

(19)



(10) **LT 3020 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **3020**

(51) Int.Cl.⁵: **C07D 251/02,
C07D 239/02,
C07C 311/50,
A01N 43/40,
A01N 47/28**

(21) Paraiškos numeris: **IP347**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 02 19**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 05 15**

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

(31,32,33) Prioritetas: **538/92-0, 1992 02 21, CH**

(72) Išradėjas

Willy Meyer, CH

Beat Jau, CH

Rainer Kuehlmeier, DE

Rolf Schurter, CH

Werner Foery, CH

(73) Patent savininkas:

CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, 4002 Basle, CH

(74) Patentinis patikėtinis:

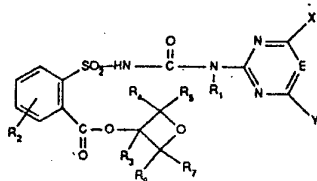
Liudmila Gerasimovič, 9, Basanavičiaus 16/5-41, 2009 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Nauji sulfonilkarbamidai

(57) Referatas:

N-Fenilsulfonil-N'-pirimidinil- ir N' triazinilkarbamidai, turintys formulę I

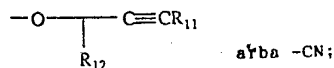


(I),

kuriuje

R₁ - vandenilis arba metilas;

R₂ - vandenilis, fluoras, chloras, bromas, jodas, (W)_n-R₈, -NO₂, -N(R₉)R₁₀.



R₃, R₄, R₅, R₆ ir R₇ nepriklausomai vienas nuo kito yra vandenilis arba C₁-C₄-alkilas;

R₈ - C₁-C₄-alkilas, taip pat C₁-C₄-alkilas, pakeistas 1, 2, 3 arba 4 halogeno atomais, C₁-C₃ alkoksi- arba

C₁-C₃-alkiltioradikalais, C₂-C₄ alkelinas arba C₂-C₄ alkelinas, pakeistas 1, 2, 3 arba halogeno atomais;

R₉ - vandenilis, metoksi-, etoksi- arba C₁-C₄-alkilo radikalas;

R₁₀ - vandenilis arba C₁-C₄-alkilas;

R₁₁ - vandenilis, metilas arba etilas;

R₁₂ - vandenilis arba metilas;

E - -CH= arba -N=,

X - C₁-C₄-alkilas, C₁-C₄-alkoksi-,

C₁-C₄-halogenalkoksiradikalas, C₁-C₄-halogenalkilas,

C₁-C₄-halogenalkiltio-, C₁-C₄-alkiltioradikalas, halogenas,

C₂-C₅-alkoksialkilas, C₂-C₅-Alkoksialkoksi-, amino-,

C₁-C₃-alkilamino- arba di-(C₁-C₃-alkil)aminoradikalas;

Y - C₁-C₄-alkilas, C₁-C₄-alkoksi-, C₁-C₄-halogenalkoksi,

C₁-C₄-halogenalkiltio-, C₁-C₄-alkiltioradikalas,

C₂-C₅-alkoksialkilas, C₂-C₅-alkoksialkoksiradikalas,

C₂-C₅-alkiltioalkilas, ciklopropilas arba -OCHF₂;

W - deguonis, sieras, SO arba SO₂; ir

n - 1 arba 0;

taip pat šių junginių druskos;

su sąlyga, kad

a) bent vienas iš radikalų R₃, R₄, R₅, R₆ ir R₇ yra C₁-C₄-alkilas,

b) E yra -CH=, kai X halogenas

c) E yra -CH=, kai X arba Y yra -OCHF₂ arba -SCHF₂, pasižymintys selektyvaus priešsudygiminio ir posudygiminio herbicido savybėmis bei augimą reguliuojančiomis savybėmis.

10 nepriklausomų punktų.

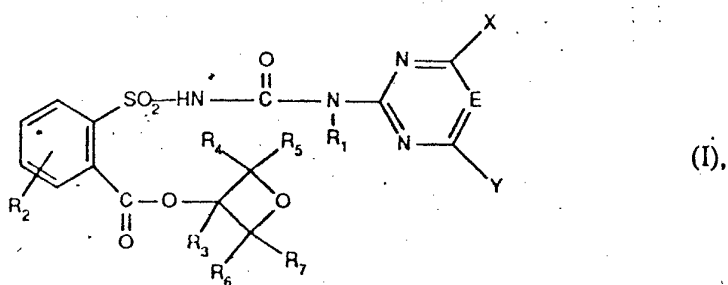
Šis išradimas aprašo naujus, herbicidiniu ir augalų augimą reguliuojančiu poveikiu pasižyminčius

N-fenilsulfonil-N'-pirimidinil- ir N'-triazinilkarbamidus, jų sintezės būdą, preparatą, kuriame šie junginiai yra kaip veiklios medžiagos, taip pat jų panaudojimą kovai su piktžolėmis, pirmiausia selektyviam naudojimui kultūrinėse naudmenose arba augalų reguliavimui ir stabdymui.

Karbamido junginiai, triazino junginiai ir pirimidino junginiai, pasižymintys herbicidiniu veikimu, yra gerai žinomi. Tokie junginiai yra aprašyti, pavyzdžiui, paraiškose europatentui Nr. 0 007 687, 0 030 138, 0 073 562 ir 0 126 711.

Šiuo metu rasti nauji sulfonilkarbamidai, pasižymintys herbicidiniu ir augalų augimą reguliuojančiu veikimu.

Sutinkamai su šiuo išradimu, N-fenilsulfonil-N'-pirimidinil ir N'-triazinilkarbamidai atitinka formulę I

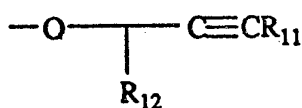


kur

R_1 - vandenilis arba metilas;

R_2 - vandenilis, fluoras, chloras, bromas, jodas, $(W)_n$ -

R_8 , $-\text{NO}_2$, $-\text{N}(R_9)R_{10}$,



arba -CN;

R_3, R_4, R_5, R_6 ir R_7 nepriklausomai vienas nuo kito yra vandenilis arba C_1-C_4 -alkilas;

5 R_8 - C_1-C_4 -alkilas, taip pat C_1-C_4 -alkilas, pakeistas 1, 2, 3 arba 4 halogeno atomais, C_1-C_3 alkoksi- arba C_1-C_3 -alkiltioradikalais, C_2-C_4 alkelinas arba C_2-C_4 alkelinas, pakeistas 1, 2, 3 arba 4 halogeno atomais;

R_9 - vandenilis, metoksi-, etoksi- arba C_1-C_4 -alkilas;

10 R_{10} - vandenilis arba C_1-C_4 -alkilas;

R_{11} - vandenilis, metilas arba etilas;

R_{12} -, vandenilis arba metilas;

E - $-CH=$ arba $-N=$,

X - C_1-C_4 -alkilas, C_1-C_4 -alkoksi-,

15 C_1-C_4 -halogenalkoksiradikalas, C_1-C_4 -halogenalkilas, C_1-C_4 -halogenalkiltio-, C_1-C_4 -alkiltioradikalas, halogenas, C_2-C_5 -alkoksialkilas, C_2-C_5 -Alkoksialkoksi-, amino-, C_1-C_3 -alkilamino- arba di- $(C_1-C_3$ -alkil)aminoradikalas;

20 Y - C_1-C_4 -alkilas, C_1-C_4 -alkoksi-, C_1-C_4 -halogenalkoksi-, C_1-C_4 -halogenalkiltio-, C_1-C_4 -alkiltio-, C_2-C_5 alkoksialkilas, C_2-C_5 alkoksialkoksiradikalas, C_2-C_5 - alkiltioalkilas, ciklopropilas arba $-OCHF_2$;

W - deguonis, siera, SO arba SO_2 ; ir

25 n - 1 arba 0;

taip pat šių junginių druskos;

su sąlyga, kad

a) bent vienas iš radikalų R_3, R_4, R_5, R_6 ir R_7 yra C_1-C_4 -alkilas,

30 b) E yra $-CH=$, kai X yra halogenas

c) E yra $-CH=$, kai X arba Y yra $-OCHF_2$ arba $-SCHF_2$.

Kai X yra halogenas, juo gali būti fluoras, chloras, bromas, jodas, labiau tinkami yra fluoras, chloras ir

35 bromas.

Kai $R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, X$ ir Y yra C_1-C_4 -alkilas, juo gali būti metilas, etilas, n-propilas, izo-

propilas, n-butilas, sec-butilas, izo-butilas arba tret-butilas. Labiau tinkamos alkilinės grupės, turinčios 1-3 anglies atomus.

5 Kai R_8 yra C_1 - C_4 -alkilas, pakeistas vienu, dviem, trimis arba keturiais halogenais, juo ypač gali būti fluoru, chloru, bromu arba jodu pakeistas alkilas. Labiau tinkamos yra C_1 - C_4 -alkilinės grupės, pakeistos vienu, dviem arba trimis halogenais, ypač fluoru arba chloru
10 pakeistos alkilinės grupės, pavyzdžiui, fluormetilas, difluormetilas, trifluormetilas, chlormetilas, dichlormetilas, trichlormetilas, 2,2,2-trifluoretilas, 2-fluormetilas, 2-chloretilas ir 2,2,2-trichloretilas; labiau tinkami yra difluormetilas ir trifluormetilas.

15 Kai R_8 yra C_1 - C_4 -alkilas, pakeistas C_1 - C_3 -alkiltioradikalu, juo gali būti metiltioetilas, etiltioetilas, propiltioetilas, izopropiltiometilas, labiau tinkami yra metiltiometilas ir etiltioetilas.

20 Kai X yra C_1 - C_4 -halogenalkilas, juo gali būti, pavyzdžiui, alkilas, pakeistas fluoru, chloru, bromu arba jodu. Labiau tinkamos yra alkilinės grupės, pakeistos vienu, dviem arba trimis halogenais, ypač
25 alkilinės grupės, pakeistos fluoru arba chloru, pavyzdžiui, fluormetilas, difluormetilas, trifluormetilas, chlormetilas, dichlormetilas, trichlormetilas, 2,2,2-trifluoretilas, 2-fluoretilas, 2-chloretilas ir 2,2,2-trichloretilas; labiau tinkami yra
30 difluormetilas ir trifluormetilas.

Kai X ir Y yra C_1 - C_4 -alkoksiradikalas, juo gali būti, pavyzdžiui, metoksi-, etoksi-, propiloksi-, i-propiloksi-, n-butiloksi-, izo-butiloksi- ir tret-butiloksiradikalai, labiau tinkami yra metoksi- ir
35 etoksi- radikalai.

