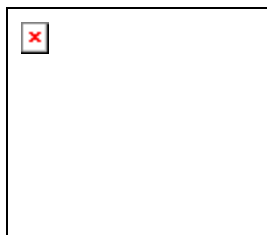


Винахід стосується гербіцидів, зокрема, гербіцидів для вибіркової боротьби з бур'янами і бур'янистими травами в корисних рослинах.

З різних джерел відомо, що деякі бензоїлпіразоли мають гербіцидні властивості. Так у німецькій викладеній заявці DOS 2513750 описані 1-алкіл-4-бензоїл-5-гідроксипіразоли і 1-алкіл-4-бензоїл-5-тіопіразоли у фенільному кільці яких переважно знаходиться один або два замісники. В якості переважного замісника в положенні 2 поряд з воднем слід згадати бром, хлор, йод, метил або нітрогрупу, у положенні 4-хлор, метокси-, метилсульфоніл- і нітрогрупу, а також у положенні 5-метил. Гідрокси- або тіо-група в описаних там сполуках також заміщена різними замісниками, такими як ацил. У J55033-45 згадуються інші 5-гідроксипіразоли і 5-тіопіразоли, в яких гідрокси- або тіо-група заміщена принципово іншими залишками. US 4643757 описує гербіциди, якими є 1-метил-4-бензоїлпіразоли, що переважно в положенні 2 фенільного кільця мають галоген, нітрогрупу або сульфонілметил, у положенні 3-водень, галоген або метил і в положенні 4-галоген або сульфонілметил. В EP-A 0203428 описані гербіциди, такі як 1-алкіл-4-бензоїлпіразоли, що переважно в положенні 2 фенільного кільця мають галоген або метил, у положенні 3-водень або метил і в положенні 4-галоген або сульфонілметил.

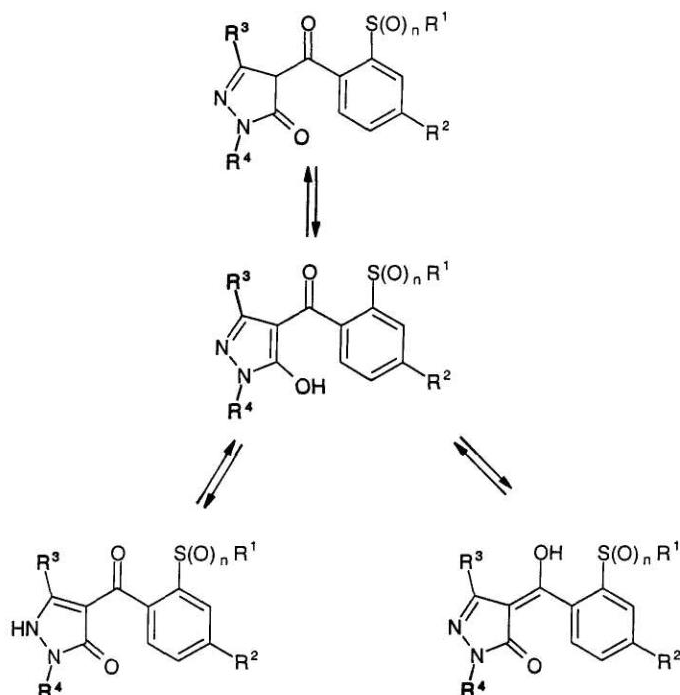
Сполуки, відомі з цих публікацій, все ж таки виявляють недостатню гербіцидну активність і/або недостатню сумісність з культурними рослинами. Задачею даного винаходу є одержання сполук з гербіцидною активністю з поліпшеними у порівнянні з відомими сполуками - гербіцидними властивостями, а також з поліпшеною сумісністю з культурними рослинами.

Встановлено, що деякі 4-бензоїлпіразоли, що мають певні замісники в певних положеннях, особливо придатні як гербіциди. Тому предметом даного винаходу є сполуки формули (I) або їх солі



де
 R^1 є метилом або етилом,
 R^2 є трифторметилом,
 R^3 є воднем, метилом або етилом,
 R^4 є метилом, етилом або н-пропілом,
 R^5 є воднем, (C_1-C_6) -алкілкарбонілметилом, (C_1-C_4) -алкілсульфонілом, фенілсульфонілом, бензилом, бензоїлметилом, (C_1-C_3) -алкілсульфонілом заміщеним одним або декількома атомами галогену, фенілсульфонілом заміщеним одним або декількома метилами або галогенами, бензилом заміщеним галогеном, нітро- або метоксигрупою або бензоїлметилом заміщеним одним або декількома галогенами, метилами, нітро- або метоксигрупами, і
 $n \in 0, 1$ або 2.

У випадку, коли R^5 є воднем, сполуки формули (I) згідно з даним винаходом, в залежності від зовнішніх умов, таких як розчинник і величина pH, можуть існувати в різних таутомерних формах:



У залежності від типу замісників сполуки формули (I) містять один кислотний протон, що може видалятися за рахунок взаємодії з основою. Як основи придатні, наприклад, гідриди, гідроксиди і карбонати

літію, натрію, калію, магнію і кальцію, а також аміак і органічні аміни, такі як триетиламін і піридин. Одержані таким чином солі також є предметом винаходу.

У формулі (I) і всіх наступних формулах алкільні залишки з більш ніж двома атомами вуглецю можуть бути розгалуженими і нерозгалуженими. Алкільними залишками є, наприклад, метил, етил, н- або ізо-пропіл, н-, ізо-, тре- або 2-бутил, пентили, гексили, такі як н-гексил, ізо-гексил і 1,3-диметилбутил. Галоген означає фтор, хлор, бром або йод. Тозил - це 4-метилфенілсульфоніл.

Якщо група багаторазово заміщена, то під цим слід розуміти те, що ця група має один або декілька однакових або різних з названих замісників.

Сполуки загальної формули (I) можуть існувати, в залежності від типу замісників і їх розташування у вигляді стереоізомерів. Якщо, наприклад, присутній один або кілька асиметричних атомів вуглецю, то можуть існувати енантіомери або діастереомери. Стереоізомери можна виділити із сумішей, що утворюються при синтезі використовуючи звичайні методи розділення, наприклад, методом хроматографічного розділення. Також стереоізомери можна одержати за рахунок використання стереоселективних реакцій із застосуванням оптичноактивних вихідних і/або допоміжних речовин. Винахід стосується також усіх стереоізомерів і їхніх сумішей, що охоплюються загальною формулою (I), але не визначені окремо.

Особливий інтерес представляють сполуки загальної формули (I), в яких n дорівнює 2.

Переважаючими є сполуки загальної формули (I), в якій R^1 є метилом, а R^3 є воднем або метилом.

