

(11) Patento numeris: **3236**

(51) Int.Cl.⁵: **C07D 401/12,
C07D 405/12,
C07D 401/14,
A01N 43/70,
A01N 43/66**

(21) Paraiškos numeris: **IP348**

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

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 09 25**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 04 25**

(31,32,33) Prioritetas: **539/92, 1992 02 21, CH**

(72) Išradėjas:
Beat Jau, CH
Rainer Kuhlmeier, DE

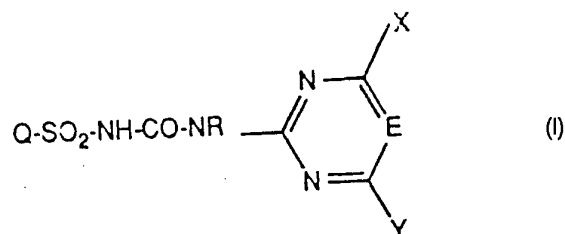
(73) Patento savininkas:
CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, 4002 Basle, CH

(74) Patentinis patikėtinis:
Liudmila Gerasimovič, 9, J. Basanavičiaus g. 16/5-41, 2009 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Nauji sulfonilkarbamidai

(57) Referatas:

Junginiai, turintys I formulę



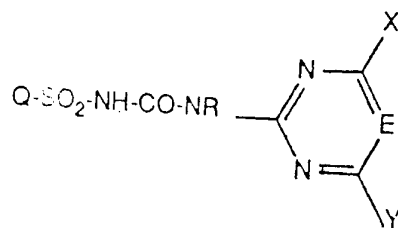
bei pasižymintys geromis selektyviomis herbicidinėmis ir augimą reguliuojančiomis prieš ir po sudygimo savybėmis.

Šis išradimas aprašo naujus, herbicidiniu ir augalų
augimą reguliuojančiu poveikiu pasižyminčius sulfonil-
karbamidus, jų sintezės būdą, preparatą, kuriame šie
junginiai yra kaip veiklios medžiagos, taip pat jų
panaudojimą kovai su piktžolėmis, pirmiausia selek-
tyviam naudojimui kultūrinėse naudmenose arba augalų
augimo reguliavimui arba slopinimui.

Karbamido junginiai, triazino junginiai ir pirimidino
junginiai, pasižymintys herbicidiniu veikimu, yra gerai
žinomi. Tokie junginiai aprašyti, pavyzdžiui, paraiš-
kose Europos patentui Nr. 0 007 687, 0 030 138, 0 073
562 ir 0 126 711, taip pat JAV paraiškoje Nr. A-4 618
363.

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

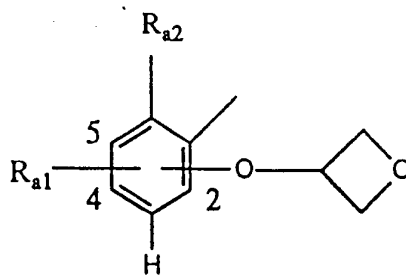
Šio išradimo objektas yra junginiai, turintys formulę



I,

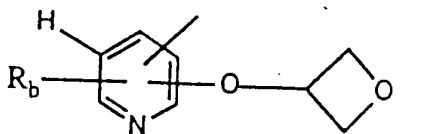
kur

Q yra liekana, kurios formulė A arba B



A

arba



B

- 10 R yra vandenilis arba metilas,
X yra C₁-C₄-alkilas, C₁-C₄ alkoksilas,
C₁-C₄-halogenalkoksilas, C₁-C₄-halogenalkilas,
C₁-C₄-halogenalkiltio-, C₁-C₄-alkiltioradikalas, haloge-
nas, C₂-C₅-alkoksialkilas, C₂-C₅-alkoksialkoksilas, C₁-C₃
15 -alkilamino- arba di-(C₁-C₃-alkil)aminoradikalas, Y yra
C₁-C₄-alkilas, C₁-C₄ alkoksilas, C₁-C₄-halogenalkoksilas,
C₁-C₄-halogenalkiltio-, C₁-C₄-alkiltio-, C₂-C₅-alkoksi-
alkilas, C₂-C₅-alkoksialkoksilas, C₂-C₅-alkiltioalkilas
arba ciklopropilas,
20 E yra -CH= arba -N=,
R_{a1} yra vandenilis, halogenas, -(Z)_n-R₁, -NO₂, -NR₂R₃, -
C≡C-R₄, -O-CHR₅-C≡C-R₄ arba -COOR₆,
R_{a2} yra vandenilis, fluoras, chloras arba metilas,
R_b yra vandenilis, fluoras, chloras, metilas arba
25 metoksilas,
Z yra O, S, SO arba SO₂,
n yra 0 arba 1,
R₁ yra C₁-C₄-alkilas, taip pat C₁-C₄-alkilas, pakeistas
1, 2, 3 arba 4 halogeno atomais, C₁-C₃ alkoksi arba C₁-
30 C₃-alkiltioradikalais, C₂-C₄ alkenilas arba C₂-C₄ alke-
nilas, pakeistas 1, 2, 3 arba 4 halogeno atomais,
R₂ yra vandenilis arba C₁-C₃-alkilas,
R₃ yra vandenilis, C₁-C₃-alkilas arba C₁-C₃ alkoksilas,
R₄ yra vandenilis arba C₁-C₄-alkilas,
35 R₅ yra vandenilis arba metilas ir
R₆ yra C₁-C₆-alkilas arba C₃-C₆-cikloalkilas,
taip pat šių junginių druskos,

be to, liekanos, kurios formulė yra A, padėtyje 2 yra pakaitas R_{a1} arba oksetaniloksiradikalas, o tuo atveju, kai R_{a1} yra $-COOR_6$, šis pakaitas užima liekanos, kurios formulė yra A, padėtį 2, bei tuo atveju, kai X yra halogenas, arba X ar Y yra $-OCHF_2$ arba $-SCHF_2$, -E yra $-CH=$.

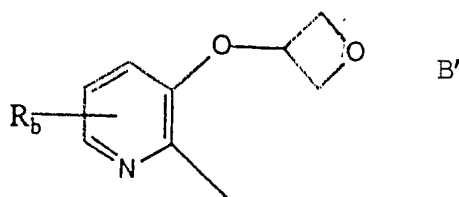
Labiau tinkami junginiai, I turintys formulę, pasižymi tuo, kad Q yra liekana, kurios formulė A, kur R_{a1} yra vandenilis, chloras, $-CO_2CH_3$, $-CO_2C_2H_5$, $-CH_2CH_2CF_3$, $-CH=CH-CF_2-CH_3$ arba $-C\equiv CH$, o

R_{a2} yra vandenilis arba metilas. Labiau tinkami junginiai, kuriuose R_{a1} ir R_{a2} yra vandenilis. Jei Q yra tokia liekana, turinti formulę A, labiau tinkamos R reikšmės yra vandenilis, X - metilas, metoksilas, chloras, $-OCHF_2$ arba $-OCH_2CF_3$ ir Y - metilas, metoksilas, chloras, $-OCHF_2$ arba $-N(CH_3)_2$.

Kitoje ypač tinkamų junginių grupėje, turinčių I formulę, radikalas Q yra liekana, turinti formulę B. Šiuo atveju R_b yra vandenilis. Labiau tinkami junginiai yra tie, kur R yra vandenilis, X - metilas, metoksilas, etoksilas, $-OCHF_2$ arba $-OCH_2CF_3$ ir Y - metilas, metoksilas, chloras, $-N(CH_3)_2$ arba ciklopropilas. Ypač tinkami junginiai, kai X ir Y nepriklausomai yra metilas arba metoksilas.