Kai X ir Y yra C_1 - C_4 -halogenalkoksiradikalas, juo gali

būti, pavyzdžiui, difluormetoksi, trifluormetoksi, 2,2,2-trifluoretoksi, 1,1,2,2-tetrafluoretoksi, 2-fluoretoksi, 2-chloretoksi ir 2,2-difloretoksi, labiau tinkamos yra difluormetoksi ir trifluormetoksi grupės.

5

Kai X ir Y bei C_1 - C_3 -alkoksi- C_1 - C_4 -alkilas yra C_2 - C_3 -alkoksialkilas, o R_8 yra C_1 - C_3 -alkoksi- C_1 - C_4 -alkilas, juo gali būti, pavyzdžiui, metoksimetilas, metoksietilas, etoksimetilas, etoksietilas ir propiloksimetilas.

10

Kai R_8 yra C_2 - C_4 -alkenilas, juo gali būti tiesus arba šakotas alkenilas, pavyzdžiui, vinilas, alilas, metalilas, 1-metilvinilas arba but-2-en-1-ilas, labiau tinkami yra alkenilo radikalai, kurių grandinėje yra nuo 2 iki 3 anglies atomų.

15

Kai R_8 yra C_2 - C_4 -alkenilas, pakeistas vienu, dviem, trimis arba keturias halogenais, juo gali būti, pavyzdžiui, 3,3-difluorbut-2-en-1-ilas.

20

Kai X ir Y yra C_1 - C_4 -alkiltioradikalas, juo gali būti, pavyzdžiui, metiltio-, etiltio-, propiltio-, izopropiltio-, n-butiltio-, izo-butiltio-, sec-butiltio- arba tret-butiltioradikalai, labiau tinkami yra metiltio- ir etiltioradikalai.

25

Kai X ir Y yra C_1 - C_4 -halogenalkiltioradikalas, juo gali būti pavyzdžiui, fluoru, chloru, bromu ar jodu pakeistas alkiltioradikalas. Labiau tinkamos yra alkiltiogrupės, turinčios nuo 1 iki 3 halogenų, ypač tinkami yra fluoras arba chloras, pavyzdžiui, fluormetiltio-, difluormetiltio-, trifluormetiltio-, chlormetiltio-, dichlormetiltio-, trichlormetiltioradikalai.

30

35

Kai Y yra C_2 - C_5 -alkiltioradikalas, juo gali būti: metiltioetilas, etiltioetilas, propiltioetilas, izopropiltiometilas, labiau tinka metiltiometilas ir etiltioetilas.

Kai X ir Y yra C_2-C_5 -alkoksialkoksiradikalas, juo gali būti: metoksimetoksi-, metoksietoksi-, metoksipropiloksi-, etoksimetoksi-, etoksietoksi-, taip pat propiloksimetoksiradikalas.

5

Kai X yra C_1-C_3 -alkilaminoradikalas, juo gali būti metilamino-, etilamino-, n-propilamino- arba izo-propilaminoradikalas. Di(C_1-C_3 -alkil)aminoradikale X gali būti, pavyzdžiui, dimetilamino-, metiletilamino-, dietilamino arba n-propilaminoradikalas.

10

Išradimas apima taip pat druskas, kurios su aminais ir žemės šarminių metalų hidroksidais bei ketvirtinėmis amonio bazėmis gali sudaryti junginius, turinčius formulę I.

15

Tarp šarminių ir žemės šarminių metalų hidroksidų, sudarančių druskas, pažymėtini ličio, natrio, kalio, magnio ir kalcio hidroksidai, ypač natrio ir kalio hidroksidai.

20

Aminų, tinkamų druskų sudarymui, pavyzdžiais gali būti pirminiai, antriniai, tretiniai alifatiniai ir aromatiniai aminai, tokie kaip metilaminas, etilaminas, n-propilaminas, izo-propilaminas, keturi izomeriniai butilaminai, n-amilaminas, izo-amilaminas, heksilaminas, heptilaminas, oktilaminas, nonilaminas, decilaminas, pentadecilaminas, heksadecilaminas, heptadecilaminas, oktaadecilaminas, metiletilaminas, metil-izo-propilaminas, metilheksilaminas, metilnonilaminas, metilpentadecilaminas, metiloktaadecilaminas, etilbutilaminas, etilheptilaminas, etiloktilaminas, heksilheptilaminas, heksiloktilaminas, dimetilaminas, dietilaminas, di-n-propilaminas, di-izo-propilaminas, di-n-butilaminas, di-n-amilaminas, di-izo-amilaminas, diheksilaminas, diheptilaminas, dioktilaminas, etanolaminas, n-propanolaminas, izo-propanolaminas, N,N-dietanolaminas, n-

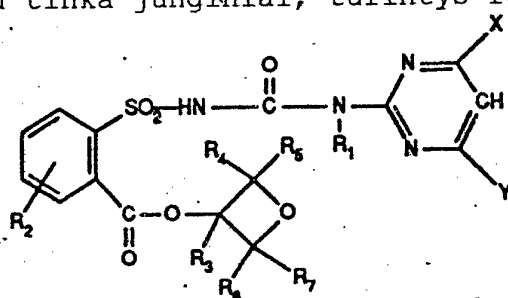
35

etilpropanolaminas, n-butiletanolaminas, alilaminas, n-butenil-2-aminas, n-pentenil-2-aminas, 2,3-dimetilbutenil-2-aminas, dibutenil-2-aminas, n-heksenil-2-aminas, propilendiaminas, dietanolaminas, trimetilaminas, trietilaminas, tri-n-propilaminas, tri-izo-propilaminas, tri-n-butilaminas, tri-izo-butilaminas tri-sec-butilaminas, tri-n-amilaminas; heterocikliniai aminai, pavyzdžiui, piridinas, chinolinas, izo-chinolinas, morfolinas, piperidinas, pirolidinas, indolinas, chinuklidinas ir azepinas; pirminiai arilaminai, pavyzdžiui, anilinas, metoksianilinas, eetoksianilinas, o-, m-, p-toluidinas, fenilendiaminas, benzidinas, naftilaminas ir o-, m-, p-chloranilinas; ypač tinka etil-, propil-, dietil- ir trietilaminas, visų pirma izo-propilaminas ir dietanolaminas.

Ketvirtinio amonio bazių pavyzdžiai dažniausiai gali būti amonio halogenidų katijonai, tokie kaip tetrametilamonio katijonas, trimetilbenzilamonio katijonas, trietilbenzilamonio katijonas, tetraetilamonio katijonas, trimetiletilamonio katijonas, o taip pat amonio katijonas.

Labiau tinka junginiai, turintys formulę II

25



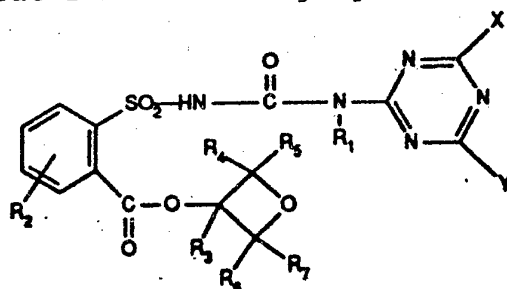
(II),

30

kur R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , X ir Y turi tas pačias reikšmes, kaip ir formulėje I.

Taip pat labiau tinka junginiai, turintys formulę III

35



(III),

kur $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, X$ ir Y turi tas pačias reikšmes, kaip ir formulėje I.

Ypač tinkami yra junginiai, turintys formules I, II ir III, kuriuose R_2 yra vandenilis.

Ypač tinkami yra junginiai, turintys formules I, II ir III, kuriuose R_3 yra vandenilis.

Dar labiau tinka junginiai, turintys formules I, II ir III, kuriuose R_3, R_4, R_5 ir R_6 yra vandenilis.

Ypač svarbūs yra junginiai, turintys formules I, II ir III, kur R_1 yra vandenilis, visų pirma tie junginiai, kur R_1 ir R_2, R_1 ir R_3, R_1, R_2 ir R_3 , arba R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 ir R_6 yra vandenilis.

Taip pat idomūs yra tokie formulę I turintys junginiai, kur R_1 ir R_2 yra vandenilis, R_3, R_4, R_5, R_6 ir R_7 nepriklausomai vienas nuo kito vandenilis arba metilas, E yra $-CH=$ arba $-N=$, X yra metilas, metoksi-, metilaminas, dimetilaminas, difluormetoksiradikalas arba chloras ir Y yra metilas, metoksi-, difluormetoksi-, etoksiradikalas arba ciklopropilas, su sąlyga, kad

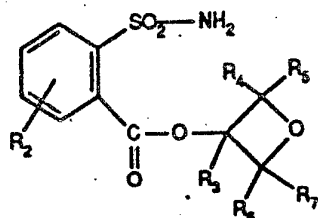
a) bent vienas iš radikalų R_3, R_4, R_5, R_6 ir R_7 yra metilas,

b) E yra $-CH=$ tuo atveju, kai X yra chloras, ir

c) E yra $-CH=$ tuo atveju, kai X arba Y yra $-OCHF_2$.

Junginius, turinčius formulę I, galima susintetinti tokiais būdais:

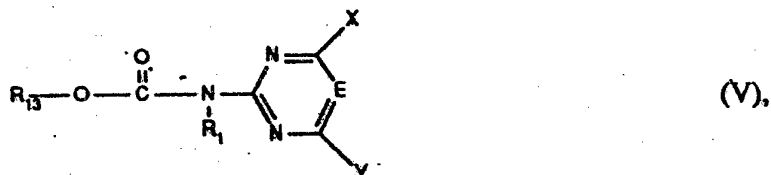
a) Fenilsulfonamidas, kurio formulė IV



(IV),

kur R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 ir R_7 turi tas pačias reikšmes, kaip ir formulėje I, veikiamas, dalyvaujant bazei, pirimidinil- arba triazinilkarbamatu, kurio formulė V

5

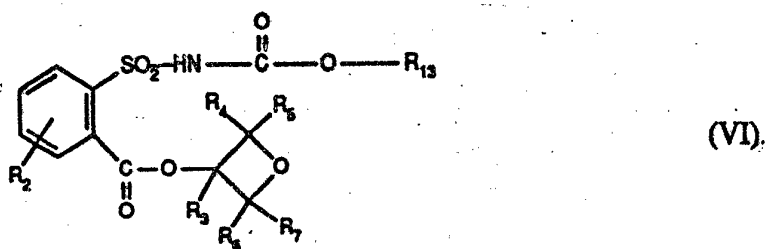


kur R_1, E, X ir Y turi tas pačias reikšmes, kaip ir formulėje I, o R_{13} yra fenilas arba C_1-C_4 alkilu arba halogenu **pakeistas** fenilas, arba

