

(19)



VALSTYBINIS PATENTŲ BIURAS

(10) **LT 3371 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **3371**

(51) Int.Cl.⁵: **A01N 43/64**

(21) Paraiškos numeris: **IP710**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 06 25**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 01 31**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 08 25**

(60) SU duomenys: **SU 3951699, 1985 09 10**

(31,32,33) Prioritetas: **34 33 249.9, 1984 09 11, DE**
35 25 205.7, 1985 07 15, DE

(72) Išradėjas:

Guenther Heubach, DE

Klaus Bauer, DE

Hermann Bleringer, DE

(73) Patento savininkas:

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, D-65926 Frankfurt am Main, DE

(74) Patentinis patikėtinis:

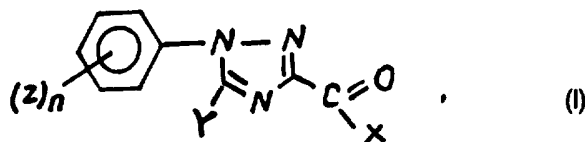
Reda Žabalienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Kultūrinių augalų apsaugos nuo herbicidų fitotoksinio poveiklo būdas

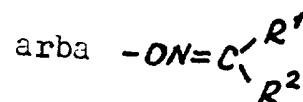
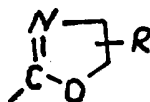
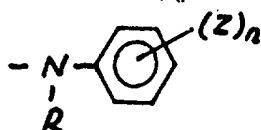
(57) Referatas:

Augalų apsaugos priemonė 1, 2, 4-triazolo darinių pagrindu ir nauji 1, 2, 4-triazolo dariniai
Šis išradimas priskiriamas augalų apsaugos priemonėms, kuriose yra triazolo junginys, kurio formulė (I)



kurioje

Z yra halogeno atomas, nitrogrupė, cianogrupė, trifluormetilo liekana, (pakeistas) alkilo radikalas, (pakeista) alkoksilo liekana, (pakeista) alkiltiogrupė, (pakeista) cikloalkilo liekana, (pakeista) fenilo liekana, (pakeista) fenoksilo liekana; Y yra vandenilis, (pakeistas) alkilo radikalas, alkenilo liekana, alkinilo liekana arba (pakeista) cikloalkilo liekana; X yra hidroksilo grupė, alkilo radikalas, cikloalkoksilo liekana, fenoksilo liekana, alkeniloksilo liekana, alkiniloksilo liekana, (pakeista) alkoksilo liekana, (pakeista) alkiltiogrupė, liekana, kurios formulė



n yra 0, 1, 2 arba 3, arba šio junginio druska, o taip pat naujiems (I) formulės junginiams, turintiems aukščiau nurodytas simbolių reikšmes, be to, kai X = C₁₋₄ -alkilas, Y yra trichlormetilo arba dichlormetilo liekana, išskyrus junginius, kuriuose:

a) Y = H, (Z)_n = H, 4-chlor, 4-metil-, 2-metoksi-, 4-metoksi arba 4-etoksi, o X = OH, OCH₃ arba OC₂H₅;

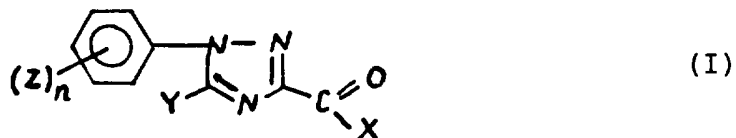
b) Y = CH₃, (Z)_n = 4-nitro, 4-metoksi-, 2-chlor-, 4-chlor-, 2-OCH₃-4-NO₂ arba 2-CH₃-4-NO₂ ir X = OH arba OC₂H₅;

ir

c) Y = C₂H₅ arba CH(CH₃)₂, (Z)_n = H ir X = OCH₃.

(I) formulės junginiai gali rasti pritaikymą, apsaugant kultūrinius augalus nuo augalų apsaugos priemonių pašalinio fitotoksino poveikio.

Šis išradimas priskiriamas kultūrinių augalų apsaugos nuo herbicidų fitotoksinio poveikio būdui, panaudojant apsaugos priemones, į kurias įeina triazolo junginiai, kurių formulė (I):



5 kurioje

Z yra vienodi arba skirtingi pakaitai, kurie gali būti halogenai, nitrogrupės, cianogrupės, tri-
fluormetilo liekanos, C₁₋₄-alkilai, C₁₋₄-alkoksilai,
10 C₁₋₄-alkiltiogrupės, kur alkilo, alkoksilo ir
alkiltiogrupėse gali būti pakaitai, tokie kaip
vienas arba keli halogenų atomai, ypač fluoras ir
chloras; C₃₋₆-cikloalkilai, kuriuose gali būti C₁₋₄-
alkilo radikalai; fenilo arba fenoksilo liekanos,
15 kuriose gali būti pakaitai, tokie kaip vienas arba
keli halogenų atomai ir/arba viena trifluormetilo
liekana;

Y yra vandenilis, C₁₋₄-alkilas, kurio vandeniliai
20 gali būti dalinai arba pilnai pakeisti halogenais
ir/arba gali turėti vieną pakaitą, tokį kaip C₁₋₄-
alkoksilo liekana arba C₁₋₄-alkiltiogrupė; C₂₋₆-
alkenilas, C₂₋₆-alkinilas, C₃₋₆-cikloalkilo liekana,
kurioje gali būti C₁₋₄-alkilo pakaitas ir/arba
25 dichlorvinilo liekana;

Y yra hidroksilo grupė, C₁₋₄-alkilo radikalas, C₃₋₆-
cikloalkoksilo liekana, fenilalkoksilo liekana,
turinti 1-6 C-atomus alkoksilo fragmente, fenoksi-
30 lo liekana, C₂₋₆-alkeniloksilo liekana, C₂₋₆-al-
kiniloksilo liekana, C₁₋₆-alkoksilo liekana, C₁₋₆-
alkiltiogrupė, kur alkoksilo liekanoje arba

5

alkiltiogrupėje gali būti C_{1-2} -alkoksilo pakaitai, mono- ir dialkilaminokarbonilo liekana, turinti 1-4 C-atomus alkilo fragmente, fenilaminokarbonilo liekana, N-alkilfenilaminokarbonilo liekana, turinti 1-4 C-atomus alkilo fragmente, alkilkarboniloksilo liekana, turinti 1-6 C-atomus alkilo fragmente, C_{1-2} -alkiltiogrupė, cianogrupė arba halogeno atomas; liekana, kurios formulė

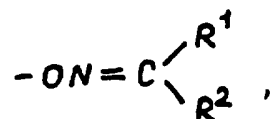


10

kurioje R yra vandenilis arba C_{1-4} -alkilas, mono- arba dialkilaminogrupė, turinti 1-4 C-atomus alkilo fragmente, cikloalkilaminogrupė, turinti 5-6 C-atomus cikloalkilo fragmente, piperidino liekana, morfolino liekana arba 2,6-dimetil-morfolino liekana;

15

liekana, kurios formulė



20

kurioje R^1 ir R^2 gali būti vienodi arba skirtingi
ir yra C_{1-4} -alkilo radikalai arba R^1 ir R^2 kartu
gali sudaryti 5-, 6- arba 7-nari žiedą; ir

```
n    yra sveikas skaičius, turintis reikšmes 0, 1,
    2 arba 3;
```

25

ir, kai $X=OH$, šio junginio druskai, kuri gali būti taikoma žemės ūkyje.

Kaip druskos gali būti taikomos tokios metalų druskos, kaip, pavyzdžiui, šarminių arba žemės šarminių metalų druskos, ypatinai natrio arba kalio druskos, amonio, mono-, di-, tri- arba tetraalkilamonio druskos, turinčios C_{1-4} -alkilo radikalus, arba mono-, di-, tri- arba tetraalkanolamonio druskos, kurių alkanolo fragmentuose yra 1-4 C-atomai.

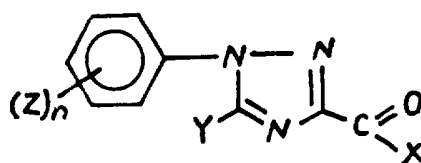
Tinkamiausi yra tokie (I) formulės junginiai, kuriuose Y yra C_{1-2} -alkilo radikalas, kurio vandeniliai gali būti dalinai arba pilnai pakeisti fluoro, chloro arba bromo atomais, Z yra vienodi arba skirtingi ir yra halogeno atomai, C_{1-4} -alkoksilas, C_{1-4} -alkilas arba trifluor-metilas, X yra C_{1-6} -alkoksilas arba hidroksilas, o n yra 1, 2 arba 3.

Tarp šių junginių ypatinai tinkami yra tokie, kuriuose Y yra trifluormetilo, dichlormetilo liekanos, CHF_2CF_2 arba metilo radikalas.

Visiškai nelauktai buvo rasta, kad minėti (I) formulės junginiai gali efektyviai sumažinti arba pilnai pašalinti pašalinį augalų apsaugos priemonių fitotoksinį poveikį kultūrinių augalų atveju. Panašūs junginiai vadinami "antidotais" arba "Safener".

Kai kurie (I) formulės junginiai yra žinomi iš mokslinių publikacijų / Chem.Ber., 94, 1868 (1961), Chem.Ber., 96, 3210 (1963), Chem.Ber., 98, 642 (1965)/ ir iš VFR patento Nr. 1123321. Tačiau jų, kaip priešnuodžio, poveikis šiose publikacijose neminimas.

