

Настоящее изобретение относится к новым гербицидным композициям, содержащим смесь 4-бензоилизоксазолов и гербицидных хлорацетамидных соединений. Оно относится также к применению смеси рег Δε и к способу борьбы с сорняками.

Хлорацетамиды являются классом соединений, которые, как известно, пригодны для различных гербицидных целей. Они включают, например, 2-хлорацетамидные гербициды, такие как алахлор(2-хлор-2',6'-диэтил-N-метоксиметилацетанилид), ацетохлор (2-хлор-N-этоксиметил-6'-этилацетат-о-толуидид), металхлор[2-хлор-6'-этил-N-(2-метокси-1-метилэтил)ацет-о-толуидид] и пропахлор[2-хлор-N-изопропилацетанилид], каждый из которых известен из Pesticide Manual 9th edition (Руководство по пестицидам, 9-е издание) (British Corp. Protection Council) и диметенамид [2-хлор-N-(2,4-диметил-3-тиенил)-N-(2-метокси-1-метил)этилацетамид], который описан в патенте США № 4 666 502, которые применяют перед прорастанием или в ранний период после появления всходов в качестве гербицидов для борьбы с однолетними травами и широколистными сорняками в посевах кукурузы, арахиса, сои и других сельскохозяйственных культур.

Гербицидные 4-бензоилизоксазолы описаны в литературе, смотри например публикацию Европейских патентов №№ 04/8175, 0487357, 0527036 и 0560482.

Что касается хлорацетамидных гербицидов метолхлора и ацетохлора, их обычно применяют для борьбы с сорняками, обнаруживаемыми в кукурузе. Применение этих соединений при высоких уровнях доз может создать проблемы в виде повреждения кукурузной культуры, как сообщается например Owean et al., Res. Rep. Morch Curt. Weeds Science, Volume 46, page 316 (1989). Эта проблема особенно преобладает в случае ацетохлора, обычно необходимо применять ацетохлор в смеси с агентом, придающим ему безопасность.

Поэтому целью настоящего изобретения является обеспечение гербицидно-эффективной смеси, которая позволяет применять хлорацетамидные гербициды, например ацетохлор или метолахлор, при пониженных уровнях доз, но при сохранении как селективности для сельскохозяйственной культуры, так и гербицидной эффективности.

В результате исследования и экспериментирования было найдено, что применение хлорацетамидного гербицида в комбинации с определенными производными 4-бензоилизоксазола расширяет спектр гербицидной активности без потери селективности для сельскохозяйственной культуры. Следовательно, эти комбинации представляют собой важный технологический прогресс. Термин "комбинация", применяемый в настоящем описании изобретения, относится к "комбинации" 4-бензоилизоксазолового гербицида и хлорацетамидного гербицида.

Неожиданным образом, кроме того было найдено, что комбинированная гербицидная активность определенных 4-бензоилизоксазолов с определенными хлорацетамидными гербицидами в борьбе с определенными видами сорняков, например *Setaria Spp*, *Abutilon Neophhrasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa crus. dalli*, *Ipomoea purpurea* и *Helianthus annuus*, выше, чем ожидалось, без нежелательного повышения фитотоксичности для сельскохозяйственной культуры, при применении их перед прорастанием (например в виде предвсходового водного опрыскивания), т.е. гербицидная активность 4-бензоилизоксазола с хлорацетамидным гербицидом показала неожиданную степень синергизма, как установлено, P.M.L. Tamme, Netherland Journal of Plant Pathology, 70 (1964), pp. 73-80, в статье, озаглавленной "Isololes a graphics representation of synergism in pesticides".

Кроме этого, гербицидная активность 4-бензоилизоксазолов с хлорацетамидным гербицидом показывает синергизм, определенный Zimpel, Z.b., P.H. Schult and D. Zamant, 1962, 1. Proc. NEWCC 16, 48-53, при помощи формулы:

$E = X + Y - X \cdot Y / 100$, где

E = ожидаемое ингибирование (в процентах) роста смесью двух гербицидов A и B в определенных дозах.

