-(trifluorometil)-benzenaminas
fluorochloridinas	3-chloro-4-(chlorometil)-1-[3-(trifluorometil)fenil]-2-pirolidinonas
fluroksipiras	4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-piridiloksiacto rūgštis
imazametabenzas	6-(4-izopropil-4-metil-5-oksi-2-imidazolin-2-il)-m-toluolinės rūgšties metilo esteris ir 6-(4-izopropil-4-metil-5-oksi-2-imidazolin-2-il)-p-toluolinės rūgšties metilo esteris
joksinilas	4-hidroksi-3,5-dijodobenzonitrilas
izoproturonas	N-(4-izopropilfenil)-N',N'-dimetilkarbamidas
linuronas	N'-(3,4-dichlorofenil)-N-metoksi-N-metilkarbamidas
MCPA	(4-chloro-2-metilfenoksi)acto rūgštis
MCPB	4-(4-chloro-2-metilfenoksi)butano rūgštis
mekopropas	(+)-2-(4-chloro-2-metilfenoksi)propano rūgštis
mefluididas	N-[2,4-dimetil-5-[[trifluorometil)sulfonyl] amino] fenil] - acetamidas
metabenz-tiozuronas	1,3-dimetil-3-(2-benzotiazolil)-karbamidas
metoksuronas	N'-(3-chloro-4-metoksifenil)-N,N'-dimetil karbamidas
metribuzinas	4-amino-6-(1,1-dimetiletil)-3-(metiltio)-1,2,4-triazin-5(4H)-onas

metsulfuronas	2-[[[(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]karbonil]amino]sulfonil]benzoinės rūgšties metilo esteris
monuronas	N'(4-chlorofenil)-N,N-dimetilkarbamidas
nebūronas	1-butil-3-(3,4-dichlorofenil)-1-metilkarbamidas
pikloramās	4-amino-3,5,6-trichloro-2-piridino-karboninė rūgštis
PPG-1013	5-[2-chloro-4-(trifluorometil)-fenoksi]-2-nitroacetofenonas oksimo-O-acto rūgšties metilo esteris
propanilas	N-(3,4-dichlorofenil)propanamidas
sulfometuron metilas	2-[[[(4,6-dimetil-2-pirimidinil)amino]karbonil]amino]sulfonil]benzoinės rūgšties metilo esteris
terbutilazinas	2-(tert-butilamino)-4-chloro-6-(etilamino)-s-triazinas
terbutrinas	N-(1,1-dimetiletil)-N'-etil-6-(metiltio)-1,3,5-triazinas-2,4-diaminas
thifensulfuron metilas	[[[(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]karbonil]amino]sulfonil]-2-tiofenokarboksilinės rūgšties metilo esteris
trialatas	S-(2,3,3-trichloro-2-propenil)3-bis(1-metiletil)karbama tioatas
tribenuron metilas	2-[[[N-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-N-metilamino]karbonil]amino]sulfonil]benzoinės rūgšties metilo esteris
trifluralinas	2,6-dinitro-N,N-dipropil-4-(trifluorometil)benzenaminas

2,4-D	(2,4-dichlorofenoksi)acto rūgštis
2,4-DB	(2,4-dichlorofenoksi)butano rūgštis

5 Junginio, aprašyto šiame išradime, herbicidinės savybės buvo patikrintos eilėje tyrimų, atliktų šiltnamyje ir lauko sąlygomis.

10 Žymus pelirio pašiaušėlio (*Alopecurus myosurides*) augimo apribojimas, panaudojant junginį, aprašytą šiame išradime, akivaizdžiai iliustruojamas trijuose bandomuose sklypuose atliktų tyrimų rezultatais, pateiktais lentelėse D, E ir F. Tyrimų aprašymas ir rezultatai pateikiami žemiau.