Переважаючими є також сполуки загальної формули (I), де R^4 є метилом або етилом. Особливо переважаючими є сполуки загальної формули (I), в якій R^5 є метилсульфонілом, етилсульфонілом, н-пропілсульфонілом, фенілсульфонілом, 4-метилфенілсульфонілом, бензиллом, бензоїлметилом, нітробензоїлметилом або 4-фторбензоїлметилом.

Також особливо переважаючими є сполуки загальної формули (I), в якій R^5 є воднем.

Особливо переважаючими є сполуки загальної формули (I), в якій R^3 є метилом.

В усіх формулах, зазначених далі, замісники і символи, якщо нічого іншого не вказано, мають ті ж значення, як зазначено для формули (I).

Сполуки згідно з даним винаходом, в яких R^5 є воднем, можна, наприклад, одержати використовуючи методику приведену на схемі 1 і відому з DOS 2513750, шляхом взаємодії галогеніду бензойної кислоти з піразолоном в присутності основи або за способом приведеним на схемі 2 і який описаний в EP-A 0186117, шляхом взаємодії галогеніду бензойної кислоти з піразолоном в присутності основи і наступного перетворення.

Схема 1

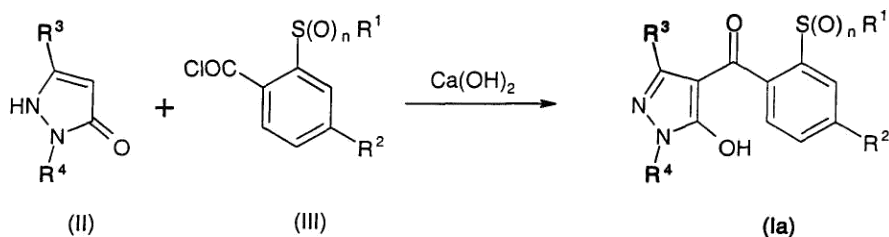
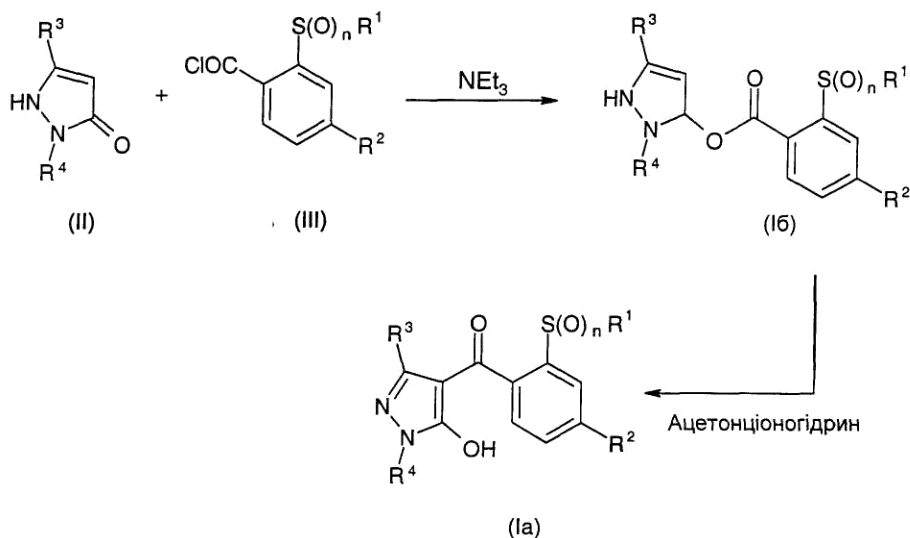
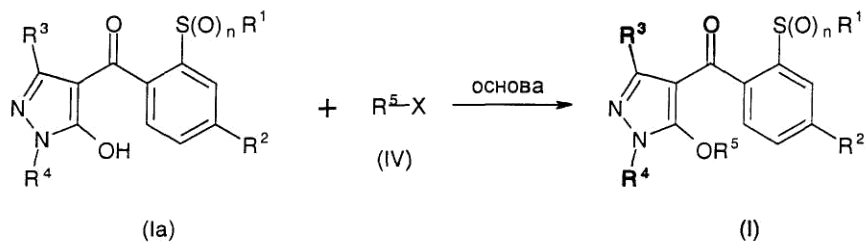


Схема 2



Для одержання сполук згідно з даним винаходом, в яких R^5 має інші значення відмінні від водню, доцільніше використовувати схему 3, з сполук одержаних за схемами 1 або 2, шляхом реакції з підходящим ацилюючим агентом R^5-X в присутності основи, де X в групі, що відходить, є атомом галогену.

Схема 3



Необхідні сполуки, використовувані у вищенаведених схемах, є або комерційно доступними продуктами, або речовинами, що синтезуються за відомими методами. Так піразолони формули (II) можна, наприклад, одержати по методикам, описаним в EP-A 0240001 і J. Prakt. Chem. 315, 382 (1973), а бензоїлхлориди формули (III) - по методикам описаним в EP-A 0527036.

Сполуки формули (I) відповідно до даного винаходу виявляють добру гербіцидну активність проти широкого спектра економічно важливих одно- і дводольних шкідливих рослин. Біологічно активні речовини добре справляються навіть із важкопридушуваними багаторічними бур'янами, що дають паростки з кореневищ або інших постійних органів. При цьому, як правило, не важливо, чи використовуються ці речовини до посіву, перед появою сходів або після появи сходів. Зокрема, наведемо, наприклад, деяких представників флори одно- і дводольних бур'янів, які можна контролювати за допомогою сполук згідно з даним винаходом, не обмежуючи цим згадуванням їх використання лише для визначених видів рослин. З боку однодольних видів бур'янів добре придушуються, наприклад, овес, плевел, лисохвіст, канарійочник, ежовник, росичка, щетинник, а також види ситі з групи однолітніх і з боку багаторічних видів пирій, свинорой, імперата, а також сорго і багаторічні види ситі. Для дводольних видів бур'янів спектр впливу поширюється на такі види, як подмаренник, фіалка, вероніка, яснотка, звездчатка, амарант, гірчиця, іпомея, сида, ромашка і канатик з боку однолітніх рослин, а також в'юнок, бодяг, щавель і полинь з боку багаторічних бур'янів. При специфічних умовах оброблення сільськогосподарських культур шкідливі рослини, що зустрічаються в рисі, такі як, наприклад, ежовник, стрелолист, частуха, болотниця (ситняг), очерет і сить також добре придушуються біологічно активними речовинами відповідно до даного винаходу. Якщо сполуки відповідно до даного винаходу застосовуються на поверхні ґрунту до появи проростків, то проростання паростків бур'янів або придушується повністю або бур'яни виростають до стадії зародку листка, тоді все ж таки їхній ріст припиняється і, зрештою, через три-чотири тижні вони повністю гинуть. При нанесенні біологічно активних речовин на зелені частини рослин після появи сходів, після обробки відбувається помітно відбуття припинення росту, і бур'яни залишаються на тій стадії росту, що була до моменту використання препарату, або через якийсь час повністю гинуть, так що цим способом дуже рано і на тривалий час усувається шкідлива для культурних рослин конкуренція з бур'янами. Зокрема, сполуки згідно з даним винаходом проявляють значний вплив на метлицю звичайну, лободу звичайну, яснотку пурпурову, горець в'юнковий, мокрицю, вероніку плющелисту, вероніку перську, фіалку триколірну і різні види амаранту, подмаренника і прутняка (кохії).