Kita grupė ypač veiklių junginių, turinčių I formulę, pasižymi tuo, kad R yra vandenilis.

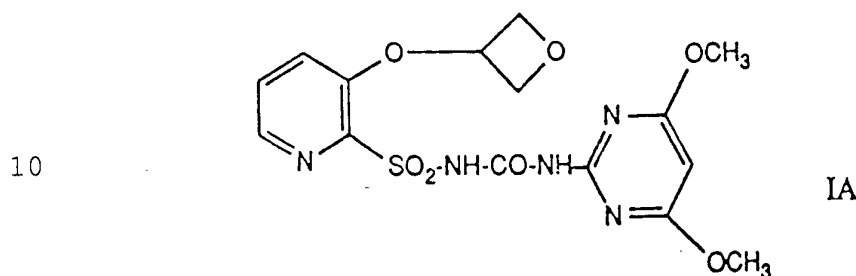
Kita grupė ypač tinkamų junginių, kurių I formulė, turi kaip pakaitą Q tokios formulės radikalą,



kur R_b turi nurodytas reikšmes. Todėl ypač tinkami yra junginiai, kur R_b yra vandenilis.

Ypač svarbus yra junginys

5



15 turintis formulę IA.

Pagal aukščiau pateiktus apibrėžimus halogenas reiškia fluora, chlorą, bromą ir jodą, labiau tinkami yra fluoras, chloras ir bromas.

20

Pakaitų sudėtyje pasitaikančios alkilo grupės gali būti tiesios arba šakotos, pavyzdžiui, metilas, etilas, n-propilas, izo-propilas, n-butilas, antr-butilas, izo-butilas arba tret-butilas. Labiau tinkamos alkilinės grupės, turinčios 1-3 anglies atomus.

25

Alkenilu 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 4 anglies atomų.

30

Halogenalkilu gali būti, pavyzdžiui, fluormetilas, difluormetilas, trifluormetilas, chlormetilas, dichlormetilas, trichlormetilas, 2,2,2-trifluoetilais, 2-fluoetilais, 2-chloetilais ir 2,2,2-trichloetilais ir 3,3,3-trifluorpropilas; labiau tinkami yra trichlormetilas, difluorchlormetilas, trifluormetilas ir dichlorfluormetilas.

35

Alkoksilu gali būti, pavyzdžiui, metoksi-, etoksi-, propiloksi-, i-propiloksi-, n-butiloksi-, izo-butiloksi-, antr-butiloksi- ir tret-butiloksi grupės, labiau tinkamos yra metoksi- ir etoksigrupės.

5

Halogenalkoksilu gali būti, pavyzdžiui, difluormetoksi-, trifluormetoksi-, 2,2,2-trifluoretoksi-, 1,1,2,2-tetrafluoretoksi-, 2-fluoretoksi-, 2-chloretoksi- ir 2,2-difluoretoksigrupės, labiau tinkamos yra difluormetoksi-, 2-chloretoksi-, trifluormetoksi- ir 3,3,3-trifluorpropiloksigrupės.

10

Alkiltrioradikalais gali būti, pavyzdžiui, metiltio-, etiltio-, propiltio-, izopropiltio-, n-butiltio-, izo-butiltio-, antr-butiltio- arba tret-butiltioradikalai, labiau tinkami yra metiltio- ir etiltioradikalai.

15

Alkoksialkoksilais gali būti metoksimetoksi-, metoksi-etoksi-, metoksi-propiloksi-, etoksimetoksi-, etoksi-etoksi-, taip pat propiloksimetoksigrupės.

20

Alkilaminoradikalais gali būti metilamino-, etilamino-, n-propilamino- arba izo-propilaminoradikalas.

25

Dialkilaminoradikalais gali būti, pavyzdžiui, dimetilamino-, metiletilamino-, dietilamino- arba n-propilmetilaminoradikalas.

30

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

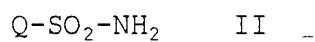
35

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

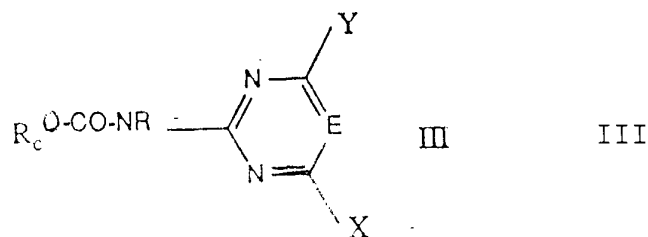
Aminų, tinkamų druskų sudarymui, pavyzdžiai gali būti pirminiai, antriniai, tretiniai alifatiniai ir aromatiniai aminai, tokie kaip metilaminas, etilaminas, n-propilaminas, izo-propilaminas, keturi izomeriniai butilaminai, n-amilaminas, izo-amilaminas, heksilaminas, heptilaminas, oktilaminas, nonilaminas, decilaminas, pentadecilaminas, heksadecilaminas, heptadecilaminas, oktadecilaminas, metiletilaminas, metil-izo-propilaminas, metilheksilaminas, metilnonilaminas, metilpentadecilaminas, metiloktadecilaminas, 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-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, etoksianilinas, 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.

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

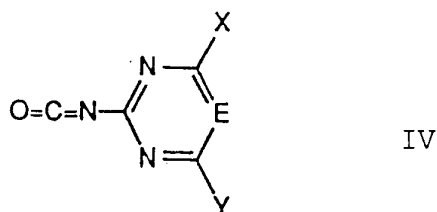
Išradime aprašytus junginius, turinčius formulę I, galima susintetinti reaguojant atitinkamiems sulfonamidams su atitinkamais pirimidino arba triazino dariniais. Pavyzdžiui, reaguojant junginiui, kurio formulė



su junginiu, kurio formulė



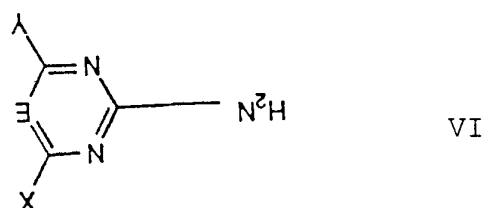
arba



galima gauti atitinkamus galutinius produktus. Pakeisti sulfonamidai, pavyzdžiui, turintys formulę



reaguodami su junginiu, kurio formulė



taip pat gali sudaryti išradime aprašomą junginį, turintį I formulę.

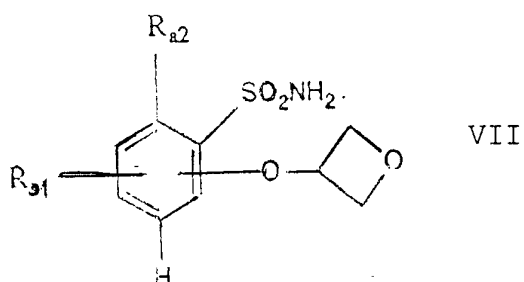
Formulėse II-VI radikalai Q, R, X, Y ir E turi aukščiau nurodytas reikšmes; R_c yra fenilas, kuris gali būti pakeistas.