Bandymas A

15 Miežių (*Hordeum vulgare*), paprastosios rietmenės (*Echinochloa crus-galli*), ruginės diršės (*Bromus secalonus*), pensilvaniškojo dagišiaus (*Xanthium pensylvanicum*), kukurūzų (*Zea mays*), medvilnės
 20 (*Gossypium hirsutum*), pirštuotės (*Digitaria spp.*), spalvotosios šerytės (*Setaria faberi*), batato (*Ipomoea spp.*), ryžių (*Oryzaya sativa*), sorgo (*Sorghum bicolor*), sojos (*Glycine max*), cukrinių runkelių (*Beta vulgaris*), pluoštinio galenio (*Abutilon theophrasti*), kviečių
 25 (*Triticum aestivum*), laukinių avižų (*Avena fatua*) ir apvaliosios viksvuolės (*Cyperus rotundus*) sėklos buvo pasėtos ir prieš sudygimą paveiktos tiriamaisiais chemikalais, ištirpintais nefitotoksiniame tirpiklyje. Tuo pačiu metu, šios pasėlių ir piktžolių rūšys buvo
 30 paveiktos tiriamaisiais chemikalais ir po sudygimo. Šiuose bandymuose po sudygimo augalų dydis siekė nuo dviejų iki aštuoniolikos centimetrų (dviejų-trijų lapų fazė). Paveikti ir kontroliniai augalai buvo laikomi šiltnamyje apytiksliai šešiolika dienų, po to visos

5 rūšys buvo palygintos su kontroliniais augalais ir vizualiai įvertintos. Augalų reakcijos įvertinimas, apibendrintas lentelėje A, yra pateiktas skalėje nuo 0 iki 10, kur 0 reiškia, kad nėra efekto, o 10 - augimas apribojimas pilnai. Brūkšnelis (-) reiškia, kad nėra bandymų rezultatų.

Lentelė A	Junginys 1		Lentelė A	Junginys 1	
Kiekis(g/ha)	50	10	Kiekis(g/ha)	50	10
Podygiminis veikimas			Podygiminis veikimas		
Miežiai	6	2	Miežiai	7	4
Rietmenė	9	9	Rietmenė	9	5
Dirsė	8	7	Dirsė	7	2
Dagišius	10	10	Dagišius	9	-
Kukurūzai	9	7	Kukurūzai	9	7
Medvilnė	9	9	Medvilnė	8	7
Pirštuotė	7	7	Pirštuotė	8	8
Šerytė	7	4	Šerytė	5	3
Batatas	3	5	Batatas	9	8
Viksvuolė	-	10	Viksvuolė	10	19
Ryžiai	9	9	Ryžiai	10	9
Sorgas	7	2	Ryžiai	10	9
Soja	9	9	Soja	9	8
Cukriniai			Cukriniai		
runkeliai	9	9	runkeliai	9	9
Galenis	9	8	Galenis	9	7
Kviečiai	1	0	Kviečiai	0	0
Laukinė			Laukinė		
aviža	3	0	aviža	3	0

Bandymas B

10

Miežių (*Hordeum vulgare*), paprastosios rietmenės (*Echinochloa crus-galli*), pelinio pašiaušėlio (*Alopecurus myosuroides*), daržinės žliugės (*Stellaria media*), pensilvaniškojo dagišio (*Xanthium*

pensylvanium), kukurūzų (*Zea mays*), medvilnės (*Gossypium hirsutum*), pirštuotės (*Digitaria spp.*), diršės (*Bromus tectorum*), šerytės (*Setaria viridis*), paprastosios durnaropės (*Datura stramonium*), sorgo (5 *Sorghum halepense*), balandos (*Chenopodium album*), batato (*Ipomoea spp.*), rapso (*Brassica patus*), ryžių (*Oryzava sativa*), kasijos (*Cassita obtusifolia*), sojos (*Glycine max*), cukrinių runkelių (*Beta vulgaris*), pluoštinio galenio (*Abutilon theophrasti*), kviečių (10 *Triticum aestivum*), laukinių grikių (*Polygonum convolvulus*), laukinių avižų (*Avena fatua*) ir viksvuolės (*Cyperus rotundus*) gumbai buvo pasodinti ir prieš sudygimą paveikti bandomaisiais chemikalais, išstirpintais nefitotoksiniame tirpiklyje. Tuo pačiu (15 metu, šios pasėlių ir piktžolių rūšys buvo paveiktos bandomaisiais chemikalais po sudygimo. Šiuose bandymuose po sudygimo augalų dydis siekė nuo dviejų iki aštuoniolikos centimetrų (dviejų-trijų lapų fazė). Paveikti ir kontroliniai augalai buvo laikomi (20 šiltnamyje apytiksliai dvidešimt keturias dienas, po to visos rūšys buvo palygintos su kontroliniais augalais ir vizualiai įvertintos. Augalų reakcijos įvertinimas, apibendrintas lentelėje B, yra pateiktas skalėje nuo 0 iki 10, kur 0 reiškia, kad nėra efekto, o 10 - augimo (25 apribojimas pilnai. Brūkšnelis (-) reiškia, kad nėra bandymų rezultatų.