X = ингибированию (в процентах) роста гербицидом A при определенной дозе.

Y = ингибированию (в процентах) роста гербицидом B при определенной дозе.

Когда наблюдаемый процент ингибирования смесью выше, чем ожидаемая величина E, полученная с применением указанной выше формулы, то комбинация синергическая.

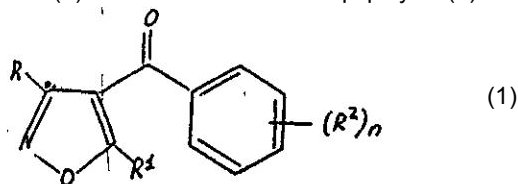
Этот необычный синергический эффект гарантирует повышенную надежность в борьбе с этими конкурирующими сорняками многих видов сельскохозяйственных культур, приводя к значительному снижению количества активного компонента, требуемого для борьбы с сорняками.

Высокий уровень подавления роста этих сорняков желателен для предупреждения:

- 1) снижения урожайности из-за конкуренции и/или трудностей с уборкой урожая,
- 2) загрязнения сельскохозяйственной культуры, что вызывает трудности в хранении и очистке их, и
- 3) нежелательного возвращения семян сорняков в почву.

Настоящее изобретение предлагает способ борьбы с ростом сорняков в очаге, который предусматривает внесение в этот-очаг гербицидно-эффективного количества

(a) 4-бензоилизоксазола формулы (1):



где R представляет собой водород или $-\text{CO}_2\text{R}^3$;

R¹ представляет собой циклопропил;

R² выбирают из галогена, $-\text{S(O)pMe}$, C_{1-6} -алкила и галогеналкила,

n является числом 2 или 3, p является числом 0, 1 или 2 и

R³ представляет собой C_{1-4} -алкил; и

(b) хлорацетамидного гербицида.

Предпочтителен хлорацетамидный гербицид формулы (II)
 $\text{Ar-N(R}^{21}\text{)COCH}_2\text{Cl}$ (II)

где

R^{21} представляет собой водород, C_{1-6} -алкил, галогеналкил, алкоксигруппу или алкоксиалкил; алкенил, галогеналкенил, алкинил, галогеналкинил или ациламидоалкил, имеющий вплоть до шести атомов углерода;

Ar представляет собой тиенил или фенил, возможно замещенный одной или несколькими группами, выбранными из группы, состоящей из галогена, аминогруппы, C_{1-6} -алкила, галогеналкила, алкоксигруппы и алкоксиалкила. Предпочтительны соединения приведенной выше формулы (1), у которых n является числом 3 и группы $(\text{R}^2)_n$ находятся в положениях 2, 3 и 4 ядра бензоила, или у которых является числом 2 и группы $(\text{R}^2)_n$ находятся в положениях 2 и 4 ядра бензоила.

В указанной выше формуле (1) R^2 предпочтительно выбран из галогена (предпочтительно хлора или брома), $-\text{S(O)}_p\text{Me}$ и трифторметила.

В приведенной выше Формуле (1) предпочтительно одна из групп R^2 является $-\text{S(O)}_p\text{Me}$.

Предпочтительны также соединения, у которых R представляет собой водород.

Особенно интересные соединения формулы (1) включают следующие соединения:

A 5-циклопропил-4-(2-метилсульфонил-4-трифторметил)-бензоилизоксазол;

B 5-циклопропил-4-(4-метилсульфонил-2-трифторметил)-бензоилизоксазол;

C 4-(2-хлор-4-метилсульфонил)бензоил-5-циклопропил-изоксазол;

D 4-(4-хлор-2-метилсульфонил)бензоил-5-циклопропил-изоксазол; и

E 4-(4-бром-2-метилсульфонил)бензоил-5-циклопропилизоксазол

Буквы A - E приданы этим соединениям для дальнейших ссылок и идентификаций.

Соединение A в частности предпочтительно.