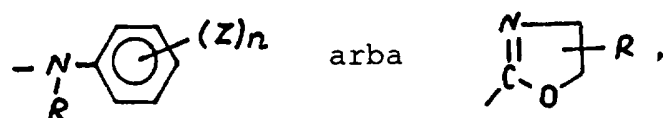
Šiame išradime naudojami (I) formulės junginiai yra nauji ir neaprašyti literatūroje. Tai yra junginiai, kurių formulė (I):



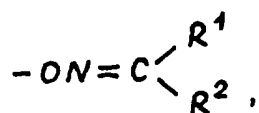
kurioje

- 5 Z yra vienodi arba skirtingi ir yra halogenų atomai, nitrogrupės, cianogrupės, trifluormetilo liekanos, C₁₋₄-alkilo radikalai, C₁₋₄-alkoksilo liekanos, C₁₋₄-alkiltiogrupės, kur alkilo, alkoksilo ir alkiltiogrupėse gali būti pakaitai, tokie kaip vienas arba keli halogenų atomai, ypač fluoras ir
- 10 chloras; C₃₋₆-cikloalkilo liekanos, kuriose gali būti C₁₋₄-alkilo radikalai; fenilo ir fenoksilo liekanos, kuriose gali būti pakaitai, tokie kaip vienas arba keli halogenų atomai ir/arba viena trifluormetilo liekana;
- 15 Y yra vandenilis, C₁₋₄-alkilo liekana, kurios vandeniliai gali būti dalinai arba pilnai pakeisti halogenais ir/arba gali turėti vieną pakaitą, tokį kaip C₁₋₄-alkoksilo arba C₁₋₄-alkiltiogrupę; C₂₋₆-alkenilo liekana, C₂₋₆-alkinilo liekana, C₃₋₆-cikloalkilo liekana, kurioje gali būti C₁₋₄-alkilo pakaitas ir/arba dichlorvinilo liekana;
- 20 X yra hidroksilo grupė, C₁₋₄-alkilo radikalas, C₃₋₆-cikloalkoksilo liekana, fenilalkoksilo liekana, turinti 1-6-atomus alkoksilo fragmente, fenoksilo liekana, C₂₋₆-alkeniloksilo liekana, C₂₋₆-alkiniloksilo liekana, C₁₋₆-alkoksilo liekana, C₁₋₆-alkiltiogrupė, kur alkoksilo liekanoje arba alkiltiogrupėje gali būti C₁₋₂-alkoksilo pakaitai, mono-
- 30 ir dialkilaminokarbonilo liekana, turinti 1-4

5 C-atomus alkilo fragmente, fenilaminokarbonilo liekana, N-alkilfenilaminokarbonilo liekana, turinti 1-4 C-atomus alkilo fragmente, mono- arba dialkilaminogrupė, turinti 1-6 C-atomus alkilo fragmente, C₁₋₂-alkiltiogrupė, cianogrupė arba halogeno atomas; liekana, kurios formulė



10 kurioje R yra vandenilis arba C₁₋₄-alkilas, mono- arba dialkilaminogrupė, turinti 1-4 C-atomus alkilo fragmente, cikloalkilaminogrupė, turinti 5-6 C-atomus alkilo fragmente, piperidino liekana, morfolino liekana arba 2,6-dimetilmorfolino liekana; liekana, kurios formulė



15 kurioje R¹ ir R² gali būti vienodi arba skirtingi ir yra C₁₋₄-alkilo radikalai arba R¹ ir R² kartu gali sudaryti 5-, 6- arba 7-nari žiedą, o

n yra 0, 1, 2 arba 3, arba

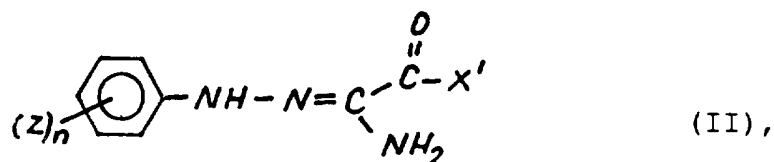
20 kai X=OH, šių junginių druskos, kurios gali būti taikomos žemės ūkyje, be to, kai X=C₁₋₄-alkilas, Y turi būti trichlormetilo arba dichlormetilo liekana, išskyrus (I) formulės junginius, kuriuose

25 a) Y yra vandenilis, (Z)_n yra vandenilis, chloras, esantis 4-je padėtyje, metilo grupė, esanti 4-oje padėtyje, metoksilo liekana, esanti 2-je padėtyje, metoksilo liekana, esanti 4-je padėtyje arba

etoksilo liekana, esanti 4-je padėtyje, o X yra hidroksilo grupė, metoksilo liekana, arba etoksilo liekana,

- 5 b) Y yra metilo radikalas, $(Z)_n$ yra nitrogrupė, esanti 4-je padėtyje, metoksilo liekana, esanti 4-je padėtyje, chloro atomas, esantis 2-je padėtyje, chloro atomas, esantis 4-je padėtyje, metoksilo liekana, esanti 2-je padėtyje ir nitrogrupė, 10 esanti 4-je padėtyje arba metilo radikalas, esantis 2-je padėtyje ir nitrogrupė, esanti 4-je padėtyje, o X yra hidroksilo grupė arba etoksilo liekana, ir
- 15 c) Y yra etilo radikalas arba $CH(CH_3)_2$, $(Z)_n$ yra vandenilis, o X yra metoksilo liekana.

Išradime naudojami junginiai gaunami būdu, pagal kuri
a) junginiai, kurių formulė (II):



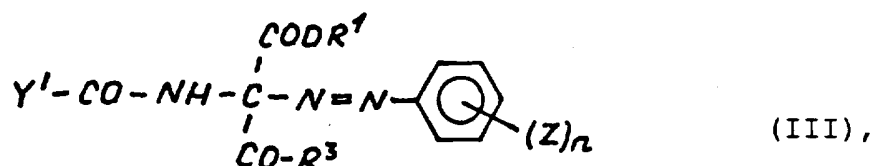
- 20 kurioje X' yra tokios pačios grupės, kaip ir X, išskyrus hidroksilo grupę,

veikiami

- 25 a₁) junginiais, kurių formulė Y-CO-Cl arba
- a₂) rūgšties anhidridu, kurio formulė Y-CO-O-CO-Y, arba
- 30 a₃) ortoeteriu, kurio formulė Y-C(OR¹)₃, kuriame R¹ yra C₁₋₄-alkilo radikalas,

arba

- 5 b) junginiams, kurių $Y=H$, C_{1-4} -alkilas, gauti junginys, kurio formulė (III):



kurioje Y' yra vandenilis arba C_{1-4} -alkilas, o R^3 yra C_{1-4} -alkoksilas arba metilas,

veikiamas baze,

10

be to, junginiai, gauti pagal a_1 ir a_2 , kai kuriais atvejais šildomi acto rūgštyje ir gauti (I) formulės junginiai kai kuriais atvejais paverčiami į kitus (I) formulės junginius arba į druskas.

15

Vykdam a_1 ir a_2 sintezės variantus, visai nelauktai pasirodė, kad šalia chloranhidrido arba rūgšties anhidrido prisijungimo prie laisvos aminogrupės, reakcijos, vykstančios per dvi stadijas, įvyksta tiesioginė ciklizacijos reakcija, susidarant (I) formulės junginiams. Be to, visai nelaukta buvo ir tai, kad a_1 reakcija vyksta, nepridėjus bazės. Priešingai, įprastas bazės pridėjimas skatina dervos pavidalo produktų susidarymą.

25

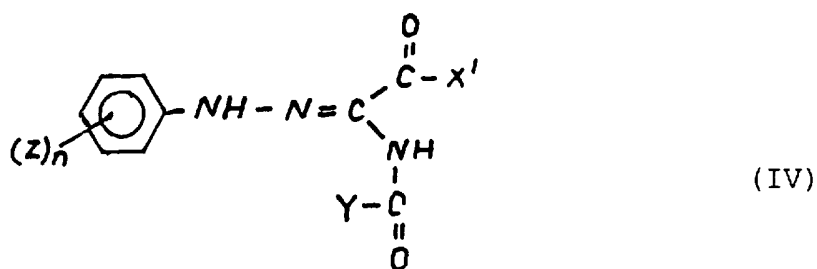
(II) formulės junginių sąveikos su karboksilinės rūgšties chloranhidridu ($YCOC_1$), rūgšties anhidridu arba ortoeteriu reakciją tikslingiausia atlikti organiniame aprotoniniame tirpiklyje. Rūgšties anhidrido arba ortoeterio atveju (a_2 arba a_3 variantai) tirpiklio vaidmenį gali atlikti pats atitinkamas

30

reagentas. Gavimo būdo a₃ variantas geriausiai atliekamas, dalyvaujant rūgštiniam katalizatoriui, kuriuo geriausiai gali būti tokia organinė rūgštis, kaip para-toluolsulfurūgštis.

5

Kaip inertiniai tirpikliai, vykdant a_1 , a_2 ir a_3 variantus, naudojami, tarp kitko, tokie aromatiniai junginiai, kaip benzenas, toluenas, ksilenas, chlorbenzenas, arba cikliniai junginiai eterių tipo, tokie kaip tetrahidrofuranas arba dioksanas, arba ketonai, tokie kaip acetonas, o taip pat ir dipoliariniai aprotoniniai tirpikliai, tokie kaip dimetilformamidas. Priklausomai nuo naudojamo tirpiklio, temperatūra, kurioje atliekama reakcija, yra nuo 10°C iki reakcijos mišinio virimo temperatūros. Jeigu naudojamas aromatinis tirpiklis, vykdant a_1 variantą, vandeniui, kuris susidaro, pridėjus karboninės rūgšties anhidridą, atskirti, reakcijos mišiniui verdant, naudojamas vandens atskirtuvas. Vykdant gavimo būdą a_1 arba a_2 variantus, priklausomai nuo (II) formulės junginių $(Z)_n$ ir X liekanų, iš pradžių susidaro tarpiniai produktai, kurių formulė (IV):



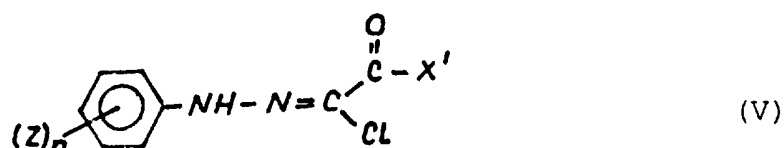
25 kuriuos, esant reikalui, galima išskirti. Jeigu reakcija vykdoma, naudojant aukščiau minėtą tirpiklį, ir sustabdoma šioje stadijoje, tai tolimesnę reakciją reikia atlikti acto rūgštyje. Tam tikslui tarpinis junginys, kurio formulė (IV), šildomas acto rūgštyje temperatūrų intervale apytikriai nuo 50°C iki reakcijos mišinio virimo temperatūros. Ši pastaroji reakcija gali

būti atliekama tame pačiame inde; prieš pridedant acto rūgštį, reikia nugarinti pirmojoje stadijoje naudotą organinį tirpiklį.

- 5 Gavimo būdo b variantas iš principo yra žinomas iš Chem. Ber., 96, 3120 (1963). Bazėmis, tarp kitko, naudojamos neorganinės bazės, geriausia natrio arba kalio hidroksidai. (III) formulės junginiai, kaip aprašyta šiame literatūros šaltinyje, gaunami, reaguojant malono rūgšties acetamidoesteriui, arba acetoacto rūgšties acetaminoesterio junginiams su diazonio druska.

