

(11) Patentu numeris: **3663**

(51) Int.Cl.⁵: **C07D 239/24,**
A01N 43/54

(21) Paraiškos numeris: **IP830**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 08 03**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 02 27**

(45) Patentu paskelbimo data: **1996 01 25**

(60) SU duomenys: **SU 4613101, 1988 12 21**

(31,32,33) Prioritetas: **62-324964, 1987 12 22, JP**

(72) Išradėjas:

Nobuhide Wada, JP

Shoji Kusano, JP

Yasuhumi Toyokawa, JP

(73) Patentu savininkas:

Kumiai Chemical Industry Co., Ltd., 4-26, Ikenohata 1-chome, Taichu-ku, Tokyo, JP

Ihara Chemical Industry Co., Ltd., 4-26, Ikenohata 1-chome, Taichu-ku, Tokyo, JP

(74) Patentinis patikėtinis:

**Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A. Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001
Vilnius, LT**

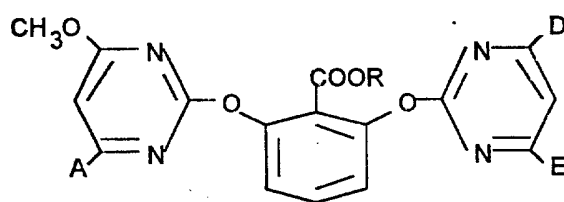
(54) Pavadinimas:

**Pirimidino dariniai, jų gavimo būdas, piktžolių naikavimo būdas ir herbicidinė
kompozicija**

(57) Referatas:

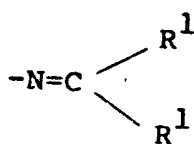
Pirimidino darinys, kurio formulė yra

LT 3663 B



(I),

.kurioje R yra vandenilio atomas, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_n\text{R}_1$ (kur R_1 yra žemesniojo alkilo grupė, n yra sveikas skaičius nuo 0 iki 2) arba



(kur kiekvienas R_1 yra žemesniojo alkilo grupė), A yra chloro atomas arba metoksi grupė, o kiekvienos iš D ir E, kurie gali būti tokie patys arba skirtingi, yra vandenilio atomas, halogeno atomas, žemesniojo alkilo grupė, žemesniojo alkoksi grupė arba halogeno pakeista žemesniojo alkoksi grupė, arba jo druska. Herbicidinė kompozicija šių junginių pagrindu bei jos panaudojimas.

Šis išradimas apima naujus pirimidino darinius arba jų druskas, jų gamybos būdus, herbicidines kompozicijas, kurių sudėtyje yra šių darinių, ir jų panaudojimo būdus.

5

JAV patentuose Nr. 4248619 bei Nr. 4427437 ir Agr. Biol. Chem., Vol. 30 Nr. 9, p. 896 (1966) atskleista, kad 2-fenoksipirimidino dariniai pasižymi herbicidiniu aktyvumu.

10

Tačiau junginiai, pateikti šiuose nurodytuose darbuose, turi trūkumą, kad jų herbicidinis aktyvumas netenkina būtinų reikalavimų.

15

Šio išradimo autoriai atliko gilius pirimidino darinių tyrimus, kad atskleistų junginį, pasižymintį geresnės kokybės herbicidiniu aktyvumu, ir kaip šių tyrimų rezultata atrado, kad junginiai pagal šį išradimą, turintys pakaitų tam tikrose fenoksipirimidino darinių

20

pirimidino ir benzeno žiedų vietose, puikiai veikia prieš daugiametes bei vienmetes piktžoles ir tuo pačiu metu nėra kenksmingi grūdinėms kultūroms, ypač ryžiams ir kviečiams. Būtent, palyginus su junginiais, atskleistais JAV patente Nr. 4248619, šio išradimo jun-

25

giniai pasižymi didesniu herbicidiniu aktyvumu, ypač apdorojant augalus po išdygimo. Be to, šio išradimo junginiai turi platų herbicidinio veikimo spektrą ir sugeba naikinti paprastai sunkiai sunaikinamas piktžoles, tokias kaip dagišius (*Xanthium strumarium*),

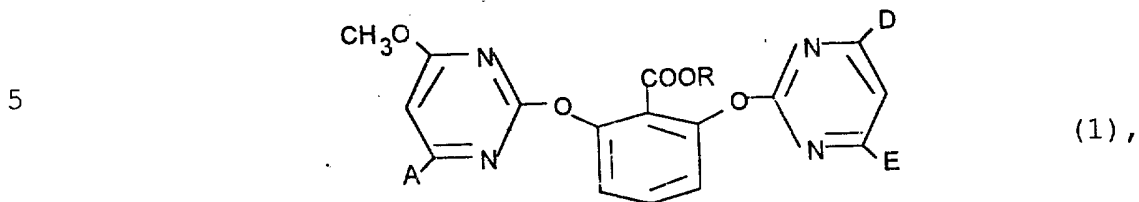
30

ipomėja (*Ipomoea spp*) ir viksvuolė (*Cyperus rotundus*), apdorojant palyginus mažomis dozėmis. Be to, šio išradimo junginiai dėl mažų dozių, reikalingų efektyviai kovai su piktžolėmis, yra nekenksmingi ryžiams.

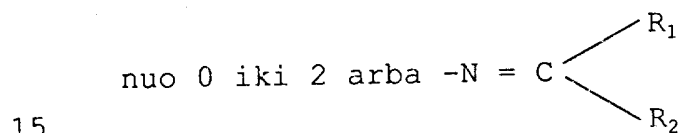
35

Išradimas paremtas šiais teiginiais.

Šis išradimas pateikia pirimidino darinius, kurių formulė yra:



10 kurioje R yra vandenilio atomas, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_n\text{R}_1$ (kur R_1 yra žemesniojo alkilo grupė, o n yra sveikas skaičius



(kur kiekvienas R_1 yra žemesniojo alkilo grupė); A yra chloro atomas arba metoksi grupė, o kiekvienas iš D ir E, kurie gali būti tokie patys arba skirtingi, yra vandenilio atomas, halogeno atomas, žemesniojo alkilo grupė, žemesniojo alkoksilo grupė arba halogenu pakeista žemesniojo alkoksilo grupė, arba jų druska.

20

Šis išradimas taip pat pateikia herbicidinę kompoziciją, kurios sudėtyje yra I formulės pirimidino darinio arba jo druskos efektyvus kiekis ir žemės ūkio adjuvantas.

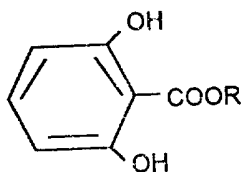
25

Toliau šis išradimas pateikia piktžolių naikinimo būdą, į kurį įeina I formulės pirimidino darinio arba jo druskos herbicidiškai aktyvaus kiekio panaudojimo toje vietoje, kurią reikia apsaugoti nuo piktžolių.

30

Šis išradimas taip pat pateikia I formulės pirimidino darinio gamybos būdą, į kurį įeina 2,6-dihidroksibenzoinės rūgšties esterio, kurio formulė

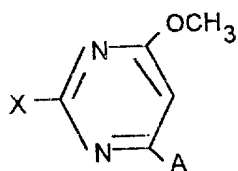
35



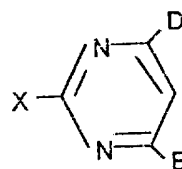
(2),

5

kurioje R yra toks, kaip apibrėžta aukščiau, sąveika su
2-pakeistu 4,6-dipakeistu pirimidinu, kurio formulė
10 yra:



(3) ir/arba

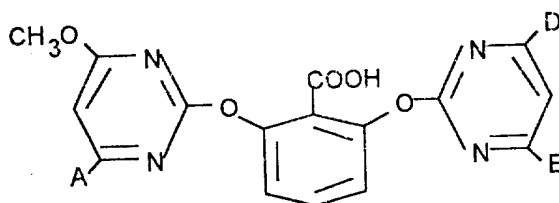


(4),

15

kurioje A, D ir E yra tokie, kaip apibrėžta aukščiau, o
X yra halogeno atomas, alkilsulfonilo grupė arba ben-
20 zilsulfonilo grupė, dalyvaujant bazei.

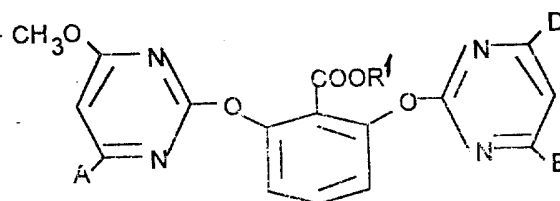
Toliau šis išradimas pateikia 2,6-bis[(4,6-dipakeisto
pirimidin-2-il] benzoinės rūgšties, kurios formulė yra:



(1'),

25

kurioje A, D ir E yra tokie, kaip apibrėžta aukščiau,
30 gavimo būda, į kuri įeina junginio, kurio formulė yra

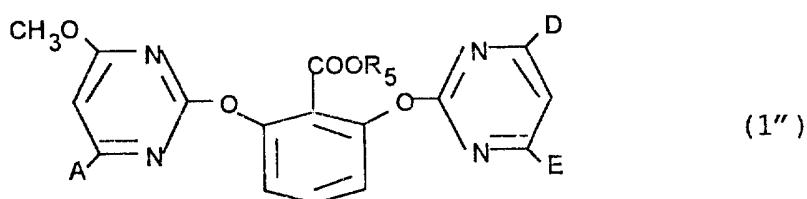


(5)

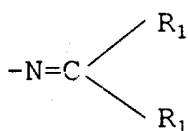
35

kurioje A, D ir E yra tokie, kaip apibrėžta aukščiau, ir R^1 yra karboksilo apsauginė grupė, parinkta iš grupės, susidedančios iš žemesniojo alkiltioetilo grupės, metoksibenzilo grupės ir trimetilsililetilo grupės, hidrolizė, hidrinimas arba reakcija karboksilo apsauginės grupės nuėmimui.

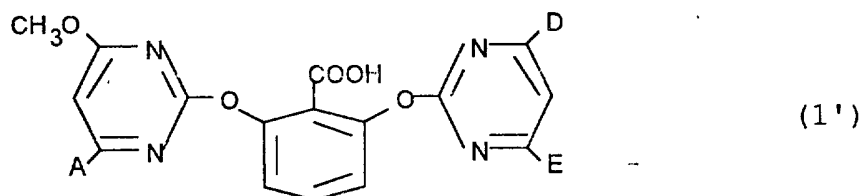
Be to, šis išradimas pateikia junginio, kurio formulė yra



kurioje A, D ir E yra tokie, kaip apibrėžta aukščiau, o R_5 yra $-CH_2CH_2SR_1$ (kur R_1 yra žemesniojo alkilo grupė) arba



(kur kiekvienas R_1 yra žemesniojo alkilo grupė), gavimo būda, į kuri įeina 2,6-bis[(4,6-dipakeisto pirimidin-2-il)oksi] benzoinės rūgšties, kurios formulė yra



kurioje A, D ir E yra tokie, kaip apibrėžta aukščiau, esterifikacija alkilinančia medžiaga arba alkoholiu.