Предпочтительны соединения указанной выше формулы (II), у которых R^{21} представляет собой группу, выбранную из метоксиметила, этоксиметила, 2-метоксн-1-метилэтила и 1-метилэтила.

Предпочтительны также соединения указанной выше формулы (II), у которых Ar представляет собой фенил или тиенил, возможно замещенный одной или, что предпочтительно, двумя группами, которые могут быть одинаковыми или разными и выбраны из этила и метила.

Соединение формулы (II), у которого R^{21} представляет собой метоксиметил и Ar представляет собой 2,6-диэтилфенил, известно как алахлор.

Соединение формулы (II), у которого R^{21} представляет собой этоксиметил и Ar представляет собой 2-этил-6-метилфенил, известно как ацетохлор.

Соединение формулы (II), у которого R^{21} представляет собой 2-метокси-1-метилэтил и Ar представляет собой 2-этил-6-метилфенил, известно как метолахлор.

Соединение формулы (II), у которого R^{21} представляет собой 1-метилэтил и Ar представляет собой фенил, известно как пропахлор.

Соединение формулы (II), у которого R^{21} представляет собой 2-метокси-1-метилэтил и Ar представляет собой 3-(2,4-диметил)тиенил, известно как диметенамид.

Количества применяемых хлорацетамидного гербицида и 4-бензоилизоксазола изменяется в зависимости от присутствующих сорняков и их популяции, применяемых композиций, выбора времени применения, климатических и почвенных условий в (когда их применяют для борьбы с ростом сорняков на площадях культивирования сельскохозяйственных культур) обрабатываемой сельскохозяйственной культуры. В общем, при учете этих факторов дозы внесения от 0,5г до 512г 4-бензоилизоксазола и от 8 до 4000г хлорацетамидного гербицида на 1 гектар дают хорошие результаты. Однако, понятно, что в зависимости от встречающейся проблемы борьбы с сорняками можно применять более высокие или более низкие дозы внесения их.

Для селективной борьбы с сорняками в очаге засорения сорняками, которая является площадью, которую применяют или которую нужно применять для культивирования сельскохозяйственных культур, конкретно пригодны дозы внесения от 0,5 до 512г 4-бензоилизоксазола и от 20 до 4000г хлорацетамидного гербицида на 1 гектар, предпочтительно от 20 до 200г 4-бензоилизоксазола и от 200 до 3000г хлорацетамидного гербицида на 1 гектар, еще более предпочтительно от 25 до 150г 4-бензоилизоксазола и от 350 до 2000г (в частности от 450 до 2000г) хлорацетамидного гербицида на 1 гектар.

Когда хлорацетамидный гербицид является ацетохлором, предпочтительны дозы внесения от 20г до 3000г хлорацетамидного гербицида на 1 гектар, более предпочтительно от 150г до 2000г, еще более предпочтительно от 250 до 2000г на 1 гектар, еще более предпочтительно от 350г до 1500г на 1 гектар, конкретно предпочтительно от 450г до 1500г на 1 гектар и особенно предпочтительно от 700г до 1200г на 1 гектар.

Когда хлорацетамидный гербицид является алахлором или метолахлором, предпочтительны дозы внесения от 40г до 4000г хлорацетамидного гербицида на 1 гектар, более предпочтительно от 200г до 3000г на 1 гектар, еще более предпочтительно от 350г до 2000г на 1 гектар, особенно предпочтительно от 450г до 2000г на 1 гектар.

При внесении на площадь с культивируемой сельскохозяйственной культурой доза внесения должна быть достаточна для борьбы с ростом сорняков без существенного перманентного повреждения сельскохозяйственной культуры. Описанный выше способ можно применять для борьбы с очень широким спектром однолетних широколистных сорняков и травянистых (злаковых) сорняков в сельскохозяйственных культурах, например в кукурузе, без существенного перманентного повреждения сельскохозяйственной культуры. При описанном выше комбинированном применении достигается как активность действия их на листья (лиственная активность), так и остаточная (активность, следовательно его можно применять в течение длительного периода развития сельскохозяйственной культуры, т.е. от периода перед прорастанием сорняков и сельскохозяйственной культуры до периода после появления всходов сорняков и сельскохозяйственной культуры. В этом способе предпочтительно комбинированное применение (а) и (б), для борьбы с травянистыми сорняками в кукурузе. Гербициды предпочтительно вносят перед прорастанием сорняков, конкретно перед введением посадочного материала.