10

b) Sulfonilkarbamatas, kurio formulė VI

15



kur R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 ir R_7 turi tas pačias reikšmes, kaip ir formulėje I, o R_{13} turi reikšmes, nurodytas formulėje V, veikiamas, dalyvaujant bazei, aminu, kurio formulė VII-

20

25



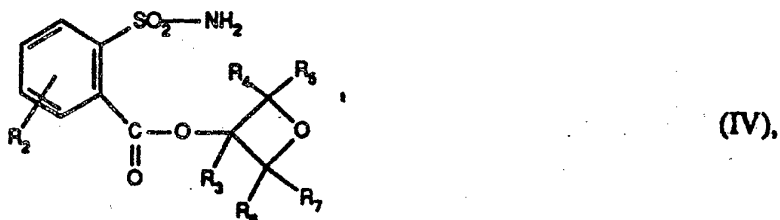
kur R_1, E, X ir Y turi tas pačias reikšmes, kaip ir formulėje I,

30

arba

c) Fenilsulfonamidas, kurio formulė IV

35

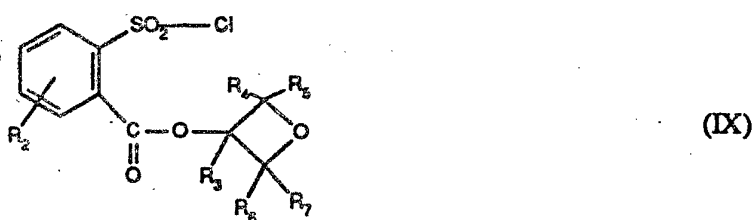


kur R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 turi tas pačias reikšmes, kaip ir formulėje I, veeikiamas, dalyvaujant bazei, pirimidinil- arba triāzinilizocianatu, kurio formulė VIII



10 kur E, X ir Y turi tas pačias reikšmes, kaip ir formulėje I.

Junginiai, turintys formulę I, taip pat gali būti susintetinti veikiant junginį, kurio formulė IX



20 kur R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 turi tas pačias reikšmes, kaip ir formulėje I, junginiu, kurio formulė yra VII, esant amonio, fosfonio, sulfonio druskai arba šarminio metalo cianatui, kurio formulė X



30 kur M yra šarminis metalas arba radikalas R_{15} , R_{16} , R_{17} , $R_{18}Q$, kur R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} nepriklausomai vienas nuo kito žymi C_1 - C_{18} alkilą, benzilą arba fenilą, su sąlyga, kad bendras anglies atomų skaičius neviršija 36; Q reiškia azotą, sierą arba fosforą. Tokio tipo reakcijos aprašytos Šveicarijos patente 662 348.

35 Junginių, turinčių formulę I, sintezę geriau vykdyti aprotoniniame, inertiškame organiniame tirpiklyje. Tokie tirpikliai yra angliavandeniliai, pavyzdžiui, benzolas,

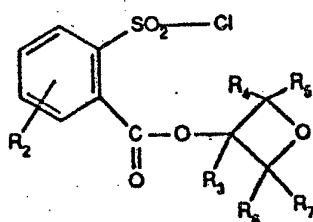
toluolas, ksilolas arba cikloheksanas, chlorinti angliavandeniliai, pavyzdžiui, dichlormetanas, trichlormetanas, tetrachlormetanas arba chlorbenzolas, eteriai, pavyzdžiui, dietilo eteris, etilenglikolio dimetilo eteris, dietilenglikolio dimetilo eteris, tetrahidrofuranas arba dioksanas, nitrilai, pavyzdžiui, acetonitrilas arba propionitrilas, amidai, pavyzdžiui, dimetilformamidas, dietilformamidas arba N-metilpirolidonas. Labiau tinkama reakcijos temperatūra yra nuo -20 iki 120 °C. Reakcijos yra tiek egzotermiškos, jas galima vykdyti kambario temperatūroje. norint sutrumpinti reakcijos laiką arba norint inicijuoti reakciją tikslinga trumpam užvirinti reakcijos mišinį. Reakcijos laikas sutrumpėja ir pridėjus keletą lašų bazės, kuri katalizuoja reakciją. Kaip bazės ypač tinka tretiniai aminai, pavyzdžiui, trimetilaminas, trietilaminas, chinuklidinas, 1,4-diazabiciklo-(2.2.2)-oktanas, 1,5-diazabiciklo-(4.3.0)-non-5-enas arba 1,5-diazabiciklo-(5.4.0)-undec-7-enas. Kaip bazės taip pat gali būti panaudotos neorganinės bazės, pavyzdžiui, hidridai, tokie kaip natrio arba kalcio hidridas, hidroksidai, tokie kaip natrio arba kalio hidroksidas, karbonatai, tokie kaip natrio ir kalio karbonatas arba hidrokarbonatas, tokie kaip natrio ir kalio hidrokarbonatas.

Galutinius junginius, kurių formulė yra I, galima išskirti koncentruojant ir/arba nugarinant tirpiklį ir išgryninti perkristalinant arba disperguojant kietą liekaną tirpiklyje, kuriame jie prastai tirpsta, pavyzdžiui, tokiuose kaip eteris, aromatiniai angliavandeniliai arba chloruoti angliavandeniliai.

Aukščiau aprašytuose junginių, turinčių formulę I, sintezės būduose kaip radikalas R_{13} labiau tinka fenilas, pakeistas C_1-C_4 alkilu arba halogenu, o labiausiai tinka fenilas.

Fenilsulfonamidai, turintys formulę IV, yra nauji junginiai, kurie buvo specialiai sumanyti ir susintetinti junginių, kurių formulė I, pagaminimui. Jie yra šio išradimo objektas. Junginių, turinčių formulę IV, radikalams R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 galioja tos pačios preferencijos, kurios pateiktos junginiams, turintiems formulę I. Juos galima susintetinti iš atitinkamų fenilsulfochloridų, turinčių formulę IX

10



(IX)

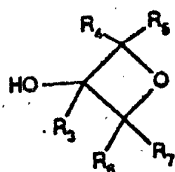
15

kur R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 turi tas pačias reikšmes, kaip ir formulėje I, veikiant juos amoniaku. Šio tipo reakcijos yra žinomos ir specialistams įprastos.

20

Fenilsulfochloridai, turintys formulę IX, yra nauji junginiai, kurie buvo specialiai sumanyti ir susintetinti junginių, kurių formulė I, pagaminimui. Jie todėl yra šio išradimo objektas. Tarpinių junginių, turinčių formulę IX, radikalams R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 galioja tos pačios preferencijos, kurios pateiktos junginiams, turintiems formulę I. Fenilsulfochloridai, turintys formulę IX, sintetinami veikiant atitinkamai pakeistus 2-chlorsulfonilbezoilchloridus žr., pavyzdžiui, D. Davis, Soc. 2042, 2044 (1932)), dalyvaujant bazei, junginiais, turinčiais formulę XI.

35



(XI)

kur R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 turi tas pačias reikšmes, kaip ir formulėje I, veikiant juos amoniaku. Šio tipo reakcijos yra žinomos ir specialistams įprastos.

5 Fenilsulfochloridai, turintys formulę IX, gali būti taip pat susintetinti veikiant 2-izopropiltiobenzoinę rūgštį (žr. pavyzdžiui, H. Gilman F.J. Webb, Am. Soc 71, 4062-4063) tionilo chloridu, gaunamas atitinkamas benzoinės rūgšties chloranhidridas, kuris reaguoja esant bazei su
10 junginiu, turinčiu formulę (XI) ir gaunamas atitinkamas 2-izopropiltiobenzoinės rūgšties oksetan-3-ilo esteris, kuriam reaguojant su chloridu gaunamas sulfochloridas, turintis formulę IX. Šio tipo reakcijos yra žinomos ir specialistams įprastos.

15 Junginiai, turintys formulę XI, ir jų gavimo būdai yra žinomi (žr. pavyzdžiui, J.Am.Chem.Soc. 112, 3535-3539 (1990); Bull.Chem.Soc. Japan 62, 2032 (1989); Acta Chem.Scand.28, 701 (1974); Tetrahedron Letters 30, 2505-2508 (1969); J.Am.Chem.Soc. 77, 4430 (1955)).
20

Sulfonilkarbamatai, turintys formulę VI, yra nauji junginiai ir yra šio išradimo objektas. Tarpinių junginių, turinčių formulę VI, radikalams R_2 , R_3 , R_4 , R_5 ,
25 R_6 ir R_7 galioja tos pačios preferencijos, kurios pateiktos junginiams, turintiems formulę I. Šie junginiai sintetinami veikiant, pavyzdžiui, sulfonamidus, turinčius formulę IV, difenilkarbamatais, dalyvaujant bazei. Šio tipo reakcijos yra žinomos ir
30 specialistams įprastos.

Aminai, turintys formulę VII, aprašyti paraiškose europatentui 0 007 687, 0 030138, 0 073 562 ir 0 126 711, taip pat JAV patente 4,579,584.

35 N-Pirimidinil- ir N-triazinilkarbamato sintezės būdas aprašytas, pavyzdžiui, EP-A-0101670.

Dažniausiai naudojamas veikliosios medžiagos, turinčios formulę I, kiekis yra nuo 0,001 iki 2 kg/ha, labiau tinka kiekis nuo 0,005 iki 1 kg/ha. Dozė, reikalinga pageidaujamaam efektui pasiekti, nustatoma eksperimentiškai. Ji priklauso nuo veikimo pobūdžio, nuo kultūrinio augalo ir piktžolės vystymosi stadijos, taip pat nuo naudojimo aplinkybių (vieta, laikas, metodas), todėl gali priklausomai nuo šių parametrų kisti plačiose ribose.

10

Junginiai, turintys formulę I, pasižymi augimą inhibuojančiomis ir herbicidinėmis savybėmis, kurios leidžia juos efektyviai naudoti kultūrinėmis naudmenoms, ypač grūdiniams kultūroms, medvilnei, sojai, rapsui, kukurūzams ir ryžiams, šie junginiai labai tinkami sojai ir grūdiniams kultūroms. Sojos pasėliuose su piktžolėmis geriau kovoti po sudygimo. Junginiai, turintys formulę I, ypač pasižymi tuo, kad greitai suyra.