Lentelė B

Junginys 1

Kiekis (g/ha) Po sudygimo	62	16	4	1
Miežiai	3	0	0	0
Pašiaušėlis	10	10	10	8
Žliugė	10	10	10	9
Dagišius	10	10	10	10
Kukurūzai	10	8	7	7
Medvilnė	10	10	10	8
Pirštuotė	10	6	5	4
Diršė	9	3	0	0

Spalvotoji šerytė	6	3	0	0
Žalioji šerytė	9	6	4	3
Durnaropė	10	10	10	10
Sorgas	5	3	0	0
Balanda	10	10	10	7
Batatas	8	5	5	2
Viksvuolė	10	10	10	5
Rapsas	10	10	10	10
Ryžiai sausos sėklos	10	9	7	5
Kasija	10	10	10	10
Soja	10	10	10	9
Cukriniai runkeliai	10	10	10	-
Sida dygliuotoji	10	10	10	9
Galenis	10	10	10	7
Kviečiai	3	0	0	0
Laukinis grikis	10	10	10	10
Laukinė aviža	4	0	0	0
Rietmenė	10	10	10	10

Lentelė B

Junginys 1

Kiekis (g/ha) Prieš sudygimą	62	16	4	1
Miežiai	6	5	3	0
Pašiaušėlis	7	6	5	3
Žliugė	8	7	7	5
Dagišius	10	8	7	7
Kukurūzai	7	6	0	0
Medvilnė	8	8	7	5
Pirštuotė	9	8	7	6
Dirsė	5	3	0	0
Spalvotoji šerytė	7	5	0	0
Žalioji šerytė	9	7	5	0
Durnaropė	9	9	9	9
Sorgas	8	6	3	0
Balanda	-	-	-	-
Batatas	8	6	3	0
Viksvuolė	10	10	8	6

Rapsas	10	10	10	10
Ryžiai sausos sėklos	10	10	10	7
Kasija	9	8	8	3
Soja	8	6	5	3
Cukriniai runkeliai	10	10	10	10
Sida dygliuotoji	8	7	7	6
Galenis	10	10	8	7
Kviečiai	3	0	0	0
Laukinis grikiš	10	10	9	9
Laukinė aviža	6	3	0	0
Rietmenė	10	10	8	4

Bandymas C

- 5 Junginiai, tirti šiame bandyme, buvo paruošti neftotoksiniame tirpiklyje ir jais buvo paveiktas dirvos paviršius prieš sudygstant sėkloms (priešdygiminis taikymas) ir sudygę augalai 1-4 lapų fazėje (podygiminis taikymas). Priešsmėlio dirva buvo
- 10 naudojama priešdygiminio testo metu, kai priešsmėlio ir šiltnamio dirvožemio mišinys santykiu 60:40 buvo naudojamas podygiminiuose bandymuose. Priešdygiminio bandymo metu, tyriamieji junginiai buvo panaudoti praėjus apytikriai vienai dienai po pasėjimo. Pasėlių
- 15 ir piktžolių daigai buvo išauginti iki tam tikro dydžio podygiminiam tyrimui. Visos augalų rūšys buvo auginamos, panaudojant įprastą šiltnamių praktiką. Pasėlių ir piktžolių rūšys apėmė žieminius miežius
- 20 (*Hordeum vulgare* "Igrī"), kibujų lipiką (*Galium asparine*), pelinį pašiaušėlį (*Alopecurus myosuroides*), daržinę žliugę (*Stellaria media*), diršę (*Bromus tectorum*), dirvinę našlaitę (*Viola arvensis*), žaliają šerytę (*Setaria viridis*), persinę veroniką (*Veronica Persica*), rapsą (*Brassica natus* "Jet. Neuf"), svidrę
- 25 (*Lolium multiflorum*), cukrinius runkelius (*Beta vulgaris* "US1"), saulėgrąžas (*Helianthus annuus* "Rusiškas