В описанном выше способе комбинированное применение (а) и (b) предпочтительно в отношениях от 1:8000 до 64:1 (масс./масс.), конкретно предпочтительно в отношениях от 1:150 до 1:1 (масс./масс.), еще более предпочтительно в отношениях от 1:80 до 1:3 (масс./масс.) (в частности предпочтительно от 1:80 до 1:2,3).

Термин "внесение до прорастания" обозначает внесение гербицидов в почву, в которой присутствуют семена или проростки сорняков, до прорастания сельскохозяйственной культуры. Один пример внесения до прорастания известен как внесение "перед введением посадочного материала (PPI)", где гербицид вносят в почву до посадки сельскохозяйственной культуры. В другом примере гербицид наносят на поверхность почвы после посева сельскохозяйственной культуры. Термин "внесение после прорастания" обозначает нанесение на воздушные или подвергающиеся воздействию внешней среды части сорняков, которые появляются над поверхностью почвы. Термин "лиственная активность" обозначает гербицидную активность, продуцированную нанесением на надземные или подвергающиеся воздействию внешней среды части сорняков, которые появляются над поверхностью почвы. Термин "остаточная активность" обозначает гербицидную активность, продуцированную нанесением на почву, в которой семена или проростки присутствуют, до прорастания семян выше поверхности почвы, посредством чего подавляется развитие проростков, которые присутствуют во время внесения или которые прорастают после внесения из присутствующих в почве семян.

В соответствии с обычной практикой (и предпочтительным способом в соответствии с настоящим изобретением) перед применением можно приготовить смесь в емкости путем комбинирования отдельных готовых форм индивидуальных гербицидных компонентов.

Приведенные ниже эксперименты иллюстрируют настоящее изобретение, но не ограничивают его.

Экспериментальная методика А

Семена различных видов широколистных или травянистых (злаковых) сорняков высевали в нестерилизованной глинисто-суглинистой почве в пластиковых посадочных сосудах размером 7 см на 7 см. Сосуды поливали и оставляли для дренирования. Поверхность почвы затем обрызгивали различными концентрациями индивидуального гербицида или смесей двух гербицидов в различных соотношениях, растворенных в растворе ацетона и воды в объемном отношении 50:50, при помощи полевой установки опрыскивателя для доставки количества, эквивалентного 290 л/га. Все гербициды применяли в виде непревращенных в готовую форму технических материалов, за исключением диметенамида, который применяли в виде коммерческой, текучей готовой формы "Frontiere" (товарный знак), содержащей 900 г/л активного компонента и алахлора, который применяли в виде "Zasso" (товарный знак), готовой формы в виде эмульгирующегося концентрата, содержащего 480 г/л активного компонента.

Обработанные сосуды помещали произвольно в четыре репликатных блока для обработки каждого вида растения. Эти сосуды выдерживали в теплице, установив на увлажненный мат, при освещении и поливе сверху два раза в день.

Через две недели после обработки определяли процентное снижение роста растения по сравнению с необработанным контрольным растением.