Toliau šis išradimas bus aprašytas smulkiai, nurodant įgyvendinimus, kuriems teikiama pirmenybė.

I formulėje žemesniojo alkilo grupė kiekvienam iš R_1 , D ir E yra geriau C_1-C_4 alkilo grupė, žemesniojo alkoksilo grupė kiekvienam iš D ir E yra geriau C_1-C_4 alkoksilo grupė, o halogenu pakeista žemesniojo alkoksilo grupė
5 yra geriau halogenu pakeista C_1-C_4 alkoksilo grupė.

Kiekvienas iš D ir E, kurie gali būti tokie patys arba skirtingi, geriau yra vandenilio atomas, metoksi grupė arba etoksi grupė, dar geriau - vandenilio atomas arba
10 metoksi grupė. Ypač tinkamas yra junginys pagal I formulę, kurioje A yra metoksi grupė, o kiekvienas iš D ir E yra metoksi grupė.

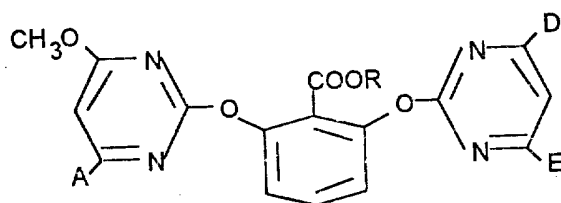
I formulėje R geriau yra vandenilio atomas, $-C_2H_4SCH_3$,
15 $-C_2H_4SC_2H_5$, $-C_2H_4SOC_2H_5$ arba $-C_2H_4SO_2C_2H_5$.

I formulės pirimidino darinio druska gali būti šarminio metalo druska, žemės šarminio metalo druska, pereinamojo metalo druska arba organinė amonio druska. Ypač
20 tinkama yra trietanolamino druska, dietanolamino druska, amonio druska, natrio druska, kalio druska arba kalcio druska.

I lentelėje pateikiami būdingų šio išradimo junginių pavyzdžiai. Junginių numeriai, priskirti junginiams šioje lentelėje, bus naudojami tolesniame išradimo ap-
25 rašyme.

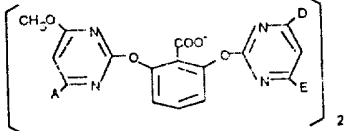
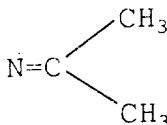
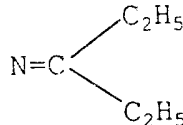
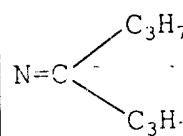
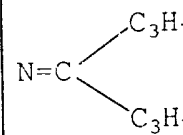
I lentelė

5



Nr.	R	A	D	E	Lyd. t.°C arba lūžio rodiklis
1.	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	148-150
2.	C ₂ H ₄ SCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	1.5706
3.	C ₂ H ₄ SC ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	76-79
4.	C ₂ H ₄ SOC ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	89-90
5.	C ₂ H ₄ SO ₂ C ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	92-98
6.	H	OCH ₃	Cl	OCH ₃	150-152
7.	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	174-177
8.	H	OCH ₃	H	H	120-125
9.	H	OCH ₃	Cl	CH ₃	133-136
10.	H	OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	150-152
11.	H	OCH ₃	H	OCH ₃	132-135
12.	H	Cl	Cl	OCH ₃	149-150
13.	H	OCH ₃	H	CH ₃	153-157
14.	H	OCH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	143-144
15.	H	OCH ₃	OCHF ₂	OCHF ₂	127-130
16.	H	OCH ₃	H	Cl	83-88
17.	NH ₃ C ₃ H ₇ -1	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	99-102
18.	•Na	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	235-237
19.	HN(C ₂ H ₄ OH) ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	103-110
20.	H ₂ N(C ₂ H ₄ OH) ₂	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	n _D ²⁰ = 1.5528

1 lentelė (tęsinys)

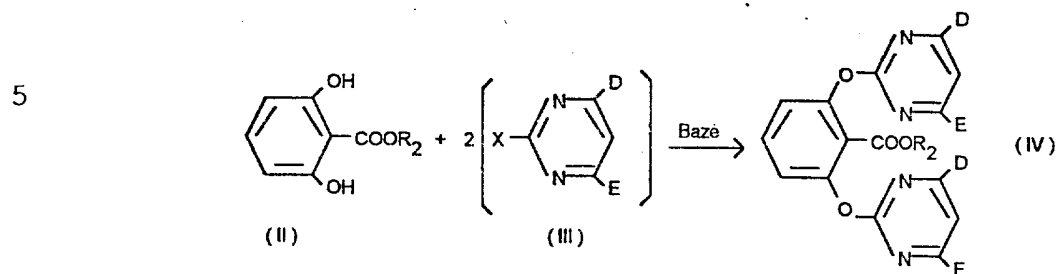
Nr.	R	A	D	E	Lyd. t. °C arba lūžio rodiklis
21.	 Ca²⁺				89-95
22.	•NH ₄	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	135-140
23.		OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	114-117
24.		OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	121-122
25.		OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	112-114
26.		OCH ₃	H	H	n _D ²⁰ =1.5571

5 Tarp šio išradimo junginių benzoinės rūgšties dariniai, kuriems R yra vandenilio atomas arba jų druskos, rodo puikų herbicidinį poveikį.

10 1, 17, 18, 19, 20, 21 ir 22 junginiai yra geriausi pagal tai, kad jie pasižymi puikiu herbicidiniu aktyvumu ir iš esmės nėra fitotoksiški grūdinėms kultūroms, ypač ryžiams ir kviečiams.

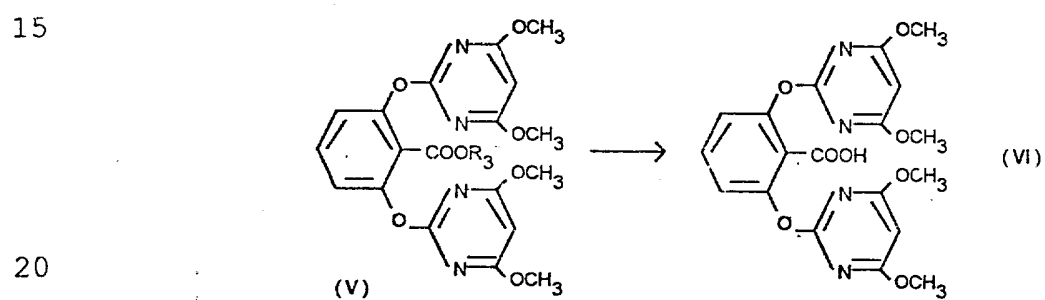
Šio išradimo junginiai gali būti gauti tokiais būdais.

Būdas A:



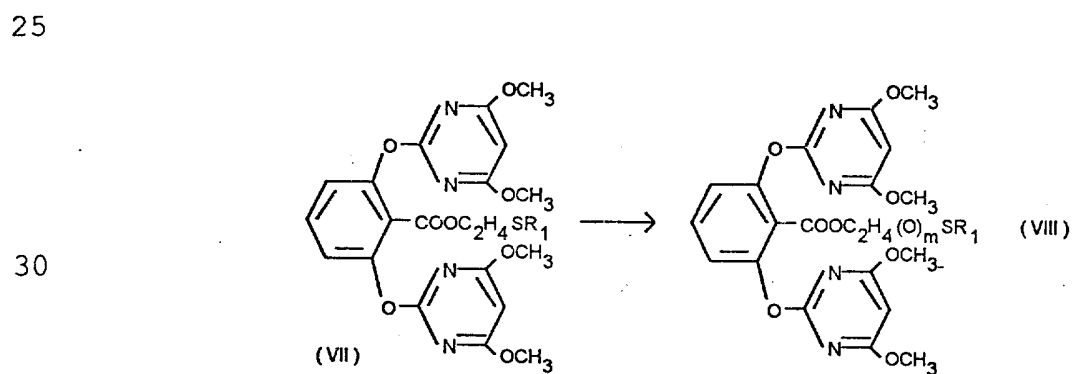
10

Būdas B:



20

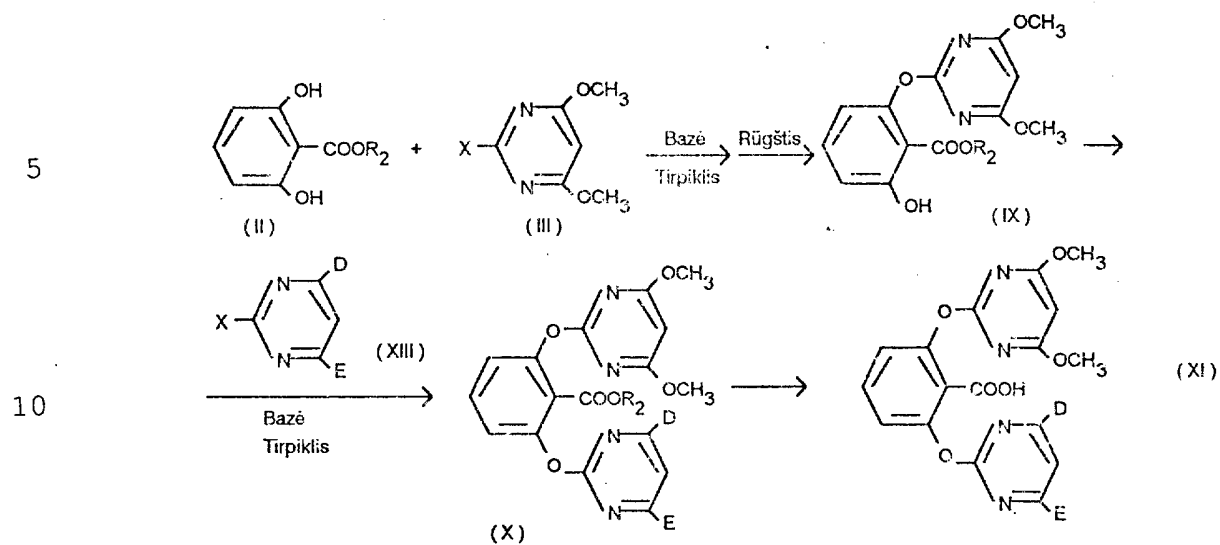
Būdas C:



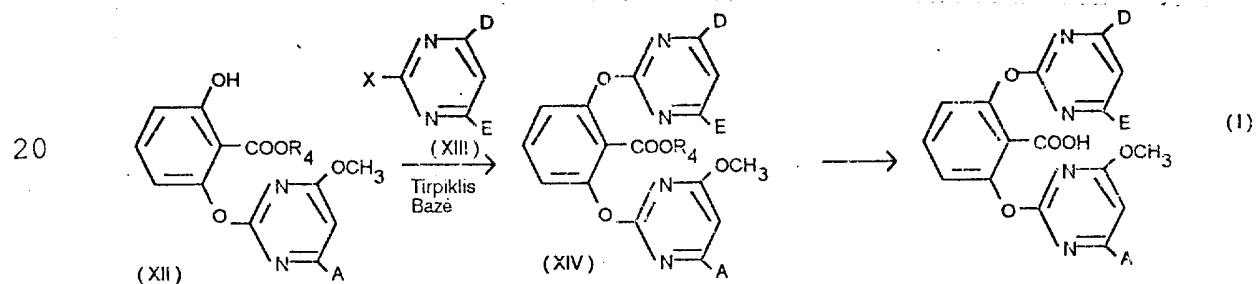
30

35

Būdas D

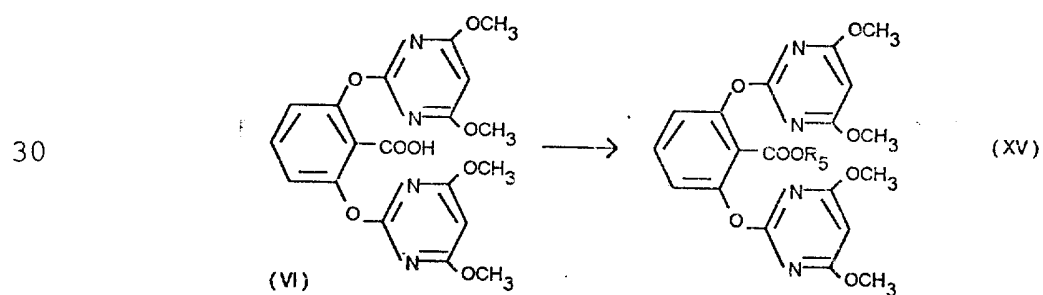


15 Būdas E:

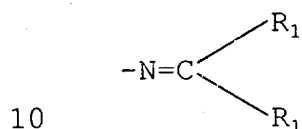


25

Būdas F:



Aukščiau pateiktose formulėse R_1 yra žemesniojo alkilo grupė, R_2 yra vandenilio atomas, žemesniojo alkiltio- etilo grupė, benzilo grupė arba metoksibenzilo grupė, R_3 yra benzilo grupė arba metoksibenzilo grupė, R_4 yra benzilo grupė, metoksi grupė arba trimetilsililo grupė, R_5 yra



(kur R_1 yra apibrėžtas aukščiau) arba $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SR}_1$ (kur R_1 yra toks, kaip apibrėžtas aukščiau), X yra halogeno atomas, alkilsulfonilo grupė arba benzilsulfonilo grupė, A, D ir E yra tokie, kaip apibrėžta aukščiau, o m yra 1 arba 2.

2,6-dihidroksibenzoinės rūgšties esteris pagal II formulę gali būti gautas, paveikiant 2,6-dihidroksibenzoinę rūgštį halogenintu alkanu, dalyvaujant bazei, geriau tirpiklyje, arba paveikiant alkoholi su kondensuojančia medžiaga, tokia kaip karbonilo diimidazolas, geriau tirpiklyje.

25 Būdas A:

VI formulės junginys gali būti gautas, veikiant II formulės junginį III formulės junginiu, dalyvaujant bent dviem bazės ekvivalentams tirpiklyje, esant kambario temperatūrai - tirpiklio virinimo temperatūros ribose nuo 0,5 iki 48 valandų. Šarminis metalas, toks kaip natris, kalis, šarminio metalo hidridas, toks kaip kalio hidridas arba kalcio hidridas, šarminio metalo karbonatas, toks kaip natrio karbonatas arba kalio karbonatas, arba organinis aminas, toks kaip trietilaminas arba piridinas, gali būti naudojami kaip bazė.

Kaip tirpiklis gali būti naudojamas angliavandenilio tirpiklis, toks kaip benzenas, toluenas arba ksilenas, halogeninto angliavandenilio tirpiklis, toks kaip metileno chloridas arba chloroformas, alkoholio tirpiklis, toks kaip metanolis, etanolis arba 2-propanolis, eterio tirpiklis, toks kaip diizopropilo eteris, tetrahydrofuranas arba dioksanas, ketono tirpiklis, toks kaip acetonas arba metilo etilo ketonas, esterio tirpiklis, toks kaip metilo acetatas arba etilo acetatas, aprotinis polinis tirpiklis, toks kaip dimetilformamidas, dimetilacetamidas arba dimetilsulfoksidas, acetonitrilas, vanduo arba jų mišinys.

II formulės junginio ir III formulės junginio molinis santykis geriau yra vienas II formulės junginio ekvivalentas ir du III formulės junginio ekvivalentai. Tačiau VI formulės junginys gali būti gautas net ir tada, kai II formulės junginys arba III formulės junginys viršys nurodytą kiekį 1,1-1,2 karto.

20

Būdas B:

Junginys pagal I formulę, kurioje R yra vandenilio atomas, gali būti gautas, atliekant reakciją pagal būdą A, panaudojant bent tris bazės ekvivalentus, po to atliekant parūgštinimą.

25

Be to, jis gali būti gautas iš V formulės junginio katalitine redukcija vandeniliu.

30

Būdas C:

Junginys pagal I formulę, kurioje R yra $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_m \text{R}_1$, kur R_1 yra toks, kaip apibrėžtas aukščiau, m yra 1 arba 2, gali būti gautas, oksiduojant VII formulės junginį tirpiklyje, panaudojant oksiduojančią medžiagą.

35

Būdas D:

IX formulės junginys gali būti gautas, reaguojant vienam ekvivalentui II formulės junginio ir vienam ekvivalentui III formulės junginio. Po to, jį atskyrus, gali būti gautas X formulės junginys. Iš X formulės junginio pagal būdą B gali būti gautas XI formulės junginys.

10 **Būdas E:**

XIV formulės junginys gaunamas iš XII ir XIII formulių junginių pagal būdą A arba D. Kai R_4 yra trimetilsililetilo grupė, XIV formulės junginys veikiamas tetrabutilamonio fluorida trihidratu, gaunant I formulės junginį.

Būdas F:

20 VI formulės junginį modifikuoja imidazolilu arba halogenina karbonilo diimidazolu, tionilo chloridu, oksalo rūgšties chloridu arba fosgenu, po to atliekant reakciją su dialkilketono oksimu, gaunant XV formulės junginį.

25 Tokiu būdu gauta 2,6-bis[4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi] benzoinė rūgštis gali būti paversta jos šarminio metalo druska, paveikiant ją vienodu kiekiu natrio bikarbonato, natrio hidroksido, kalio hidroksido arba natrio hidroksido.

30 Šarminio metalo druska gali būti paveikta kalcio chloridu arba atitinkama benzoinė rūgštis paveikiama kalcio karbonatu arba kalcio hidridu, norint gauti žemės šarminio metalo druską. Norint gauti pereinamojo metalo druską, pvz., geležies druską, šarminio metalo druska
35 paveikiama geležies chloridu.

Be to, galima paversti benzoinę rūgštį organine amonio druska, paveikiant ją alifatiniu aminu, tokiu kaip pirminis aminas, antrinis aminas, tretinis aminas, dietanolio aminas, trietanolio aminas, alkoksialkilaminas, cikloheksilaminas ar morforinas, arba aromatininiu aminu, tokiu kaip anilinas arba naftilaminas.

Toliau šis išradimas bus aprašomas smulkiau, remiantis pavyzdžiais. Tačiau reikėtų suprasti, kad šiais konkrečiais pavyzdžiais išradimas neapribojamas.

1 Pavyzdys

Izopropilamonio 2,6-bis[(4,6-il)oksi]benzoinės rūgšties gavimas (Junginys Nr. 1)

2,0 g (3,8 mmol) benzilo 2,6-bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi]benzoato (lydymosi temp. 130-132°C) ištirpinta metanolyje. Tirpalas sudėtas į 0,3 g 10 % palladianglies iš anksto sudrėkintą acto rūgštimi ir metanoliumi. Katalitinės reakcijos atlikimui įvestas vandeningas atmosferos slėgyje. Kai vandenilio absorbcija baigėsi, reiškia, kad reakcija baigėsi, ir reakcijos tirpalas nufiltruojamas. Filtratas sukonzentruojamas sumažintame slėgyje. Tada į likutį pridėta etilo acetato ir vandens skysčio atskyrimui. Etilo acetato sluoksnis perplautas vandeniu, išdžiovintas ir sukonzentruotas. Taip gauti kristalai perplauti heksanu, ir gauta 1.0 g baltų miltelių, turinčių 148-150°C lydymosi temperatūrą.

2 Pavyzdys

2,6-Bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi]benzoinės rūgšties gavimas (Junginys Nr. 1)

5

Panaudojant 5,5 g (10 mmol) 4-metoksibenzilo 2,6-bis[(4,6-dimetoksipiridin-2-il)oksi]benzoato (lydymosi temp. 82-83°C), kartojama ta pati procedūra, kaip ir 1-ajame pvz., taip gaunant 3,0 g pageidaujamo junginio kaip baltų miltelių, kurių lydymosi temp. yra 148-150°C.

10

3 Pavyzdys

2-Etilsulfeniletilo 2,6-bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi]benzoato gavimas (Junginys Nr. 4)

15

24,0 g (46,3 mmol) 2-etiltioetilo 2,6-bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi]benzoato ištirpinta chloroforme. Tada ilašintas šaldant ledu 5-10°C temperatūroje chloroformo tirpalas, gautas ištirpinant 8,8 g m-chloroperbenzoato. Mišinys paliktas reaguoti toje pačioje temperatūroje vieną valandą. Po to pridėta vandeninio natrio sulfito tirpalo, ir skystis atskirtas nuo mišinio. Organinis sluoksnis perplautas vandeniniu natrio bikarbonato tirpalu, išdžiovintas ir sukonzentruotas, gaunant 23,5 g rusvos klampios medžiagos. Ši medžiaga kietinama, ir kietos medžiagos lydymosi temp. yra 88-90°C.