- 15 Minėtu būdu gautas (I) formulės junginys, panaudojant įprastas reakcijas, gali būti paverstas kitais (I) formulės junginiais. Pavyzdžiui, (I) formulės junginys, kuriame $X=OH$, gali būti gautas iš (I) formulės junginio, turinčio esterio grupę, panaudojant rūgštinę arba šarminę hidrolizę. Iš (I) formulės junginio, turinčio rūgšties grupę ($X=OH$), pridėjus atitinkamos bazės, galima gauti šio junginio druskas. Toliau, iš (I) formulės junginio, turinčio esterio grupę, įprastais būdais gali būti gauti kiti (I) formulės esteriai arba amidai, pavyzdžiui, panaudojant atitinkamą rūgščių chloranhidridus.

(II) formulės junginių gavimas iš principo yra žinomas. (II) formulės junginiai gali būti gaunami, veikiant α -chlorhidrazoną, kurio formulė (V):



- 30 amoniaku. Iš kitos pusės, (V) formulės junginiai gali būti gaunami, veikiant fenildiazonio druskas α -halogenacetoacto rūgšties esteriais arba α -halogen- β -diketonais. Abi reakcijos aprašytos J. Chem. Soc., 87,

1895 (1905) ir Ber. der dt. Chem. Ges., 50,
1482 (1917).

5 (I) formulės junginiai pirmiausia gali rasti pritaikymą kultūrinių augalų apsaugoje nuo toksinio pašalinio herbicidų poveikio.

10 (I) formulės junginiai gali būti naudojami kartu su kitais herbicidais, jie gali mažinti arba pilnai pašalinti herbicidų pašalinį veikimą, nemažindami šių herbicidų aktyvumo kenksmingų augalų požiūriu. Dėka to tradicinių augalų apsaugos priemonių taikymo sritis gali būti žymiai išplėsta.

15 Fenoksifenoksisikarboksilinių rūgščių esterių tipo herbicidų priešnuodžiai yra žinomi iš publikuotos paraiškos Europos patentui Nr. 31938. Tačiau šie priešnuodžiai yra nepakankamai aktyvūs.

20 Herbicidai, kurių pašalinį fitotoksinių poveikį galima sumažinti, panaudojant (I) formulės junginius, yra, pavyzdžiui, karbamatai, tiolkarbamatai, halogenacetanilidai, fenoksi-, naftoksi- ir fenoksifenoksisikarboksilinių rūgščių pakeisti dariniai, tokie kaip
25 chinoliloksi-, chinoksaliloksi-, piridiloksi-, benzok-sazoliloksi-, benztiazoliloksifenoksisikarboksilinių rūgščių esteriai, o taip pat ir dimedonoksimo dariniai.

30 Tinkamiausi iš jų yra fenoksifenoksi- ir hetero-ariloksifenoksisikarboksilinių rūgščių esteriai. Be to, kaip esteriai, gali būti ypatingai naudojami žemesnieji alkilo, alkenilo ir alkinilo esteriai.

35 Pavyzdžiais gali būti nurodyti šie herbicidai, tačiau herbicidų ratas jais neapsiriboja:

A) herbicidai fenoksifenoksi- ir heteroariloksi-fenoksikarboksilinių rūgščių C_{1-4} -alkilo, C_{2-4} -alkenilo ir C_{3-4} -alkinilo esterių tipo, pavyzdžiui,

5 2-/4-(2,4-dichlorfenoksi)-fenoksi/propiono rūgšties metilo esteris,

2-/4-(4-brom-2-chlorfenoksi)-fenoksi/propiono rūgšties metilo esteris,

10

2-/4-(4-trifluormetilfenoksi)-fenoksi/propiono rūgšties metilo esteris,

15

2-/4-(2-chlor-4-trifluormetilfenoksi)-fenoksi/propiono rūgšties metilo esteris,

2-/4-(2,4-dichlorbenzil)-fenoksi/propiono rūgšties metilo esteris,

20

4-/4-(4-trifluormetilfenoksi)-fenoksi/pent-2-eno rūgšties etilo esteris,

2-/4-(3,5-dichlorpiridil-2-oksi)-fenoksi/propiono rūgšties etilo esteris,

25

2-/4-(3,5-dichlorpiridil-2-oksi)-fenoksi/propiono rūgšties propargilo esters,

2-/4-(6-chlorbenzoksazol-2-iloksi)-fenoksi/propiono rūgšties etilo esteris,

30

2-/4-(6-chlorbenzotiazol-2-iloksi)-fenoksi/propiono rūgšties etilo esteris,

35

2-/4-(3-chlor-5-trifluormetil-2-piridiloksi)-fenoksi/-propiono rūgšties metilo esteris,

2-/4-(5-trifluormetil-2-piridiloksi)-fenoksi/propiono
rūgšties butilo esteris,

5 2-/4-(6-chlor-2-chinoksaliloksi)-fenoksi/propiono
rūgšties etilo esteris,

2-/4-(6-fluor-2-chinoksaliloksi)-fenoksi/propiono
rūgšties etilo esteris,

10 2-/4-(6-chlor-2-chinoliloksi)-fenoksi/propiono rūgšties
etilo esteris;

B) chloracetanilido tipo herbicidai, pavyzdžiui,

15 N-me toksimetil-2,6-dietilchloracetanilidas,

N-(3'-metoksi-2'-il)metil-5-etilchloracetanilidas,
(3-metil-1,2,4-oksiazol-5-ilmetil)chloracto rūgšties
2,6-dimetilanilidas;

20 C) tiokarbamatai, pavyzdžiui,

S-etil-N,N-dipropargiltiokarbamatas arba S-etil-N,N-
diizobutiltiokarbamatas;

25 D) dimedono dariniai, pavyzdžiui,

2-(N-etoksibutirimidoil)-5-(2-etiltiopropil)-3-oksi-2-
cikloheksenon-1-as,

30 2-(N-etoksibutirimidoil)-5-(2-feniltiopropil)-3-oksi-2-
cikloheksenon-1-as, arba

35 2-(1-aliloksiiminobutil)-4-metoksikarbonil-5,5-
dimetil-3-oksocikloheksenolis.

Kiekybinis priešnuodis: herbicidas santykis gali svyruoti plačiose ribose ir būti tarp 1:10 ir 10:1, ypač tarp 2:1 ir 1:10. Kiekvienu atveju optimalūs priešnuodžio ir herbicido kiekiai priklauso nuo
5 naudojamo herbicido arba naudojamo priešnuodžio tipo, o taip pat nuo apdorojamo augalo tipo, be to, šiuos kiekius karts nuo karto nustato atitinkamais bandymais.

Pagrindinė priešnuodžių taikymo sritis visų pirma yra
10 grūdinės kultūros (kviečiai, rugiai, miežiai, avižos), ryžiai, kukurūzai, Sorghum, o taip pat medvilnė, cukriniai runkeliai, cukranendrės ir sojos pupelės.

Priklausomai nuo jų savybių, (I) formulės priešnuodžiai
15 gali būti taikomi kultūrinių augalų sėkloms apdirbti (sėklų beicavimas), arba prieš sėją jie įterpiami į vagas, arba kartu su herbicidais jie naudojami prieš sudygstant arba sudygus augalams. Apdirbimas iki sudygstant apima tiek apdirbimą dirvos iki sėjos, tiek
20 ir pasėtos dirvos apdirbimą, kol augalai dar nesudygo. Geriausia naudoti šiuos priešnuodžius kartu su herbicidais. Tam tikslui naudojami tam tikrose talpose pagaminti mišiniai arba jau paruošti sąstatai.

25 Kultūrinių augalų apsaugos nuo herbicidų pašalinio fitotoksinio poveikio būdas, pagal išradimą, skiriasi tuo, kad (I) formulės junginių efektyvus kiekis naudojamas iki , po, arba kartu su herbicido panaudojimu.

30 Be to, (I) formulės junginiai pasižymi fungicidiniu aktyvumu. Todėl jie gali būti naudojami kovai su tokiais fitopatogeniniais grybeliais, kaip pavyzdžiui, tikrasis meltau grybelis, rūdis sukeliantis grybelis, *Phytophthora*, *Bettrytis*, *Pyrcularia* *Venturia inegualis*
35 šeimos grybeliai. Naudojimo tikslams (I) formulės junginiai kartu su įprastomis preparatų paruošimo pagalbinėmis medžiagomis gali būti pagaminti dulkių

pavidalo preparatų, sudrėkstančių miltelių, dispersijų, emulsinių koncentratų ir kt. pavidalu, kuriuos galima naudoti kaip tokius, arba prieš naudojant, ištirpinti arba disperguoti tirpiklyje (vandenyje).

5

Be to, (I) formulės junginiai dalinai pasižymi augalų augimą reguliuojančiu veikimu. Jie įsijungia į charakteringą augalams medžiagų apykaitą, ir todėl gali būti taikomi, norint paveikti medžiagas, įeinančias į
10 augalų sudėtį, o taip pat ir derliaus surinkimo palengvinimui, pavyzdžiui, sukelti desikacijai ir augalų augimo pagerinimui.

Pagal šį išradimą, medžiagą galima taikyti įprastų
15 preparatų pavidalu, pavyzdžiui, sudrėkstančių miltelių, emulsinio koncentrato, purškimui skirto tirpalo, dulkių pavidalo preparato, beico, granuliuoto preparato arba mikrogranuliuoto preparato pavidalais.

20 Sudrėkstančiais milteliais vadinami preparatai, galintys tolygiai disperguotis vandenyje, kurie kartu su biologiškai aktyvia medžiaga, be skiediklio arba inertinės medžiagos, turi dar ir drėkintoją, pavyzdžiui, polioksietilintą alkilfenolį, riebalinės eilės
25 polioksietilintą alkoholį, alkil- arba alkilfenil-sulfonatą; ir dispergatorių, pavyzdžiui, ligninsulforūgšties natrio druską, 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulforūgšties natrio druską, dibutilnaftalinsulforūgšties natrio druską arba oleilmetiltaurino rūgšties natrio
30 druską. Tokie milteliai gaunami įprastu būdu, pavyzdžiui, sumalant ir sumaišant komponentes.