Junginių, turinčių I formulę, sintezę geriau vykdyti aprotoniniame, inertiškame organiniame tirpiklyje. Tokie tirpikliai yra angliavandeniliai, pavyzdžiui, benzenas, toluenas, ksilenas arba cikloheksanas, chlorinti angliavandeniliai, pavyzdžiui, dichlormetanas, trichlormetanas, tetrachlormetanas arba chlorbenzenas, 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.

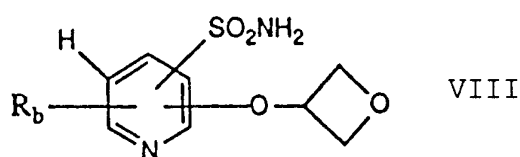
Reakcijos yra šiek tiek egzotermiškos, jas galima vykdyti kambario temperatūroje. Norint sutrumpinti reakcijos laiką arba norint inicijuoti reakciją tikslinga trumpam užvirinti reakcijos mišinį. Reakcijos laikas sutrumpėja ir pridėjus keletą lašų bazės, kuri katalizuoja reakciją. Kaip bazės ypač tinka 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.

Fenilsulfonamidai, kurių formulė yra



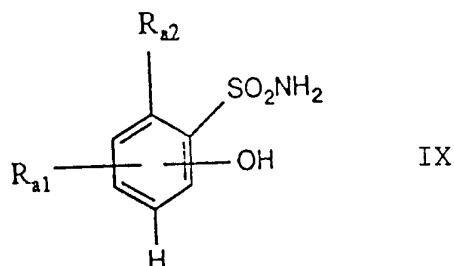
ir



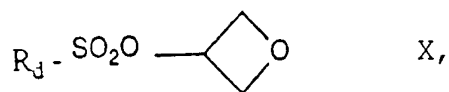
25 yra nauji junginiai, kurie kaip tarpiniai junginiai buvo specialiai sumanyti ir susintetinti veiklių junginių, kurių formulė I, pagaminimui. Jie yra šio išradimo objektas.

30 Junginius, turinčius VII formulę, galima, pavyzdžiui, susintetinti tokiais metodais:

a) veikiant junginį, kurio formulė yra

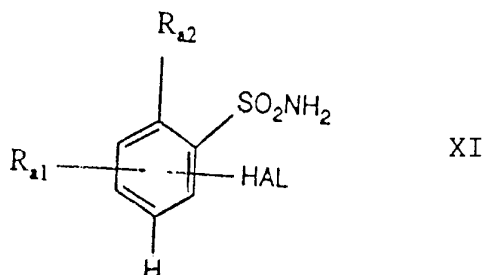


junginiu, turinčiu formulę



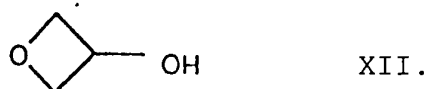
5

b) veikiant junginį, kurio formulė yra



10

15 junginiu, turinčiu formulę



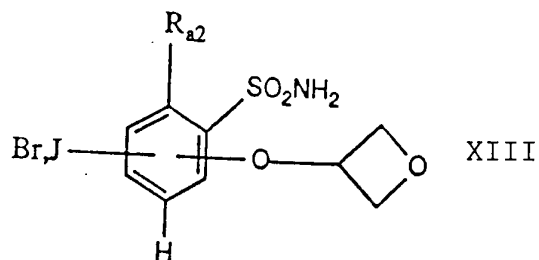
20

Tokio tipo reakcijos aprašytos JAV patente A-4,523,944.

Kitas variantas, kuri galima pritaikyti minėtų tarpinių produktų sintezei, yra aprašytas Acc.Chem.Res. 12,146 (1979) ir Synthesis 312 (1983) ir 253 (1985) ir iš esmės apima junginių, turinčių VII formulę, pavertimą kitokiais dariniais:

25

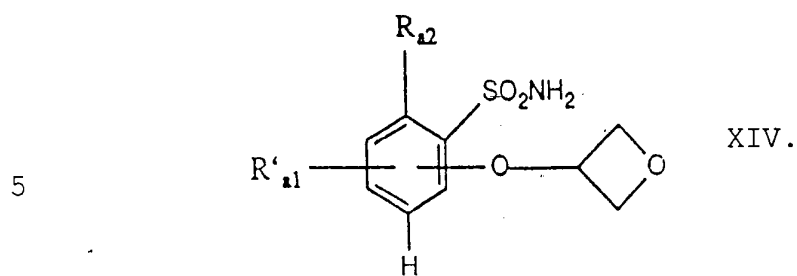
c) veikiant junginį, kurio formulė yra



30

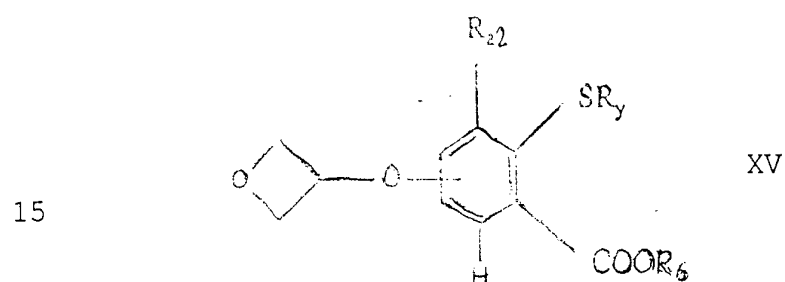
35

junginiu, turinčiu formulę A-B, dalyvaujant paladžio katalizatoriui, gaunamas junginys, kurio formulė yra

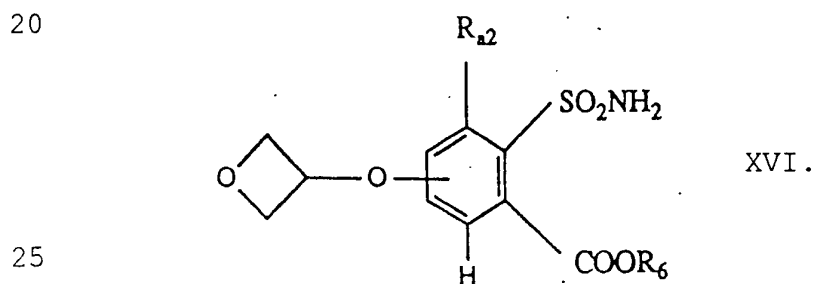


Kitas sintezės metodas aprašytas EP A-336 587:

10 d) veikiant junginį, kurio formulė yra

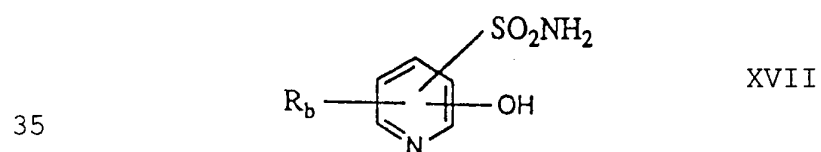


chloru ir amoniaku dviejų stadijų proceso metu, gaunamas junginys, kurio formulė yra



Junginiai, turintys VIII formulę, gali būti susintetinti, pavyzdžiui, tokiais būdais:

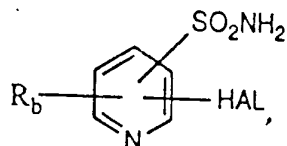
30 e) veikiant junginį, kurio formulė yra



junginiu, turinčiu X formulę ir

f) veikiant junginį, kurio formulė yra

5



XVIII

junginiu, turinčiu XII formulę.