20

25

4 Pavyzdys

30

2-(4-Chloro-6-metoksipirimidin-2-il)oksi-6-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il) oksibenzoinės rūgšties gavimas (Junginys Nr. 6)

35

1) Trimetilsililetilo 2-(4-chloro-6-metoksipirimidin-2-il)oksi-6-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il) oksibenzoato gavimas

NaH (0,4 g, grynumas: 60 %) suspenduotas 50-tyje ml THF. Į šią suspensiją pridėta trimetilsililo 6-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il) osisalicilato (0,3 g), ir mišinys maišomas kambario temperatūroje 30 minučių. Į mišinį pridėta 4-chloro-6-metoksi-2-metilsulfonilpirimidino (1,8 g), ir šis mišinys maišomas kambario temperatūroje dar 12 valandų. Reakcijai pasibaigus, buvo pridėta vandens, ir mišinys ekstrahuotas etilo eteriu. Etilo eterio sluoksnis išdžiovintas bevandeniu magnio sulfatu. Tada tirpiklis nudistiliuotas sumažintame slėgyje. Taip gautas nevalytas ekstraktas gryninamas silikagelio kolonėlės chromatografija, gaunant aukščiau nurodytą junginį kaip gelsvą skystį (4,0 g).

2) 2-(4-chloro-6-metoksipirimidin-2-il)oksi-6-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il) oksibenzoinės rūgšties gavimas

Trimetilsililetilo 2-(4-chloro-6-metoksipirimidin-2-il)oksi-6-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il) oksibenzoatas (4,0 g) ištirpintas 30-tyje ml DMF. Į šį tirpalą pridėta tetrabutilamonio fluorida trihidrato (5,9 g), ir mišinys maišomas kambario temperatūroje 15 minučių. Reakcijai pasibaigus, pridėta vandens ir nedidelis kiekis vandeninio kalio hidrosulfato tirpalo, ir mišinys ekstrahuotas etilo acetatu. Organinis sluoksnis perplautas prisotintu natrio chlorido vandeniniu tirpalu ir išdžiovintas bevandeniu magnio sulfatu. Tirpiklis nudistiliuotas sumažintame slėgyje, ir taip gauti kristalai perplauti heksano ir izopropileno mišiniu, gaunant aukščiau nurodytą junginį kaip baltus kristalus. (Lydymosi temp. 150-152°C).

5 Pavyzdys

Izopropilamonio 2,6-bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi] benzoato gavimas (Junginys Nr. 17)

5

2,6-bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi] benzoinė rūgštis (2,0 g) ir izopropilaminas (1,0 g) ištirpinti 30-tyje ml THF, ir mišinys maišomas kambario temperatūroje 12 valandų. Reakcijos tirpalas sukonzentruotas, o nusėdę kristalai perplauti heksanu, taip gaunant aukščiau nurodytą junginį kaip baltus kristalus (1,9 g). (Lydomosi taškas: 102°C).

10

6 Pavyzdys

15

2,6-Bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi] benzoinės rūgšties izopropilideno aminoesterio gavimas (Junginys Nr. 23)

20

2,6-Bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi] benzoinė rūgštis (3,0 g) ir N,N-karbonildiimidazolas (1,2 g) ištirpinti 50-tyje ml THF, ir tirpalas virinamas su grįžtamu šaldytuvu 15 minučių. Į reakcijos tirpalą pridėta acetonu oksimo (0,6 g), ir mišinys virinamas su grįžtamu šaldytuvu dar 16 valandų. Reakcijai pasibaigus, buvo pridėta vandens, ir mišinys ekstrahuotas etilo acetatu. Organinis sluoksnis perplautas prisotintu natrio chlorido vandeniniu tirpalu ir išdžiovintas magnio sulfatu. Tirpiklis nudistiliuotas sumažintame slėgyje. Taip gautas nevalytas ekstraktas buvo gryninamas silikagelio kolonėlės chromatografija, gaunant aukščiau nurodytą junginį kaip baltus kristalus (2,1 g). (Lydomosi temp.: 114-117°C).

25

30

7 Pavyzdys

Tris (2-hidroksietilo) amonio 2,6-bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi] benzoato gavimas (Junginys Nr. 19)

5

2,6-Bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi] benzoinė rūgštis (2,0 g) ir trietanolaminas (0,7 g) ištirpinti 30-tyje ml THF, ir tirpalas maišomas kambario temperatūroje 12 valandų.

10

Reakcijos tirpalas sukonzentruotas, nusėdę kristalai perplauti, taip gaunant aukščiau nurodytą junginį kaip baltus kristalus (2,4 g). (Lydimosi temp.: 103-110°C).

15 8 Pavyzdys

Amonio 2,6-bis [(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi] benzoatas (Junginys Nr. 22)

20 2,6-Bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi] benzoinė rūgštis (5,1 g) ir 28 % vandeninis amoniako tirpalas (1,7 g) išmaišyti THF/etanolio tirpiklio mišinyje. Nusėdę kristalai perplauti acetonu, taip gaunant aukščiau nurodytą junginį kaip baltus kristalus (3,7 g). (Lydimosi temp.: 25 135-140°C).

9 Pavyzdys

30 Metiltioetilo 2,6-bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi] benzoato gavimas (Junginys Nr. 2)

Metiltioetilo 2,6-dihidroksibenzoatas (4,5 g) ištirpintas DMF ir į tirpalą pridėta 60 % natrio hidrido (1,6 g). Tada pridėta 2-chloro-4,6-dimetoksipirimidino (3,5 g), ir mišinys šildomas bei reakcija vyko 90-110°C 35 temperatūroje dvi valandas. Po to reakcijos mišinys išpiltas į ledinį vandenį ir dukart ekstrahuotas etilo

acetatu. Etilo acetato sluoksnis perplautas vandeniu ir išdžiovintas bevandeniu natrio sulfatu. Atskyrus neorganines medžiagas filtravimu, tirpiklis nudistiliuotas sumažintame slėgyje. Likutis gryninamas kolonėlės chromatografija, taip gaunant aukščiau nurodytą junginį kaip bespalvį klampų skystį (n_D^{20} :1.5706).

10 10 Pavyzdys

2,6-Bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi] benzoinės rūgšties gavimas (Junginys Nr. 1)

60 % natrio hidridas (1,4 g) suspenduotas THF. Į suspensiją pridėta benzilo 2,6-dihidroksibenzoato (8,0 g), ir mišinys maišomas kambario temperatūroje 15 minučių. Tada buvo pridėta 4,6-dimetoksi-2-metilsulfonilo pirimidino (7,8 g), ir mišinys virinamas su grįžtamu šaldytuvu 8 valandas.

Atšaldžius, reakcijos tirpalas supiltas į vandenį ir ekstrahuotas etilo acetatu. Organinis sluoksnis perplautas prisotintu natrio chlorido vandeniniu tirpalu ir išdžiovintas bevandeniu magnio sulfatu. Tirpiklis nudistiliuotas sumažintame slėgyje. Likutis gryninamas kolonėlės chromatografija, taip gaunant benzilo 6-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il) oksisalicilatą (2,0 g) kaip baltus kristalus. (Lydimosi temp.: 63-65°C).

Tuo būdu gautas benzilo 6-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il) oksisalicilatas paveiktas 4,6-dimetoksi-2-metilsulfonilpirimidinu tuo pačiu būdu, kaip 4-tajame pvz., gaunant benzilo 2,6-bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi] benzoatą kaip baltus adatinius kristalus. (Lydimosi temp.: 130-132°C).

Taip gautas benzilo 2,6-bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi] benzoatas buvo hidrolizuojamas tuo pačiu būdu, kaip 1-ajame pvz., gaunant 2,6-bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi] benzoinę rūgštį kaip baltus miltelius.
5 (Lydimosi temp.: 148-150°C).

11 Pavyzdys

2,6-Bis{[(4-chloro-6-metoksi)pirimidin-2-il]oksi} ben-
10 zoinės rūgšties gavimas (Junginys Nr. 12)

60 % natrio hidridas (1,6 g) suspenduotas THF. Į suspensiją pridėta benzilo 2,6-dihidroksibenzoinės rūgšties (2,0 g), ir mišinys maišomas kambario temperatūroje 30 minučių. Paskui buvo pridėta 4-chloro-6-metoksi-2-metilsulfonilpirimidino (5,8 g), ir mišinys pakeltas reaguoti kambario temperatūroje dvi dienas.
15

Reakcijai pasibaigus, reakcijos tirpalas išpiltas į vandenį ir ekstrahuotas etilo acetatu. Organinis sluoksnis perplautas prisotintu natrio chlorido vandeniniu tirpalu ir išdžiovintas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpiklis nudistiliuotas sumažintame slėgyje. Likutis buvo gryninamas kolonėlės chromatografija, gaunant aukščiau nurodytą junginį (1,6 g) kaip gelsvus kristalus. (Lydimosi temp.: 149-150°C).
20
25

Į šio išradimo herbicidinių kompozicijų sudėtį įeina efektyvus šio išradimo junginio kiekis ir žemės ūkio adjuvantas. Šio išradimo herbicidas gali būti panaudotas toks, koks yra, arba gali būti įjungtas į įvairias herbicidines priemones, tokias kaip drėkstantys milteliai, granulės, emulguojamas koncentratas arba dulkių pavidalo priemonės, įmaišant juos 0,5-0,25 svorio dalimis, geriau 1-80 svorio dalių, su nešikliu, surfaktantu, išsklaidančia medžiaga ar adjuvantu, kurie yra paprastai naudojami, gaminant žemės ūkio chemines
30
35

priemonės, tokiais kiekiais, kad bendras kiekis būtų 100 svorio dalių.

- 5 Kaip tinkami nešikliai, kurie gali būti naudojami tokiose priemonėse, gali būti paminėti kieti nešikliai, tokie kaip žiklitas, talkas, bentonitas, molis, kaolinas, diatomitas, balti suodžiai, vermikulitas, gesintos kalkės, kvarcinis smėlis, amonio sulfatas ar karbamidas, arba skysti nešikliai, tokie kaip izopropilo alkoholis, ksilenas, cikloheksanas ar metilo naftalenas. Kaip surfaktantai ir išsklaidančios medžiagos gali būti paminėti, pvz., alkoholio-sieros rūgšties esteris, alkilo arilo sulfonatas, lignino sulfonatas, polioksietileno glikolio eteris, polioksietileno alkilfenilo eteris ar polioksietileno sorbito monoalkilatas.
- 10 Kaip adjuvantai gali būti paminėti, pvz., karboksimetilo celiuliozė, polietileno glikolis ar gumiarabikas.
- 20 Išradimo junginių proporcijos šiose priemonėse priklauso nuo priemonės tipo, panaudojimo būdo, panaudojimo vietos bei laiko ir t.t. Todėl jos negali būti apibrėžtos bendrai. Tačiau šios proporcijos paprastai yra 5-90 % svorio drėkstančiuose milteliuose, 5-80 %
- 25 svorio emulguojančiame koncentrate, 1-60 % svorio biriose priemonėse, 0,5-20 % svorio skystose priemonėse, 0,5-10 % svorio dulkių pavidalo priemonėse ir 5-90 % svorio sausose biriose priemonėse. Skysta priemonė gali būti pagaminta arba panaudojant aktyvų druskos pavidalo
- 30 ingredientą, gaminant priemonę. Praktikoje toks herbicidas gali būti arba atskiestas prieš naudojimą, arba naudojamas toks, koks yra pagamintas.
- 35 Šio išradimo herbicidas naikina įvairias piktžoles žemės ūkio laukuose, tokiuose kaip kalvotos vietovės ar sodai, arba miškuose, vejose, kituose ne žemės ūkio laukuose, apdorojant dirvožemį prieš arba po piktžolių

išdygimo arba apipurškiant jų lapus. Dirvožemio apdorojimui šio išradimo herbicidas naudojamas 0,1 g - 1 kg, geriau 0,5 g - 500 g, dar geriau 1 - 100 g aktyvaus ingrediento/10 arų dozėmis. Apipurškimui herbicidas atskiedžiamas iki 1-10000 dal./mil. koncentracijos. Geriausia, kai jis naudojamas 1-10 g aktyvaus ingrediento/10 arų dozėmis ryžių lauke, 5-50 g/10 arų dozėmis vaisių soduose arba vejoje ir 10-100 g miške arba ne žemės ūkio lauke.