Emulsiniai koncentratai gali būti gaunami, pavyzdžiui, tirpinant biologiškai aktyvią medžiagą inertiniame
35 organiniame tirpiklyje, pavyzdžiui, butilo alkoholyje, cikloheksanone, dimetilformamide, ksilole arba aukštą virimo temperatūrą turinčiame aromatiniame angliavandenyje.

denilyje, arba angliavandenilyje, pridedant vieną arba keletą emulgatorių. Jeigu biologiškai aktyvi medžiaga yra skysta, galima visiškai arba dalinai atsisakyti tirpiklio panaudojimo. Emulgatoriais gali būti naudojami, pavyzdžiui, tokios alkilarilsulforūgščių kalcio druskos, kaip dodecilbenzolsulforūgšties kalcio druska, arba tokie nejoninio tipo emulgatoriai, kaip riebalinės eilės rūgščių poliglikolių esteriai, alkilarilpoliglikolių eteriai, riebalinės eilės alkoholių poliglikolių eteriai, propileno ir etileno oksidų kondensacijos produktai, alkilpoliglikolių eteriai, polioksietilensorbitano ir riebalinės eilės rūgščių esteriai, sorbitano ir riebalinės eilės rūgščių esteriai arba sorbitano ir polioksietileno eteriai.

Dulkių pavidalo preparatai gaunami, malant biologiškai aktyvią medžiagą su smulkiai sumalta kieta medžiaga, pavyzdžiui, talku, gamtiniais moliais, tokiais kaip kaolinas, bentonitas, pirofilitas arba infuzorinė žemė.

Granuliuoti preparatai gaunami arba užpurškiant biologiškai aktyvią medžiagą ant granuliuotos inertinės medžiagos, pasižyminčios adsorbcinėmis savybėmis, arba padengiant medžiagos-nešėjo paviršių biologiškai aktyvios medžiagos koncentratu, panaudojant rišiklius, pavyzdžiui, polivinilo alkoholį, poliakrilo rūgšties natrio druską arba mineralinę alyvą. Medžiaga-nešėju gali būti panaudojamas smėlis, kaolinitas arba granuliuota inertinė medžiaga. Tinkamos biologiškai aktyvios medžiagos gali būti granuliuojamos įprastais granuliuotų trąšų gavimo būdais; esant reikalui, galima granuliuoti ir kartu su trąšomis.

Biologiškai aktyvios medžiagos koncentracija sudrėkintuose milteliuose sudaro apytikriai nuo 10 iki 90 svorio procentų. Likutis iki 100 svorio procentų susideda iš įprastų sudėtinių dalių, naudojamų gaminant

preparatą. Emulsinių koncentratų atveju biologiškai aktyvios medžiagos koncentracija gali būti apytikriai nuo 10 iki 80 svorio procentų. Dulkių pavidalo preparatai turi biologiškai aktyvios medžiagos 5
mažiausiai nuo 5 iki 20 svorio procentų, o purškimui skirti tirpalai - apytikriai nuo 1 iki 20 svorio procentų. Granuliuotų preparatų atveju biologiškai aktyvios medžiagos kiekis dalinai priklauso nuo to, ar aktyvusis junginys yra skystas ar kietas, o taip pat ir 10
nuo panaudotos granuliavimui pagalbinės medžiagos, užpildo ir t.t.

Be to, minėti biologiškai aktyvių medžiagų preparatai kai kuriais atvejais turi įprastas, adheziją padidinančias medžiagas, drėkinimo priedus, dispergatorius, 15
emulgatorius, išsiskverbimą pagerinančias medžiagas, tirpiklius, užpildus ir medžiagas-nešėjus.

Naudojant įprastos prekinės formos preparatą, kai kuriais atvejais koncentratas praskiedžiamas įprastu būdu, pavyzdžiui, sudrėkstantys milteliai, emulsiniai koncentratai, dispersijos, o taip pat ir mikrogranuliuoti preparatai praskiedžiami vandeniu. Dulkių pavidalo ir granuliuoti preparatai, bei purškimui 20
skirti tirpalai prieš naudojimą paprastai nebepraskiedžiami kitomis inertinėmis medžiagomis.

(I) formulės junginių, taikomų kaip priešnuodžiai, reikiama suvartojimo norma, priklausomai nuo naudojamo herbicido, gali svyruoti plačiose ribose ir daugeliu atvejų yra nuo 0,01 iki 10 kg biologiškai aktyvios medžiagos 1 hektarui. 30

Toliau duodami pavyzdžiai smulkiau išaiškina šią išradimą. 35

A. Preparatų pagaminimo pavyzdžiai

5 a) Dulkių pavidalo preparatas buvo gaminamas, sumaišant 10 dalių (I) formulės junginio su 90 svorio dalių talko ar inertinės medžiagos ir mišinį sumalant smūginiame malūne.

10 b) Sudrėkstantys milteliai, kurie lengvai disperguojasi vandenyje, buvo gauti, sumaišant 25 svorio dalis (I) formulės junginio, 64 svorio dalis kvarco, turinčio kaolino (inertinė medžiaga), 10 svorio dalių ligninsulforūgšties kalio druskos ir 1 svorio dalį oleilmetiltaurino rūgšties natrio druskos (drėkintojas ir dispergatorius) ir gautą mišinį sumalant kaištiniu malūnu.

15

20 c) Dispersinis koncentratas, kuris lengvai disperguojasi vandenyje, buvo gaminamas, sumaišant 20 svorio dalių (I) formulės junginio, 6 svorio dalis alkilfenolpoliglikolio eterio (Tritonas X 207), 3 svorio dalis izotridekanolpoliglikolinio eterio (8 mol etileno oksido) ir 71 svorio dalį parafininės mineralinės alyvos (virimo temperatūra, pavyzdžiui, maždaug 255-
>377°C ribose), ir gautą mišinį maišant rutuliniame malūne tol, kol dalelių dydis pasidarė mažesnis už 5 mikronus.

25

30 d) Emulsinis koncentratas buvo gaminamas iš 15 svorio dalių (I) formulės junginio, 75 svorio dalių cikloheksanono (tirpiklis) ir 10 svorio dalių oksietilinto nonilfenolio (emulgatorius).

35 e) Koncentratas, kuris lengvai emulguojasi vandenyje, susidedantis iš fenoksikarboninės rūgšties esterio ir priešnuodžio (10:1), buvo gaminamas iš:

- 12 svorio % 2-/4-(6-chlorbenzoksazol-2-iloksi)-
fenoksi/-propiono rūgšties etilo
esterio,
- 5 1,20 svorio % (I) formulės junginio,
- 69,00 svorio % ksileno,
- 10 7,80 svorio % dodecilbenzolsulforūgšties kalcio
druskos,
- 6,00 svorio % etoksilinto nonilfenolio (10 mol etileno
oksido),
- 15 4,00 svorio % etoksilinto ricinos aliejaus (40 mol
etileno oksido).

Preparatas buvo pagamintas a) pavyzdyje aprašytu būdu.

- 20 f) Koncentratas, kuris lengvai emulguojasi vandenyje,
susidedantis iš fenoksikarboninės rūgšties esterio ir
priešnuodžio (1:10), buvo gaminamas iš:

- 25 4,0 svorio % 2-/4-(6-chlorbenzoksazol-2-iloksi)-
fenoksi/propiono rūgšties etilo esterio,
- 40,0 svorio % (I) formulės junginio,
- 30 30,0 svorio % ksileno,
- 20,0 svorio % cikloheksanono,
- 4,0 svorio % dodecilbenzolsulforūgšties kalcio druskos,
- 35 2,0 svorio % etoksilinto ricinos aliejaus (40 mol
etileno oksido).

B. Cheminiai pavyzdžiai**Tarpiniai produktai**5 1. α -Chlor- α -(3-trifluormetilfenilhidrazono)-glioksilo rūgšties metilo esteris

161,1 g (1,0 mol) 3-trifluormetilanilino ištirpinama mišinyje, kuriame yra 400 ml vandens ir 326 ml koncentruotos druskos rūgšties, ir energingai maišant, į šį tirpalą 0°C temperatūroje lašinamas 70 g natrio nitrito tirpalas 400 ml vandens.

15 Gautas diazonio druskos tirpalas tuoj pat po sulašinimo stipriai atšaldomas ir, energingai maišant, lašinamas į atšaldytą iki +10°C tirpalą, susidedantį iš 165,5 g α -chloracetoacto rūgšties metilo esterio, 800 ml vandens, 444 g natrio acetato ir 100 ml etilo alkoholio. Po to maišoma dar 3 valandas, reakcijos mišinys praskiedžiamas vandeniu, produktas nufiltruojamas ir nevalytas produktas virinamas metilo alkoholyje.

Išeiga: 263,6 g (94 %); lyd. temp.: 145°C.

25 2. α -Amino- α -(3-trifluormetilfenilhidrazono)-glioksilo rūgšties metilo esteris

100 g (0,356 mol) α -chlor- α -(3-trifluormetilfenilhidrazono)-glioksilo rūgšties metilo esterio ištirpinama 560 ml tetrahidrofurano ir 15-20°C temperatūroje sulašinama 61 g 25 %-nio amoniako vandeninio tirpalo. Po to mišinys maišomas kambario temperatūroje 5 valandas ir išpilamas į vandenį. Produktas nufiltruojamas ir virinamas metilo alkoholyje.

35

Išeiga: 88,3 g (95 %); lyd. temp.: 138°C.

Galutiniai produktai3. 1-(3-trifluormetilfenil)-3-metoksikarbonil-5-tri-
chlormetil-1,2,4-triazolas

5

a) tirpikliu naudojamas toluenas

25,1 g (0,1 mol) α -amino- α -(3-trifluormetilfenilhidra-
zono)-glioksilo rūgšties metilo esterio įdedama į
10 150 ml toluolo ir į šį mišinį maišant sulašinama
0,12 molio trichloracetilchlorido. Tuo pat po
sulašinimo reakcijos mišinys virinamas su grįžtamu
šaldytuvu ir vandeniui atskirti skirtu įtaisu; virinama
tol, kol nustoja skirtis vanduo (apie 1 val.).

15

Reakcijos mišinys atšaldomas, tolueno tirpalas
perplaunamas vandenių ir toluolas nugarinamas vakuume.
Gautos nevalyto produkto nuosėdos perkristalinamos iš
metilo alkoholio.