15

20

Netikėtai pasirodė, kad junginiai, turintys formulę I, taip pat junginiai iš EP-A-496 701, turintys formulę I, kur visi radikalai R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 yra vandenilio atomai, pasižymi specialiomis antidotinėmis savybėmis. Šie antidotai gali apsaugoti kultūrinius augalus nuo

25

herbicidų poveikio (pavyzdžiui, per neatsargumą perdozavus). Be to šie antidotai sumažina žalą tais atvejais, kai sėjomainos sumetimais po kultūrinių augalų, atsparių herbicidams, auginamos kitos kultūros, kurios herbicidams visai neatsparios arba nepakankamai

30

atsparios. Todėl šis išradimas aprašo taip pat selektyvų herbicidinį preparatą, skirtą kovai su žolėmis ir piktžolėmis kultūrinėse naudmenose, į kurio sudėtį įeina herbicidas, turintis formulę I, arba herbicidas, turintis formulę I, kur visi radikalai R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir

35

R_7 yra vandenilio atomai, ir antidotas, kuri apsaugo kultūrinius augalus (bet ne piktžoles) nuo fitotoksinio herbicido poveikio, taip pat šio preparato arba herbicido ir antidoto mišinio panaudojimą kovai su

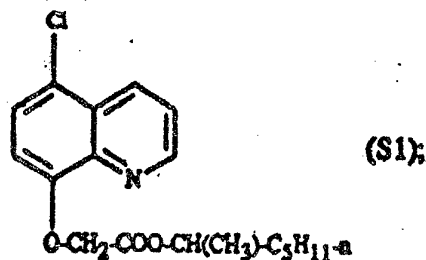
piktžolėmis kultūrinėse naudmenose.

Išradime aprašomame preparate naudojami antidotai priklauso chinolin-8-oksiacto rūgšties dariniams, kaip tai pareikšta, pavyzdžiui, EP-A-0 492 366 ir EP-A 0 094 349, difenilkarboninės rūgšties dariniams, kaip tai pareikšta, pavyzdžiui, EP-A-0 268 554, taip pat sulfamoilfenilkarbamidodariniams, kaip tai pareikšta, pavyzdžiui, EP-A-0 365 484.

10

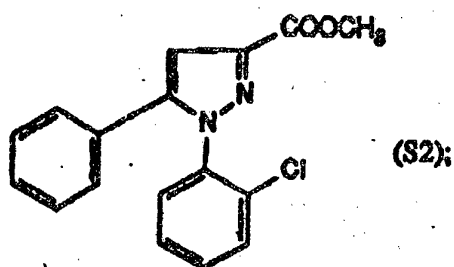
Išradime aprašomame preparate labiausiai tinkami yra antidotai, turintys formules S1-S5:

15



20

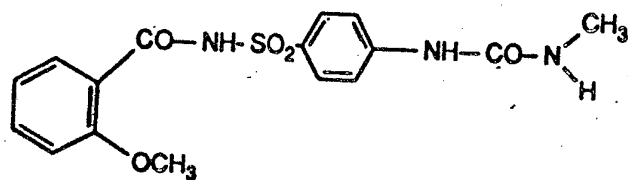
25



30

35

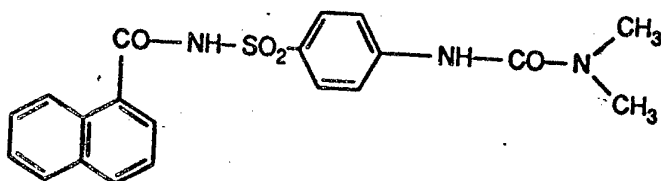
5



(S3);

10

15

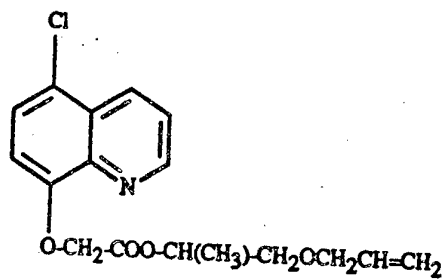


(S4);

20

25

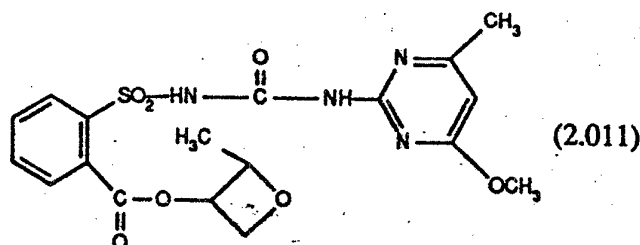
30



(S5).

35

Ypač tinka tie turintys savo sudėtyje antidotus S1-S5 preparatai, kuriuose kaip herbicidas, turintis formulę I, yra naudojamas junginys, kurio formulė 2.011.



Antidotas gali būti naudojamas priklausomai nuo užsibrėžto tikslo pirminiam kultūrinių augalų sėjamosios medžiagos apdorojimui (sėklų ar sodinukų beicavimas) arba dirvai prieš sėją arba po sėjos apdoroti. Taip pat jis gali būti panaudotas vienas arba kartu su herbicidu prieš augalams sudygstant arba po jų sudygimo. Augalų arba sėjinukų apdorojimo laikas antidotu iš esmės nepriklauso nuo fitotoksinio chemikalo panaudojimo laiko. Augalus apdoroti galima taip pat ir tuo pačiu metu fitotoksiniu chemikalu ir antidotu (rezervuarinis mišinys). Apdorojimas prieš sudygimą apima tiek dirvos apdorojimą prieš sėją, tiek ir apsėto, bet dar nesudygusio lauko apdorojimą.

25 Antidoto ir herbicido santykis naudojamame mišinyje priklauso nuo taikymo pobūdžio. Laukui apdoroti, kai naudojamas rezervuarinis antidoto ir herbicido mišinys arba antidotas ir herbicidas naudojami atskirai, dažniausiai vartojamas santykis yra nuo 1:100 iki 1:1, labiau tinka santykis nuo 1:20 iki 1:1, o ypač tinkamas santykis yra 1:1. Sėklų beicavimui, palyginus su herbicido kiekiu, naudojamu vienam ploto hektarui, reikia žymiai mažesnio kiekio antidoto.

35 Paprastai lauko apdorojimui naudojama nuo 0,001 iki 5,0 kg antidoto vienam ha, labiau tinkamas kiekis yra nuo 0,005 iki 0,5 kg/ha.

Herbicido paprastai naudojama nuo 0,001 iki 2 kg/ha, tačiau labiau tinkamas kiekis yra nuo 0,001 iki 0,5 kg/ha.

- 5 Sėklų beicavimui paprastai naudojama nuo 0,001 iki 10 g antidoto vienam kg sėklų, labiau tinkamas kiekis yra nuo 0,05 iki 2 g antidoto vienam kg sėklų. Jei antidotas naudojamas skysto pavidalo prieš pat sėją sėklų brinkinimo metu, tikslinga naudoti tokius antidoto tirpalus, kuriuose veikliosios medžiagos koncentracija yra nuo 1 iki 10000, geriau nuo 100 iki 1000 ppm.

- 15 Išradime aprašytus antidotus arba jų mišinius su antagonistiniais herbicidais tikslinga naudoti su įprastinėmis receptūrose vartojamomis pagalbinėmis medžiagomis, kurios jau aukščiau aprašytos junginių, turinčių formulę I, naudojimui.

- 20 Išradimas taip pat aprašo preparatą, pasižymintį herbicidinėmis ir augalų augimą reguliuojančiomis savybėmis, taip pat būdą augalų augimo inhibavimui.

- 25 Augalų augimo reguliatoriai yra tokios medžiagos, kurios sukelia agronominiu požiūriu pageidaujamus augalo biocheminius ir/arba fiziologinius ir/arba morfologinius pakitimus.

- 30 Išradime aprašytose kompozicijose esančios veikliosios medžiagos veikia augalų augimą įvairiais būdais, priklausomai nuo taikymo laiko, dozavimo, naudojimo būdo bei aplinkos sąlygų. Augalų augimo reguliatoriai, turintys formulę I, gali, pavyzdžiui, slopinti augalų vegetatyvinį augimą. Tokiu poveikiu pasižyminčios medžiagos naudojamos dekoratyvinėje sodininkystėje, 35 vaismedžių plantacijose, naudojamos vejų, gatvių šlaitų, sportinių įrenginių ir pramonės teritorijų priežiūrai, taip pat naudojamos specifiniam pažastinių ūglių augimo slopinimui, pavyzdžiui, auginant tabaką. Žemdirbystėje

grūdinių kultūrų augimo slopinimas sustiprina šiaudą ir todėl sumažėja išgulimas, panašus agronominis efektas stebimas rapso, saulėgrąžų, kukurūzų ir kitų kultūrinių augalų pasėliuose. Be to, slopinant vegetatyvinį augimą, 5 augalus galima tankiau auginti. Augimo inhibitoriai taip pat naudojami selektyviai dirvą dengiančių augalų kontrolei, kai plantacijose arba plačiavagių kultūrų pasėliuose dirvą dengiantys augalai nesunaikinami, bet jie nebegali konkuruoti su pagrindine kultūra, ir šitaip 10 išsaugomi agronominiu požiūriu teigiami jų efektai, pavyzdžiui, slopinama erozija, surišamas azotas ir purenama dirva.

Augalų augimo slopinimas čia suprantamas kaip augalo 15 natūralaus vystymosi valdymas, nekeičiant genetiškai sąlygoto augalo gyvenimo ciklo, t.y. nenaudojant mutacijų. Augimo reguliavimo būdas taikomas tam tikroje augalo vystymosi fazėje. Veikliosiomis medžiagomis, turinčiomis formulę I, prieš arba po sudygimo galima 20 paveikti, pavyzdžiui, sėklas arba sėjinukus, šaknis, gumbus, ūglius, lapus, žiedus arba kitas augalo dalis. Tai galima padaryti veikiant augalą pačia veikliąja medžiaga arba jos preparatu ir/arba apdorojant augalo mitybinę terpę (dirvą).

25 Junginių, turinčių formulę I, arba preparatų, į kurių sudėtį šie junginiai įeina panaudojami augalų augimo reguliavimui yra įvairūs metodai ir technologijos, pavyzdžiui:

30

i) Sėklų beicavimas

a) Sėklų beicavimas veikliąja medžiaga, kuri naudojama šlampančių miltelių pavidalu, vykdoma purtant sėklas inde kol milteliai tolygiai padengia sėklų paviršių (sausas beicavimas). Vienam kg sėklų sunaudojama iki 4 g 35 veikliosios medžiagos, turinčios formulę I (vartojant 50 %-inę receptūrą-iki 8 g šlampančių miltelių).

b) Sėklų beicavimas veikliosios medžiagos emulsijos koncentratu arba šlampančiais milteliais, paruoštais iš junginių, turinčių formulę I, vandeniniu tirpalu pagal metodą a) (drėgnas beicavimas).