Хоча сполуки згідно з даним винаходом проявляють відмінну гербіцидну активність проти одно- і дводольних бур'янів, культурні рослини економічно значимих культур, таких як, наприклад, пшениця, ячмінь, жито, рис, кукурудза, цукровий буряк, бавовна і соя, практично не зачіпаються або зачіпаються незначно. Зокрема, вони показали відмінну сумісність із зерновими культурами, такими як пшениця, ячмінь і кукурудза, особливо з пшеницею. Тому ці сполуки особливо придатні для вибіркової боротьби з небажаним ростом рослин у сільськогосподарському виробництві корисних культур або в декоративному рослинництві.

Унаслідок своїх гербіцидних властивостей ці сполуки можуть використовуватися також для боротьби зі шкідливими рослинами в культурах відомих або генетичноудосконалених рослин. Трансгенні рослини відрізняються, як правило, особливо вигідними властивостями, наприклад стійкістю до певних пестицидів, насамперед до деяких гербіцидів, стійкістю до хвороб рослин і до збудників хвороб рослин, таких як деякі комахи або мікроорганізми, такі як гриби, бактерії або віруси. Інші особливі властивості стосуються, наприклад, продукту врожаю щодо кількості, якості, придатності до збереження, складу і особливих інгредієнтів. Так відомі трансгенні рослини з підвищеним змістом крохмалю або зміненою якістю крохмалю або рослини з іншим складом жирних кислот у продукті врожаю.

Переважає застосування сполук формули (I) згідно з даним винаходом або їх солей для економічно значимих трансгенних культур корисних рослин і декоративних рослин, наприклад, для зернових культур, таких як пшениця, ячмінь, жито, овес, просо, рис, маніок і кукурудза, а також культур цукрового буряка, бавовни, сої, рапсу, картоплі, томатів, гороху і інших видів овочів. Переважно можуть застосовуватися сполуки формули (I) як гербіциди для культур корисних рослин, що стійкі до фітотоксичного впливу гербіцидів або можуть бути зроблені стійкими в наслідок генної інженерії.

Традиційні шляхи одержання нових рослин, що виявляють модифіковані властивості у порівнянні з властивостями наявних на цей час рослин, полягають, наприклад, у класичних способах вирощування і одержання мутантів. Альтернативно, за допомогою методів генної інженерії можна одержати нові рослини зі зміненими властивостями [див., наприклад, EP-A-0221044, EP-A-0131624]. Наприклад, у декількох випадках описані

- генно-інженерні зміни культурних рослин з метою модифікації синтезуємих в рослинах крохмалів [WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806],

- трансгенні культурні рослини, що стійкі до деяких гербіцидів типу глюфозинатів [наприклад, EP-A 0242236, EP-A 0242246] або гліфозатів [WO 92/00377] або сульфонілсечовин [EP-A-0257993, US-A-5013659],

- трансгенні культурні рослини, наприклад, бавовна, із здатністю продукувати токсини *Badillus thuringiensis* (Bt-токсини), що додають рослинам стійкості до деяких шкідників [EP-A 0142924, EP-A

- трансгенні культурні рослини з модифікованим складом жирних кислот [WO 91/13972].

Численні технології молекулярної біології, за допомогою яких можна створювати трансгенні рослини зі зміненими властивостями, у принципі відомі: [див., наприклад, Самбрук і інші, (Sambrook et al.), 1989, Молекулярне Вегетативне Розмноження (Molecular Cloning), Лабораторний Довідник (A Laboratory Manual), 2-е видання. Лабораторна Преса Колд Спринг Харбор, Колд Спринг Харбор, Нью-Йорк (Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY); або Віннакер «Гени і клони» (Winnacker «Gene und Klone»), ВКХ Вайнхайм (VCH Weinheim) 2-е видання, 1966 або Крістоу «Напрямки в Науці про Рослини» (Christou «Trends in Plant Science») 1 (1996) 423-431]. Для такого роду генетичних маніпуляцій молекули нуклеїнових кислот можуть вбудовуватись в плазміді, що викликають мутагенез або послідовну зміну за рахунок рекомбінації ДНК-послідовностей. За допомогою вищезгаданих стандартних методів можна, наприклад, замінити основи, видалити частину послідовності або ввести природні або синтетичні послідовності. Для з'єднання фрагментів ДНК одна з однією можна прикріпити до фрагментів адаптори або лінкери.

Одержання клітин рослин із зниженою активністю генного продукту може досягатися за рахунок експресії, щонайменше, однієї відповідної антисмислової РНК, однієї смислової РНК для досягнення ефекту косупресії (взаємного придушення) або експресії, щонайменше, одного відповідним чином сконструйованого рибозиму, що розщеплює специфічний транскрипт вищезгаданого генного продукту.

Для цього можуть застосовуватися як молекули ДНК, що охоплюють усю закодовану послідовність генного продукту, включаючи можливо існуючі бічні фрагменти послідовності, так і молекули ДНК, що охоплюють тільки частину кодуєчої послідовності, причому ця частина повинна мати достатню довжину, щоб бути причиною антисмислового ефекту в клітинах. Також можливе використання послідовностей ДНК, що проявляють високий ступінь подібності з закодованою послідовністю генного продукту, але не є цілком ідентичними.

У випадку експресії молекул нуклеїнових кислот у рослинах синтетичний білок може бути локалізований у будь-якому місці рослинної клітини. Але щоб досягти локалізації у визначеному місці, можна, наприклад, кодуєчу ділянку з'єднати з послідовностями ДНК, що забезпечують локалізацію у визначеному місці. Такого роду послідовності відомі фахівцям [див., наприклад, Браун і інші, ЕМБО Дж. (Braun et al., EMBO J.) 11 (1992), 3219-3227; Вольтер і інші, Прок. Натл. Акад. Сай. США (Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sei. USA), 85 (1988), 846-850; Зонневальд і інші, Плант Дж. (Sonnewald et al., Plant J.) 1 (1991), 95-106].

Клітини трансгенних рослин відповідно до відомих технологій можуть регенеруватися у цілі рослин. У випадку трансгенних рослин у принципі мова може йти про рослини якого завгодно виду, тобто як про однодольні, так і про дводольні рослини. Так можуть бути придбані трансгенні рослини, що мають змінені властивості за рахунок супер-експресії, супресії або інгібування гомологічних (=природних) генів або послідовностей генів або за рахунок експресії гетерологічних (=чужорідних) генів або послідовностей генів.