10

Pateiksime šio išradimo herbicidinių kompozicijų pavyzdžių. Tačiau reikėtų suprasti, kad šie konkretūs pavyzdžiai išradimo neapriboja. Šiuose pavyzdžiuose "%" reiškia "masės %".

15

1 kompozicijos pavyzdys

(drėkstantys milteliai)

20

10 % junginio Nr. 1, 0,5 % Emulgen 810 (prekės ženklas firmos Kao Corporation), 0,5 % Demol N (prekė firmos Kao Corporation), 20 % Kunilite 201 (prekė firmos Kunitimine Kogyo K. K.) ir 69 % Jeeklite CA (prekė firmos Jeeklite Company, Ltd.) tolygiai sumaišo ir išpurškia, taip gaunant drėkstančius miltelius.

25

2 kompozicijos pavyzdys

(emulguojamas koncentratas)

30

30 % junginio Nr. 1, 20 % cikloheksanono, 11 % polioksietileno alkilo arilo eterio, 4 % kalcio alkilbensulfonato ir 35 % metilnaftaleno tolygiai ištirpina, taip gaunant emulguojamą koncentratą.

3 kompozicijos pavyzdys

(granulės)

5 5 % junginio Nr. 1, 2 % laurilo alkoholio sieros rūgšties esterio natrio druskos, 5 % natrio lignino sulfonato, 2 % karboksimetilo celiuliozės ir 86 % molio buvo tolygiai sumaišyta ir smulkiai sutrinta. Į 100 svorio dalių buvo pridėta 20 svorio dalių vandens, mišinį suminko ir sugranuliuoja į 14-32 mešų dydžio granules, panaudojant ekstruzinę granuliavimo mašiną, po to išdžiovina gaunant granules.

4 kompozicijos pavyzdys

(dulkės)

15

2 % junginio Nr. 2, 5 % diatomito ir 93 % molio tolygiai sumaišo ir išpurškia taip gaunant dulkes.

5 kompozicijos pavyzdys

20

(drėkstantys milteliai)

5 % junginio Nr. 2b, 5 % polioksietilenalkilo sulfonato esterio (Dikaol WK, prekė firmos Dey-ishi Kagyo Seyko), 5 % lignino sulfonato (Sunexis P 201, prekė firmos Sanyo-Kokusaku Pulp Co Ltd.) ir 85 % smulkiai sutrinto molio (firmos Showa Kogyo Co Ltd produktas) vienu metu drėkina ir išpurškia, gaudami drėkstančius miltelius.

6 kompozicijos pavyzdys

30

(drėkstantys milteliai)

50 % junginio Nr. 1, 5 % laurilsulfonato (Emal 10, prekė firmos Kao Corporation), 5 % polikarboksilato (Demol EP, prekė firmos Kao Corporation), 10 % Kunilite 201 (prekė firmos Kunimine Kogyo K. K.) ir 30% kalcio karbonato (Kalfin, prekė firmos Adachi Shiki Kogyo Co Ltd.)

tolygiai išmaišo ir išpurškia, gaudami drėkstančius miltelius.

7 kompozicijos pavyzdys

5 (drėkstantys milteliai)

90 % junginio Nr. 1, 3 % alkilbenzensulfonato (detergentas 60, prekė firmos Leyon K. K.) ir 7 % naftalensulforūgšties ir formalino kondensato (Demol N, prekė firmos Kao Corporation) tolygiai išmaišo ir išpurškia, gaudami drėkstančius miltelius.

8 kompozicijos pavyzdys

(taki priemonė)

15

5 % junginio Nr. 1, 2 % lignino sulfonato (Sunexis C, prekė firmos Sanyo - Kokusaku Pulp Co Ltd.), 1 % polioksietileno alkilfenilo eteris (Serpul Ex-T 15, prekė firmos Toho Kagaku Kogyo Co Ltd.), 10 % etilenglikolio, 0,5 % heteropolisacharido (Rodopol 25, prekė firmos Rhone-Poulenc Japan Co Ltd.), 10 % parafino tipo tirpiklio (tirpiklis MO, firmos Nikon Sekiju K. K. produktas) ir 71,5 % vandens sumaišo, o gautą mišinį sumala smėlio malūne (firmos Igarashi Koka Co Ltd.), gaudami takia priemone.

25

9 kompozicijos pavyzdys

(taki priemonė)

30 50 % junginio Nr. 1, 2 % naftalensulforūgšties ir formalino kondensato (Demol MS, prekė firmos Kao Corporation), 7 % etilenglikolio, 0,4 % bentonito (Kunipia F, prekė firmos Saysho Sabushiki Kaysha) ir 40,4 % vandens sumaišo, o gautą mišinį sumala smėlio malūne (firmos Igarashi Koka Co Ltd.), gaudami takia priemone.

35

10 kompozicijos pavyzdys

(skysta priemonė)

5 5 % junginio Nr. 1 disperguoja 79 % vandens, po to, prie gautos dispersijos maišant prideda 1N natrio hidroksido tirpalo tol, kol mišinio pH tampa lygus 7,0-7,5. Prie gauto tirpalo prideda vandens iki bendro 100 % kiekio, taip gaudami 18 junginio skystą priemonę.

11 kompozicijos pavyzdys

(skysta priemonė)

15 20 % junginio Nr. 1 disperguoja 47 % vandens, po to prie gautos dispersijos dalimis prideda 2N vandeninio trietanolamino tirpalo maišant tol, kol mišinio pH tampa lygus 7,0-7,5. Prie gauto tirpalo prideda vandens iki bendro 100 % kiekio, taip gaudami 19 junginio skystą priemonę.

12 kompozicijos pavyzdys

(skysta priemonė)

20 40 % junginio Nr. 20 ištirpina 60 % vandens ir gauna skystą priemonę.

25

13 kompozicijos pavyzdys

(granulės)

30 50 % junginio Nr. 1, 10 % lignino sulfonato (Perl rex CP, prekė firmos Sanyo-Kokusaku Pulp Co Ltd.), 30 % alkilbenzensulfonato (detergentas 60, prekė firmos Leyon K.K.), 20 % talko ir 62 % smulkiai sutrinto molio (Showa Kogyo K.K.) sumaišo ir išpurškia. Po to prideda 18 dalių vandens, kad gautųsi 100 dalių mišinio ir išmaišo. Iš gauto mišinio suformuoja 20-48 mešų granules ekstruziniame granuliatoriuje. Po to gautas granules džiovina ir gauna birią priemonę.

35

14 kompozicijos pavyzdys

(granulės)

50 % junginio Nr. 25, 10 % naftalensulforūgšties ir
5 formalino formiato kondensato (Demol SN 3, prekė firmos
Kao Corporation), 10 % kalcio karbonato (Kalfin, prekė
firmos Adachi Shiki Kogyo Co Ltd.) ir 30 % amonio sul-
fato sumaišo ir išpurškia. Po to šį mišinį granuliuoja
granuliatoriuje su pseudo skystu sluoksniu (firmos Fuji
10 Sangyo Co Ltd.), po to granules 20-48 mešų dydžio nu-
sijoją ir gauna granuliuotą priemonę.

15 kompozicijos pavyzdys

(granulės)

80 % junginio Nr. 12, 5 % polikarboksilato (Demol EP,
15 prekė firmos Kao Corporation) ir 15 % Jeeklite CA (pre-
kė firmos Jeeklite Company, Ltd.) išmaišo ir išpurškia.
Po to šį mišinį granuliuoja vertikaliame granuliato-
riuje (firmos Fuji Sangyo CO Ltd.), po to granules 20-
20 48 mešų dydžio nusijoją ir gauna granuliuotą priemonę.

16 kompozicijos pavyzdys

(emulguojantis koncentratas)

5 % junginio Nr. 12, 15 % kopolimerinto su stirolu po-
25 lioksietilenfenilo eterio (Sorpol Ex-T 20, prekė firmos
Toho Kagaku Kogyo Co Ltd.) ir 80 % metilnaftaleno (Sol-
vesso 20, prekė firmos Exxon Kakagu Co Ltd.) sumaišo ir
30 ištirpina, gaudami emulguojantį koncentratą.

17 kompozicijos pavyzdys

(emulguojantis koncentratas)

80 % junginio Nr. 2, 5 % mišinio, sudaryto iš ko-
35 polimerinto su stirolu polioksietilenfenilo eterio ir
formaldehido su alkilbenzensulfonatu kondensato (Sorpol

SNX, prekė firmos Toho Kagaku Kogyo Co Ltd.), 5 % N-metil-2-pirolidono ir 10 % ksileno sumaišo ir ištirpina, gaudami emulguojantį koncentratą.

5 **18 kompozicijos pavyzdys**
 (granulės)

0,5 % junginio Nr. 29, 2% alkilbenzensulfonato (deter-
gentas 60, prekė firmos Kao Corporation), 40 % talko
10 (firmos Kanto Talk Kogyo K.K. produktas) ir 57,5 %
bentonito (Kunigan V-1, prekė firmos Kunimine Kogyo K.K.)
tolygiai sumaišo ir išpurškia. Prie gauto mišinio pri-
deda 17 dalių vandens ir išmaišo. Iš šio mišinio su-
formuoja 14-32 mešų dydžio granules ekstrūziniame gra-
15 nuliatoriuje. Po to išdžiovina ir gauna granuliuotą
priemonę.