Milžinas"), pavasarinčius kviečius (*Triticum aestivum* "ERA"), žieminčius kviečius (*Triticum aestivum* "Talent"), laukinius grikius (*Polygonum convolvulus*), laukines garstyčias (*Sinapis arvensis*), laukines avižas (5 *Avena fatua*) ir laukinius ridikus (*Raphanus raphanistrum*). Pašiaušėlis ir laukinės avižos po sudygimo buvo apdorotos tiriamais junginiais dviejose augimo stadijose. I-os stadijos metu augalai turėjo 2-3 lapus, II-os stadijos metu augalai turėjo 3-4 lapus arba pradėjo leisti ūglius. Paveikti ir kontroliniai 10 augalai buvo laikomi šiltnamyje apytiksliai 21-28 dienas, po to visos rūšys buvo palygintos su kontroliniais augalais ir vizualiai įvertintos. Augalų reakcijos įvertinimas, apibendrintas lentelėje B, yra 15 pateiktas skalėje nuo 0 iki 10, kur 0 reiškia, kad nėra efekto, o 10 - augimas apribojimas pilnai. Brūkšnelis (-) reiškia, kad nėra bandymų rezultatų.

Lentelė C.

Junginys 1

Kiekis (g/ha) Po sudygimo	125	64	32	16	8	4
Pašiaušėlis (1)	-	-	-	-	-	-
Pašiaušėlis (2)	10	10	10	8	6	5
Žliugė	10	8	6	4	2	0
Dirsė	2	0	0	0	0	0
Dirvinė našlaitė	4	2	0	0	0	0
Lipikas (1)	10	7	5	4	2	0
Žalioji šerytė	10	9	8	6	4	3
Persinė Veronika	3	2	0	0	0	0
Rapsas	10	10	10	10	10	10
Svidrė	6	5	3	0	0	0
Cukriniai runkeliai	10	8	6	6	5	4
Saulėgraža	10	10	10	10	10	10
Kviečiai (Vasariniai)	2	0	0	0	0	0
Kviečiai (Žieminiai)	2	0	0	0	0	0
Laukinis grikis	10	10	8	6	4	2
Laukinės garstyčios	10	10	10	10	10	9

Laukinė aviža (1)	0	0	0	0	0	0
Laukinė aviža (2)	0	0	0	0	0	0
Laukinis krienas	10	10	10	10	10	10
Žieminiai miežiai	4	2	0	0	0	0

Lentelė C

Jūgingys 1

Kiekis (g/ha)

Priešdygiminis veikimas	125	64	32	16	8	4
Pašiaušėlis (1)	10	8	7	7	3	2
Pašiaušėlis (2)	10	10	8	7	4	3
Žliugė	10	10	10	10	9	8
Dirsė	7	5	4	2	0	0
Dirvinė našlaitė	10	10	10	10	9	7
Lipikas (1) 10	10	10	10	9	6	
Žalioji šerytė	10	8	7	6	4	2
Persinė veronika	10	10	10	8	7	6
Rapsas	10	10	10	10	10	9
Svidrė	7	6	5	3	2	0
Cukriniai runkeliai	10	10	10	10	9	8
Saulėgraža	10	10	10	10	8	6
Kviečiai (Vasariniai)	2	1	0	0	0	0
Kviečiai (žieminiai)	2	2	0	0	0	0
Laukinis grikis	10	10	8	7	5	3
Laukinės garstyčios	10	10	10	10	9	8
Laukinė aviža (1)	3	2	0	0	0	0
Laukinė aviža (2)	4	2	0	0	0	0
Laukinis krienas	10	10	10	10	8	6
Žieminiai miežiai	6	4	2	0	0	0

Bandymas D

5.

Bandomasis sklypas buvo apsėtas žieminiais kviečiais (*Triticum aestivum*), žieminiais miežiais (*Hordeum vulgare*) ir peliniu pašiaušėliu (*Alopecurus myosuroides*) sėklomis ir po sudygimo apdorotas tiriamaisiais chemikalais, ištirpintais nefitotoksiniuose

10

tirpikliuose. Po trisdešimt šešių dienų paveikti augalai buvo palyginti su kontroliniais augalais ir vizualiai įvertinti. Augalų reakcijos įvertinimas, apibendrintas Lentelėje D, yra pateiktas skalėje nuo 0 iki 10, kur 0 reiškia, kad nėra efekto, o 10 - augimas apribojamas pilnai.