10

Šio tipo reakcijos aprašytos, pavyzdžiui, JAV patente A-4,579,583 ir PCT/EP Nr. 92/00555.

15

Kiti metodai, skirti atitinkamo tipo sulfonilkarbamidų sintezei, aprašyti JAV patente Nr. A-4 537 618 ir 5 041 603 bei EP Nr. B-120 814.

20

Aukščiau minėtose formulėse pakaitai R_{a1} , R_{a2} ir R_b turi duotas reikšmes. R_d reiškia metilą, fenilą arba pakeistą fenilą, R_x yra bromas arba jodas, R'_{a1} yra $-CT_1=CT_2T_3$, $C\equiv C-R_4$ arba $-COOR_6$, kur T_1 yra vandenilis arba C_1-C_5 alkilas, T_2 yra vandenilis arba C_1-C_5 alkilas arba halogenas ir T_3 yra vandenilis arba halogenu pakeistas C_1-C_5 alkilas, R_y yra izopropilas arba benzilas ir HAL reiškia halogeną. A-B yra junginys, kurio formulė $HT_1C=CT_2T_3$ arba $HC\equiv CR_4$, arba CO ir R_6OH kombinacija, kur T_1 , T_2 , T_3 , R_4 ir R_6 turi nurodytas reikšmes.

25

Junginiai, turintys X ir XII formules, yra aprašyti, pavyzdžiui, J. Org.Chem.48,2953(1983) ir Acta Chem. Scand.28,701(1974).

30

Junginius, turinčius IX ir XI formules, galima susintetinti pagal metodus, aprašytus EP Nr. A-205 348, 216 504, 336 587 ir JAV patentuose Nr. A-4 523 944, 4 618 363 ir 4 981 509. Junginių, turinčių XVII ir XVIII formules, sintezės būdai aprašyti JAV patente Nr. A-4 579 583 ir Šveicarijos paraiškoje patentui 895/91-6.

35

- Dažniausiai naudojamas veikliosios medžiagos, kurios formulė I, kiekis yra nuo 0,001 iki 2 kg/ha, labiau tinkamas 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.
- Junginiai, turintys I formulę, pasižymi augimą inhibuojančiomis ir herbicidinėmis savybėmis, kurios leidžia juos efektingai naudoti kultūrinėms naudmenoms, ypač grūdinėms kultūroms, medvilnei, sojai, rapsui, kukurūzams ir ryžiams, šie junginiai ypač tinkami sojai ir grūdinėms kultūroms. Sojos pasėliuose su piktžolėmis geriau kovoti kultūrai sudygsus. Junginiai, turintys I formulę, ypač pasižymi tuo, kad greitai suyra.
- Išradimas taip pat aprašo preparatą, pasižymintį herbicidinėmis ir augalų augimą reguliuojančiomis savybėmis, į kurio sudėtį įeina nauja veiklioji medžiaga, kurios formulė I, taip pat būdą augalų augimo inhibavimui.
- Augalų augimo reguliatoriai yra tokios medžiagos, kurios sukelia agronominiu požiūriu pageidaujamus augalo biocheminius ir/arba fiziologinius ir/arba morfologinius pakitimus.
- 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 I formulę, gali, pavyzdžiui, slopinti augalų vegetatyvinį augimą. Tokiu poveikiu pasižymintios medžiagos naudojamos dekoratyvinėje sodininkystėje, 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 su-
stiprina šiaudą ir todėl sumažėja išgulimas, panašus
5 agronominis efektas stebimas rapso, saulėgrąžų, kuku-
rūzų ir kitų kultūrinių augalų pasėliuose. Be to, slo-
pinant vegetatyvinį augimą, augalus galima tankiau
auginti. Augimo inhibitoriai taip pat naudojami selek-
tyviai dirvą dengiančių augalų kontrolei, kai plan-
10 tacijose arba plačiavagių kultūrų pasėliuose dirvą
dengiantys augalai nesunaikinami, bet jie nebegali
konkuruoti su pagrindine kultūra, ir šitaip išsaugomi
agronominiu požiūriu teigiami jų efektai, pavyzdžiui,
slopinama erozija, surišamas azotas ir purenama dirva.

15

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

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

i) Sėklų beicavimas

35 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 veikliosios medžiagos, turinčios I formulę (vartojant 50%-inę receptūrą - iki 8 g šlampančių miltelių).

5 b) Sėklų beicavimas veikliosios medžiagos emulsijos koncentratu arba šlampančių miltelių, paruoštų iš junginių, turinčių I formulę, vandeniniu tirpalu pagal metodą a) (drėgnas beicavimas).

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

15 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
20 veikliųjų medžiagų arba mikrotrąšų priedai, galimi nukrypimai į vieną ar į kitą pusę (pakartotinis beicavimas).

25 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 I formulę, naudojami tokio pavidalo, kokio jie gaunami juos sintetinant, arba dar geriau
35 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, dulkinės medžiagas, granules, taip pat gaminamos, pavyzdžiui, polimerinių medžiagų kapsulės.

5 Taikymo būdai - purškimas, aerosolinis purškimas, dulkinimas, sušlapinimas, išbarstymas arba išpilstymas, taip pat preparato rūšis parenkama, kaip ir medžiagos pavidalas, atsižvelgiant į užsibrėžtus tikslus ir esamas aplinkybes.

10

Receptūra, t.y. preparatas, kurio sudėtyje yra aktyvus junginys, turintis I formulę, 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, alkilbenzenų mišiniai, tokie kaip ksilenų mišiniai arba alkilnaftalinai; alifatiniai ir cikloalifatiniai angliavandeniliai, tokie kaip parafinai, cikloheksanas arba tetrahidronaftalinas; alkoholiai, tokie kaip etanolis, 20 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- 25 pirolidonas, dimetil-sulfoksidas arba vanduo; augaliniai aliejai bei jų esteriai, tokie kaip rapso, ricinos arba sojos aliejus; taip pat ir silikoninės alyvos.

30

35 Kietais nešėjais, pavyzdžiui, dulkinėmis medžiagomis ir disperguojamais milteliais, gali būti natūralios maltos uolienos, tokios kaip kalcitas, talkas, kaolinas, montmorilonitas arba atapulgitas. Fizinių savybių page-

rinimui gali būti pridedama smulkiadispersinio silikagelio arba smulkiadispersinių polimerinių medžiagų, pasižyminčių didele absorbcija. Grūdėtais, granuluotais adsorbentais 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.

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

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

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

Gana dažnai naudojami vadinamieji sintetiniai tenzidai, ypač riebiųjų alkoholių sulfonatai, riebiųjų alkoholių sulfatai, sulfoninti benzimidazolo dariniai arba alkil-arilsulfonatai.

Riebiųjų alkoholių sulfonatais arba sulfatais dažniausiai būna šarminių, žemės šarminių metalų arba

pasirinktinai pakeisto amonio druskos, turinčios alkilo radikala su 8-22 anglies atomais, o alkilas apima taip pat ir acilo radikalo alkilinę dalį, pavyzdžiui, ligninsulforūgšties, dodecilsieros rūgšties esterio arba

5 riebiųjų alkoholių sulfatų mišinio, pagaminto iš gamtinių riebiųjų rūgščių, natrio arba kalcio druskas. Šiai grupei taip pat priklauso sieros rūgšties esterių druskos ir sulfoninių rūgščių esterių druskos su riebiųjų alkoholių-etileno oksido aduktais. Tarp sul-

10 fonintų benzimidazolo darinių labiau tinkami yra junginiai, turintys dvi sulfoninės rūgšties grupes ir vieną riebiosios rūgšties radikala su 8-22 anglies atomais. Alkilarsulfonatais gali būti, pavyzdžiui, dodecilbenzolsulforūgšties, dibutilnftalinsulforūgšties

15 arba naftalinsulforūgšties ir formaldehido kondensacijos produkto natrio, kalcio arba trietanolamino druskos.