При використанні біологічно активних речовин відповідно до даного винаходу в трансгенних культурах поряд із впливом, що має місце на інші культури, часто з'являється дія на шкідливі рослини, що є специфічною при використанні у відповідній трансгенній культурі, наприклад, змінений або спеціально розширений спектр бур'янів, з якими можна боротися, змінена використовуваної кількості препарату, що може застосовуватися при обробці, переважно гарна сумісність з гербіцидами, до яких стійкі трансгенні культури, а також вплив на ріст і врожай трансгенних культурних рослин. Предметом винаходу тому також є застосування сполук відповідно до винаходу як гербіцидів для боротьби зі шкідливими рослинами в трансгенних культурних рослинах.

На додаток до цього, речовини відповідно до даного винаходу мають прекрасні властивості, що полягають у регулюванні росту культурних рослин. Вони діють як регулятори обміну речовин рослини і можуть тим самим використовуватися для цілеспрямованого впливу на складові частини рослини і для покращення збору врожаю, наприклад, за рахунок викликання десикації й зменшення росту рослин. Тому вони годяться також для загального регулювання і затримки небажаного вегетативного росту, не вбиваючи при цьому рослини. Затримка вегетативного росту багатьох одно- і дводольних культур відіграє важливу роль, тому що цим шляхом можна скоротити час зберігання на складі або цілком перешкодити цьому.

Сполуки відповідно до даного винаходу можуть застосовуватися у вигляді порошків для розпилення, концентратів для емульсій, розчинів для обприскування, засобів для обпилення і гранулятів у рецептурах одержаних звичайним чином. Іншим предметом винаходу є також гербіцидні засоби, що містять сполуки формули (I). Сполуки формули (I) можуть входити в різні рецептури, у залежності від заданих біологічних і/або фізико-хімічних параметрів. Як можливі рецептури приймаються до уваги: порошок для розпилення (WP), розчинний у воді порошок (SP), розчинні у воді концентрати, здатні до емульгування концентрати (EC), емульсії (EW), такі як емульсії типу масло-у-воді і вода-у-маслі, розчини для обприскування, концентрати для суспензій (SC), дисперсії на основі олії або на основі води, розчини, що змішуються з маслами, засоби для обпилення (DP), капсульні суспензії (CS), протруйники, грануляти для внесення в ґрунт, грануляти (GR) у формі мікрогранул, грануляти для розпилення, адсорбційні грануляти, здатні до диспергування у воді грануляти (WG), розчинні у воді грануляти (SG), ULW-рецептури, мікрокапсули і воски. Ці окремі типи рецептур у принципі відомі і описані, наприклад, у: [Віннакер-Кюхлер, «Хімічна технологія», т.7, вид-во Ц. Хаузер Мюнхен, 4-е вид. (Winnacker-Kuchler «Chemische Technologie», Band 7, C. Hauser Verlag Munchen, 4 Aufl.), 1986, Ваде ван Валькенбург, «Рецептури Пестицидів» Марсель Деккер, Нью-Йорк (Wade van Valkenburg, «Pesticide Formulations», Marcel Dekker, N.Y.), 1973; Довідник «Сушіння розпиленням», 3-е вид. («Spray Drying» Handbook, 3rd Ed.) 1979, Г. Гудвін Лтд. Лондон (G. Goodwin Ltd. London)].

Необхідні допоміжні засоби для рецептур, такі як інертні матеріали, поверхнево-активні речовини, розчинники і інші добавки також відомі і, наприклад, описані у [Ваткінс (Watkins), «Довідник Розріджувачів і Носіїв для Інсектицидних Рецептур», 2-е вид. («Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers», 2nd Ed.), Дартанд Букс, Калдвелл Н. Дж., Х.в.Олпен «Введення в Колоїдну Хімію Глин», 2-е вид. (Dartand Books, Caldwell N.J., H.v.Olpen, «Introduction to Clay Colloid Chemistry», 2nd Ed.), Дж.Дж. Уїлі & Санз, Нью-Йорк (J.J.Wiley & Sons, N.Y.); К. Марсден, «Довідник Розчинників», 2-е вид., Інтерсайенс, Нью-Йорк 1963 (C.Marsden, «Solvents Guide», 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963); Мак-Катчеон «Щорічне видання по

Детергентам і Емульгаторам», МК Пабл. Корп., Ріджвуд Н.Дж. (Mccutcheon's «Detergents and Emulsifiers Annual», MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.); Сіслі і Вуд, «Енциклопедія Поверхнево-активних Речовин, УПАВШИ», Кім. Пабл. До. Інк., Нью-Йорк 1964 (Sisley and Wood, «Encyclopedia of Surface Active Agents», Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964); Шенфельдт «Поверхнево-активні адукти оксиду етилену», Вісе. Ферлагерезель., Штутгарт 1976 (Schonfeldt «Grenzflächenactive Äthylenoxidaddukte», Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976); Виннакер-Кюхлер «Хімічна технологія» (Winnacker-Kuchler) «Chemische Technologie» т.7, вид-во, Ц. Хаузер Мюнхен, 4-е вид. 1986].

Порошки для розпилення є препаратами, що рівномірно диспергуються у воді, що містять крім біологічно активної речовини, розріджувача або інертної речовини ще поверхнево-активні речовини (ПАР) іонного і/або неіонного типу (змочувач, диспергатор), наприклад, поліоксиетильовані алкілфеноли, поліоксиетильовані жирні спирти, поліоксиетильовані жирні аміни, сульфати естерів жирних спиртів і полігліколей, алкансульфонати, алкілбензолсульфонати, 2,2¹-динафтилметан-6,6¹-дисульфокислий натрій, лігнінсульфокислий натрій, дибутилнафталінсульфокислий натрій або також олеїлметилтауринокислий натрій. Для одержання порошоків для розпилення гербіцидно активну речовину, наприклад, тонко подрібнюють у звичайній апаратурі, такій як молоткові млини, ударні млини із ситами і крильчаткою і струминні млини і одночасно із подрібнюванням або після нього змішують з допоміжними засобами, що входять у рецептуру.

Здатні до емульгування концентрати одержують шляхом розчинення біологічно активної речовини в органічному розчиннику, наприклад, у бутанолі, циклогексанолі, ДМФА, ксилолі або також у висококиплячих ароматичних вуглеводнях або вуглеводнях або сумішах цих розчинників при додаванні одного або декількох ПАР іонного і/або неіонного типу (емульгатори). У якості емульгаторів можуть, наприклад, застосовуватися: кальцієві солі алкіларилсульфокислот, такі як кальцію додецилбензолсульфонат, або неіонні емульгатори, такі як естери полігліколей і жирних кислот, етери алкіларилполігліколей, етери жирних спиртів і полігліколей, продукти конденсації пропіленоксиду і етиленоксиду, алкілполіетери, естери сорбіту, такі як естери сорбіту і жирних кислот або естери поліоксиетилensorбіту, такі як естери поліоксиетилensorбіту і жирних кислот.