19 kompozicijos pavyzdys
 (granulės)

20 20 % junginio Nr. 1 ištirpina 30 % N-metil-2-pirolidono
ir šį tirpalą sumaišo su 20 % išmaišytu smulkių gra-
nulių substratu 24 (firmos Asada Seifun Co Ltd.) ir 20 %
kaleonito Nr. 0248 (firmos Mizusawa Kagu Kogyo Co Ltd.).
25 Išmaišytas substratas adsorbuojamas ir gaunamos gra-
nulės.

20 kompozicijos pavyzdys
 (dulkės)

30 0,5 % junginio Nr. 23, 1 % gliuosnių aliejaus, 5 % bal-
tųjų suodžių (Karlex Nr. 80, prekė firmos Shyonogi
Seyaku K.K.) ir 93,5 % Jeeklite CA (prekė firmos
Jeeklite Company, Ltd.) tolygiai išpurškia, sumaišo ir
35 gauna dulkes.

21 kompozicijos pavyzdys

(dulkės)

5 % junginio Nr. 18, 1 % gliuosnių aliejaus, 0,5 % alkilfosforo rūgšties darinio (Doriles, prekė firmos Sankyo Co Ltd.) ir 93,5 % molio (Nyaki, prekė firmos Nyaki Kogyo K.K.) tolygiai išpurškia, sumaišo ir gauna dulkes.

10 Šio išradimo junginiai ir herbicidinės kompozicijos sugeba efektyviai naikinti vienmetes piktžoles, tokias kaip paprastoji rietmenė (Echinochloa crusgalli), raudonoji pirštuotė (Digitaria sanguinalis), indiškoji ensuzija (Eleusine indica), žalioji šerytė (Setaria viridis), glotnasis pašiaušėlis (Alopecurus aequalis), vienmetė miglė (Poa annua), (Cassia tora), daržinė žliugė (Stellaria media), ipomėja (Ipomea spp), paprastasis dagišius (Xanthium strumarium), viksvuolė (Cyperus iria), plačialapis kerotis (Brachiaria platyphylla), žemerys (Rottoboelia exaltata), smiltyninė diršė (Bromus tectorum), rūgtis (Polygonum convolvulus), bastutis (Brassica arvensis), ilgakotis lakišius (Bidens frondosa), ir daugiametės piktžolės, tokios kaip viksvuolė (Cyperus rotundus), trauklapis (Sorghum halepense) ir knisžolė (Agropyron repens), augančios kalnuotose vietose, įskaitant žemės ūkio laukus, vaisių sodus ir ne žemės ūkio laukus.

Be to, jie efektyviai naikina vienmetes piktžoles, tokias kaip paprastoji rietmenė (Echinochloa crusgalli), viksvuolė (Cyperus difformis), monochorija (Monochoria vaginalis), ir daugiametės piktžoles, tokias kaip viksvameldis (Scirpus hotarui), Alisma canaliculatum, Cyperus serotinus, Sagittaria pygmaea ir Eleocharis kuroguwai, augančias ryžių laukuose. Dar daugiau, kaip herbicidai vejoms, jie naikina tokias vienmetes piktžoles, kaip raudonoji pirštuotė (Digitaria sanguima-

- lis), vienmetė miglė (Poa annua) ir kiškiakopūstis (Oxalis corniculata), ir daugiametės piktžolės, tokias kaip viksvuolė (Cyperus rotundus), augančias golfo žaidimų aikštelėse ir soduose. Jos taip pat naikina
- 5 daugiametės piktžolės, tokias kaip plaukuotoji puerarija (Pueraria thunbergiana), sidabražolė (Miscanthus sinensis Anderss) ir nendrinis bambukas (Pleiblasus spp.), augančias miškuose.
- 10 Toliau šio išradimo herbicidų herbicidinis aktyvumas bus aprašomas, remiantis bandymų pavyzdžiais. Šio išradimo junginiai pasižymi tokiomis savybėmis:
- 15 (1) Jų herbicidinis poveikis yra didelis, ir jie labai efektyvūs, nudojant mažas dozes.
- (2) Jie labai efektyvūs, apdorojant dirvožemį prieš piktžolių pasirodymą, tačiau jie yra taip pat labai efektyvūs, apipurškiant lapus, piktžolėms išdygus.
- 20 (3) Jų herbicidinio veikimo spektras yra platus. (Jie efektyvūs ne tik prieš vienmetes piktžolės, priklausančias ryžių, plačialapėms arba viksvinėms piktžolėms, bet ir daugiametės piktžolės, priklausančias ryžių, plačialapėms arba viksvinėms piktžolėms).
- 25 (4) Jie nepavojingi grūdinėms kultūroms. Jie ypač patikimi ryžiams, kviečiams ir vejoms. Jie nekenksmingi, naudojant juos ryžių sėjinukų laukuose.
- 30 (5) Jie labai efektyvūs herbicidiškai net prieš piktžolės, besiskiriančias vėlyvu lapų išleidimu (t.y. dideles piktžolės).
- 35 (6) Jie nepasilieka dirvožemyje ir nepakenkia augalams po sėjomainos.

- (7) Jie nepasižymi toksiškumu žinduoliams arba žuvims, yra jiems nepavojingi.

5 Toliau šio išradimo herbicidų herbicidinis aktyvumas bus aprašytas, remiantis bandymų pavyzdžiais.

Toliau naudojami tokie augalų pavadinimų sutrumpinimai:

- 10 Or: ryžiai, Tr: kviečiai, Ec: paprastoji rietmenė, Se: žaliaji šerytė, Po: trumpamakštis rūgtis, Am: burnotis, Ip: ipomėja, Xa: paprastasis dagišius, Cr: viksvuolė, Di: raudonoji pirštuotė, Ch: baltoji balanda, Ci: viksvuolė, Cd: viksvuolė, Mo: monochorija, Sc: viksvamedis, So: laukinis sorgo, Al: glotnusias pašiaušėlis ir Ab: pluoštinis galenis.
- 15

1 bandymas (lapų apipurškimas kalvotų laukų žemėse)

- 20 Į indą su žemėmis (plotas 100 cm²) buvo pasodinta paprastoji rietmenė (Ec), raudonoji pirštuotė (Di), trumpamakštis rūgtis (Po), burnotis (Am), baltoji balanda ir ryžių viksvuolė, apiberta 0,5-1 cm storio žemės sluoksniu. Indas buvo laikomas šiltnamyje 20-25°C temperatūroje 2 savaites, tada buvo paruoštas iš anksto nustatytas kiekis drėkstančių miltelių pagal 1 kompozicijos pavyzdį, atskiestas vandeniu ir juo apipurkšti lapai 100 l/10 a kiekiu (aktyvaus ingrediento dozė 400 g/a). Įvertinimas buvo atliekamas 14-tą dieną po apdorojimo pagal 2-oje lentelėje pateiktus standartinis indeksus. Rezultatai pateikti 3-ioje lentelėje.
- 25
- 30

2-oji lentelė

Indekso Nr.	Herbicidinis poveikis ir fitotoksiškumas
0	Herbicidinio poveikio nėra (fitotoksiškumo nėra)
1	Herbicidinis poveikis (arba fitotoksiškumas) tarp 0 % ir 30 %
2	Herbicidinis poveikis (arba fitotoksiškumas) tarp 30 % ir 50 %
3	Herbicidinis poveikis (arba fitotoksiškumas) tarp 50 % ir 70 %
4	Herbicidinis poveikis (arba fitotoksiškumas) tarp 70 % ir 90 %
5	Herbicidinis poveikis (arba fitotoksiškumas) daugiau kaip 90 %

3 lentelė

5

Junginys Nr.	Herbicidinis poveikis					
	Ec	Di	Po	Am	Ch	Ci
1.	5	5	5	5	5	5
2.	5	5	5	5	5	5
3.	4	4	4	5	5	2
4.	5	5	5	5	4	4
5.	5	5	5	5	4	4
6.	5	5	4	5	5	5
8.	5	5	5	5	5	5
11.	5	4	5	5	5	5
14.	5	5	5	5	4	5
16.	5	4	5	5	5	5
17.	5	5	5	5	5	5
18.	5	5	5	5	5	5
19.	5	5	5	5	5	5
20.	5	5	5	5	5	5
21.	5	5	5	5	5	5
22.	5	5	5	5	5	5

3 lentelė (tęsinys)

Junginys Nr.	Herbicidinis poveikis					
	Ec	Di	Po	Am	Ch	Ci
23.	5	5	5	5	5	5
24.	5	5	5	5	5	5
25.	5	5	5	5	5	5
26.	5	5	5	5	4	5

2 bandymas (kalvoto dirvožemio apdorojimas)

- 5 Į indą, pripildytą žemės (paviršius 100 cm²), buvo pa-
sėtos paprastosios rietmenės (EC), raudonosios pirš-
tuotės (Di), trumpamakščio rūgčio (Po), burnočio (Am),
baltosios balandos bei ryžių viksvuolės sėklos ir api-
bertos 0,5-1 cm storio žemės sluoksniu. Po vienos die-
10 nos buvo paruoštas iš anksto nustatytos drėkstančių mil-
telių pagal 1 kompozicijos pavyzdį kiekis, atskiestas
vandeniu ir išpilstytas ant žemės paviršiaus 100 l/10 a
kiekiu (aktyvaus ingrediento dozė: 400 g/10 a). Įverti-
15 nimas buvo atliekamas 20-tą dieną po apdorojimo pagal
2-oje lentelėje pateiktus indeksus. Rezultatai pateikti
4-oje lentelėje.

4 lentelė

20

Junginys Nr.	Herbicidinis poveikis					
	Ec	Di	Po	Am	Ch	Ci
1.	5	5	5	5	5	5
6.	5	5	5	5	5	5
7.	5	5	5	5	5	5
8.	5	5	5	5	5	5
10.	5	4	5	5	5	5
11.	5	5	5	5	5	5
12.	5	4	5	5	5	5

4 lentelė (tęsinys)

Junginys Nr.	Herbicidinis poveikis					
	Ec	Di	Po	Am	Ch	Ci
13.	5	5	5	5	5	5
14.	4	5	5	5	5	5
15.	5	5	5	5	5	5
17.	5	5	5	5	5	5
18.	5	5	5	5	5	5
19.	5	5	5	5	5	5
20.	5	5	5	5	5	5
21.	5	5	5	5	5	5
22.	5	5	5	5	5	5
23.	5	5	5	5	5	5
24.	5	5	5	5	5	5
25.	5	5	5	5	5	5

3 bandymas (piktžolių naikinimo bandymas ryžių lauke)

5

10

15

I indą, pripildytą ryžių lauko dirvožemiu (paviršiaus 100 cm²), buvo pasėtos paprastosios rietinės (Ec), viksvuolės (Cd) bei viksvamedžio sėklos, po to žemės buvo užlietos vandeniu (3 cm gyliu). Po dviejų dienų buvo paruoštas iš anksto nustatytas drėkstančių milteilių pagal 1 pavyzdį kiekis, atskiestas vandeniu ir sulašintas ant vandens paviršiaus 100 g aktyvaus ingrediento/10 arų plotui kiekiu. Įvertinimas buvo atliekamas 21-ą dieną po apdorojimo pagal 2-oje lentelėje nurodytus indeksus. Rezultatai parodyti 5-toje lentelėje.