Atitinkamais fosfatais gali būti, pavyzdžiui, fosforo

20 rūgšties ir p-nonilfenol-(4-14)-etilenoksido adukto esterio druskos arba fosfolipidai.

Nejoniniais tenzidais visų pirma gali būti alifatinių arba cikloalifatinių alkoholių, sočių arba nesočių

25 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.

30 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,

35 etilendiaminopolipropilenglikoliu ir alkilpolipropilenglikoliu, kurių alkilinėje grandinėje yra nuo 1 iki 10 anglies atomų. Minėtuose junginiuose vienam propi-

lenglikolio fragmentui paprastai tenka nuo 1 iki 5 etilenglikolio fragmentų.

5 Kaip nejoninių tenzidai gali būti paminėti nonilfenolpolietoksietanoliai, ricinos aliejaus poliglikolio eteris, polipropileno ir polietilenoksido aduktai, tribu-tilfenoksipolietoksietanolis, polietilenglikolis ir oktilfenoksipolietoksietanolis. Taip pat paminėtini polioksietilensorbitano ir riebiųjų rūgščių esteriai, 10 pavyzdžiui, polioksietilensorbitantrioleatas.

Kalbant apie katijoninius tenzidus, pirmiausia minėtinos ketvirtinės amonio druskos, kuriose bent vienas N-pakaitas yra alkilo radikalas, turintis nuo 8 iki 22 15 anglies atomų; kiti pakaitai yra nedideli, pasirinktinai halogeninti alkilo, benzilo radikalai arba nedideli hidroksialkilo radikalai. Labiau tinka tokios druskos: halogenidai, metil- arba etilsulfatai, pavyzdžiui, 20 stearyltrimetilamonio chloridas arba benzildii-(2-chloretil)-etilamonio bromidas.

Paruošimo metodikose naudojami tenzidai, aprašyti šiose publikacijose:

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

30 -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.

35

I vartojimui paruošto pesticido sudėti paprastai įeina nuo 0,1 iki 99%, ypač nuo 0,1 iki 95% veikliosios medžiagos, turinčios I formulę, nuo 1 iki 99% skystų ar

kietų priedų ir nuo 0 iki 25%, geriau nuo 0,1 iki 25% tenzidų.

5 Prekybai labiau tinka koncentruotas preparatas, tuo
tarpu galutinis vartotojas paprastai naudoja praskiestą
preparatą. Į preparato sudėtį gali įeiti taip pat ir
kiti priedai, pavyzdžiui, stabilizatoriai, tokie kaip
epoksidinti augaliniai aliejai (epoksidintas kokoso
riešutų aliejus, rapso arba sojos aliejus), putų
10 gesintojas, pavyzdžiui, silikoninė alyva, konser-
vuojanti medžiaga, klampumo reguliatoriai, rišančios
medžiagos, lipalinės medžiagos, taip pat trąšos arba
kitos veikliosios medžiagos specialiams efektams
pasiekti.

15

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

Emulguojami koncentratai:

20

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:

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%

25

Suspensijos koncentratas:

Aktyvioji medžiaga:	nuo 5 iki 75%, geriau nuo 10 iki 50%
---------------------	---

Vanduo: nuo 94 iki 24%,
geriau nuo 88 iki 30%

Paviršiaus aktyvi 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%

5 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:

10 1 pavyzdys:

2-(Oksetan-3-iloksi)fenilsulfonamido sintezė

15 Mišinys sudarytas iš 28,8 g 2-hidroksifenilsulfonamido,
40,0 g 4-metilfenilsulfonil-oksetan-3-ilo esterio, 23,5
g kalio karbonato ir 100 ml dimetilformamido, maišomas
24 valandas 100-105°C temperatūroje. Po to išpilama į
vandenį, neutralizuojama druskos rūgštimi (10%), eks-
trahuojama etilo acetatu, džiovinama ir koncentruojama
20 iki kristalizacijos pradžios. Gaunama 14,3 g pavadinime
nurodyto junginio, kurio l.t. yra 180-182°C.

2 pavyzdys:

2-(2-chloretoksi)-5-hidroksifenilsulfonamido sintezė

5 11,4 g 2-(2-chloretoksi)-5-metoksifenilsulfonamido iš-
tirpinama 500 ml metileno chlorido, į gautą tirpalą,
šaldomą ledu, sulašinama, palaikant ne aukštesnę kaip
30°C temperatūrą, 54 g boro tribromido ir maišoma dar
30 min. Reakcijos mišinys išpilamas į mišinį iš 1000 ml
10 ledinio vandens ir 500 ml metileno chlorido, plaunamas
iki neutralios reakcijos sočiu druskos tirpalu, van-
deninė fazė sumaišoma su 350 g natrio chlorido ir
ekstrahuojama etilo acetatu. Organinė fazė dar kartą
plaunama sočiu druskos tirpalu ir džiovinama virš
15 natrio sulfato. Nugarinus ir perkristalinus iš chlo-
roformo-heksano mišinio gaunama 8,0 g pavadinime nuro-
dyto junginio, kurio l.t. yra 146-147°C.

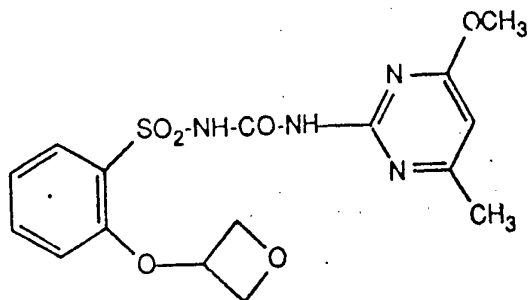
3 pavyzdys:

20

N-[2-(Oksetan-3-iloksi)fenilsulfonil]-N'-(4-metoksi-6-
metil-pirimid-2-il)karbamido sintezė

Mišinys sudarytas iš 2,0 g 2-(oksetan-3-il)fenilsul-
25 fonamido, 2,2 g (4-metoksi-6-metil-pirimid-2-il)fenil-
karbamato ir 30 ml absoliutaus dioksano sulašinamas,
esant 20-25°C temperatūrai į mišinį, sudarytą iš 1,33 g
diazabiciklo-[5.4.0]-undec-7-eno (1.5-5) ir 10 ml
absoliutaus dioksano ir po to maišoma 2 valandas, esant
30 20-25°C temperatūrai. Išpilama į vandenį, lašinama 10%-
inė HCl iki pH5, filtruojama, plaunama vandeniu. Gauna-
ma 3,0 g pavadinime nurodyto junginio

35



kurio l.t. 195-197°C.