5

c) Beicavimas pamerkiant sėjamąją medžiagą nuo 1 iki 72 valandų į darbinį tirpalą, kuriame yra 1000 ppm veikliosios medžiagos, turinčios formulę I, ir po to sėklas išdžiovinant (šlapias beicavimas, seed soaking).

10

Sėjamosios medžiagos beicavimas arba užkrėstų sėjinukų apdorojimas, žinoma, labiau tinkami taikymo metodai, kadangi visa veiklioji medžiaga tenka tam augalui, kuriam ji skirta. Paprastai vienam kg sėklų sunaudojama nuo 0,001 g iki 4,0 g aktyvios substancijos, tačiau vadovaujantis metodikomis, pagal kurias naudojami kitų veikliųjų medžiagų arba mikrotrašų priedai, galimi nukrypimai į vieną ar į kitą pusę (pakartotinis beicavimas).

20

ii) Kontroliuojamas veikliųjų medžiagų dozavimas

Veiklioji medžiaga, kurią tirpale adsorbuoja mineralinis granuliuotas nešėjas arba polimerinis granuliatas, (karbamidas/formaldehidas), išdžiovinama. Kartais granulės padengiamos plėvele (granuliatai su apvalkalu), ir tai sąlygoja prailgintą veikliosios medžiagos veikimą. Junginiai, turintys formulę I, naudojami tokio pavidalo, kokio jie gaunami juos sintetinant, arba dar geriau maišyti juos su įprastinėmis pagalbinėmis medžiagomis, kurios naudojamos receptūrų paruošimui ir žinomais būdais perdirbamos į emulguojamus koncentratų, paruoštus išpurškimui, arba į skiedžiamus tirpalus, praskiestas emulsijas, purškiamus miltelius, tirpius miltelius, dulkinas medžiagas, granules, taip pat gaminamos, pavyzdžiui, polimerinių medžiagų kapsulės. Taikymo būdai - purškimas, aerozolinis purškimas, dulkinimas, sušlapinimas, išbarstymas arba

35

išpilstymas, taip pat preparato rūšis parenkama, kaip ir medžiagos pavidalas, atsižvelgiant į užsibrėžtus tikslus ir esamas aplinkybes.

- 5 Receptūra, t.y. preparatas, kurio sudėtyje yra aktyvus junginys, turintis formulę I, ir, kai reikia, vienas arba daugiau kietų ar skystų priedų, paruošiamas, jo kompozicija sudaroma žinomu būdu, pavyzdžiui, sumaišant ir/arba sumalant veikliąją medžiagą su neutraliu užpildu, pavyzdžiui, tirpikliu, kietu nešėju ir; kai to reikia, paviršiaus aktyvia medžiaga (tenzidu).

- 15 Tirpikliais gali būti aromatiniai angliavandeniliai, ypač frakcijos C_8 - C_{12} , pavyzdžiui, alkilbenzolų mišiniai, tokie kaip ksilolų mišiniai arba alkilnaftalinai; alifatiniai ir cikloalifatiniai angliavandeniliai, tokie kaip parafinai, cikloheksanas arba tetrahidronaftalinas; alkoholiai, tokie kaip etanolis, propanolis arba butanolis; glikoliai bei jų eteriai ir esteriai, tokie kaip propilenglikolis arba dipropilenglikolio eteris, ketonai, tokie kaip cikloheksanonas, izoforonas arba diacetonalkoholis, stiprūs poliariniai tirpikliai, tokie kaip N-metil-2-pirolidonas, dimetilsulfoksidas arba vanduo; augaliniai aliejai bei jų esteriai, tokie kaip rapso, ricinos arba sojos aliejus; taip pat ir silikoningės alyvos. Kietais nešėjais, pavyzdžiui, dulkinėmis medžiagomis ir disperguojamais milteliais, gali būti natūralios maltos uolienos, tokios kaip kalcitas, talkas, kaolinas, montmorilonitas arba atapulgitas.
- 20 Fizinių savybių pagerinimui gali būti pridėdama smulkiadispersinio silikagelio arba smulkiadispersinių polimerinių medžiagų, pasižyminčių didele absorbcija. Grūdėtais, granuliuotais adsorbentiniais nešėjais gali būti porėtos medžiagos, pavyzdžiui, pemza, grūstos plytos, sepiolitas arba bentonitas, nesorbuojančių medžiagų pavyzdžiai gali būti kalcitas arba smėlis. Be to, galima panaudoti daugybę medžiagų, prieš tai jas sugranuliavus, pavyzdžiui, dolomitą arba susmulkintas augalų liekanas.
- 35

Paviršiaus aktyviais junginiais gali būti nejonogeniniai, katijoniniai ir/arba anijoniniai tenzidai, tinkantys tai receptūrai, į kurios sudėtį įeina aktyvi substancija, turinti formulę I, ir
5 pasižymintys geromis emulguojančiomis, disperguojančiomis ir apveliančiomis savybėmis. Terminas "tenzidai" apima ir tenzidų mišinius.

Tinkami anijoniniai tenzidai gali būti ir vadinamieji.
10 vandenyje tirpūs muilai, ir vandenyje tirpūs sintetiniai paviršiaus aktyvūs junginiai.

Muilas gali būti aukštesniųjų riebiųjų rūgščių ($C_{10}-C_{22}$) ir šarminių, žemės šarminių metalų arba pasirinktinai
15 pakeisto amonio druskos, tokios kaip, oleino arba stearino rūgšties, arba gamtinių riebiųjų rūgščių mišinių, pavyzdžiui, kokoso aliejaus arba lydytų taukų natrio arba kalio druskos. taip pat minėtinos metiltaurino ir riebiųjų rūgščių druskos.

20 Gana dažnai naudojami vadinamieji sintetiniai tenzidai, ypač riebiųjų alkoholių sulfonatai, riebiųjų alkoholių sulfatai, sulfoninti benzimidazolo dariniai arba alkilarilsulfonatai.

25 Riebiųjų alkoholių sulfonatais arba sulfatais dažniausiai būna šarminių, žemės šarminių metalų arba pasirinktinai pakeisto amonio druskos, turinčios alkilo radikalų su 8-22 anglies atomais, o alkilas apima taip
30 pat ir acilo radikalo alkilinę dalį, pavyzdžiui, ligninsulforūgšties, dodecilsieros rūgšties esterio arba riebiųjų alkoholių sulfatų mišinio, pagaminto iš gamtinių riebiųjų rūgščių, natrio arba kalcio druskas. Šiai grupei taip pat priklauso sieros rūgšties esterių
35 druskos ir sulfoninių rūgščių esterių druskos su riebiųjų alkoholių-etileno oksido aduktais. Tarp sulfonintų benzimidazolo darinių labiau tinkami yra

junginiai, turintys dvi sulfoninės rūgšties grupes ir vieną riebiosios rūgšties radikala su 8-22 anglies atomais. Alkiilarilsulfonatais gali būti, pavyzdžiui, dodecilbenzolsulforūgšties, dibutilnaftalinsulforūgšties arba naftalinsulfoūgšties ir formaldehido kondensacijos produkto natrio, kalcio arba trietanolamino druskos.

Atitinkamais fosfatais gali būti, pavyzdžiui, fosforo rūgšties ir p-nonilfenol-(4-14)-etilenoksido adukto esterio druskos arba fosfolipidai.

Nejoniniais tenzidais visų pirma gali būti alifatinių arba cikloalifititinių alkoholių, sočių arba nesočių riebiųjų rūgščių ir alkilfenolių dariniai su poliglikolio eteriais, kurie gali turėti nuo 3 iki 30 glikolio eterio grupių, nuo 8 iki 20 anglies atomų (alifatiniam) angliavandenilio radikale ir nuo 6 iki 18 anglies atomų alkilfenolio alkiliniame radikale.

Kiti tinkami nejoniniai tenzidai yra tirpūs vandenyje polietilenoksiaduktai, turintys nuo 20 iki 250 etilenglikolio eterinių grupių ir nuo 10 iki 100 propilenglikolio eterinių grupių, su polipropilenglikoliu, etilendiaminpolipropilenglikoliu ir alkilpolipropilenglikoliu, kurių alkilinėje grandinėje yra nuo 1 iki 10 anglies atomų. Minėtuose junginiuose vienam propilenglikolio fragmentui paprastai tenka nuo 1 iki 5 etilenglikolio fragmentų.

Kaip nejoniniai tenzidai gali būti paminėti nonilfenolpolietoksietanoliai, ricinos aliejaus poliglikolio eteris, polipropileno ir polietilenoksido aduktai, tributilfenoksipolietoksietanolis, polietilenglikolis ir oktilfenoksipolietoksietanolis.

Taip pat paminėtini polioksietilensorbitano ir riebiųjų rūgščių esteriai, pavyzdžiui, polioksietilensorbitantrioleatas.

Kalbant apie katijoninius tenzidus pirmiausia minėtinos ketvirtinio amonio druskos, kuriose bent vienas N-pakaitas yra alkilo radikalas, turintis nuo 8 iki 22 anglies atomų, kiti pakaitai yra nedideli, pasirinktinai halogeninti alkilo, benzilo radikalai arba nedideli hidroksialkilo radikalai. Labiau tinka tokios druskos: halogenidai, metil- arba etilsulfatai, pavyzdžiui, stearyltrimetilamonio chloridas arba benzildi-(2-chloretil)-etilamonio bromidas.

Paruošimo metodikose naudojami tenzidai aprašyti šiose publikacijose:

- "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", Mc Publishing Corp., Glen Rock, New Jersey, 1988.

- M. and J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-1981.

- Dr. Helmut Stache "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, Muenchen/Wien 1981..

I vartojimui paruošto pesticido sudėtį paprastai įeina nuo 0,1 iki 99 %, ypač nuo 0,1 iki 95 % veikliosios medžiagos, turinčios formulę I, nuo 1 iki 99 % skystų ar kietų priedų ir nuo 1 iki 25 %, geriau nuo 0,1 iki 25 % tenzidų.

Prekybai labiau tinka yra koncentruotas preparatas, tuo tarpu galutinis vartotojas paprastai naudoja praskiestą preparatą.

I preparato sudėtį gali įeiti taip pat ir kiti priedai, pavyzdžiui, stabilizatoriai, tokie kaip epoksidinti augaliniai (epoksidintas kokoso riešutų aliejus, rapso arba sojos aliejus), putų gesintojas, pavyzdžiui, silikoninė alyva, konservuojanti medžiaga, klampumo

regulatoriai, rišančios medžiagos, lipalinės medžiagos, taip pat trašos arba kitos veikliosios medžiagos specialiems efektams pasiekti.