5 lentelė

Junginys Nr.	Herbicidinis poveikis			
	Ec	Cd	Mo	Sc
1.	5	5	5	5
2.	5	5	5	5
3.	4	5	5	5
4.	4	5	5	4
5.	5	5	5	5
6.	5	5	5	5
7.	5	5	5	5
8.	5	5	5	5
9.	5	5	5	5
10.	5	5	5	5
11.	5	5	5	5
12.	5	5	5	5
13.	5	5	5	5
14.	5	5	5	5
15.	5	5	5	5
16.	5	5	5	5
17.	5	5	5	5
18.	5	5	5	5
19.	5	5	5	5
20.	5	5	5	5
21.	5	5	5	5
22.	5	5	5	5
23.	5	5	5	5
24.	5	5	5	5
25.	5	5	5	5

4-tas bandymas (selektyvus herbicidinis bandymas)

5

I indą, pripildytą žemių (paviršiaus plotas 100 cm²), buvo pasėtos ryžių (Or), kviečių (Tr), paprastosios rietinės (Ec), žaliosios šerytės (Se), trumpamakščio rūgčio (Po), burnočio (Am), ipomėjos (Ip) bei pa-

prastojo dagišiaus sėklos, išsodinti viksvuolės gumbai, viskas padengta 0,5-1 cm storio žemių sluoksniu. Indas buvo laikomas šiltnamyje 20-25°C temperatūroje dvi savaites, tada buvo paruoštas iš anksto nustatytas drėkstančių miltelių pagal 1 kompozicijos pavyzdį kiekis, atskiestas vandeniu, ir juo buvo apipurkšti lapai 100 l/10 a kiekiu. Įvertinimas buvo atliekamas 30-tą dieną po apdorojimo pagal 2-oje lentelėje nurodytus indeksus. Rezultatai pateikti 6-toje lentelėje.

10

6 lentelė

Junginio Nr.	Aktyvaus ingrediento dozė	Fitotoksiškumas		Herbicidinis poveikis						
		Or	Tr	Ec	Se	Po	Am	Ip	Xa	Cr
1.	25	0	0	5	5	5	5	5	5	5
	6,3	0	0	4	5	5	5	4	5	4
4.	400	0	0	5	5	5	5	4	5	2
	100	0	0	3	5	5	5	2	5	1
5.	400	0	0	5	4	5	5	4	5	3
	100	0	0	4	2	5	4	3	5	2

5 bandymas (lapų apipurškimas - herbicidinis bandymas)

15

Į indą, pripildytą žemių (paviršiaus plotas: 600 cm²), buvo pasėta paprastoji rietmenė (Ec), paprastoji pirštuotė (Di), žalioji šerytė (Se), laukinis sorgo (So), trumpamakštis rūgtis (Po), burnotis (Am), pluoštinis galenis (Ab), ipomėja (Ip) bei paprastasis dagišius (Xa) ir padengta 0,5-1 cm storio žemių sluoksniu. Indas buvo laikomas šiltnamyje 20-30°C temperatūroje 10 dienų, tada paruoštas iš anksto nustatytas drėkstančių miltelių pagal 1 kompozicijos pavyzdį kiekis, atskiestas vandeniu ir išpurkštas ant lapų 100 l/10 a kiekiu. Įvertinimas buvo atliekamas pagal 2-oje lentelėje pateiktus indeksus. Rezultatai pateikti 7-oje lentelėje.

25

7 lentelė

Junginys Nr.	Aktyvaus ingredien- to dozė (g/10 a)	Herbicidinis poveikis								
		Ec	Di	Se	So	Po	Am	Ab	Ip	Xa
1.	6,3	5	5	5	5	5	5	5	5	5
6.	1,6	5	4	5	5	5	5	4	5	5
	6,3	5	4	5	5	4	5	5	5	5
	1,6	5	3	5	5	4	5	5	5	5
10.	6,3	5	3	4	5	5	5	4	5	5
14.	1,6	5	2	3	5	5	5	3	4	4
	6,3	4	3	4	5	5	5	2	5	5
	6,3	5	5	5	5	5	5	5	5	5
17.	1,6	5	4	5	5	5	5	3	4	5
	6,3	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	6,3	5	5	5	5	5	5	4	4	5
18.	1,6	5	5	5	5	5	5	5	5	5
19.	6,3	5	3	5	5	5	5	3	5	5
	1,6	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	6,3	5	5	5	5	5	5	4	5	5
20.	1,6	5	5	5	5	5	5	4	5	5
	6,3	5	5	5	5	5	5	3	5	5
	1,6	5	4	5	5	5	5	3	5	5
21.	6,3	5	5	5	5	5	5	4	5	5
	1,6	5	5	5	5	5	5	3	5	5
	6,3	5	3	5	5	5	5	3	5	5
22.	1,6	5	5	5	5	5	5	4	5	5
	6,3	5	5	5	5	5	5	3	5	5
	6,3	5	5	5	5	5	5	5	5	5
23.	1,6	5	4	5	5	5	5	4	5	5
	6,3	5	3	4	5	5	5	5	5	5
	6,3	4	2	4	4	5	5	3	3	5
24.	6,3	5	2	4	5	5	5	5	3	5

7 lentelė (tęsinys)

Palygina- masis junginys Nr.	Aktyvaus ingredien- to dozė (g/10 a)	Herbicidinis poveikis								
		Ec	Di	Se	So	Po	Am	Ab	Ip	Xa
1.	6,3 1,6	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	3 2	1 0	0 0	0 0
2.	6,3 1,6	0 0	0 0	0 0	0 0	1 0	2 1	0 0	0 0	0 0
3.	6,3 1,6	0 0	0 0	0 0	0 0	2 0	4 2	1 0	0 0	0 0
4.	6,3 1,6	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	2 0	0 0	0 0	0 0
5.	6,3 1,6	0 0	0 0	0 0	0 0	4 3	4 2	2 1	2 1	2 1

1, 2, 3, 4 ir 5 palyginamieji junginiai (JAV patentas Nr. 4248619) nurodyti žemiau, jie naudojami tolesnėse lentelėse:

5 1-as palyginamasis junginys:

1,3-bis(4,6-dimetil-2-pirimidiniloksi)benzenas

2-as palyginamasis junginys:

10

1,3-bis(5-chloro-2-pirimidiniloksi)-2-metilbenzenas

3-ias palyginamasis junginys:

15 1,3-bis(5-chloro-2-pirimidiniloksi)-2-nitrobenzenas

4-tas palyginamasis junginys:

5-chloro-2-[3-(4,6-dimetil-2-pirimidiniloksi)fenoksi]
20 pirimidinas

5-tas palyginamasis junginys:

1,2-bis(5-chloro-2-pirimidiniloksi)benzenas

25

6 bandymas (lapų apipurškimas - fitotoksiškumo ryžių atžvilgiu tyrimas)

Į indą, pripildytą žemių (paviršiaus plotas 100 cm²),
30 buvo pasodintos ryžių sėklos (rūšis: *Labelle*) ir užpil-
tos 0,5 cm žemių sluoksniu. Indas buvo laikomas šilt-
namyje 20-30°C temperatūroje iki tol, kol buvo 2,5 lapo
augimo stadija, ir tada paruoštas iš anksto nustatytas
drėkstančių miltelių pagal 1 kompozicijos pavyzdį
35 kiekis, buvo atskiestas vandeniu, apipurkštas ant lapų
100 1/10 a kiekiu. Fitotoksiškumas buvo įvertintas
30 dienų po šio apdorojimo pagal indeksus, nurodytus

2-oje lentelėje. Fitotoksiškumo nebuvo pastebėta, naudojant bet kokias 1, 10, 17, 18, 19, 20, 21 ir 22 šio išradimo junginių dozes.

5 **7 bandymas (dirvožemio apdorojimas - herbicidinis bandymas)**

10 Į indą, pripildytą žemių (paviršiaus plotas 600 cm²), buvo pasodintos paprastosios rietinės (Ec), žaliosios šerytės (Se), laukinio sorgo (So) bei glotniojo pašiaušelio sėklos ir padengtos 0,5-1 cm žemių sluoksniu. Po vienos dienos paruoštas iš anksto nustatytas drėkstamųjų miltelių pagal 1 kompozicijos pavyzdį kiekis buvo atskiestas vandeniu ir išlaistytas ant žemės paviršiaus 100 l/10 a kiekiu. Po apdorojimo indas buvo laikomas šiltnamyje 20-30°C temperatūroje. Įvertinimas buvo atliekamas 20-tą dieną po šio apdorojimo pagal 2-oje lentelėje nurodytus indeksus. Rezultatai pateikti 8-toje lentelėje.

20

8 lentelė

	Aktyvaus ingrediento dozė (g/10 a)	Herbicidinis poveikis			
		Ec	Se	So	Al
Junginio Nr.					
1.	6,3	5	5	5	5
6.	6,3	4	5	5	5
17.	6,3	4	4	5	5
18.	6,3	5	5	5	5
19.	6,3	4	5	5	5
20.	6,3	5	5	5	5
21.	6,3	4	3	5	5
22.	6,3	5	5	5	5
23.	6,3	3	4	5	5
24.	6,3	4	4	5	5

8 lentelė (tęsinys)

	Aktyvaus ingredien- to dozė (g/10 a)	Herbicidinis poveikis			
		Ec	Se	So	Al
Palyginamasis junginys Nr.					
1.	6,3	0	0	0	0
2.	6.3	0	0	1	0
3.	6,3	0	0	0	0
4.	6,3	0	0	0	0
5.	6.3	0	0	1	0

5 **8 bandymas (herbicidinis bandymas su viksvuole kaip
daugiamete piktžole)**

10 Į indą, pripildytą žemių (paviršiaus plotas 100 cm²),
buvo pasodinti viksvuolės (Cr) gumbai ir padengti 1 cm
žemių sluoksniu. Indas buvo laikomas šiltnamyje 20-30°C
temperatūroje iki keturių lapų augimo stadijos, o tada
iš anksto nustatytos drėkstančių miltelių pagal 1 kom-
pozicijos pavyzdį kiekis buvo atskiestas vandeniu ir
apipurkštas ant lapų. Įvertinimas buvo atliekamas 20-tą
15 dieną po apdorojimo pagal 2-oje lentelėje pateiktus
indeksus. Rezultatai pateikti 9-toje lentelėje.