Засоби для обпилення одержують шляхом розмелювання біологічно активної речовини разом з тонко подрібненими твердими речовинами, наприклад, тальком, природними глинами, такими як каолін, бентоніт і пірофіліт, або діатомовою землею. Здатні до суспендування концентрати можуть бути на водній або масляній основі. Їх можна одержати, наприклад, шляхом мокрого розмелювання за допомогою стандартних бісерних млинів і в разі потреби з добавкою ПАР, таких як, наприклад, уже були зазначені для інших типів рецептур.

Емульсії, наприклад, емульсії типу масло-у-воді (EW) можна одержати, наприклад, за допомогою мішалок, колоїдних млинів і/або статичних змішувачів при використанні водних органічних розчинників і в разі потреби ПАР, таких що вже були зазначені для інших типів рецептур.

Грануляти можна одержати або шляхом напilenня біологічноактивної речовини на здатний адсорбувати гранулюваний інертний матеріал або шляхом нанесення концентрату біологічно активної речовини за допомогою клеючих засобів, наприклад, полівінілового спирту, поліакриловокислого натрію або також мінеральних олій на поверхню носіїв, таких як пісок, каолініт або гранулюваний інертний матеріал. Також підходящі біологічноактивні речовини можна гранулювати звичайним способом, що використовується у виробництві гранульованих добрив, при бажанні у суміші з добривами. Здатні до диспергування у воді грануляти, як правило, одержують звичайними способами, такими як сушіння розпиленням, гранулювання в киплячому шарі, тарілчасте гранулювання, змішування за допомогою високошвидкісних змішувачів і екструзія без твердого інертного матеріалу.

Про одержання різного типу гранулятів див., наприклад, методи, описані в [Довідник «Сушіння розпиленням», 3-е вид. 1979, Г. Гудвін Лтд. Лондон «Sprey-Drying» Handbook 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; Дж. И. Браунінг, «Агломерація», Хімічний продукт і Технологія 1967, стор. 147 і наступні («J.E.Browning, «Agglomeration», Chemical and Engineering); «Довідник хіміка-технолога Перрі», 5вид., МакГро-Хілл, Нью-Йорк 1973, стор.8-57 («Perry's Chemical Engineer's Handbook», 5th Ed., McGraw-Hill, New York)]. Про інші подробиці одержання рецептур засобів захисту рослин [див., наприклад, у Г.К. Клінгман «Наука про контроль росту бур'янів» (G.C.Klingman «Weed Control as a Science»), Джон Уілі & Санз, Інк., Нью-Йорк, 1961, стор.81-96 (John Wiley and Sons, Inc., New York.) і Дж. Д. Фрейер, С.А. Еванс «Довідник по контролі росту бур'янів», 5вид., Наукові Публікації Блеквелл, Оксфорд, 1968, стор.101-103 (J.D.Freyer, S.A.Evans, «Weed Control Handbook», 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford)].

Агрохімічні рецептури містять, як правило, від 0,1 до 99ваг.%, особливо від 0,1 до 95ваг.% біологічно активної речовини формули (I). У порошках для розпилення концентрація біологічно активної речовини становить приблизно 10-99ваг.% , залишок до 100ваг.% становлять звичайні компоненти рецептур. В здатних до емульгування концентратах концентрація біологічноактивної речовини може становити приблизно від 1 до 90, переважно від 5 до 80ваг.%. Пилеподібні склади містять від 1 до 30ваг.% біологічноактивної речовини, краще не менш ніж 5-20ваг.% біологічноактивної речовини, розчини для обприскування містять приблизно від 0,05 до 80, краще від 2 до 50 ваг. % біологічноактивної речовини. У випадку здатних до диспергування у воді гранулятів вміст біологічноактивної речовини частково залежить від того, чи є біологічноактивна речовина рідкою або твердою і які допоміжні засоби і наповнювачі використовуються при гранулюванні. У здатних до диспергування у воді гранулятів вміст біологічно активної речовини знаходиться в межах від 1 до 95ваг.%, краще від 10 до 80ваг.%.

Поряд з цим названі рецептури біологічноактивних речовин містять у разі потреби звичайні засоби: засіб, що підвищує адгезію, змочувальний засіб, диспергатор, емульгатор, засіб, що поліпшує проникнення, консервант, антифриз і розчинник, наповнювачі і барвники, сповільнювач випаровування і засіб, що впливає на величину рН і в'язкість.

На основі цих рецептур можна одержати також комбінації з іншими речовинами, що діють як пестициди, такі як інсектициди, акарициди, гербіциди, фунгіциди, а також з добривами і/або регуляторами росту, наприклад, у формі готових рецептур або в якості суміші, одержуваної в резервуарі.

В якості партнера для комбінування з біологічноактивними речовинами відповідно до даного винаходу в

рецептурах сумішей або в сумішах, одержуваних у резервуарі можуть бути використані, наприклад, відомі біологічноактивні речовини, що описані в [Дослідження Бур'янів (Weed Research) 26, 441-445 (1986) або Посібнику з Пестицидів «The Pesticide Manual» 11^е вид., Британська Рада по Захисту Врожаю (The British Crop Protection Council) і Королівське Наукове Хімічне Спільнство (the Royal Soc. of Chemistry), 1997] і цитованої в них літературі. Як відомі гербіциди, що можуть комбінуватися з сполуками формули (I), варто назвати, наприклад, наступні біологічноактивні речовини (Примітка: сполуки названі або «звичайними назвами» відповідно до правил Міжнародної організації по стандартизації (ISO), або хімічними назвами, у разі потреби разом із звичайним кодовим номером):