Среднее процентное снижение роста растения рассчитывали для каждой обработки. График зависимости средней реакции (отзывчивости) растения от дозы строили на миллиметровой бумаге Zoq concentration / Probability, кривую проводили на глаз. Для гербицидных смесей график зависимости реакции от дозы для первого гербицида строили для каждого уровня доз второго гербицида и график зависимости реакции от дозы для второго гербицида строили для каждого уровня первого гербицида. Дозы, обеспечивающие 90%-вое снижение роста растения (LD90), отсчитывали из этих линий и наносили на график, оси координат которых соответствовали уровням доз двух гербицидов. Линия, соединяющая эти точки является изоболой, т.е. линией, соединяющей точки (смесей) равной активности, как описано P.M.L. Tammes. Neth. J. Plant Path. 70 (1964): 73-80. Была также проведена линия, соединяющая LD90 индивидуальных компонентов смеси. Эта линия представляет собой теоретическую изоболу, если действие двух компонентов аддитивно, т.е. взаимодействие между ними отсутствует. Изоболы, опускающиеся ниже этой линии, указывают на синергизм между двумя компонентами, тогда как линии, лежащие выше ее, указывают на антагонизм.

В приведенных ниже таблицах "доза" обозначает уровень доз в г на 1 гектар применяемого активного компонента, и цифры для обозначения подавления роста сорняков представляют собой процентное снижение роста по сравнению с необработанными контрольными образцами.

Результаты:

Таблица 1

Предвсходовая обработка *Setaria viridis* различными смесями соединения А и метолахлора

Соединение	Метолахлор							
	Доза	0	2	4	8	16	32	64
А	0	-	5	22,5	38,75	61,25	87,5	98
	0,5	15	27,5	36,25	38,75	70	91,25	98,25
	1	5	31,25	15	55	67,5	87,5	98,25
	2	47,5	20	17,5	35	66,25	78,75	100
	4	33,75	17,5	10	27,5	80	94,75	98,75
	8	38,75	25	42,5	55	71,25	95	98,5
	16	53,75	45	57,25	55	82,5	93,75	97,25
	32	70	75	80	76	95	96	99,75
	64	76	88,75	91,25	93,5	95	100	98,75
	128	88,75	96,25	98,75	97,25	100	100	100

Таблица А2

Предвсходовая обработка *Amaranthus retroflexus* различными смесями соединения А и метолахлора

Соединение	Метолахлор						
А	Доза	0	31,25	62,5	125	250	500
	0	-	46,25	53,75	35	85	95
	1	12,5	22,5	70	78,75	92,5	72,25
	2	51,25	43,75	80	66,25	97,25	100
	4	12,5	80	93,75	98,75	83,75	99,75
	8	87,5	93,75	97,5	91,25	95	98,75
	16	92,5	97	96,25	99,75	93,75	98,75
	32	99,75	8,75	98,75	100	100	100
	64	99,75	99,75	97	100	100	100

Таблица В1

Предвсходовая обработка *Digitaria sanguinalis* различными смесями соединения А и алахлора

Соединение	Алахлор							
А	Доза	0	4	8	16	32	64	128
	0	-	0	25	6,25	37,5	75	95
	1	18,75	15	22,5	15	10	75	82,5
	2	20	27,5	30	36,25	22,5	60	93,75
	4	33,75	38,75	30	50	38,75	71,25	96
	8	67,5	55	66,285	62,5	82,5	83,75	67,5
	16	50	94,75	87,25	94,5	71,25	85	95
	32	73,5	91,25	95	87,5	87,25	99,75	98,5
	64	87,5	91,25	93,75	99,75	99,75	95	100

Таблица В2

Предвсходовая обработка *Echinochloa crus-galli* различными смесями соединения А и алахлора

Соединение	Алахлор							
А	Доза	0	4	8	16	32	64	128
	0	-	18,75	5	12,5	46,25	91,25	98,75
	1	12,5	12,5	10	17,5	77,5	91,25	99,75
	2	6,25	0	21,25	12,5	67,5	91,25	97,5
	4	1,25	15	32,5	11,25	77,5	95	90
	8	61,25	43,75	58,75	80	80	100	100
	16	71,25	56,25	60	81,25	92,5	97,25	98,75
	32	75	73,5	85	90	97,5	98,5	100
	64	93,5	98,5	97,5	82,25	98,5	99,75	98,75
	128	93,75	95,75	100	96,25	97	97,5	100

Таблица С1

Предвсходовая обработка *Digitaria sanguinalis* различными смесями соединения А и диметенамида