20

Išeiga: 24 g (61,7 %). Kristalinė medžiaga yra silpnai
gelsvos spalvos, lyd. temp.: 92-93°C.

b) tirpikliu naudojamas tetrahidrofuranas

25

182,8 g (0,7 mol) α -amino- α -(3-trifluormetilfenilhidra-
zono)-glioksilo rūgšties metilo esterio ištirpinama
1200 ml tetrahidrofurano ir į šį tirpalą, nešaldant ir
maišant, per 10 minučių sulašinama 191 g (1,05 mol)
30 trichloracetilchlorido. Reakcijos mišinys maišomas
kambario temperatūroje 30 minučių, tuo pat po to
15 minučių virinamas su grįžtamu šaldytuvu, po to dar
5 valandas maišomas kambario temperatūroje. Mišinys
išpilamas į vandenį, išsiskyrusios kristalinės nuosėdos
35 nufiltruojamos ir perplaunamos vandenių. Kristalinė
medžiaga yra gelsvos spalvos.

Išeiga: 233,3 g (85 %); lyd. temp.: 90°C.

Perkristalinus iš metilo alkoholio, medžiagos lydymosi temperatūra yra 92-93°C.

5

4. 1-(3-trifluormetilfenil)-5-trichlormetil-1,2,4-triazol-karboksilinė-3 rūgštis

210 g (0,54 mol) 1-(3-trifluormetilfenil)-3-metoksi-karbonil-5-trichlormetil-1,2,4-triazolo įdedama į 540 ml metilo alkoholio ir šis mišinys sumaišomas su 0,57 moliais natrio hidroksido (22,8 g) 100-te ml vandens. Pamaišius 5 valandas kambario temperatūroje, mišinys išpilamas į 4000 ml vandens, neištirpusi medžiaga nufiltruojama, o skaidrus filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi iki pH=1. Į nuosėdas iškritusi bespalvė kristalinė medžiaga nufiltruojama ir perplaunama vandeniu. Vandenyje neištirpusi, likusi medžiaga - karboksilinės rūgšties natrio druska - tirpinama 2000 ml metilo alkoholio ir 1000 ml vandens mišinyje, tirpalas parūgštinamas druskos rūgštimi iki pH=1 ir kristalinės, bespalvės nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos vandeniu. Abi karboksilinės rūgšties frakcijos sumaišomos ir perkristalinamos iš 1000 ml tolueno.

25

Išeiga: 174 g (84 %); lyd. temp.: 133-136°C.

5. 1-(3-trifluormetilfenil)-3-izopropoksikarbonil-5-trichlormetil-1,2,4-triazolas

30

20 g (0,0534 mol) 1-(3-trifluormetilfenil)-5-trichlormetil-1,2,4-triazolkarboksilinės-3 rūgšties ir 70 ml tionilo chlorido virinama su grįžtamu šaldytuvu 30 minučių, tionilo chlorido perteklius nugarinamas vakuume, po to nevalytas karboksilinės rūgšties chloranhidridas ir 120 ml izopropilo alkoholio virinamas 60 minučių. Po to tirpalas atšaldomas,

35

išpilamas į vandens ir ledo mišinį ir iškritęs į nuosėdas kristalinis produktas nufiltruojamas.

5 Nevalytas bespalvis kristalinis produktas maišomas kambario temperatūroje mišinyje metilo alkoholio ir vandens, 1:2, (50 ml), produktas vėl nufiltruojamas ir džiovinamas ore.

10 Išeiga: 19,4 g (87,3 %); lyd. temp.: 91°C.

6. 1-(3-trifluormetilfenil)-5-trichlormetil-1,2,4-triazol-karboksilinės-3 rūgšties 3-trifluormetilanilidas

15 0,0345 mol karboksilinės rūgšties pagal 5 pavyzdyje aprašytą metodiką paverčiama jos chloranhidridu, kuris ištirpinamas 80 ml tolueno. Gautas tirpalas +5°C temperatūroje per 20 minučių sulašinamas į mišinį, kuriame yra 0,0345 molio 3-trifluormetilanilino (5,56 g) ir 0,0345 molio trietilamino (3,5 g).
20 Pamaišius 5 valandas kambario temperatūroje, tirpalas plaunamas vandeniu, toluenas nugarinamas vakuume ir liekana perkristalinama iš 40 ml metilo alkoholio. Gaunama bespalvė kristalinė medžiaga, kurios lyd. temp.: 126°C.

25

Išeiga: 14,4 g (81 %).

7. 1-(3-trifluormetilfenil)-3-metoksikarbonil-5-dichlormetil-1,2,4-triazolas

30

0,1 molio (26,1 g) α-amino-α-(3-trifluormetilfenil-hidrazono)-glioksilo rūgšties metilo esterio ištirpinama 150 ml toluolo ir šis tirpalas, maišant kambario temperatūroje sulašinamas į 0,105 molio (15,5 g) dichloracetilchlorido. Po to reakcijos mišinys
35 60 minučių virinamas su grįžtamu šaldytuvu ir vandens atskyrimo įtaisu. Reakcijos mišinys atšaldomas, kelis

kartus perplaunamas vandeniu ir vakuume nugarinamas toluenas. Gaunama šviesaus medaus spalvos sirupo pavidalo liekana.

5 Išeiga: 28,2 g (80 %); $n_D^{30}=1,5259$.

BMR-spektras ($CDCl_3$): $COOCH_3$ δ 4,05; $CHCl_2$ δ 6,72;

$R_f=0,52$ (tolueno ir etilacetato mišinys 2:1).

10

8. 1-(2,6-dietilfenil)-3-metoksikarbonil-5-trichlormetil-1,2,4-triazolas

15

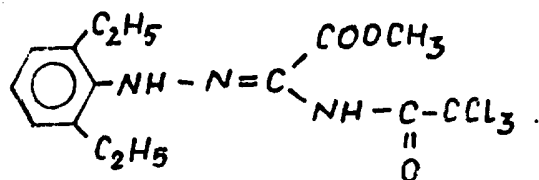
0,15 molio (37,4 g) α -amino- α -(2,6-dietilfenilhidrazono)-glioksilo rūgšties metilo esterio ištirpinama 155 ml tetrahidrofurano ir gautas tirpalas sumaišomas su 0,194 moliais (35,4 g) trichloracetilchlorido. Mišinys maišomas 3 valandas kambario temperatūroje, reakcijos mišinys išpilamas į vandenį, ekstrahuojama metileno chloridu, organinis sluoksnis perplaunamas vandeniu ir vakuume nugarinamas tirpiklis.

20

Išeiga: 51,7 g (91,5 %).

25

Gauta šviesiai rudos spalvos sirupo pavidalo medžiaga pagal BMR-spektro ir elementinės analizės duomenis yra atviros grandinės junginys



30

18,9 g (0,047 mol) šio junginio ištirpinama 120 ml ledinės acto rūgšties ir virinama su grižtamu šaldytuvu 1,5 valandos. Reakcijos mišinys atšaldomas, išpilama į vandenį ir ekstrahuojama metileno chloridu. Organinis

sluoksnis tris kartus plaunamas vandeniu ir vakuume nugarinamas tirpiklis.

5 Likusi gelsva kristalinė medžiaga maišoma su 20 ml metilo alkoholio, po to nufiltruojama.

Išeiga: 16,4 g (91 %); lyd. temp.: 76-77°C.

10 9. 1-(3-trifluormetilfenil)-3-metoksikarbonil-5-(2,2-dimetil-eten-1-il)-1,2,4-triazolas

26,1 g (0,1 mol) α -amino- α -(3-trifluormetilfenilhidrazono)-glioksilo rūgšties metilo esterio ištirpinama 150 ml tetrahidrofurano ir į šį tirpalą, nešaldant per 15 10 minučių sulašinama 15,4 g (0,13 mol) β , β -dimetilakrilo rūgšties chloranhidrido. Reakcijos mišinys virinamas 1 valandą su grižtamu šaldytuvu, didžioji dalis tetrahidrofurano nudistiliuojama atmosferos slėgyje, o likęs reakcijos mišinys sumaišomas su 20 vandeniu. Produktas nudekantuojamas ir perkristalinamas iš metilo alkoholio.

Išeiga: 24 g (73,7 %); lyd. temp.: 143-144°C.

25 10. 1-(4-fluorfenil)-3-metoksikarbonil-5-metoksimetil-1,2,4-triazolas

21,1 g (0,1 mol) α -amino- α -(4-fluorfenilhidrazono)-glioksilo rūgšties metilo esterio ištirpinama 140 ml 30 tolueno, ir į šį tirpalą, nešaldant, per 10 minučių sulašinama 14,1 g (0,13 mol) metoksiacetilchlorido. Reakcijos mišinys 1,5 valandos virinamas su grižtamu šaldytuvu ir vandens atskyrimo įtaisu, atšaldomas, tolueno tirpalas du kartus plaunamas vandeniu (po 35 200 ml), toluenas nugarinamas vakuume ir gauta liekana perkristalinama iš metilo alkoholio.

Išeiga: 15,2 g (57,4 %); lyd. temp.: 93-94°C.

11. 1-(2,4-dichlorfenil)-3-etoksikarbonil-5-metil-
1,2,4-triazolas

5

11a) α -(2,4-dichlorfenilazo)-acetaminomalono
rūgšties dietilo esteris

10 0,2 molio (33,4 g) 2,4-dichloranilino 60-je ml vandens
ir 75 ml koncentruotos druskos rūgšties trumpai paviri-
nama, suspensija atšaldoma iki +5°C ir šioje
temperatūroje diazotinama, pridedant 0,2 molio (13,7 g)
natrio nitrito 25-se ml vandens.

15 Diazono druskos tirpalas 5-7°C temperatūroje per
15 minučių sulašinamas į energingai maišomą mišinį,
kuriame yra 300 ml etilo alkoholio, 200 ml vandens,
100 g natrio acetato ir 0,2 molio (43,3 g)
acetaminomalono rūgšties dietilo esterio. Šis mišinys
20 maišomas kambario temperatūroje dar 1 valandą,
išpilamas į vandenį, išsiskyrusi kristalinė medžiaga
nufiltruojama ir perplaunamas vandeniu. Perkristalinus
iš etilo alkoholio ir vandens mišinio, kristalinės
medžiagos lydymosi temperatūra yra 123-124°C.

25

Išeiga: 71 g (91 %).