4 pavyzdys:

5 3-(Oksetan-3-iloksi)piridin-2-il-sulfonamido sintezė

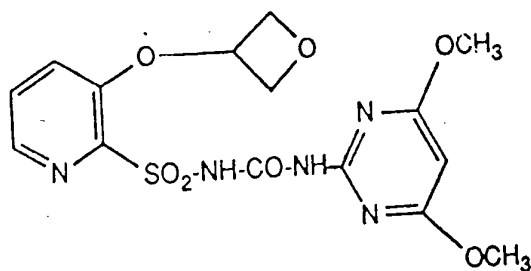
I natrio hidrido (55,6%-inė suspensija alyvoje) suspensiją 115 ml dimetilformamido sulašinama 7 g oksetan-3-olio, palaikant ne aukštesnę kaip 30°C temperatūrą. 10 Pamašius 10 min., per 15 min. sulašinama, palaikant temperatūrą tarp 22-32°C, 12,33 g 3-fluorpiridin-2-sulfonamido, ištirpinto 35 ml dimetilformamido. Suspensija maišoma 2 valandas, esant 60°C, po to pridedama dar 1,4 g oksetan-3-olio ir maišoma dar vieną val., 15 esant 60°C. Gaunama tiršta suspensija, kuri skiedžiama 50 ml acetonitrilo. Šaldant mišinys sumaišomas su 15 ml trifluoracto rūgšties, maišoma 10 min., esant 10-15°C, filtruojama ir nugarinama. Liekana gryninama chromatografiškai per silikagelį, eliuentas - etilo acetatas 20 - metanolis (5:1), gaunama 11,2 g pavadinime nurodyto junginio, kurio l.t. yra 178-181°C.

5 pavyzdys:

25 N-[(3-Oksetan-3-iloksi)piridin-2-il-sulfonil] -N'-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)karbamido sintezė

I 2,76 g 3-(oksetan-3-iloksi)piridin-2-il-sulfonamido tirpalą 40 ml acetonitrilo pridedama 3,47 g N-(4,6-dimetoksi-pirimidin-2-il)fenilkarbamato ir 1,96 ml 1,5-diazabiciklo-[5.4.0]-undec-7-eno ir maišoma 90 min. 30 kambario temperatūroje. Po to mišinys koncentruojamas, likusi alyva ištrinama su 8 ml druskos rūgšties (2N) ir vandeniui, filtruojama, plaunama eteriu, vandeniui ir 35 džiovinama. Gaunama 4,5 g pavadinime nurodyto junginio

5



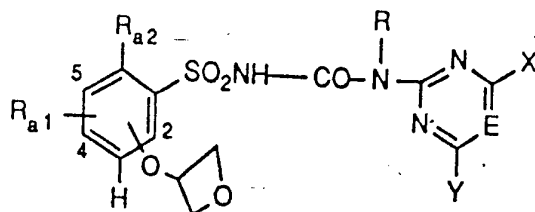
kurio l.t. yra 168-169°C.

10

Analogiškai gali būti susintetinti žemiau esančiose lentelėse pateikti junginiai, turintys I formulę ir jų tarpiniai produktai.

1 lentelė

5



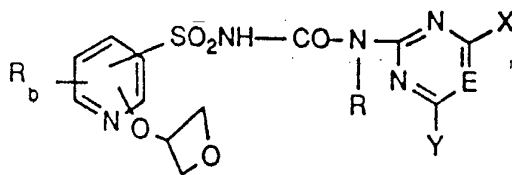
Nr.	R	R _{a2}	Okset- aniloksi padėtis	R _{a1}	X	Y	E	l.t. (° C)
101	H	H	2	H	CH ₃	OCH ₃	N	142-145
102	H	H	2	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	207-209
103	H	H	2	H	OCH ₃	OCH ₃	N	153-156
104	H	H	2	H	OCH ₃	C ₁	CH	201-203
105	H	H	2	H	CH ₃	CH ₃	CH	176-178
106	H	H	2	H	CH ₃	OCH ₃	CH	195-197
107	H	H	5	2-COOCH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH	
108	H	H	5	2-COOCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH	
109	H	H	5	2-COOCH ₃	OCH ₃	C ₁	CH	
110	H	H	5	2-COOCH ₃	OCH ₃	OCHF ₂	CH	
111	H	H	5	2-COOCH ₃	OCHF ₂	OCHF ₂	CH	
112	H	H	4	2-COOCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	CH	
113	H	H	4	2-COOCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	N	
114	H	H	4	2-COOCH ₃	OCH ₃	CH ₃	CH	
115	H	H	4	2-COOCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH	
116	H	H	5	2-COOCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH	
117	H	H	5	2-COOCH ₃	CH ₃	OCH ₃	N	
118	H	H	5	2-COOCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	N	
119	H	H	5	2-COOCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	CH	
120	H	CH ₃	5	2-COOCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	CH	
121	H	CH ₃	5	2-COOCH ₃	OCH ₂ CF ₃	N(CH ₃) ₂	N	
122	H	H	5	2-Cl	CH ₃	OCH ₃	N	195-198
123	H	H	5	2-Cl	CH ₃	OCH ₃	CH	181-184
124	H	H	5	2-Cl	OCH ₃	OCH ₃	CH	
125	H	H	5	2-Cl	OCH ₃	OCH ₃	N	
126	H	H	5	2-CH ₂ CH ₂ CF ₃	OCH ₃	OCH ₃	N	
127	H	H	5	2-CH ₂ CH ₂ C ₃	OCH ₃	OCH ₃	CH	
128	H	H	5	2-CH ₂ CH ₂ CF ₃	OCH ₃	CH ₃	N	

1 lentelė (tęsinys)

Nr.	R	R _{a2}	Okset- aniloksi padėtis	R _{a1}	X	Y	E	l.t. (° C)
129	H	H	5	2-CH ₂ CH ₂ CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH	
130	H	H	5	2-CH=CH-CF ₂ - CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH	
131	H	H	5	2-CH=CH-CF ₂ - CH ₃	CH ₃	OCH ₃	N	
132	H	H	5	2-CH=CH-CF ₂ - CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	CH	
133	H	H	5	2-CH=CH-CF ₂ - CH ₃	OCH ₃	CH ₃	CH	
134	H	H	5	2-C≡CH	OCH ₃	CH ₃	CH	
135	H	H	5	2-C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	CH	
136	H	H	5	2-C≡CH	CH ₃	OCH ₃	N	
137	H	H	5	2-C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	N	
138	H	H	2	5-C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	N	
139	H	H	2	5-C≡CH	OCH ₃	OCH ₃	CH	
140	H	H	2	5-C≡CH	OCH ₃	CH ₃	CH	
141	H	H	2	5-C≡CH	CH ₃	CH ₃	CH	
142	H	H	5	2-COOC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH	
143	H	H	5	2-COOC ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃	CH	
144	H	H	5	2-OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	N	160-162
145	H	H	5	2-OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH	155-157

2 lentelė

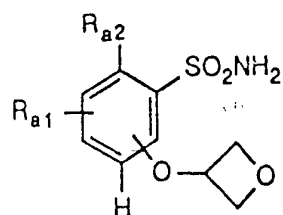
5



Nr.	-SO ₂ NH- padėtis	Oksetanil- oksi padėtis	R	R _b	X	Y	E	l.t. (°C)
201	3	2	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	167-169
202	3	2	H	H	OCH ₃	CH ₃	N	166-170
203	3	2	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N	-
204	3	2	H	H	CH ₃	CH ₃	CH	-
205	2	3	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	168-169
206	2	3	H	H	OCH ₃	CH ₃	N	108-110
207	2	3	H	H	OCH ₃	Cl	CH	172-175
208	2	3	H	H	OCH ₃	CH ₃	CH	163-165
209	2	3	H	H	CH ₃	CH ₃	CH	161-163
210	2	3	H	H	OCHF ₂	OCH ₃	CH	-
211	2	3	H	H	OCH ₂ CF ₃	N(CH ₃) ₂	N	158-161
212	2	3	H	H	OCH ₂ CH ₃		N	178-181