ацетохлор; ацифлуорфен; аклоніфен; АХН 7088, тобто [[1-[5-[2-хлор-4-(трифторметил)фенокси]-2-нітрофеніл]-2-метоксиетиліден]аміно]окси]оцтова кислота і її метиловий естер, алахлор; аллоксидим; аметрин; амідосульфурон; амітрол; АМС, тобто сульфамат амонію; анілофос; азулам; атразин; азимсульфурон (DPX-A8947); азіпротрин; барбан; BAS 516 Н, тобто 5-фтор-2-феніл-4Н-3,1-бензоксазин-4-он; беназолін; бенфлуралін; бенфурезат; бенсульфуронметил; бенсулід; бентазон; бензофенап; бензофлуор; бензоіпроп-етил; бензтиазурон; біалафос; біфенокс; бромацил; бромбутид; бромфеноксим; бромоксиніл; бромурон; бумінафос; бузоксинон; бутахлор; бутаміфос; бутенахлор; бутидазол; бутралін; бутилат; кафенстрол (CH-900); карбетамід; кафентразон (ICI-A0051); CDAA, тобто 2-хлор-N,N-ди-2-пропенілацетамід; CDEC, тобто 2-хлораліловий естер діетилдитіокарбамінової кислоти; хлорметоксифен; хлорамбен; хлорацифоп-бутил, хлормезулон (ICI-A0051); хлорбромурон; хлорбуфам; хлорфенак; хлорфлурекол-метил; хлоридазон; хлоримурон етил; хлорнітрофен; хлоротолурон; хлороксурон; хлорсульфурон; хлорталь-диметил; хлортіамід; цинметилін; клетодим; клодинафоп і його естерні похідні (наприклад, клодинафоп-пропаргил); кломазон; клонепроп; клопроксидим; клопіралід; кумілурун (JC 940); ціаназин; циклоат; циклосульфамурон (AC 104); циклоксидим; циклурун; цигалофоп і його естерні похідні (наприклад, бутиловий естер, DEH-112); циперкват; ципразин; ципразол; даімурон; 2,4-DB; далапон; десмедифам; десметрин; ди-аллат; дикамба; дихлобеніл; дихлорпроп; дихлофоп і його естери, такі як дихлофоп-метил; діетатил; дифеноксурон; дифензокват; дифлуфенікан; димефурон; диметаклор; диметаметрин; диметенамід (SAN-582H); диметазон, кломазон; диметипін; диметрасульфурон; динітрамін; диносеб; динотерб; дифенамід; дипропетрин; дикват; дітіопір; діурон; DNOС; еглінацин-етил; EL 77, тобто 5-ціано-1-(1,1-диметилетил)-N-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; ендотал; EPTC; еспрокарб; еталфлуралін; етаметсульфурон-метил; етидимурон; етіозин; етофумезат; F5231, N-[2-хлор-4-фтор-5-[4-(3-фторпропіл)-4,5-дигідро-5-оксо-1Н-тетразол-1-іл]феніл]етансульфонамід; етоксифен і його естери (наприклад, етиловий естер HN-252); етобензанід (HW 52); фенопроп; феноксан, феноксапроп і феноксапроп-Р, а також їх естери (наприклад, феноксапроп-Р-етил і феноксапроп-етил; феноксидим; фенурон; флампроп-метил; флазасульфурон; флуазифоп і флуазифоп-Р і їх естери, наприклад, флуазифоп-бутил і флуазифоп-Р-бутил; флухлоралін; флуметсюлам; флуметурон; флуміхлорак і його естери (наприклад, пентиловий естер, S-23031); флуміоксазин (S-482); флуміпропін; флуоксам (KNW-739); флуородифен; флуороглікофен-етил; флупропацил (UBIC-4243); флуридон; флуорохлоридон; флуороксіпір; флуортамон; фомесафен; фозамін; фурилоксифен; глюфозинат; гліфозат; галосафен; галосульфурон і його естери (наприклад, метиловий естер, NC-319); галохитоп і його естери; галоактифоп-Р (=R-галоксифоп) і його естери; гексазинон; імізапір; імазаметабенз-метил; імазаквін і солі, такі як сіль амонію; іоксиніл; імазетаметапір; імазетапір; імазосульфурон; ізокарбамід; ізопропалін; ізопротурон; ізоурон; ізоксабен; ізоксапірифтор; карбутилат; лактофен; денасил; лінурун; MCPA; MCPB; мекопроп; мефенацет; мефлуїдид; метамітроп; метазакхлор; метам; метабензтіазурон; метазол; метоксифенон; метилдимрон; метабензурун; метабромурон; метолахлор; метозулам (XRD 511); метоксурон; метрибузин; метсульфурон-метил; МН; молінат; моналід; монолінурун; монурон; монокарбамід дигидросульфат; МТ 128, тобто 6-хлор-N-(3-хлор-2-пропеніл)-5-метил-N-феніл-3-піридазинамін; МТ 5950, тобто N-[3-хлор-4-(1-метилетил)феніл]-2-метилпентамід; напроанілід; напропамід; напталам; NC 310, тобто 4-(2,4-дихлорбензоіл)-1-метил-5-бензилоксипіразол; небурон; нікосульфурон; ніпіраклофен; нітралін; нітрофен; нітрофлуорфен; норфлуразон; орбенкарб; оризалін, оксадіаргил (RP-020630); оксадіазон; оксифлуорфен; паракварт; пебулат; пендиметалін; перфлуїдон; фенізофам; фенмедифам; піклорам; піперофос; пірибутикарб; пірифеноп-бутил; претилахлор; прімісульфурон-метил; проциазин; продіамин; профлуралін; прогліназин-етил; прометон; прометрин; пропахлор; пропаквізафоп і його естери; пропазин; профам; пропізохлор; пропізамід; просульфалін; просульфокарб; просульфурон (CGA-152005); прінахлор; піразолінат; піразон; піразосульфурон-етил; піразоксифен; піридат; піритіобак (KIH-2031); піроксофоп і його естери (наприклад, пропаргильовий естер); квінхлорак; квінмерак; квінофоп і його естерні похідні; квізалофоп і квізалофоп-Р і їх естерні похідні, наприклад, квізалофоп-етил; квізалофоп-Р-тефурил і -етил; ренридурун; римсульфурон (DPX-E 9636); S 275, тобто 2-[4-хлор-2-фтор-5-(2-пропінілокси)феніл]-4,5,6,7-тетрагідро-2Н-індазол; секбуметон; сетоксидим; сидурон; симазин; симетрин; SN 106279, тобто 2-[[7-[2-хлор-4-(трифторметил)фенокси]-2-нафталеніл]окси]пропанова кислота і її метиловий естер; сульфентразон (FMC-97285, F-6285); сульфазурон; сульфометурон-метил; сульфозат (ICI-A0224); TCA; тебутам (GCP-5544); тебутіурон; тербацил; тербукарб; тербухлор; тербуметон; тербутилазин; тербутрин; TFH 450, тобто N,N-диетил-3-[(2-етил-6-метилфент)сульфоніл]-1Н-1,2,4-триазол-1-карбоксамід; тенілхлор (NSK-850); тіазафлурун; тіазапір (Моп-13200); тідазімін (SN-24085); тіобенкарб; тіфенсульфурон-метил; тіокарбазил; тралоксидим; три-аллат; тріасульфурон; тріазофенамід; тибенурон-метил; триклопір; тридифан; триетазин; трифлуралін; трифлурсульфурон і його естери (наприклад, метиловий естер, DPX-66037); триметурон; цитодеф; вернолат; WL 110547, тобто 5-фенокси-1-[3-(трифторметил)феніл]-1Н-тетразол; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 і KIH-2023.