11b) 1-(2,4-dichlorfenil)-5-metil-1,2,4-
triazolkarboninė-3 rūgštis

30

39 g (0,1 mol) 11a pavyzdyje gauto produkto, 165 ml
vandens ir 24,2 g kalio hidroksido mišinys virinamas su
grįžtamu šaldytuvu 5 minutes, gautas skaidrus tirpalas,
atšaldžius iki 60°C, parūgštinamas koncentruota druskos
35 rūgštimi, iškritusi į nuosėdas 1-(2,4-dichlorfenil)-5-
metil-1,2,4-triazolkarboksilinė-3 rūgštis nufiltruojama
ir plaunama vandeniu tol, kol jis tampa neutralus.

Išeiga: 25,6 g (94 %); lyd. temp.: 163-164°C.

5 11c) 1-(2,4-dichlorfenil)-3-etoksikarbonil-5-
metil-1,2,4-triazolas

0,10 molio produkto, gauto 11b pavyzdyje, ir 150 ml
tionilo chlorido virinama su grįžtamu šaldytuvu
2 valandas, tionilo chlorido perteklius nugarinamas
10 vakuume ir gautas nevalytas chloranhidridas ir 500 ml
etilo alkoholio virinamas 30 minučių. Reakcijos mišinys
išpilamas į vandenį, išsiskyrusi kristalinė medžiaga
nufiltruojama ir plaunama vandeniu tol, kol jis tampa
neutralus.

15

Išeiga: 24 g (80 %); lyd. temp.: 131-132°C.

Perkristalinus iš metilo alkoholio, kristalinio
produkto lydymosi temperatūra yra 133-134°C.

20

12. 1-(2,4-dichlorfenil)-3-etoksikarbonil-5-metil-
1,2,4-triazolas

12a) 0,1 molio (27,6 g) α -amino- α -(2,4-dichlorfenil-
25 hidrazono)-glioksilo rūgšties etilo esterio ir 150 ml
acto rūgšties anhidrido virinama su grįžtamu šaldytuvu
2 valandas, acto rūgšties anhidrido perteklius
nugarinamas vakuume ir likęs nevalytas produktas
perkristalinamas iš etilo alkoholio.

30

Išeiga: 21,6 g (72 %); lyd. temp.: 133-134°C.

12b) 0,1 molio (27,5 g) α -amino- α -(2,4-dichlorfenil-
hidrazono)-glioksilo rūgšties etilo esterio ir 130 ml
35 acto rūgšties trietilortoeterio virinama su grįžtamu
šaldytuvu 4 valandas, ortoeterio perteklius nugarinamas
vakuume, o liekana perkristalinama iš etilo alkoholio.

Išeiga: 18,9 g (63 %); lyd. temp.: 133-134°C.

13. 1-(2,4-dichlorfenil)-3-etoksikarbonil-1,2,4-triazolas

5

0,1 molio (27,6 g) α -amino- α -(2,4-dichlorfenilhidrazono)-glioksilo rūgšties dietilo esterio ir 120 ml skruzdžių rūgšties trimetilortoeterio virinama su grįžtamu šaldytuvu 5 valandas, ortoeterio perteklius
10 nugarinamas vakuume ir liekana perkristalinama iš etilo alkoholio.

Išeiga: 21,4 g (75 %); lyd. temp.: 105-106°C.

15 14. 1-fenil-3-acetil-5-trichlormetil-1,2,4-triazolas

0,1 molio (17,7 g) α -amino- α -fenilhidrazonometilglioksaliao 150-je ml tetrahidrofurano, maišant, sumaišoma su 0,13 molio
20 (23,6 g) trichloracetilchlorido. Reakcijos mišinys maišomas ir virinamas su grįžtamu šaldytuvu 1 valandą, išpilamas į 1 l vandens, nuosėdos nudekantuojamos ir produktas perkristalinamas iš metilo alkoholio.

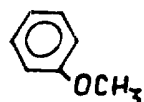
25 Išeiga: 20,1 g (66 %); lyd. temp.: 139-140°C.

Pagal 3-14 pavyzdžiuose aprašytas metodikas gaunami 1B-je lentelėje nurodyti (I) formulės junginiai.

1B lentelė

Pvz. Nr.	(Z) _n	Y	X	L.t. (°C) n _D ³⁰	Gauta pagal Pvz. Nr.
1	2	3	4	5	6
15	3-chlor-	CCl ₃ -	etoksi-	76-77	3a
16	3-chlor-	CCl ₃ -	OH	124-127	4
17	3-chlor-	CHCl ₂ -	etoksi-	sirupo pav. medžiaga	3a
18	2-chlor-	CCl ₃ -	etoksi-	99-100	3a
19	2-chlor-	CCl ₃ -	OH	204-205	4
20	2-chlor-	CCl ₃ -	metoksi-	114-115	3b
21	2-chlor-	CCl ₃ -	h-propoksi-	90-92	5
22	4-chlor-	CHCl ₂ -	metoksi-	152-153	3a
23	3,5-dichlor-	CHCl ₂ -	metoksi-	1,5809	3a
24	4-nitro-	CHCl ₂ -	metoksi-	149-150	3a
25	3,5-dichlor-	CCl ₃ -	metoksi-	143-145	3b
26	3,5-dichlor-	CCl ₃ -	OH	194-195	4
27	2-chlor-	CHCl ₂ -	etoksi-	135-136	3a
28	3-chlor-	CHCl ₂ -	OH	114	4
29	2-chlor-	CHCl ₂ -	metoksi-	158	3a
30	4-nitro-	CCl ₃ -	metoksi-	201-203	3b
31	H	CCl ₃ -	metoksi-	103-104	3b
32	H	CCl ₃ -	OH	154-156	4
33	4-fluor-	CHCl ₂ -	metoksi-	168	3a

1B lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6
34	3-cian-	CCl ₃ -	OH	155	4
35	4-chlor- fenoksi	CCl ₃ -	OH	142	4
36	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	etoksi-	111-112	8
37	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	OH	156	4
38	4-chlor- fenoksi	CCl ₃ -	metoksi-	1,5925	3b
39	2,4-dichlor-	CHCl ₂ -	metoksi-	147	3a
40	2-chlor-	CHCl ₂ -	OH	188-189	4
41	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	metoksi-	sirupo pavidalo medž.	3b
42	2,4-dichlor- fenoksi	CCl ₃ -	OH	141	4
43	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	-NHC ₆ H ₅	215-217	6
44	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	-NHC ₆ H ₄ -3-CF ₃	166-167	6
45	3,5-dichlor-	CCl ₃ -	-NHC ₆ H ₄ -3-CF ₃	160-161	6
46	2,4-dichlor- 5-metoksi	CCl ₃ -	-NHC ₆ H ₄ -3-CF ₃	173	6
47	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	metoksi-	162-163	3b
48	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	n-butoksi-	66-67	5
49	2-metil-	CCl ₃ -	-NH- 	166	6
50	2-metil- 4-chlor-	CCl ₃ -	-NH- 	167-168	6

1B lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6
51	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	$\text{-OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	187-188	5x
52	3-CF ₃	CCl ₃ -	etoksi-	64	3a
53	3,5-dichlor-	CCl ₃ -	$\text{-OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	203	6
54	2-metil- 4-chlor-	CCl ₃ -	$\text{-NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	203	6
55	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	$\text{-NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	193-194	6
56	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	$\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	68-72	6
57	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	$\text{-NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	205-207	6
58	4-chlor-	CCl ₃ -	metoksi-	136-137	3b
59	4-chlor- 3-chlor-	CCl ₃ -	-OH	145-147	4
60	3-chlor- 4-fluor	CCl ₃ -	$\text{-O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{H}$	131-132	5
61	3-chlor- 4-fluor	CCl ₃ -	$\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	122-123	5
62	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	$\text{-NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	160-163	6
63	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	$\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	stiklo pavid. medž.	6
64	4-metil-	CCl ₃ -	-OH	146	4

1B lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6
65	4-metil-	CCl ₃ -	metoksi-	132-134	3b
66	4-fluor-	CCl ₃ -	metoksi-	113-114	3b
67	2-metil- 4-chlor-	CCl ₃ -	metoksi-	117-118	8
68	2-metil- 4-chlor-	CCl ₃ -	metoksi-	125-126	3b
69	3-cian-	CCl ₃ -	metoksi-	125-126	3b
70	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	-OCH(CH ₃) ₂	154-155	5
71	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	n-propoksi-	129-130	5
72	4-fluor-	CCl ₃ -	-OH	131-132	4
73	4-fluor-	CCl ₃ -	n-propoksi-	120-121	5
74	3-chlor- 4-fluor	CCl ₃ -	metoksi-	114-115	3b
75	2,6-dietil-	CCl ₃ -	-OH	193-195	4
76	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	119-121	5
77	2-chlor-	CCl ₃ -	-OCH(CH ₃) ₂	131-132	5
78	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	metoksi-	155	3b
79	2,4-dichlor-	CCl ₃ -	-OH	215	4
80	2-metil- 4-chlor-	CCl ₃ -	-OH	112	4
81	2-chlor-	CCl ₃ -	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	79-80	5
82	2-metil- 4-chlor-	CCl ₃ -	-OCH ₂ C-N-C ₆ H ₅ O CH ₃	153	5x

1B lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6
83	3-chlor- 4-fluor	CCl ₃ -	etoksi-	118-119	8
84	3-chlor- 4-fluor	CCl ₃ -	-OH	174	4
85	4-fluor-	CCl ₃ -	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	103-104	5
86	2-metil- 4-chlor-	CCl ₃ -	n-butoksi-	112	5
87	4-chlor-	CCl ₃ -	etoksi-	161-162	8
88	4-metil-	CCl ₃ -	-OCH(CH ₃) ₂	154-155	5
89	H	CCl ₂ -	-OH	185	4
90	2,4-dichlor-	CF ₃ -	metoksi-	131	3b
91	4-metil-	CCl ₃ -	etoksi-	104-105	8
92	4-metil-	CCl ₃ -	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	125-126	5
93	2,4-di- chlor- fenoksi-	CCl ₃ -	etoksi-	147	8
94	2,4-di- chlor- fenoksi-	CCl ₃ -	n-propoksi-	99	5
95	4-fluor-	CF ₃ -	metoksi-	87-88	3b
96	4-chlor-	CCl ₃ -	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	138-139	5
97	2,6-dietil-	CCl ₃ -	etoksi-	96-97	8
98	3,4-dichlor-	CCl ₃ -	metoksi-	133	3b
99	2,6-dietil-	CCl ₃ -	-ONa	233-234	4
100	2,6-dietil-	CCl ₃ -	n-propoksi-	1,5390	5