Соединение	Диметенамид								
А	Dose	0	4	8	16	32	64	128	256
	0	-	16,25	15	77,5	89,75	98,25	92,5	98,75
	2	20	3,75	30	61,25	77,5	83,75	97	99,5
	4	40	43,75	35	62,5	83,5	94,25	97,5	99,75
	8	7,5	46,25	63,75	82,5	92,25	97,25	95	100
	16	50	73,25	69,5	78,75	94,5	93,75	99,75	100
	32	74,75	91	93,5	95	93,75	100	99,75	100
	64	80	96	93,75	92	87,5	88,5	97,5	99,75
	128	93,5	93,75	85	95	99,75	100	94,75	100

Таблица С2

Предвсходовая обработка *Echinochloa crus-galli* различными смесями соединения А и диметенамида

Соединение	Диметенамид							
А	Доза	0	4	8	16	32	64	128
	0	-	17,5	38,75	81,25	93,5	97,5	100
	2	3,75	15	56,25	91	98,75	99,5	100
	4	2,5	58,75	73,75	91,25	90	98,5	97,5
	8	32,5	52,5	81,25	96,25	100	99,5	100
	16	60	76,25	90	95	98,75	99,75	100

	32	90	89,75	98,5	91,25	99,5	100	100
	64	97	92,5	94,75	97,5	100	100	98,75
	128	99,75	99,25	99,5	99,75	100	98,75	100

Таблица D1

Предвсходовая обработка *Dioitaria sanguinalis* различными смесями соединения А и ацетохлора

Соединение	Ацетохлор								
	Доза г/га	0	3,75	7,5	15	30	60	120	240
А	0	-	0	0	7,5	32,5	85	100	98,75
	1	0	0	5	20	42,5	75	95	100
	2	12,5	7,5	15	32,5	51,25	91,25	97,5	98,75
	4	17,5	7,5	15	35	68,75	83,75	99,5	100
	8	61,25	38,75	53,75	58,75	79,75	85	98,75	100
	16	67,5	53,75	73,25	71,25	73,5	97,5	99,75	100
	32	66	88,5	76	91,25	89,75	94,75	98,75	100
	64	95	75	99,5	92,5	98,75	95	97,5	100
	128	76,25	97,25	93,75	100	97,5	98,75	98,75	100
	256	98,75	98,75	93,75	98,5	100	100	98,75	100

Таблица D2

Предвсходовая обработка *Echinochloa crus-galli* различными смесями соединения А и ацетохлора

Соединение	Ацетохлор								
	Доза г/га	0	3,75	7,5	15	30	60	120	240
А	0	-	12,5	36,25	55	88,75	98,75	98,75	100
	1	11,25	27,5	27,5	37,5	81,25	100	100	100
	2	7,5	6,25	20	57,5	92,5	97,25	100	100
	4	15	20	23,75	70	93,75	98,5	100	100
	8	15	27,5	73,75	78,75	98,75	99,75	100	100
	16	62,5	77,5	63,5	91,25	100	100	100	100
	32	86	91,25	93,5	98,75	95	100	100	100
	64	87,5	98,75	100	98,75	98,75	100	100	100
	128	99,5	98,5	99,5	99,75	100	100	100	100
	256	92,5	81,25	98,5	96,25	98,5	99,75	100	100

Краткое описание рисунков

Фигура 1 является графиком-LD 90-изоболой, рассчитанной из наблюдаемых величин ("—"), и соответствующим графиком ожидаемых аддитивных величин (пунктирная линия) для ряда смесей соединения А с метолахлором в борьбе с сорняками вида *Setaria viridis*, полученных из результатов таблицы A1;

Фигура 2 является графиком-LD 90-изоболой, рассчитанной из наблюдаемых величин ("—"), и соответствующим графиком ожидаемых аддитивных величин (пунктирная линия) для ряда смесей соединения А с метолахлором в борьбе с сорняками вида *Amaranthus retroflexus*, полученных из результатов таблицы A2;