3 lentelė

5

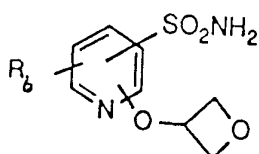


Nr.	R_{a1}	R_{a2}	Oksetaniloksi padėtis	l.t. (°C)
301	H	H	2	180-182
302	2-COOCH ₃	H	5	
303	2-COOC ₂ H ₅	H	5	
304	2-COOCH ₃	H	4	
306	2-Cl	H	5	158-162
307	2-CH ₂ CH ₂ CF ₃	H	5	
308	2-CH=CH-CF ₂ - CH ₃	H	5	
309	2-C≡CH	H	5	
310	5-C≡CH	H	2	
311	2-COOCH ₃	CH ₃	5	
312	2-OCH ₃	H	5	155-157

10

4 lentelė

15



Nr.	R_b	-SO ₂ NH ₂ padėtis	Oksetaniloksi padėtis	l.t. (°C)
401	H	2	3	178-181
402	H	3	2	147-149

20

Receptūru su veikliąja medžiaga, kurios formulė I, pavyzdžiai

(%=svorio procentai)

5

<u>F1. Purškiami milteliai</u>	a)	b)	c)
Veiklioji medžiaga pagal 1-3 lenteles	20%	50%	0,5%
Na ligninsulfonatas	5%	5%	5%
Na laurilsulfatas	3%	-	-
Na diizobutilnaftalinsulfonatas	-	6%	6%
Oktilfenolpolietilenglikolio eteris	-	2%	2%
(7-8 mol EO)			
Smulkiadispersinė silicio rūgštis	5%	27%	27%
Kaolinas	67%	-	-
Natrio chloridas	-	-	59,5%

Veiklioji medžiaga sumaišoma su priedais ir gerai sumalama tinkamu malūnu. Gaunami purškiami milteliai, kuriuos galima praskiesti vandeniu iki norimos suspensijos koncentracijos.

10

<u>F2. Vandenyje disperguojamos granulės</u>	a)	b)
Veiklioji medžiaga pagal 1-3 lenteles	75%	5%
Na dibutilnaftalinsulfonatas	2%	0,5%
Gumianabikas	1%	1%
Natrio sulfatas	5%	3%
Na ligninsulfonatas	17%	15%
Kaolinas	-	75,5%

Iš tokio koncentrato praskiedus vandeniu galima gauti norimos koncentracijos emulsijas.

30

<u>F3. Dulkiniai preparatai</u>	a)	b)
Veiklioji medžiaga pagal 1-3 lenteles	0,1%	1%
Talkas	99,9%	-
Kaolinas	-	99%

Dulkiniai preparatai paruošiami vartojimui rūpestingai sumaišius veikliąsias medžiagas su užpildais.

<u>F4. Ekstruzinis granuliatas</u>	a)	b)
Veiklioji medžiaga pagal 1-3 lenteles	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 1-3 lenteles	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.

15

<u>F6. Suspensijos koncentratas</u>	a)	b)
Veiklioji medžiaga pagal 1-3 lenteles	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%

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

F7. Druskos tirpalas

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

Biologiniai pavyzdžiai

B1 pavyzdys: Herbicidinis poveikis prieš augalams sudygstant

5 Plastikiniai puodeliai užpildomi išbrinkintu vermi-
kulitu (tankis: $0,135 \text{ g/cm}^3$, vandens adsorbcija: $0,565$
1/1). Prisotinus neadsorbuojantį vermikulitą vandenine
veikliosios medžiagos emulsija dejonizuotame vandenyje
10 (veikliosios medžiagos koncentracija - 70 ppm), pavir-
šiuje pasėjamos tokių augalų sėklos: Nasturtium
officinalis, Agrostis tenuis, Stellaria media ir
Digitaria sanguinalis. Bandymo indai toliau laikomi
inkubatoriuje 20°C temperatūroje, 20 kLiuksų
apšvietimui ir 70% santykiniam drėgnumui. Dygimo fazėje
15 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
20 rezultatai ir poveikis bandomiesiems augalams vertinami
tokia skale:

- 1 - augalai nesudygo arba žuvo
- 2-3 - labai stiprus poveikis
- 25 4-6 - vidutinis poveikis
- 7-8 - silpnas poveikis
- 9 - jokio poveikio (kaip kontrolinėje grupėje)

Lentelė B1: veikimas prieš sudygstant:

Veikliosios medžiagos koncentracija - 70 ppm

5 Testuojami augalai: Nasturtium Stellaria Agrostis Digitaria

<u>Veiklioji medžiaga</u>				
101	2	2	1	2
102	2	2	1	2
103	2	2	2	2
104	2	3	1	3
105	2	2	1	2
106	2	2	1	2
122	3	3	3	2
123	3	3	3	3
144	3	3	3	3
145	3	3	3	3
201	2	2	2	2
202	2	2	2	2
205	2	2	2	2
206	2	2	2	2
207	3	3	3	3
208	3	3	2	2
209	2	3	2	2
211	3	3	2	2
212	3	3	3	2

B2 pavyzdys: Herbicidinis poveikis augalams sudygu

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

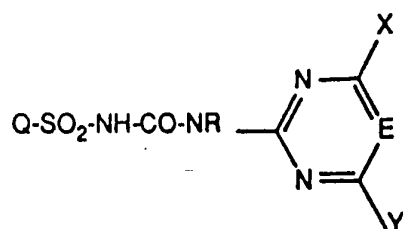
Šiame bandyme junginiai, turintys I formulę, demons-
truoja stiprų herbicidinį veikimą. Tokie patys rezul-
tatai gaunami tuo atveju, kai junginiai, turintys I
20 formulę, naudojami receptūrose, nurodytose F1-F5 ir F7
pavyzdžiuose.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Junginiai, turintys formulę

5

10



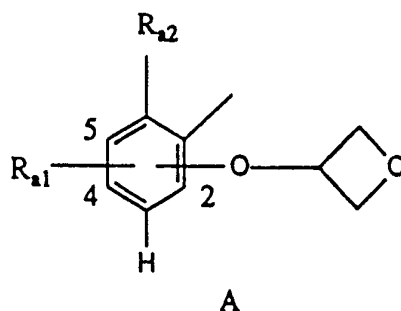
I,

kurioje

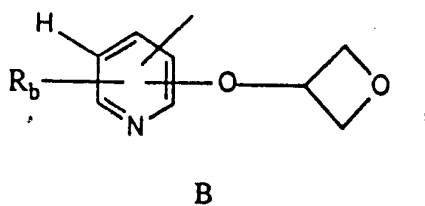
15

Q yra liekana, kurios formulė yra A arba B,

20



25



30

kuriose

R yra vandenilis arba metilas,

35

X yra C₁-C₄-alkilas, C₁-C₄-alkoksilas,

C₁-C₄-halogenalkoksilas, C₁-C₄-halogenalkilas,

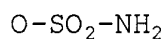
C₁-C₄-halogenalkiltio-, C₁-C₄-alkiltioradikalas, halogenas,