1B lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6
101	2,6-dietil-	CCl ₃ -	-OCH(CH ₃) ₂	83-84	5
102	2,6-dietil-	CCl ₃ -	-OCH(CH ₃) ₂	1,5147	5
103	3,4-dichlor-	CCl ₃ -	-OH	167-168	4
104	2-CF ₃ , 4-chlor-	CCl ₃ -	metoksi-	110	3a
105	2-CF ₃ , 4-chlor-	CCl ₃ -	-OH	143-145	4
106	2-F, 4-Cl, 5-metoksi-	CCl ₃ -	metoksi	177-178	3a
107	2-F, 4-Cl, 5-metoksi-	CCl ₃ -	-OH	176	4
108	2-CHF ₂ CF ₂ O-	CCl ₃ -	metoksi-	116-117	3a
109	3-CHClCF ₂ O-	CCl ₃ -	metoksi	sirupo pav. medž.	3a
110	2-metil-3-chlor-	CCl ₃ -	metoksi	144-145	3a
111	2,6-dichlor-	CCl ₃ -	metoksi-	143-144	3a
112	2,5-dime-toksi-4-chlor-	CCl ₃ -	metoksi-	149	3a
113	2,5-dime-toksi-4-chlor-	CCl ₃	OH-	223-224	4
114	3,5-di-chlor-4-metoksi-	CCl ₃ -	metoksi-	148-149	3a
115	3,5-di-chlor-4-metoksi-	CCl ₃ -	-OH	150	4

1B lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6
116	2-chlor- 4-brom-	CCl_3 -	etoksi-	113-114	3a
117	2-chlor-4- brom-	CCl_3 -	-OH	220	4
118	2-brom-	CCl_3 -	metoksi-	126-127	3a
119	2-brom-	CCl_3 -	-OH	195-196	4
120	2,4-dichlor-	CCl_3 -	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	88-89	5
121	3- CHClCF_2O -	CCl_3 -	-OH	126-130	4
122	2-metil- 4-chlor-	CCl_3 -	$-\text{CH}_3$	141	14
123	3-metil-4- $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{O}$ -	CCl_3 -	$-\text{CH}_3$	119-120	14
124	2,4-dichlor-	CCl_3 -	$-\text{CH}_3$	120-121	14
125	3- CF_3O -	CCl_3 -	$-\text{CH}_3$	92-93	14
126	3- $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{O}$ -	CCl_3 -	$-\text{CH}_3$	114-115	14
127	H	CCl_3 -	$-\text{CH}_3$	139-140	14
128	2-chlor-	CCl_3 -	$-\text{CH}_3$	121-122	14
129	3- CClF_2	CCl_3 -	$-\text{CH}_3$	sirupo pavid. medž.	14
130	4-chlor-	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$ -	metoksi-	118-119	9
131	2-metil- 4-chlor-	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$ -	metoksi-	142-143	9
132	2-chlor-	CH_2Cl -	metoksi-	112-113	10
133	2-metil- 4-chlor-	CH_3 -	metoksi-	73	10

1B lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6
134	3-chlor- 4-fluor-	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$	metoksi-	185-186	9
135	2,4-dichlor- 5-metoksi-	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$	metoksi-	200-201	9
136	3,4-dichlor-	$\text{CHCl}_2-\text{CF}_2-$	etoksi-	1,5458	9
137	2-metil- 4-chlor-	$\text{CHCl}_2-\text{CF}_2-$	etoksi-	1,5272	9
138	2-metil- 4-chlor-	$\text{CHF}_2-\text{CHF}_2-$	etoksi-	1,4991	9
139	4-fluor-	$\text{CHF}_2-\text{CF}_2-$	metoksi-	66-67	9
140	2-chlor-	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}+$	-OH	194	4
141	3,4-dichlor-	$\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2-$	etoksi-	1,5198	9
142	2,4-di- chlor-5- metoksi-	$\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2-$	metoksi-	112-113	9
143	2-metil- 4-chlor-	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	metoksi-	175-176	9
144	4-fluor-	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\triangle \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	metoksi-	149-150	9
145	3- CF_3	$\text{CHF}_2-\text{CF}_2-$	metoksi-	sirupo pav. medž.	9
146	2,4-dichlor-	$\text{CHF}_2-\text{CF}_2-$	etoksi-	"	9
147	2,4-dichlor-	$\text{CHF}_2-(\text{CF}_2)_3-$	etoksi-	115-116	9
148	2,4-dichlor-	$\text{CBrF}_2-\text{CF}_2-$	etoksi-	100-101	9
149	2,4-dichlor-	$\text{CHF}_2-\text{CF}_2-$	-OH	123-124	9
150	2-chlor-	CH_3-	-OH	190	11b

1B lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6
151	2-chlor-	CH ₃	etoksi-	110-111	11c
152	4-chlor-	CH ₃ -	-OH	172	11b
153	4-chlor-	CH ₃ -	etoksi-	115	11c
154	3-chlor- 4-fluor-	CH ₃ -	-OH	183	11b
155	4-fluor-	CH ₃ -	-OH	177	11b
156	2-metil- 4-chlor-	CH ₃ -	-OH	177-178	11b
157	2,4-di- chlor-5- metoksi-	CH ₃ -	-OH	193-195	11b
158	2,4-dichlor-	CH ₃ -	metoksi-	180-181	11c
159	3-chlor- 4-fluor-	CH ₃ -	metoksi-	140-142	11c
160	3-chlor- 4-fluor-	CH ₃ -	etoksi-	114-115	11c
161	2,6-dietil-	CHF ₂ -CF ₂ -	-OH	222-223	4
162	4-fluor-	CH ₃ -	etoksi-	105-106	11c
163	2-metil- 4-chlor-	CH ₃ -	etoksi-	153-154	11c
164	2,4-dichlor-	H-	-OH	185-186	4
165	2,4-dichlor-	H-	etoksi-	105-106	13
166	4-metil-	CH ₃ -	etoksi-	1,5466	11c
167	4-metil-	CH ₃ -	-OH	183	11b

1B lentelės tęsinys

1	2	3	4	5	6
168	2-chlor- 4-brom-	CH ₃ -	etoksi-	142-143	11c
169	2-chlor- 4-brom-	CH ₃ -	-OH	172-173	11b
170	3-CF ₃	CH ₃ -	-OH	164-165	11b
171	2,4-dichlor-	CH ₃ -	etoksi-	133-134	11c
172	2,4-dichlor-	CH ₃ -	-OH	163-164	11b

x Reakcija atliekama toluene su ekvimoliariniu alkoholio kiekiu ir trietilaminu, kaip rūgšties akceptoriumi.

C. Biologiniai pavyzdžiai

10 1 pavyzdys

Kviečiai buvo auginami oranžerijoje 9 cm diametro puodeliuose iki 3-4 lapelių stadijos, po to jie buvo apdorojami herbicidu ir atitinkamu šiame išradime aprašytu junginiu. Herbicidai ir šiame išradime aprašomi (I) formulės junginiai buvo naudojami vandeninių suspensijų arba emulsijų pavidalu; perskaičiuota sunaudojimo norma 800 l/ha. Po 3-jų savaičių po apdirbimo įvertintas herbicido sukeltas pakenkimo tipas, o taip pat priimtas dėmesin ilgalaikio augimo stabdymo laipsnis.

1 lentelėje duoti rezultatai aiškiai parodo, kad šiame išradime aprašomi junginiai labai efektyviai mažina stiprius pakenkimus, atsirandančius dėl herbicido poveikio.

Esant netgi dideliam herbicido H perdozavimui (2,0 kg aktyvios medžiagos/ha), herbicido sukkelto pakenkimo simptomai labai susilpnėja ir išlieka tik nedideli pakenkimai. Taigi šie junginiai, kaip priešnuodžiai, turi gerą aktyvumą. Savaime suprantama, kad nedideli pakenkimai pilnai pašalinami (žr. 2 pavyzdį). Tokiu būdu, mišiniai, susidedantys iš herbicidų ir atitinkamų šiame išradime aprašytų junginių, gali būti taikomi selektyvioje kovoje su piktžolėmis, augančiomis tarp grūdinių kukltūrų.

1 lentelė

H	Junginiai Pvz. Nr.	Dozė a.m. kg/ha	Herbicidinis aktyvumas, %, TA
1	2	3	4
H	-	2,0	75
H	+ 17	2,0+2,5	20
H	+ 22	"	30
H	+ 7	"	30
H	+ 27	"	25
H	+ 15	"	11
H	+ 16	"	24
H	+ 36	"	13
H	+ 67	2,0+2,5	10
H	+ 25	"	25
H	+ 78	"	18
H	+ 31	"	20

1 lentelės tęsinys

1	2	3	4
H	+ 69	"	28
H	+ 3	"	26
H	+ 79	"	30
H	+ 80	"	30
H	+ 32	"	24
H	+ 37	"	24
H	+ 19	"	25
H	+ 43	"	30
H	+ 63	"	20
H	+ 18	"	13
H	+ 29	"	20
H	+ 33	"	20
H	+ 39	"	20
H	+ 41	"	20
H	+ 64	"	20
H	+ 66	"	15
H	+ 73	"	25
H	+ 85	"	20
H	+ 74	"	25
H	+ 127	2,0+1,0	30

1 lentelės tęsinys

1	2	3	4
H	+ 89	2,0+2,5	30
H	+ 90	"	50
H	+ 146	"	30
H	+ 9	"	40
H	+ 160	"	60
H	+ 163	"	30
H	+ 20	"	13
H	+ 21	"	22
H	+ 47	"	22
H	+ 48	"	7
H	+ 70	"	10
H	+ 71	2,0+2,5	50
H	+ 76	"	20
H	+ 68	"	10
H	+ 72	"	22
H	+ 73	"	40
H	+ 84	"	35
H	+ 8	"	30
H	+ 75	"	50
H	+ 59	"	20