Для використання, в разі потреби, наявні в продажі звичайні рецептури розбавляють звичайним чином, наприклад, у випадку порошків для розпилення, здатних до емульгування концентратів, дисперсій і здатних до диспергування у воді гранулятив - водою. Пилоподібні рецептури, призначені для внесення в ґрунт, а також розчини для розприскування, зазвичай більше не розбавляють інертними речовинами перед використанням. Зі зміною зовнішніх умов, таких як температура, вологість, тип застосовуваного гербіциду і ін., змінюються необхідні використовувані кількості сполуки формули (I). Вони можуть коливатися всередині

досить широкого діапазону, наприклад, від 0,001 до 1,0кг/га або більше активної речовини, переважні границі діапазону знаходяться в межах від 0,005 до 750г/га, особливо переважно, від 0,005 до 250г/га.

Приведені далі приклади пояснюють винахід.

А. Хімічні приклади

Одержання вихідних сполук 2-метилсульфеніл-4-трифторметилбензойної кислоти, 2-метилсульфеніл-4-трифторметилбензойної кислоти і 2-метилсульфоніл-4-трифторметилбензойної кислоти проводили згідно до EP-A 0527036, одержання 5-гідроксипіразолів проводили згідно до EP-A 0240001 або ці сполуки одержували з комерційних джерел.

1. Одержання 4-(4-трифторметил-2-метилсульфонілбензоїл)-5-гідрокси-1-етил-3-метилпіразолу

Стадія 1: Етил 3-метил-5-піразолил-4-трифторметил-2-метилсульфонілбензоат.

Розчиняли 2,1г (7,8ммоль) 2 метилсульфоніл-4-трифторметилбензойної кислоти в 90мл CH_2Cl_2 . Додавали 2 краплі ДМФА і 2,98г (2,4ммоль) $(\text{COCl})_2$ і кип'ятили 4 години із зворотним холодильником. Потім реакційну суміш упарювали і залишок розчиняли в 300мл CH_2Cl_2 і при 0°C змішували з 1,46г (9ммоль) 1-етил-3-метил-5-гідроксипіразолу і 4,45мл NEt_3 . Реакційну суміш перемішували 4 години при кімнатній температурі. Після чого її упарювали і залишок піддавали хроматографічному очищенню (силікагель, етилацетат : гексан = 3:2). Одержували етил 3-метил-5-піразолил-4-трифторметил-2-метилсульфонілбензоату у вигляді твердої речовини.

Вихід: 2,7г (95% теорії)

R_f (етилацетат): 0,75

^1H -ЯМР: δ [CDCl_3] 1,42 (т, 3H), 2,25 (с, 3H), 3,25 (с, 3H), 4,05 (к, 2H), 6,08 (с, 1H), 7,45 (д, 1H), 7,65 (с, 1H), 8,24 (д, 1H).

Стадія 2: 4-(4-трифторметил-2-метилсульфонілбензоїл)-5-гідрокси-1-етил-3-метилпіразол.

1,27г (3,4ммоль) етил 3-метил-5-піразолил-4-трифторметил-2-метилсульфонілбензоату, 2 краплі ацетонціангідрину і 0,8мл (5,8ммоль) NEt_3 розчиняли в 80мл CH_3CN і перемішували протягом ночі при кімнатній температурі. Потім реакційну суміш повністю упарювали, змішували з водою і підкисляли 2N розчином HCl . Продукт, що випав, відфільтровували і перекристалізовували з етанолу. Одержували 4-(4-трифторметил-2-метилсульфонілбензоїл)-5-гідрокси-1-етил-3-метилпіразол у вигляді жовтуватої олії.

Вихід: 1,22г (96% теорії)

^1H -ЯМР: δ [CDCl_3] 1,45 (т, 3H), 2,25 (с, 3H), 2,95 (с, 3H), 4,00 (к, 2H), 7,65 (д, 1H), 7,85 (д, 1H), 8,58 (с, 1H).

2. Одержання тозилату 4-(4-трифторметил-2-метилсульфонілбензоїл)-1-етил-3-метил-5-піразолу

0,37г (1ммоль) 4-(4-трифторметил-2-метилсульфонілбензоїл)-5-гідрокси-1-етил-3-метилпіразола і 0,20г (1,1ммоль) p -Tos-Cl розчиняли в 20мл CH_3CN . Потім додавали 0,26г (1,8ммоль) карбонату калію і перемішували 12 годин при кімнатній температурі. Розбавляли водою і екстрагували етилацетатом. Сушили MgSO_4 і потім упарювали. Одержували тозилат 4-(4-трифторметил-2-метилсульфонілбензоїл)-1-етил-3-метил-5-піразолу у вигляді воску.

Вихід: 0,51г (98% теорії)

^1H -ЯМР: δ [CDCl_3] 1,90 (т, 3H), 2,05 (с, 3H), 2,45 (с, 3H), 3,25 (с, 3H), 4,05 (к, 2H), 7,35 (д, 2H), 7,45 (д, 1H), 7,75 (д, 2H), 8,05 (д, 1H), 8,40 (с, 1H).

Сполуки приведені в нижченаведених таблицях одержували аналогічно вищенаведеним методикам або були одержані аналогічно вищевказаним методикам.

Використані скорочення означають:

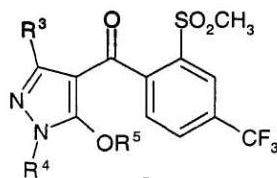
Bn = бензил, Bz = бензоїл, Et = етил, Me = метил Pr = пропіл, Ph = феніл, Tos = тозил, Тпл. = температура плавлення

Таблиця А

Сполуки відповідно до даного винаходу загальної формули (I), в якій замісники і символи мають

наступні значення:

$R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{CF}_3$, $n=2$



№	R^3	R^4	R^5	Фізичні дані
1	Me	Et	H	дані ^1H -ЯМР див. приклад одержання 1
2	Me	Et	Tos	дані ^1H -ЯМР див. приклад одержання 2
3	Me	Et	Bz-CH ₂	
4	Me	Me	H	Тпл. 202-204°C
5	Me	Me	4-F-Bz-CH ₂	масло
6	Me	Me	Ph-SO ₂	
7	Me	Me	Bz-CH ₂	масло
8	Me	Me	4-NO ₂ -Bz-CH ₂	масло
9	Me	Me	3-NO ₂ -Bz-CH ₂	масло
10	Me	Me	Tos	Тпл. 130-132°C
11	Me	Me	n-Pr-SO ₂	віск
12	Me	Me	Bn	Тпл. 179°C

13	Me	Me	Me-SO ₂	Тпл. 147°
14	Me	Me	2-NO ₂ Bn	Тпл. 146°С
15	Me	Et	Me-SO ₂	масло
16	Me	Et	Me-SO ₂	масло
17	Me	Et	Bn	склоподібний
18	Me	Et	4-F-Bz-CH ₂	

Б. Приклади рецептур

1. Засіб для розпилення

Засіб для розпилення одержують, змішуючи 10ваг. частин сполуки загальної формули (I) і 90ваг. частин тальку, як інертна речовина, і роздрібнюючи їх в ударному млині.