C₂-C₅-alkoksialkilas, C₂-C₅-alkoksialkoksilas,

- C_1-C_3 -alkilamino- arba di- $(C_1-C_3$ -alkil)aminoradikalas,
 Y yra C_1-C_4 -alkilas, C_1-C_4 alkoksilas,
 C_1-C_4 -halogenalkoksilas, C_1-C_4 -halogenalkiltio-,
 C_1-C_4 -alkiltioradikalas, C_2-C_5 -alkoksialkilas,
5 C_2-C_5 -alkoksialkoksilas, C_2-C_5 -alkiltioalkilas arba
ciklopropilas,
 E yra $-CH=$ arba $-N=$,
 R_{a1} yra vandenilis, halogenas, $-(Z)_n-R_1$, $-NO_2$, $-NR_2R_3$,
 $-C\equiv C-R_4$, $-O-CHR_5-C\equiv C-R_4$ arba $-COOR_6$,
10 R_{a2} yra vandenilis, fluoras, chloras arba metilas,
 R_b yra vandenilis, fluoras, chloras, metilas arba
metoksiradikalas,
 Z yra O , S , SO arba SO_2 ,
 n yra 0 arba 1 ,
15 R_1 yra C_1-C_4 -alkilas, taip pat C_1-C_4 -alkilas, pakeistas
 1 , 2 , 3 arba 4 halogeno atomais, C_1-C_3 alkoksilais arba
 C_1-C_3 -alkiltioradikalais, C_2-C_4 alkenilas arba C_2-C_4
alkenilas, pakeistas 1 , 2 , 3 arba 4 halogeno atomais,
 R_2 yra vandenilis arba C_1-C_3 -alkilas,
20 R_3 yra vandenilis, C_1-C_3 -alkilas arba C_1-C_3 -alkoksilas,
 R_4 yra vandenilis arba C_1-C_4 -alkilas,
 R_5 yra vandenilis arba metilas ir
 R_6 yra C_1-C_6 -alkilas arba C_3-C_6 -cikloalkilas,
taip pat šių junginių druskos,
25 be to, liekanos, kurios formulė yra A , 2 padėtyje yra
pakaitas R_{a1} arba oksetaniloksiradikalas, o tuo atveju,
kai R_{a1} yra $-COOR_6$, šis pakaitas užima liekanos, kurios
formulė yra A , padėtį 2 , bei, tuo atveju, kai X yra
halogenas, arba X ar Y yra $-OCHF_2$ arba $-SCHF_2$, $-E$ yra $-$
30 $CH=$.
2. Junginiai pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n -
t y s tuo, kad Q yra fragmentas, kurio formulė yra A ,
kur R_{a1} yra vandenilis, chloras, $-CO_2CH_3$, $-CO_2C_2H_5$, $-$
35 $CH_2CH_2CF_3$, $-CH=CH-CF_2-CH_3$ arba $-C=CH$ ir R_{a2} yra
vandenilis arba metilas.

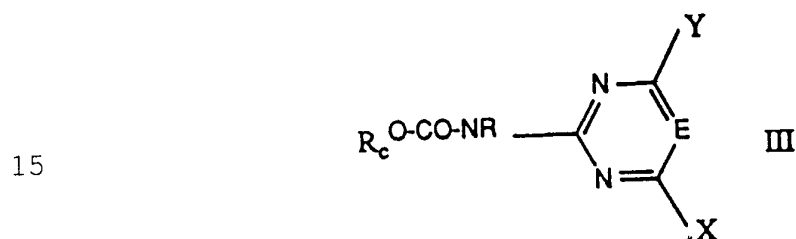
3. Junginiai pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n -
t y s tuo, kad R_{a1} ir R_{a2} yra vandenilis.

4. Junginių pagal 1 punktą, turinčių I formulę, sin-
5 tezės būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad
junginį, turintį formulę

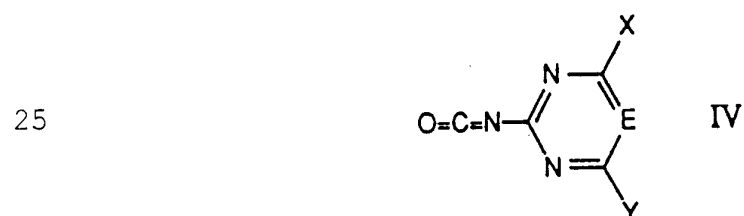


II

10 veikia junginiu, kurio formulė

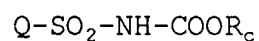


20 arba



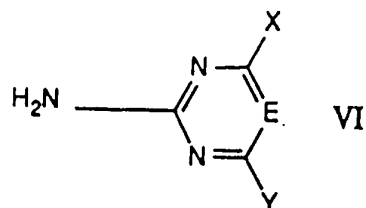
30 arba

junginį, kurio formulė



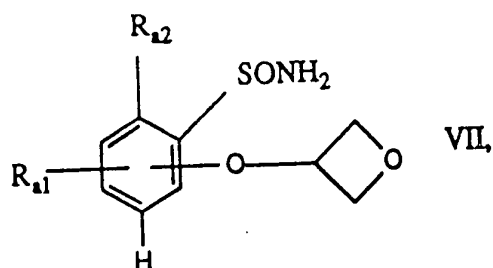
V

35 veikia junginiu, kurio formulė



kuriose Q, R, X, Y ir E turi reikšmes, apibrėžtas 1 punkte, o R_c yra fenilas arba pakeistas fenilas.

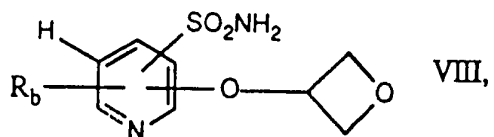
5. Junginiai, turintys formulę



kurioje

R_{a1} yra vandenilis, halogenas, -(Z)_n-R₁, nitro, -NR₂R₃, -C=C-R₄, -O-CHR₅-C=C-R₄, -COO-R₆, -CH₂CH₂CF₃ arba -CH=CH-CF₂-CH₃ ir R_{a2} yra vandenilis, fluoras, chloras arba metilas.

6. Junginiai, turintys formulę



kurioje

R_b yra vandenilis, fluoras, chloras, metilas arba metoksilas.

- 5 7. Herbicidinis ir augalų augimą slopinantis preparatas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jo sudėtyje yra vienas arba daugiau junginių, kurie atitinka I formulę pagal 1 punktą.
- 10 8. Kovos su nepageidaujamu augalų augimu būdas, b e - s i s k i r i a n t i s tuo, kad augalus arba jų aplinką apdoroja efektyviu kiekiu veikliojo junginio, kurio formulė I, arba efektyviu kiekiu preparato, i kurio sudėtyje įeina šis veiklusis junginys.
- 15 9. Būdas augalų augimui slopinti, b e s i s k i - r i a n t i s tuo, kad augalus arba jų aplinką apdoroja efektyviu kiekiu veikliosios medžiagos pagal 1 punktą, kurios formulė I, arba efektyviu kiekiu prepara-
20 rato, i kurio sudėtyje įeina ši veiklioji medžiaga.
- 25 10. Preparato pagal 7 punktą, panaudojimas selektyviai kovai su piktžolėmis kultūrinėse naudmenose prieš ir po sudygimo.