- 5 Labiausiai tinkamos receptūros yra tokios:
(%) = svorio procentai)

Emulguojami koncentratai:

Aktyvioji medžiaga:	nuo 1 iki 20 %, geriau nuo 5 iki 10 %
Paviršiaus aktyvi medžiaga:	nuo 5 iki 30 %, geriau nuo 10 iki 20 %
Skystas nešėjas:	nuo 15 iki 94 %, geriau nuo 70 iki 85 %

Dulkės:

10

Aktyvioji medžiaga:	nuo 0,1 iki 10 %, geriau nuo 0,1 iki 1 %
Kietas nešėjas:	nuo 99,9 iki 90 %, geriau nuo 99,9 iki 99 %

Suspensijos koncentratas:

Aktyvioji medžiaga:	nuo 5 iki 75 %, geriau nuo 10 iki 50 %
Vanduo:	nuo 94 iki 24 %, geriau nuo 88 iki 30 %
Paviršiau medžiaga	nuo 1 iki 40 %, geriau nuo 2 iki 30 %

Apveliantys milteliai:

Aktyvioji medžiaga:	nuo 0,5 iki 90 %, geriau nuo 1 iki 80 %
Paviršiaus aktyvi medžiaga:	nuo 0,5 iki 20 %, geriau nuo 1 iki 15 %
Kietas nešėjas:	nuo 5 iki 95 %, geriau nuo 15 iki 90 %

Granuliatai:

Aktyvioji medžiaga:	nuo 0,5 iki 30 %, geriau nuo 3 iki 15 %
Kietas nešėjas:	nuo 99,5 iki 70 %, geriau nuo 97 iki 85 %

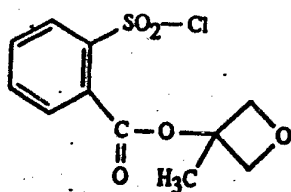
Sintezės pavyzdžiai:

5

Pavyzdys H1:

2-(3-metiloksetan-3-oksikarbonil)
fenilsulfonilchloridas

10

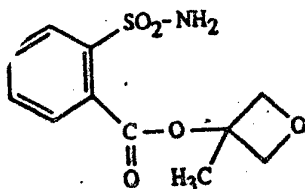


Mišinys iš 6,25 g 3-metil-3-hidroksioksetano, 16,1 g 2-chlorsulfonilbenzoilchlorido ir 40 ml absoliutaus metileno chlorido, esant 0-5°C temperatūrai, sumaišomas su 5,6 g piridino, ištirpinto 10 ml absoliutaus metileno chlorido. Po to maišoma 2 valandas esant 20-25°C temperatūrai ir į reakcijos mišinį pripilama 100 ml ledinio vandens. Organinė fazė atskiriama ir džiovinama virš MgSO₄, gautas pavadinime nurodyto junginio tirpalas metileno chloride naudojamas be tolesnio valymo

Payzdyje H2

Pavyzdys H2:2-(3-metiloksetan-3-oksikarbonil)fenilsulfonamidas

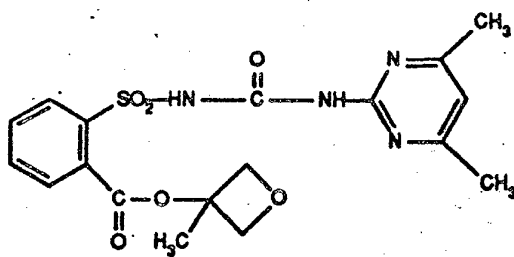
5



- 10 Į metileno chlorido tirpalą, gautą pagal Pavyzdį H1, per vieną valandą suleidžiama 1,5 g amoniako, esant 0-5°C temperatūrai. Nufiltravus tirpalas sumaišomas su lediniu vandeniu, atskiriama organinė fazė, plaunama su vandeniu ir džiovinama virš $MgSO_4$. Nugarinus vakuume, lieka 2,1 g
- 15 kristalinio junginio, kurio l.t. yra 113-115°C.

Pavyzdys H3:
N-[2-(3-metiloksetan-3-oksikarbonil)fenilsulfonil]-N'-(4,6-dimetil-1,3-pirimidinil)karbamidas

20



25

- Mišinys, sudarytas iš 1,36 g
- 2-(3-metiloksetan-3-oksikarbonil)fenilsulfonamido, 1,35g
- 4,6-dimetil-1,3-pirimidinil-fenilkarbamato ir 4 ml
- absoliutaus dimetilformamido sulašinamas, esant 20-25°C
- 30 temperatūrai į mišinį, sudarytą iš 0,78 g diazabiciklo-
- [5.4.0]-undec-7-eno ir 1 ml dimetilformamido ir po' to
- maišoma 4 valandas, esant 20-25°C temperatūrai. Išpilama
- į vandenį, lašinama 10%-inė HCl iki pH5.

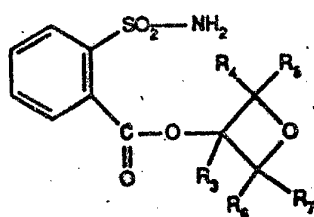
Kristalizuojasi 1,72 g pavadinime nurodyto junginio, l.t. 196-198°C (skyla).

5 Analogiškai sintetinami pridedamose lentelėse išvardinti junginiai, turintys formulę I, bei jų tarpiniai junginiai.

Lentelė 1:

Tarpiniai junginiai, turintys formulę

10

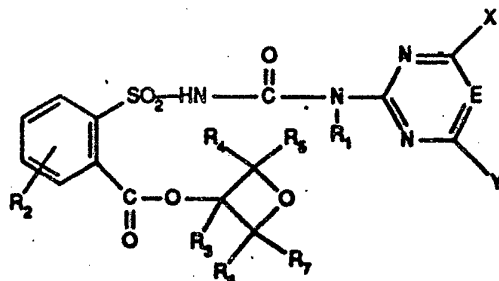


15

Nr.	R ₂	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	l.t.[°C]
1.001	CH ₃	H	H	H	H	113-115
1.002	CH ₃	CH ₃	H	H	H	alyva
1.003	H	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.004	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	
1.005	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
1.006	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

Lentelė 2

20



25

Jung.										E
Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	[l.t.°C]
2.001	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH 196-198
2.002	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH 183-185
2.003	H	H	CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH
2.004	H	H	CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OCHF ₂	CH
2.005	H	H	CH ₃	H	H	H	H	Cl	OCH ₃	CH
2.006	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	N 130-132
2.007	H	H	CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃		N.
2.008	H	H	CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N
2.009	H	H	CH ₃	H	H	H	H	HNCH ₃	OC ₂ H ₅	N
2.010	H	H	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH 120
2.011	H	H	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH 173-175
2.012	H	H	H	CH ₃	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH
2.013	H	H	H	CH ₃	H	H	H	OCH ₃	OCHF ₂	CH
2.014	H	H	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	OCHF ₂	CH
2.015	H	H	H	CH ₃	H	H	H	OCHF ₂	OCHF ₂	CH
2.016	H	H	H	CH ₃	H	H	H	Cl	OCH ₃	CH
2.017	H	H	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	N 159-161
2.018	H	H	H	CH ₃	H	H	H	OCH ₃		N
2.019	H	H	H	CH ₃	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N
2.020	H	H	H	CH ₃	H	H	H	HNCH ₃	OC ₂ H ₅	N
2.021	H	H	H	CH ₃	H	H	H	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	N
2.022	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH
2.023	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH
2.024	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH
2.025	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	OCHF ₂	CH
2.026	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	OCH ₃	CH
2.027	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	CH ₃	N
2.028	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃		N
2.029	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N
2.030	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	HNCH ₃	OC ₂ H ₅	N

Lentelės 2 tęsinys

Jung.

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	E [l.t.°C]
2.031	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH
2.032	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	CH
2.033	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	CH
2.034	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	OCHF ₂	CH
2.035	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Cl	OCH ₃	CH
2.036	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	N
2.037	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃		N
2.038	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	N
2.039	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	HNCH ₃	OC ₂ H ₅	N
2.040	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH
2.041	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH
2.042	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	CH
2.043	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCHF ₂	CH
2.044	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	OCH ₃	CH
2.045	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	N
2.046	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃		N
2.047	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	N
2.048	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	HNCH ₃	OC ₂ H ₅	N
2.049	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH
2.050	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH
2.051	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	N
2.052	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	N
2.053	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	CH
2.054	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCHF ₂	CH
2.055	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	OCH ₃	CH
2.056	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	HNCH ₃	OC ₂ H ₅	CH
2.057	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃		CH

Receptūrų su veikliąja medžiaga, kurios formulė I, pavyzdžiai

(% = svorio procentai)

<u>F1. Purškiami milteliai</u>	a)	b)	c)
Veiklioji medžiaga pagal Lenteles 2-5	20%	50%	0,5%
Na ligninsulfonatas	5%	5%	5%
Na laurilsulfatas	3%	-	-
Na diizobutilnaftalinsulfonatas	-	6%	6%
Oktilfenolpolietilenglikolio eteris (7-8 mol EO)	-	2%	2%
Smulkiadispersinė silicio rūgštis	5%	27%	27%
Kaolinas	67%	-	-
Natrio chloridas	-	-	59,5%

- 5 Veiklioji medžiaga sumaišoma su priedais ir gerai sumalama tinkamų malūnų. Gaunami purškiami milteliai, kuriuos galima praskiesti vandeniu iki norimos suspensijos koncentracijos.

<u>F2. Vandenyje disperguojamos granulės</u>	a)	b)
Veiklioji medžiaga pagal Lenteles 2-5	75%	5%
Na dibutilnaftalinsulfonatas	2%	0,5%
Gumiarabikas	1%	1%
Natrio sulfatas	5%	3%
Na ligninsulfonatas	7%	15%
Kaolinas	-	75,5%

- 10 Iš tokio koncentrato praskiedus vandeniu galima gauti norimos koncentracijos emulsijas.

<u>F3. Dulkiniai preparatai</u>	a)	b)
Veiklioji medžiaga pagal Lenteles 2-5	0,1%	1%
Talkas	99,9%	-
Kaolinas	-	99%

- 15 Dulkiniai preparatai paruošiami vartojimui rūpestingai sumaišius veikliąsias medžiagas su užpildais.

<u>F4. Ekstruzinis granuliatas</u>	a)	b)
Veiklioji medžiaga pagal Lenteles 2-5	10%	1%
Na ligninsulfonatas	2%	2%
Karboksimetilceliuliozė	1%	1%
Kaolinas	87%	96%

5 Veiklioji medžiaga sumaišoma su priedais, sumalama ir sudrėkinama vandeniu. Šis mišinys ekstruduojamas ir po to džiovinamas oro srovėje.