1 lentelės tęsinys

1	2	3	4
H	+ 83	"	28
H	+ 52	"	60
H	+ 5	"	22
H	+ 77	"	20
H	+ 81	"	30
H	+ 92	"	40
H	+ 91	"	40
H	+ 88	"	50
H	+ 86	"	40
H	+ 87	"	20
H	+ 96	"	40
H	+ 100	"	40
H	+ 103	"	30
H	+ 102	"	40
H	+ 104	"	50
H	+ 106	"	50
H	+ 107	"	50
H	+ 110	"	48
H	+ 111	"	50
H	+ 116	"	20

1 lentelės tęsinys

1	2	3	4
H	+ 118	"	30
H	+ 113	"	60
H	+ 115	"	40
H	+ 117	"	18
H	+ 119	"	50
H	+ 120	"	20
H	+ 137	"	25
H	+ 138	"	25
H	+ 139	"	25
H	+ 141	2, 0+2, 5	40
H	+ 142	"	30
H	+ 143	"	40
H	+ 133	"	50
H	+ 134	"	50
H	+ 135	"	50
H	+ 148	"	20
H	+ 149	"	55
H	+ 11c	"	40
H	+ 11b	"	25
H	+ 150	"	35

1 lentelės tęsinys

1	2	3	4
H	+	151	"
H	+	152	"
H	+	153	"
H	+	154	"
H	+	155	"
H	+	156	"
H	+	157	"
H	+	158	"
H	+	171	"

Paaškinimai: TA=Triticum aestivum

5

a.m.=aktyvioji medžiaga

H=Fenoksaprop-etil=2-/4-(6-chlorbenzoksazol-2-iloksi)-

10

fenoksi)propano rūgšties etilo esteris

2 pavyzdys

15 Kviečiai ir dvi piktžolės *Alopecurus myosuroides* ir
Avena fatua buvo pasėti į 9 cm diametro puodelius,
užpildytus molio-smėlio dirvožemiu, ir auginami
oranžerijoje šaltomis sąlygomis iki krūmelių
susidarymo; po to augalai buvo apdoroti atitinkamais
išradime aprašytais junginiais. Preparatai buvo
20 naudojami vandeninių suspensijų arba emulsijų formoje

(sunaudojimo norma 300 l/ha) kartu su herbicidu (tank. mix).

5 Praėjus 4 savaitėms po apdorojimo, buvo įvertintas bandomųjų augalų augimo pakitimas ir pakenkimai.

10 2-je lentelėje duoti duomenys rodo, kad šiame išradime aprašyti junginiai pasižymi labai geromis savybėmis, kaip priešnuodžiai, ir gali efektyviai panaikinti pakenkimus, atsirandančius kultūriniuose augaluose, pavyzdžiui kviečiuose, dėl herbicidų poveikio; jie nemažina herbicido aktyvumo piktžolių atžvilgiu.

15 Taigi, mišiniai, susidedantys iš herbicidų ir atitinkamų išradime aprašytų junginių, gali būti taikomi, selektyviai naikinant piktžoles.

2 lentelė

Mišinys			a.m. dozė,	Kviečių	Herbicidinis aktyvumas	
Herbi-	Pvz.		kg/ha	pakenkimo %	%, atžvilgiu	
cidas H	Nr.		H + Nr.	(TA)	ALM	AVF
	1		2	3	4	5
H	+	-	0,8	52	-	-
			0,4	40	100	100
			0,2	18	98	100
H	+	7	0,8+0,4	2	-	-
			0,4+0,2	0	100	100
			0,2+0,1	0	98	100

2 lentelės tęsinys

1			2	3	4	5
H	+	27	"	2	-	-
				0	100	100
				0	99	99
H	+	15	"	2	-	-
				0	100	100
				0	100	-
H	+	16	"	1	-	-
				0	100	100
				0	98	98
H	+	18	"	3	-	-
				0	100	100
				0	100	97
H	+	37	"	2	-	-
				0	100	100
				0	99	100
H	+	36	0,8+0,4	2	-	-
			0,4+0,2	0	100	100
			0,2+0,1	0	97	100
H	+	73	"	2	-	-
				0	100	100
				0	100	100

2 lentelės tęsinys

1			2	3	4	5
H	+	67	"	2	-	-
				0	100	100
				0	100	100
H	+	22	"	2	-	-
				0	100	100
				0	100	99
H	+	79	"	3	-	-
				2	100	100
				0	98	98
H	+	80	"	4	-	-
				2	100	100
				0	98	100
H	+	68	"	0	-	-
				0	100	100
				0	99	97
H	+	18	"	2	-	-
				0	100	100
				0	100	97

ALM = Alopecurus myosuroides

AVF = Avena fatma

H = žr. 1 lentelę.

3 pavyzdys

5 Miežiai (Oriol veislės) buvo pasėti į 13 cm diametro
puodelius, užpildytus molio-smėlio dirvožemiu, ir
10 auginami atviro grunto klimatinėse sąlygose iki
krūmelių susidarymo pradžios, po to augalai buvo
apdoroti mišiniu (Tankmix), susidedančiu iš herbicido
ir atitinkamo išradime aprašyto junginio. Preparatai
buvo naudojami vandeninių emulsijų arba suspensijų
10 formoje; sunaudojimo dozė - 300 l/ha.

Praėjus 2 savaitėms po apdorojimo, buvo įvertinta
augimo pakitimas ir kiti pakenkimai.

15 3 lentelėje duoti rezultatai rodo, kad atitinkami šiame
išradime aprašyti junginiai pasižymi labai geromis
savybėmis kaip priešnuodžiai ir gali efektyviai panai-
kinti pakenkimus, atsirandančius kultūriniuose auga-
luose, pavyzdžiui miežiuose, dėl herbicidų poveikio;
20 jie nemažina herbicido aktyvumo piktžolių atžvilgiu.

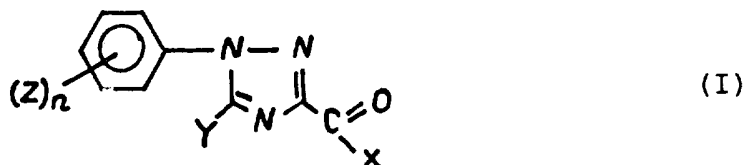
3 lentelė

Junginys	Dozė	Herbicidinis aktyvumas, %
H ₁ + Pvz. Nr.	a.m. kg/ha	HV
H ₁	3,0	30
	1,5	13
H ₁ +36	3,0+0,3	15
	1,5+0,15	3

25 Sutrumpinimai: HV=Monardella Vulgare
H₁=Diklofop-metil (2-/4-(2,4-dichlor-
fenoksi)-fenoksi/propiono rūgšties
metilo esteris)

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

Kultūrinių augalų apsaugos nuo pašalinio fitotoksinio herbicidų poveikio būdas, b e s i s k i r i a n t i s
5 tuo, kad augalai, augalų sėklos arba apdirbama dirva apdorojama efektyviu kiekiu junginio, kurio formulė (I)



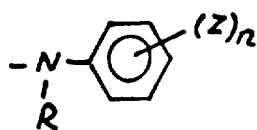
kurioje

Z yra vienodi arba skirtingi pakaitalai, kurie gali
10 būti halogenai, nitrogrupės, cianogrupės, trifluor-
metilo liekanos, C₁₋₄-alkilo liekanos, C₁₋₄-alkoksilo
arba C₁₋₄-alkiltiogrupės, kur alkilo, alkoksilo ir
alkiltiogrupėse gali būti pakaitai, tokie, kaip vienas
arba keli halogenų atomai, ypač fluoras ir chloras;
15 C₃₋₆-cikloalkilo liekanos, kuriose gali būti C₁₋₄-alkilo
pakaitai; fenilo ir fenoksilo liekanos, kuriose gali
būti pakaitai, tokie kaip vienas arba keli halogenų
atomai ir/arba viena trifluormetilo liekana;

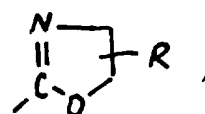
20 Y yra vandenilis, C₁₋₄-alkilo liekana, kurios
vandeniliai gali būti pilnai arba dalinai pakeisti
halogenais ir/arba gali turėti vieną pakaitą, tokį kaip
C₁₋₄-alkoksilo liekana arba C₁₋₄-alkiltiogrupė; C₂₋₆-
alkenilo liekana, C₂₋₆-alkinilo liekana, C₃₋₆-cikloalkilo
25 liekana, kurioje gali būti C₁₋₄-alkilo pakaitas ir/arba
dichlorvinilo liekana;

X yra hidroksilo grupė, C₁₋₄-alkilo radikalas, C₃₋₆-
cikloalkoksilo liekana, fenilalkoksilo liekana, turinti
30 1-6 C-atomus alkoksilo fragmente, fenoksilo liekana,
C₂₋₆-alkeniloksilo liekana, C₂₋₆-alkiniloksilo liekana,
C₁₋₆-alkoksilo liekana, C₁₋₆-alkiltiogrupė, kur alkoksilo
liekanoje arba alkiltiogrupėje gali būti C₁₋₂-alkoksilo

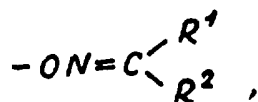
- pakaitai, mono- ir dialkilaminokarbonilo liekana, turinti 1-4 C-atomus alkilo fragmente, fenilamino-karbonilo liekana, N-alkilfenilaminokarbonilo liekana, turinti 1-4 C-atomus alkilo fragmente, mono- arba
- 5 dialkilaminogrupė, turinti 1-6 C-atomus alkilo fragmente, alkilkarboniloksilo liekana, turinti 1-6 C-atomus alkilo fragmente, C₁₋₂-alkiltiogrupė, cianogrupė arba halogeno atomas; liekana, kurios formulė



arba



- kurioje R yra vandenilis arba C₁₋₄-alkilas, mono- arba
- 10 dialkilamino grupė, turinti 1-4 C-atomus alkilo fragmente, cikloalkilaminogrupė, turinti 5-6 C-atomus, piperidino liekana, morfolino liekana arba 2,6-dimetilmorfolino liekana; liekana, kurios formulė



- kurioje R¹ ir R² gali būti vienodi arba skirtingi ir
- 15 yra C₁₋₄-alkilo radikalai arba R¹ ir R² kartu gali sudaryti cikloalkilo grupę iš 5-, 6- arba 7 C-atomų; o

n yra 0, 1, 2 arba 3,

- 20 arba, kai X = OH, šio junginio druskos, taikomos žemės ūkyje, iki, po, arba kartu su herbicidu, priklausančiu fenoksifenoksi- arba heteroariloksifenoksikarboksilinių rūgščių esterių grupei.