9 lentelė

Junginys Nr.	Aktyvaus ingrediento dozė (g/10 a)	Herbicidinis poveikis
		Cr
1.	25	5
	6,3	4
6.	25	4
	6,3	4
7.	25	4
	6,3	3
10.	25	4
	6,3	3
11.	25	4
	6,3	3
12.	25	5
	6,3	4
14.	25	4
	6,3	4
17.	25	5
	6,3	4
18.	25	5
	6,3	4
19.	25	5
	6,3	5
20.	25	5
	6,3	4
21.	25	5
	6,3	4
22.	25	5
	6,3	5
23.	25	4
	6,3	4

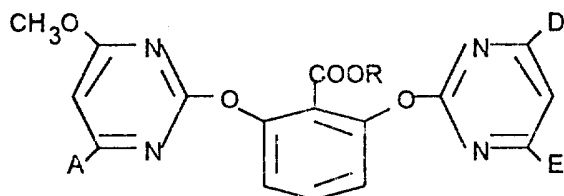
Palyginamasis junginys Nr.	Aktyvaus ingrediento dozė (g/10 a)	Herbicidinis poveikis
		Cr
1.	25	0
	6,3	0
2.	25	0
	6,3	0
3.	25	0
	6,3	0
4.	25	0
	6,3	0
5.	25	0
	6,3	0

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Pirimidino darinys, kurio formulė yra:

5

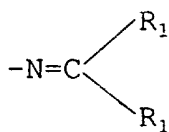
10



(I),

15

kurioje R yra vandenilio atomas, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_n\text{R}_1$ (kurioje R_1 yra žemesniojo alkilo grupė, n yra sveikas skaičius nuo 0 iki 2) arba



20

25

(kurioje kiekvienas R_1 yra žemesniojo alkilo grupė), A yra chloro atomas arba metoksi grupė, o kiekvienos iš D ir E, kurie gali būti tokie patys arba skirtingi, yra vandenilio atomas, halogeno atomas, žemesniojo alkilo grupė, žemesniojo alkoksilo grupė arba halogenu pakeista žemesniojo alkoksilo grupė, arba jo druska.

30

2. Pirimidino darinys pagal 1 punktą, b e s i s k i - r i a n t i s tuo, kad jame kiekvienas iš D ir E, kurie gali būti tokie patys arba skirtingi, yra vandenilio atomas, metoksi grupė arba etoksi grupė, arba jo druska.

35

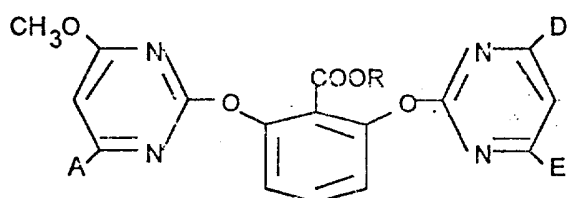
3. Pirimidino darinys pagal 1 punktą, b e s i s k i - r i a n t i s tuo, kad jame kiekvienas iš D ir E, kurie gali būti tokie patys arba skirtingi, yra vandenilio atomas arba metoksi grupė, arba jo druska.

4. Pirimidino darinys pagal 1 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad jame A yra metoksi grupė ir
kiekvienas iš D ir E yra metoksi grupė, arba jo druska.
- 5 5. Pirimidino darinys pagal bet kurį iš 1-4 punktų,
b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jame R yra
vandenilio atomas, arba jo druska.
- 10 6. Pirimidino darinys pagal bet kurį iš 1-4 punktų,
b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jame R yra
 $-C_2H_4SCH_3$, $-C_2H_4SC_2H_5$, $-C_2H_4SOC_2H_5$ arba $C_2H_4SO_2C_2H_5$, arba jo
druska.
- 15 7. Pirimidino darinys pagal bet kurį iš 1-6 punktų,
b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jo druska yra
šarminio metalo druska, žemės šarminio metalo druska,
pereinamojo metalo druska arba organinė amonio druska.
- 20 8. Pirimidino darinys pagal bet kurį iš 1-6 punktų,
b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jo druska yra
trietanolamino druska, amonio druska, natrio druska,
kalio druska arba kalcio druska.
- 25 9. Pirimidino darinys pagal 1 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad jis yra 2,6-bis[(4,6-
dimetoksipirimidin-2-il)oksi]benzoinė rūgštis, izopro-
pilamonio 2,6-bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)oksi]ben-
zoatas, natrio 2,6-bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)ok-
si]benzoatas, tris(2-hidroksietil)amonio 2,6-bis[4,6-
30 dimetoksipirimidin-2-il)oksi]benzoatas, bis (2-hidrok-
sietil) amonio 2,6-bis[(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)ok-
si]benzoatas, kalcio bis {2,6-bis[(4,6-dimetoksipiri-
midin-2-il)oksi]benzoatas} arba amonio 2,6-bis[4,6-di-
metoksipirimidin-2-il)oksi]benzoatas.
- 35 10. Herbicidinė kompozicija, b e s i s k i r i a n t i
tuo, kad jos sudėtyje yra herbicidiškai efektyvus

I formulės pirimidino darinio arba jo druskos, apibrėžtų 1 punkte, kiekis ir žemės ūkio adjuvantas.

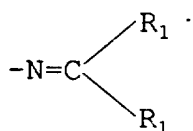
11. Piktžolių naikinimo būdas, b e s i s k i r i a n -
t i s tuo, kad į jį įeina I formulės pirimidino
darinio arba jo druskos, apibrėžtų 1 punkte, herbi-
cidiškai efektyvaus kiekio panaudojimas vietoje, kurią
reikia apsaugoti nuo piktžolių.

12. Pirimidino darinio, kurio formulė:



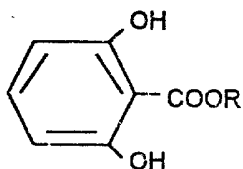
(I),

kurioje R yra vandenilio atomas, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_n\text{R}_1$ (kur R_1
yra žemesniojo alkilo grupė, n yra sveikas skaičius nuo
0 iki 2) arba



(kur R_1 yra žemesniojo alkilo grupė), A yra chloro
atomas arba metoksi grupė ir kiekvienas D ir E, kurie
gali būti tokie patys arba skirtingi, yra vandenilio
atomas, halogeno atomas, žemesniojo alkilo grupė, žė-
mesniojo alkoksi grupė arba halogenu pakeista alkoksi
grupė, gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo,
kad 2,6-dihidroksibenzoinės rūgšties esteris, kurio
formulė:

5

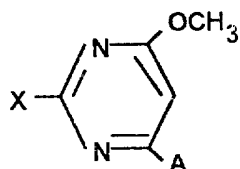


(2),

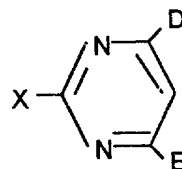
10

kurioje R yra toks, kaip apibrėžta aukščiau, reaguoja su 2- pakeistu- 4,6-dipakeistu pirimidinu, kurio formulė:

15



(3) ir/arba



(4),

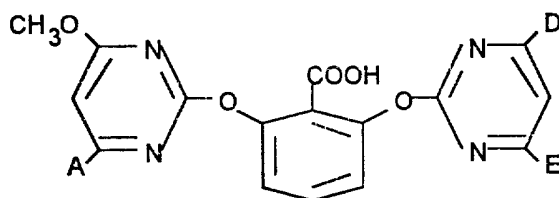
20

kuriose A, D ir E yra tokie, kaip apibrėžta aukščiau, ir X yra halogeno atomas, alkilsulfonilo grupė arba benzilsulfonilo grupė, dalyvaujant bazei.

25

13. 2,6-Bis[(4,6-dipakeisto pirimidin-2-il)oksi]benzoinės rūgštis, kurios formulė:

30



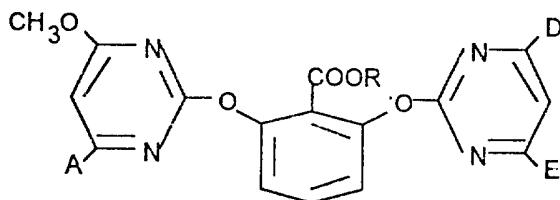
(I'),

35

kurioje A yra chloro atomas arba metoksi grupė, o kiekvienas iš D ir E, kurie yra tokie pat arba skirtingi, yra vandenilio atomas, halogeno atomas, žemesniojo alkilo grupė, žemesniojo alkoksilo grupė arba

halogenu pakeista alkoksi grupė, gavimo būdas, b e s i-
s k i r i a n t i s tuo, kad i j i įeina junginio, kurio
formulė:

5



(5),

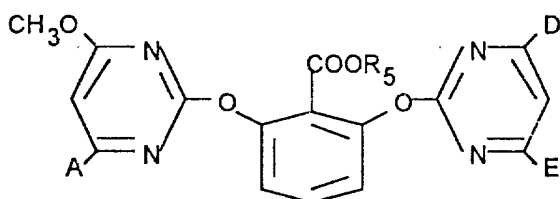
10

karboksilo apsaugotos grupės, parinktos iš grupės, su-
sidedančios iš žemesniojo alkiltioetilo grupės, me-
toksibenzilo grupės ir trimetilsililetilo grupės, hid-
rolizė, hidrinimas arba karboksilo apsauginės grupės
nuėmimas.

15

14. Junginio, kurio formulė:

20

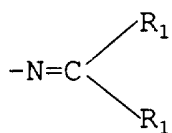


(I''),

25

kurioje R yra $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SR}_1$ (kurioje R_1 yra žemesniojo
alkilo grupė) arba

30

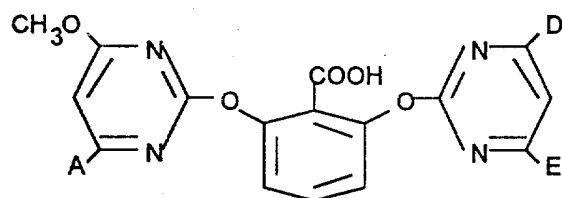


35

(kurioje kiekvienas R_1 yra žemesniojo alkilo grupė), A
yra chloro atomas arba metoksi grupė, ir kiekvienas iš
D ir E, kurie gali būti tokie pat arba skirtingi, yra
vandenilio atomas, halogeno atomas, žemesniojo alkilo

grupė, žemesniojo alkoksilo grupė, gavimo būdas, b e -
 s i s k i r i a n t i s tuo, kad į ją įeina 2,6-
 bis[(4,6-dipakeisto pirimidin-2-il)oksi]]benzoinės
 rūgštis, kurios formulė:

5



(I'),

10

kurioje A, D ir E yra tokie, kaip apibrėžta aukščiau,
 esterifikacija alkilinančia medžiaga arba alkoholiu.