F5. Apveltas granuliatas

Veiklioji medžiaga pagal Lenteles 2-5	3%
Polietilenglikolis (MG 200)	3%
Kaolinas	94%

10 Smulkiai sumalta veiklioji medžiaga tolygiai pilama į maišyklėje esantį polietilenglikoliu sudrėkintą kaoliną. Tokiu būdu gaunamas nedulkantis apveltas granuliatas.

<u>F6. Suspensijos koncentratas</u>	a)	b)
Veiklioji medžiaga pagal Lenteles 2-5	5%	40%
Etilenglikolis	10%	10%
Nonilfenolpolietilenglikolio eteris (15 mol EO)	1%	6%
Na ligninsulfonatas	5%	10%
Karboksimetilceliuliozė	1%	1%
37%-inis vandeninis formaldehido tirpalas	0,2%	0,2%
Silikoninė alyva (75%-inė vandeninė emulsija)	0,8%	0,8%
Vanduo	77%	32%

Smulkiai sumalta veiklioji medžiaga rūpestingai sumaišoma su priedais. Iš tokiu būdu gauto koncentrato skiedžiant vandeniu galima gauti norimos koncentracijos suspensiją.

5

F7. Druskos tirpalas

Veiklioji medžiaga pagal Lenteles 2-5	5%
Izopropilaminas	1%
Oktilfenolpolietilenglikolio eteris (78 mol EO)	3%
Vanduo	91%

Biologiniai pavyzdžiai

- 10 Pavyzdys B1: Herbicidinis poveikis prieš augalams sudygstant Plastikiniai puodeliai užpildomi išbrinkintu vermikulitu (tankis: 0,135 g/cm³, vandens adsorbcija: 0,565 l/l). Prisotinus neadsorbuojanti vermikulitą vandenine veikliosios medžiagos emulsija dejonizuotame
- 15 vandenyje (veikliosios medžiagos koncentracija ~ 70 ppm), paviršiuje pasėjamos tokių augalų sėklos: Nastiurtum officinalis, Agrostis tenuis, Stellaria media ir Digitaria sanguinalis. Bandymo indai toliau laikomi inkubatoriuje esant 20°C temperatūrai, 20 klauksų apšvietimui ir 70% santykiniam drėgnumui. Dygimo fazėje
- 20 siekiant padidinti lokalinį oro drėgnumą puodeliai keturioms penkioms dienoms uždengiami skaidria medžiaga ir laistomi dejonizuotu vandeniu. Po penkių dienų į laistymui skirtą vandenį pridedama 0,5% standartinių skystų trąšų. Praėjus 12 dienų po sėjos, bandymo rezultatai ir poveikis bandomiesiems augalams vertinami tokia skale:
- 25

- 1 - augalai nesudygo arba žuvo
- 2-3 - labai stiprus poveikis
- 4-6 - vidutinis poveikis
- 7-8 - silpnas poveikis
- 9 - jokio poveikio (kaip kontrolinėje grupėje)

Lentelė B1: veikimas prieš sudygstant:

Veikliosios medžiagos koncentracija – 70 ppm

Testuojami Nasturtium Stellaria Agrostis Digitaria
augalai:

Veiklioji

medžiaga

2.001	1	2	1	2
2.002	3	3	1	2
2.006	1	2	2	1
2.010	2	2	2	2
2.011	2	2	1	2
2.017	2	2	2	2

Pavyzdys B2: Herbicidinis poveikis augalams sudygus(kontaktinis herbicidas)

- 5 Monokotilinės ir dikotilinės piktžolės apipurškiamos po sudygimo (4-6 lapo stadijoje) vandenine veikliosios medžiagos dispersija (8-500 g veikliosios medžiagos vienam ha), kuri paruošta pagal Pavyzdį F6, ir laikomos esant 24-26°C temperatūrai ir 45-60% santykiniam oro drėgnumui. Praėjus 15 dienų po apdorojimo vertinami bandymo rezultatai. Praėjus 3 savaitėms po apdorojimo herbicidų poveikis vertinamas 9 balų bonitetine schema (1 = augalas žuvo, 9 = jokio poveikio) lyginant su kontroline grupe. Bonitetai nuo 1 iki 4 (ypač nuo 1 iki
- 10 3) reiškia gerą ir labai gerą herbicidinį veikimą. Bonitetai nuo 6 iki 9 (ypač nuo 7 iki 9) reiškia gerą herbicido toleranciją (ypač kultūriniam augalams).

- 15 Šiame bandyme junginiai, turintys formulę I, demonstruoja stiprų herbicidinį veikimą. Tokie patys rezultatai gaunami tuo atveju, kai junginiai, turintys formulę I, naudojami receptūrose, nurodytose Pavyzdžiuose F1-F5 ir F7.
- 20

Pavyzdys B3: Fitotoksinis posudygiminis herbicido2.011 ir herbicido mišinių su antidotais, kurių formulės S1 ir S2, poveikis grūdinėms kultūroms.

Kviečiai auginami šiltnamyje plastikiniuose puodeliuose iki 3-io lapelio stadijos. Šioje stadijoje testuojami augalai veikiami herbicidu, turinčiu formulę I, ir herbicido su antidotu mišiniu. Naudojama vandeninė tiriamos medžiagos substancija, kurią sudaro 500 l vandens/ha. Herbicido naudojama 30/15/8 g/ha, antidoto - 60 g/ha. Praėjus 28 dienoms po apdorojimo rezultatai įvertinami procentais. 100% reiškia, kad augalai žuvo, 0% reiškia, kad nebuvo pastebėta jokio fitotoksinio poveikio. Rezultatai parodė, kad pridedami antidotai gali žymiai susilpninti neigiamą herbicido poveikį kviečiams. Lentelėje B3 pateikiami antidoto gero apsauginio poveikio pavyzdžiai.

Lentelė B3:

Herbicidas jung. nr.	Antidotas, g/ha	Herbicido dozė, g/ha		
		30	15	8
2.011	-	80	70	60
2.011	S1 60	60	20	15
2.011	S2 60	60	25	10

Pavyzdys B4: Fitotoksinis posudygiminis herbicido 2.011
ir herbicido mišinių su antidotu, kurio formulė S3,
poveikis kukurūzams

Kukurūzai auginami šiltnamyje plastikiniuose puodeliuose iki 2,5-lapelio stadijos. Šioje stadijoje testuojami augalai veikiami herbicidu, turinčiu formulę I, ir herbicido su antidotu, kurio formulė S3, mišiniu. Naudojama vandeninė tiriamos medžiagos substancija, kurią sudaro 500 l vandens/ha. Herbicido naudojama 30/15/8 g/ha, antidoto - 60 g/ha. Praėjus 12 dienų po apdorojimo rezultatai įvertinami procentais. 100%.

reiškia, kad augalai žuvo, 0% reiškia, kad nebuvo pastebėta jokio fitotoksinio poveikio. Rezultatai parodė, kad pridedami antidotai gali žymiai susilpninti neigiamą herbicido poveikį kukurūzams. Lentelėje B4 pateikiami antidoto gero apsauginio poveikio pavyzdžiai.

Lentelė B4:

Herbicidas jung. nr.	Antidotas, g/ha	Herbicido dozė, g/ha		
		30	15	8
2.011	-	90	80	75
2.011	S3 60	65	50	30

Pavyzdys B5: Herbicido 2.011 ir antidoto, kurio formulė S4, panaudojimas kukurūzų sėkloms beicuoti

10 Kukurūzų sėklos beicuojamos antidotu, kurio formulė S4, dozuoiant 1 g/kg sėklų. Po to kukurūzai auginami šiltnamyje plastikiniuose puodeliuose iki 2,5-lapelio stadijos. Lygiagrečiai su apdorotais kukurūzais auginami iki tos pačios stadijos neapdoroti kukurūzai. Šioje

15 stadijoje herbicidu, turinčiu formulę I, veikiami apdoroti ir neapdoroti testuojami augalai. Naudojama vandeninė herbicido substancija, kurią sudaro 500 l vandens/ha. Herbicido naudojama 30,15 g/ha, sėklų beicavimo antidoto, kurio formulė S4, sunaudoja 1 g/kg

20 sėklų. Praėjus 14 dienų po apdorojimo rezultatai įvertinami procentais. 100% reiškia, kad augalai žuvo, 0% reiškia, kad nebuvo pastebėta jokio fitotoksinio poveikio. Rezultatai parodė, kad antidotai, naudojami kaip sėklų beicai žymiai susilpnina neigiamą

25 posudygiminį herbicido poveikį. Analogiški rezultatai gaunami ir tuo atveju, kai herbicidas taikomas prieš sudygimą. Lentelėje B5 pateikiami antidoto, kurio formulė S4, gero apsauginio poveikio pavyzdžiai.

Lentelē B5:

Herbicidas jung. nr.	Antidotās, g/ha	Herbicido dozē, g/ha		
		30	15	8
2.011	-	90	80	75
2.011	S4 60	20	10	5

5

10

15

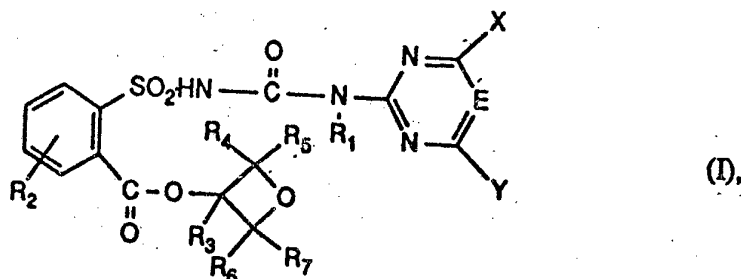
20

25

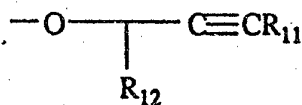
30

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Junginiai, turintys formulę I



kurioje

 R_1 - vandenilis arba metilas; R_2 - vandenilis, fluoras, chloras, bromas, jodas,15 $(W)_n-R_8$, $-NO_2$, $-N(R_9)R_{10}$,arba $-CN$;

20

 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 , nepriklausomai vienas nuo kito gali būti vandenilis arba C_1 - C_4 -alkilas;

R_8 - C_1 - C_4 -alkilas, taip pat C_1 - C_4 -alkilas, pakeistas 1, 2, 3 arba 4 halogeno atomais, C_1 - C_3 alkoksi- arba C_1 - C_3 -alkiltioradikalais, C_2 - C_4 -alkenidas arba C_2 - C_4 -alkenidas, pakeistas 1, 2, 3 arba 4 halogeno atomais;

 R_9 - vandenilis, metoksi, etoksi arba C_1 - C_4 -alkilas; R_{10} - vandenilis arba C_1 - C_4 -alkilas; R_{11} - vandenilis, metilas arba etilas;30 R_{12} - vandenilis arba metilas; E - $-CH=$ arba $-N=$,

X - C_1 - C_4 -alkilas, C_1 - C_4 -alkoksi, C_1 - C_4 -halogenalkoksi, C_1 - C_4 -halogenalkil, C_1 - C_4 -halogenalkiltio, C_1 - C_4 -alkiltio, halogenas, C_2 - C_5 -alkoksialkil, C_2 - C_5 -alkoksialkoksi,

35 amino, C_1 - C_3 -alkilamino arba di- $(C_1$ - C_3 -alkil)amino; Y - C_1 - C_4 -alkilas, C_1 - C_4 -alkoksi, C_1 - C_4 -halogenalkoksi,

C_1 - C_4 -halogenalkiltio, C_1 - C_4 -alkiltio, C_2 - C_5 -alkoksialkil, C_2 - C_5 -alkoksialkoksi, C_2 - C_5 -alkiltioalkil, ciklopropil arba $-OCHF_2$;

W - deguonis, sierą, SO arba SO_2 ; ir

5 n - 1 arba 0;

taip pat šių junginių druskos;

su sąlyga, kad

a) bent vienas iš radikalų R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 yra C_1 - C_4 -alkilas,

10 b) E yra $-CH=$, kai X yra halogenas

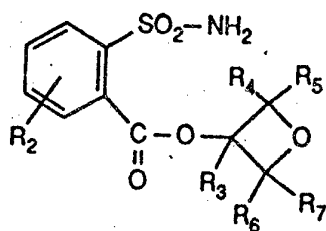
c) E yra $-CH=$, kai X arba Y yra $-OCHF_2$ arba $-SCHF_2$.