2. Порошок, що диспергується

Змочувальний порошок, що легко диспергується у воді, одержують, змішуючи 25ваг. частин сполуки загальної формули (I), 64ваг. частин каолінвмісного кварцу, як інертна речовина, 10ваг. частин лігнінсульфонокислого калію і 1ваг. частину олеїлметилтауринокислого натрію, в якості змочувального засобу і диспергатору, і розмелювали в штифтовому млині.

3. Здатний до диспергування концентрат

Концентрат, що легко диспергується у воді, одержують, змішуючи 20ваг. частин сполуки загальної формули (I), 6ваг. частин етеру алкілфенолу і полігліколю (®Triton X 207), 3ваг. частини естеру ізотридеканола і полігліколю (8 EO) і 71ваг. частин парафінової мінеральної олії (область кипіння, наприклад, від 255 і більше 277°С) і розмелюючи на кульовому млині для диспергирования до одержання помелу менше ніж 5 мікронів.

4. Здатний до емульгування концентрат

Здатний до емульгування концентрат одержують з 15ваг. частин сполуки загальної формули (I), 75ваг. частин циклогексанону, як розчинник, і 10ваг. частин оксиетильованого нонілфенолу, в якості емульгатору.

5. Гранулят, що диспергує у воді

Гранулят, що диспергує у воді одержують, змішуючи

75ваг. частин сполуки загальної формули (I)

10ваг. частин лігнінсульфонокислого кальцію

5ваг. частин лаурилсульфату натрію

3ваг. частин полівінілового спирту і

7ваг. частин каоліну,

розмелюючи суміш на штифтовому млині і гранулюючи порошок у киплячому шарі шляхом розбризкування води, як гранулюючої рідини.

Гранулят, що диспергує у воді, одержують також гомогенізацією з попереднім розмелюванням

25ваг. частин сполуки загальної формули (I)

5ваг. частин 2,2'-динафтилметан-6,6'-сульфонокислого натрію

2ваг. частини олеїлметилтауринокислого натрію

1ваг. частини полівінілового спирту

17ваг. частин карбонату кальцію і

50ваг. частин води

на колоїдному млині, з наступним розмелюванням на бісерному млині і розпиленням одержаної у такий спосіб суспензії в скрубєрі і висушуванням.

В. Біологічні приклади

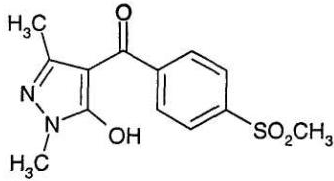
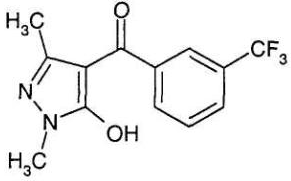
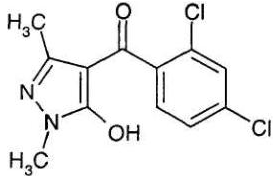
1. Гербіцидна дія на шкідливі рослини після появи сходів.

Насіння одно- і дводольних шкідливих рослин укладали в картонні горщики в піщанистий суглинок, присипали землею і вирощували в теплиці при гарних для росту умовах. Через 2-3 тижні після висівання досліджувані рослини обробляли на стадії трьох листів. Сполуки відповідно до винаходу, включені в рецептуру у вигляді порошку для розпилення або емульсійного концентрату, розпиляли на поверхню зелених частин рослин з використанням води в кількості від 600 до 800л/га в дозуваннях, зазначених у таблицях 1-5. Через 3-4 тижні витримування досліджуваних рослин у теплиці при оптимальних для росту умовах оцінювали вплив сполук відповідно до даного винаходу в порівнянні з відомими сполуками. Як показують результати порівняльних таблиць 1-4, вибрані сполуки відповідно до даного винаходу проявляють кращу гербіцидну активність стосовно широкого спектра економічно важливих одно- і дводольних шкідливих рослин у порівнянні з відомими на даний момент гербіцидними засобами.

2. Сумісність з культурними рослинами

В інших дослідях у теплиці насіння ячменя і одно- і дводольних шкідливих рослин укладали в піщанистий суглинок, присипали землею і встановлювали в теплиці доки рослини не будуть мати трьох справжніх листів. Обробка сполуками формули (I) відповідно до винаходу і порівняння з дією відомих гербіцидних препаратів відбувалися потім так само, як описано в п.1. Через 4-5 тижнів після обробки і витримування в теплиці шляхом візуальної оцінки встановлювали, що сполуки відповідно до винаходу на протитивагу до відомих на сьогоднішній час гербіцидних препаратів навіть при високих дозуваннях біологічно активної речовини залишають культурні рослини неушкодженими (див. таблицю 5).

У дослідях порівняння використовувалися відомі на даний момент сполуки

№	Структурна формула
C1	
C2	
C3	

Використовувані в нижченаведених порівняльних таблицях скорочення означають:

APSEV *Apera spica venti* - метлиця звичайна
CHEAL *Chenopodium album* - лобода звичайна
LAMPU *Lamium purpureum* - яснотка пурпурова
POLCO *Polygonum convolvulus* - горець в'юнковий
STEME *Stellaria media* - мокриця
VERNE *Veronica hederifolia* - вероніка плющелиста
VERPE *Veronica persica* - вероніка перська
VIOTR *Viola tricolor* - фіалка триколірна
HORVS *Hordeum vulgare* - ячмінь звичайний

Порівняльна таблиця 1

Сполуки №	Дозування (г/га)	Ушкодження шкідливих рослин у %		
		POLCO	VERHE	VIOTR
4 з таблиці А	200	90	90	80
C1	200	20	30	30

Порівняльна таблиця 2

Сполуки №	Дозування (г/га)	Ушкодження шкідливих рослин у %		
		CHEAL	POLCO	STEME
10 з таблиці А	50	95	60	70
C2	50	0	10	10

Порівняльна таблиця 3

Сполуки №	Дозування (г/га)	Ушкодження шкідливих рослин у %	
		CHEAL	POLCO
4 з таблиці А	100	90	85
32	100	0	10

Порівняльна таблиця 4

Сполуки №	Дозування (г/га)	Ушкодження шкідливих рослин у %		
		LAMPU	VERHE	VERPE
8 з таблиці А	50	70	60	100
C3	50	20	10	10

Порівняльна таблиця 5

Сполуки №	Дозування (г/га)	Ушкодження шкідливих рослин у %
-----------	------------------	---------------------------------

		HORVS
1 з таблиці А	200	0
4 з таблиці А	200	0
СЗ	200	20
СЗ	200	20