Lentelė D

Junginys 1 (36 dienos)

10

Kiekis (g/ha)	Žieminiai kviečiai	Žieminiai miežiai	Pelinis pašiaušėlis
70	1	3	10
35	1	2	10
18	0	1	10
8	0	0	10

Bandymas E

Bandomasis sklypas buvo apsėtas žieminiais kviečiais (*Triticum aestivum*) ir pelinio pašiaušėlio (*Alopecurus myosuroides*) sėklomis ir po sudygimo apdorotas tiriamaisiais chemikalais, išstirpintais nefitotoksiniuose tirpikliuose. Po keturiasdešimt devynių dienų paveikti augalai buvo palyginti su kontroliniais augalais ir vizualiai įvertinti. Augalų reakcijos įvertinimas, apibendrintas Lentelėje E, yra pateiktas skalėje nuo 0 iki 10, kur 0 reiškia, kad nėra efekto, o 10 - augimas apribojamas pilnai.

25 Lentelė E

Junginys 1 (49 dienos)

Kiekis (g/ha)	Žieminiai kviečiai	Pelinis pašiaušėlis
64	0	10
32	0	10
16	0	10
8	0	9

Bandymas F

5 Bandomasis sklypas buvo apsėtas žieminiais kviečiais (Triticum aestivum), žieminiais miežiais (Hordeum vulgare) ir pelinio pašiaušėlio (Alopecurus myosuroides) sėklomis ir po sudygimo apdorotas tiriamaisiais chemikalais, ištirpintais nefitotoksiniuose tirpikliuose. Po šešiasdešimt šešių dienų paveikti

10 augalai buvo palyginti su kontroliniais augalais ir vizualiai įvertinti. Augalų reakcijos įvertinimas, apibendrintas lentelėje D, yra pateiktas skalėje nuo 0 iki 10, kur 0 reiškia, kad nėra efekto, o 10 - augimas apribojamas pilnai.

15

Lentelė F

Junginys 1 (49 dienos)

20

Kiekis (g/ha)	Žieminiai kviečiai	Žieminiai miežiai	Pelinis pašiaušėlis
64	0	5	10
32	0	5	9
16	0	4	8
8	0	3	7
4	0	2	4

Bandymas G

25 Bandomosios pelinio pašiaušėlio (Alopecurus myosuroides), "Talent" žieminių kviečių (Triticum

aestevum) ir "Igri" žieminių miežių (*Hordeum vulgare*) kultūros buvo išaugintos šiltnamio sąlygomis iki 2 lapų fazės. Buvo naudojami standartiniai 4 colių indai užpildyti Matapeake priesmėlio dirvos, smėlio ir Metro Mix mišiniu (apytikriai 50:10:40 pagal tūrį).

Buvo paruošti juginio 1 ir jo natrio druskos koncentruoti tirpalai, ištirpinus šias medžiagas mažame acetono ir vandens kiekyje (1 ml), atitinkamai.

Atitinkamas kiekvieno koncentruoto tirpalo kiekis buvo praskiestas dejonizuotu vandeniu, kuriame ištirpinta 0,25% (svorio dalys/tūrio vienetui) "X-77" paviršiaus aktyvios medžiagos, iki normalaus tūrio (28 ml), naudojamo purškimui. Bandomieji augalai buvo apdoroti šiais tirpalais. Kiekvienos receptūros 2,4,8 ir 16 g aktyvaus ingrediento/ha buvo išbandyta ant pelinio pašiaušėlio ir 8, 16, 32 ir 64 g aktyvaus ingrediento/ha ant javų pasėlių. Kiekvienas apdorojimas buvo pakartotas 4 kartus.

Po apdorojimo bandomieji augalai buvo sugrąžinti į šiltnamį periodiniams stebėjimams. Po 21 dienos pelinio pašiaušėlio augimo apribojimas ir javų pasėlių pakenkimas buvo įvertinti vizualiai. Naudojama vizualinio įvertinimo nuo 0 iki 100% skalė, kur 0 parodo, kad nėra jokių bandomojo augalo vizualių pasikeitimų lyginant su kontroliniais, o 100% reiškia, kad augalas žuvo. Šioje skalėje 20% arba aukštesnė riba atitinka nepriimtina pasėlių pažeidimo lygį.