2. Junginių, pagal 1 punktą turinčių formulę I, sintezės būdas, besiskiriantis tuo, kad

15

a) fenilsulfonamidas, turintis formulę IV

20

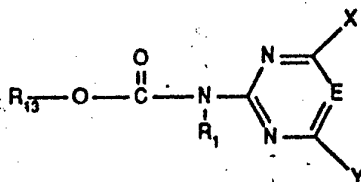


(IV),

kurioje R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 turi reikšmes, apibrėžtas 1 punkte, reaguoja, dalyvaujant bazei, su pirimidinil- arba triazinilkarbamatu, kurio formulė V

25

30

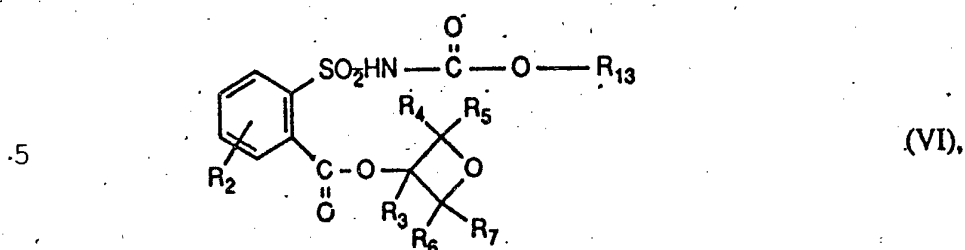


(V),

35

kurioje R_1 , E, X ir Y turi reikšmes, apibrėžtas 1 punkte, R_{13} yra nepakeistas arba C_1 - C_4 -alkilu ar halogenu pakeistas fenilas, arba

b) sulfonilkarbamatas, turintis formulę VI

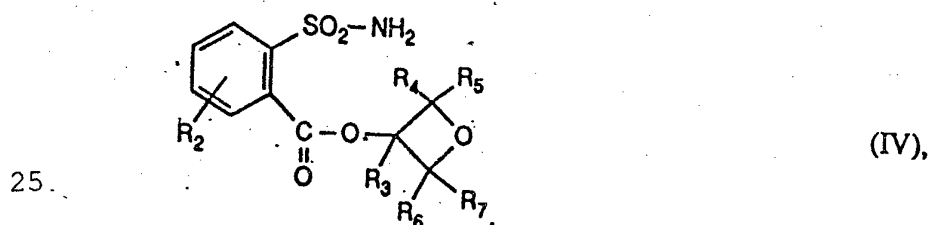


kurioje R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 turi reikšmes, apibrėžtas
1 punkte formulei I, o R_{13} turi reikšmes, nurodytas
10 formulei V, reaguoja, dalyvaujant bazei, su aminu, kurio
formulė VII

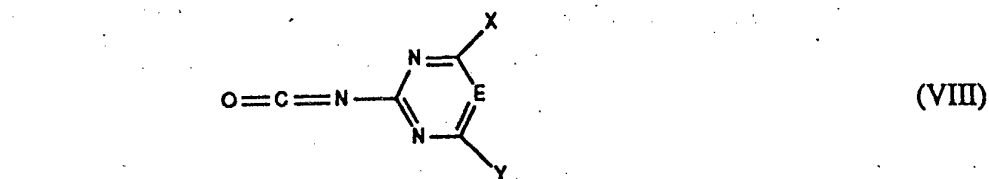


kurioje R_1 , E, X ir Y turi reikšmes, apibrėžtas 1 punkte
arba

20 : c) fenilsulfonamidas, turintis formulę IV

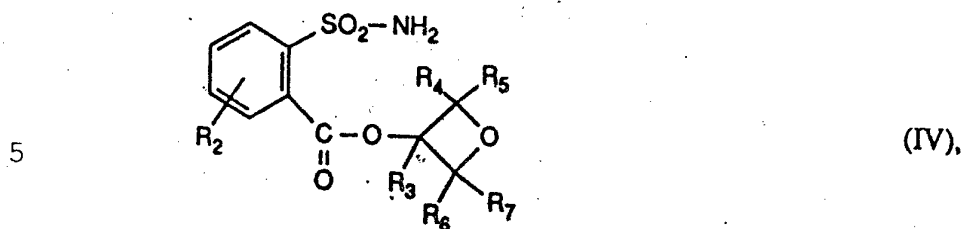


kurioje R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 turi reikšmes, apibrėžtas
1 punkte, reaguoja, dalyvaujant bazei, su pirimidinil-
30 arba triazinilizocianatu, kurio formulė VIII



kurioje E, X ir Y turi reikšmes, apibrėžtas 1 punkte

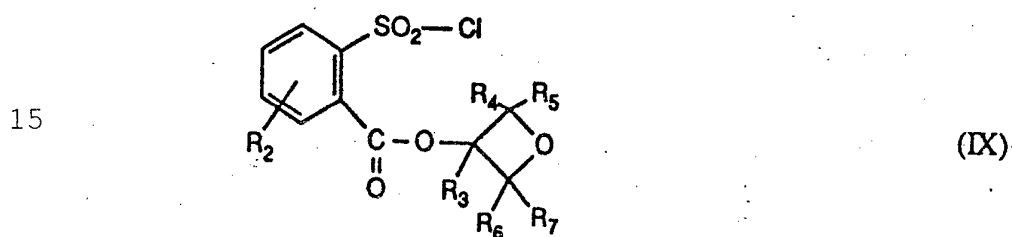
3. Fenilsulfonamidai, turintys formulę IV,



kurioje R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 turi reikšmes, apibrėžtas 1 punkte

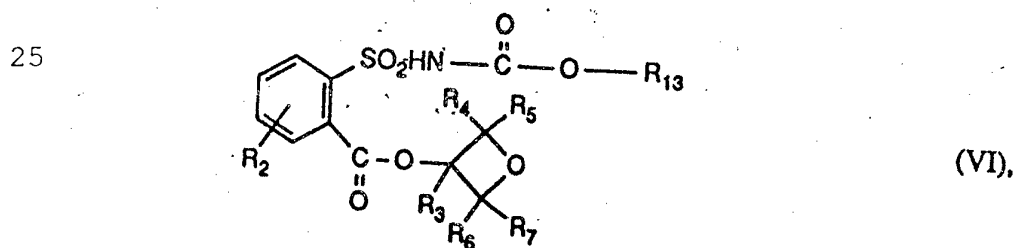
10

4. Fenilsulfochloridai, turintys formulę IX,



20 kurioje R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 turi reikšmes, apibrėžtas 1 punkte

5. Sulfonilkarbamatai, turintys formulę VI,



30

kurioje R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 turi reikšmes, apibrėžtas 1 punkte, R_{13} yra nepakeistas arba C_1 - C_4 alkilu ar halogenu pakeistas fenilas.

35 6. Herbicidinis ir augalų augimą slopinantis preparatas, besiskiriantis tuo, kad jo sudėtyje yra vienas arba daugiau sulfonilkarbamidų, kurių formulė I, ir atitinkančių 1 punktą.

7. Būdas kovai su nepageidaujamu augalų augimu, besiskiriantis tuo, kad augalus arba jų aplinką apdoroja efektyviu kiekiu veiklios medžiagos, kurios formulė I, arba efektyviu kiekiu preparato, kurio sudėtyje šis yra veiklusis junginys.

8. Būdas augalų augimui slopinti, besiskiriantis tuo, kad augalus arba jų aplinką apdoroja efektyviu kiekiu veiklios medžiagos, kurios formulė I, arba efektyviu kiekiu preparato, kurio sudėtyje yra ši veiklioji medžiaga.

9. Preparatas, skirtas selektyviai piktžolių kontrolei kultūrinėse naudmenose, besiskiriantis tuo, kad kartu su inertiškais nešėjais ir priedais turi savo sudėtyje veikliųjų medžiagų mišinį, kuris sudarytas

a) iš junginio, kurio formulė I pagal 1 punktą, arba iš junginio, kurio formulė I, kur visi radikalai R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 yra tuo pačiu metu vandeniliai, kiekio, pasižyminčio herbicidiniu aktyvumu, ir

b) iš antidoto, kuris parinktas iš chinolon-8-oksiactorūgšties darinių, difenilkarboninės rūgšties darinių ir sulfamoilfenilkarbamido darinių, kiekio, kuris pasižymi antagonistiniu herbicidams veikimu.

10. Būdas, skirtas selektyviai kovoti su piktžolėmis ir žolėmis kultūrinėse naudmenose, besiskiriantis tuo, kad kultūrų sėjamąją medžiagą arba pasėlius apdoroja tuo pačiu metu, arba nepriklausomai, efektyviu kieku herbicido, turinčio formulę I pagal 1 punktą, arba junginiu, turinčiu formulę I, kur radikalai R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ir R_7 yra tuo pačiu metu vandeniliai, ir efektyviu kiekiu antidoto, pasižyminčio antagonistiniu herbicidams poveikiu, bei priklausančio tokioms junginių klasėms, kaip chinolin-8-oksiactorūgšties dariniai, difenilkarboninės rūgšties dariniai ir sulfamoilfenilkarbamido dariniai.