30

35

Lentelė G

JUNGINYS 1 IR 1 JUNGINIO NATRIO DRUSKA PRAMONINIO
PRODUKTO ARBA PVOH PLĖVELĖS FORMOJE

5

Junginio 1 forma	Kiekis (g ai/ha)	Piktžolių ir kultūrų rūšis*		
		BKG	MWT	BWI
		---(fitotoksiškumas, %)---		
Neapdorotas	0	0**	0	0
Apsauginė PVOH plėvelė	0	0	0	0
Junginys 1 (95% ai)	2	60	-	-
	4	74	-	-
	8	86	0	3
	16	90	0	10
	32	-	10	23
	64	-	25	38
Junginio 1 forma	Kiekis (g ai/ha)	Piktžolių ir kultūrų rūšis*		
		BKG	MWT	BWI
		---(fitotoksiškumas, %)---		
1 Junginio Natrio druska (95% ai)	2	60	-	-
	4	78	-	-
	8	88	0	3
	16	93	3	13
	32	-	8	23
	64	-	23	40
1 Junginys PVOH (apytiksliai 45% ai)	2	60	-	-
	4	75	-	-
	8	85	0	3
	16	90	0	10
	32	-	5	25
	64	-	20	38

Lentelės G tęsinys

1 Junginio
Natrio druska
PVOH
(apytiksliai
45% ai)

2	58	-	-
4	79	-	-
8	88	0	3
16	90	0	18
32	-	5	23
64	-	13	35

PVOH = Polivinilo alkoholis, ai = aktyvus ingredientas

5

* Piktžolių ir kultūrų rūšys; BKG = pelinis pašiaušėlis, WWT = žieminiai kviečiai "Talent", BWI = žieminiai miežiai "Igri"

10 ** Kiekvienas skaičius atitinka keturių matavimų vidurkį.

15

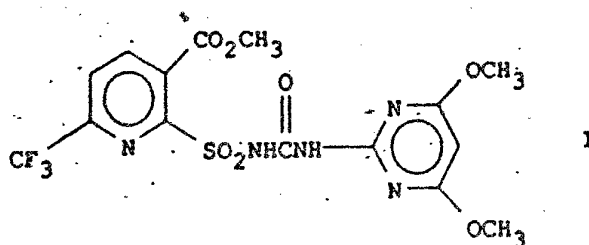
20

25

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Junginys, kurio formulė

5



ir jo druskos, hidratai ir kompleksai su žemesniaisiais alkoholiais, taikomi žemės ūkyje.

- 15 2. Žemės ūkiui tinkama kompozicija, apribojanti nepageidaujamos augmenijos augimą, turinti aktyvų komponentą ir bent vieną iš sekančių komponentų: paviršiaus aktyvią medžiagą, kietą arba skystą skiediklį, besiskirianti tuo, kad joje yra
- 20 veiksmingas kiekis junginio, apibrėžto 1 punkte.

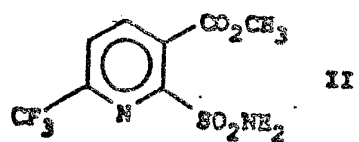
3. Būdas nepageidaujamos augmenijos augimo apribojimui, apdorojant herbicidu vietą, kurią norima apsaugoti, besiskiriantis tuo, kad taiko
- 25 veiksmingą kiekį junginio, apibrėžto 1 punkte.

4. Būdas nepageidaujamos augmenijos augimo apribojimui javų pasėliuose, apdorojant herbicidu vietą, kurią norime apsaugoti, besiskiriantis tuo, kad taiko
- 30 veiksmingą kiekį junginio, apibrėžto 1 punkte.

5. Būdas pelinio pašiaušėlio augimo apribojimui, apdorojant herbicidu vietą, kurioje norima pasiekti efektą, besiskiriantis tuo, kad taiko veiksmingą
- 35 kiekį junginio, apibrėžto 1 punkte.

6. Junginys, kurio formulė

5



10