Фигура 3 является графиком-LD 90-изоболой, рассчитанной из наблюдаемых величин ("—"), и соответствующим графиком ожидаемых аддитивных величин (пунктирная линия) для ряда смесей соединения А с алахлором в борьбе с сорняками вида *Digitaria sanguinalis*, полученных из результатов таблицы B1;

Фигура 4 является графиком-LD 90-изоболой, рассчитанной из наблюдаемых величин ("—"), и соответствующим графиком ожидаемых аддитивных величин (пунктирная линия) для ряда смесей соединения А с алахлором в борьбе с сорняками вида *Echinochloa crus-galli*, полученных из результатов таблицы B2;

Фигура 5 является графиком-LD 90-изоболой, рассчитанной из наблюдаемых величин ("—"), и соответствующим графиком ожидаемых аддитивных величин (пунктирная линия) для ряда смесей соединения А с диметенамидом в борьбе с сорняками вида *Digitaria sanguinalis*, полученных из результатов таблицы C1;

Фигура 6 является графиком-LD 90-изоболой, рассчитанной из наблюдаемых величин ("—"), и соответствующим графиком ожидаемых аддитивных величин (пунктирная линия) для ряда смесей соединения А с диметенамидом в борьбе с сорняками вида *Setaria viridis*, полученных из результатов таблицы C2;

Фигура 7 является графиком-LD 90-изоболой, рассчитанной из наблюдаемых величин ("—"), и соответствующим графиком ожидаемых аддитивных величин (пунктирная линия) для ряда смесей соединения А с ацетохлором в борьбе с сорняками вида *Digitaria sanguinalis*, полученных из результатов таблицы D1;

Фигура 8 является графиком-LD 90-изоболой, рассчитанной из наблюдаемых величин ("—"), и соответствующим графиком ожидаемых аддитивных величин (пунктирная линия) для ряда смесей соединения А с ацетохлором в борьбе с сорняками вида *Echinochloa crus-galli*, полученных из результатов

таблицы D2.

Результаты отчетливо демонстрируют превосходную и неожиданную степень синергизма, полученную с применением комбинации изобретения.

Изоболы, полученные из указанных выше данных и показанные ниже на фигурах 1 - 8, были определенно кривыми типа III (Fammes op. cit. Page 75, Fig.2), характерными для синергизма.

Экспериментальная методика В

Эксперименты проводили путем внесения гербицидов перед прорастанием видов сорняков в

(i) экспериментальном хозяйстве в Бразилии с применением соединений В и С (каждое в готовой форме смачивающегося порошка) и метолахлора (в готовой форме концентрата суспензии) и

(ii) экспериментальных хозяйствах в кукурузной зоне Среднего Запада Соединенных Штатов с применением соединения D (в готовой форме смачивающегося порошка) и метолахлора (в готовой форме концентрата суспензии).

Раствор двух активных компонентов (а. i) смешивали в течение 1 часа и наносили разбрызгиванием в объемном количестве 231л/гектар на опытный участок размером 3м на 5м, содержащий виды сорняков, которые засеивали за два дня до этого. Проводили 3 повторения. Контрольный участок обрабатывали опрыскиванием раствором, не содержащим испытываемое соединение. Визуальную оценку фитотоксичности проводили через 36 или 40 дней после засеивания каждого вида сорняков путем сравнения с контрольным участком.

В таблицах внизу показано наблюдаемое процентное ингибирование роста видов сорняков каждой комбинацией, причем цифры в скобках представляют величину, предсказанную по формуле Zimrel. Уровни доз приводятся в граммах на 1 гектар.

Таблица E1

Предвсходовая обработка *Abutilon theophrasti*
различными смесями соединения В и
метолахлора

Соединение	Метолахлор		
В	Доза	0	1000
	0	-	0
	50	75	98(75)

Таблица E2

Предвсходовая обработка *Abutilon theophrasti*
различными смесями соединения С и
метолахлора

Соединение	Метолахлор		
С	Доза	0	1000
	0	-	0
	50	73	95(73)

Таблица E3

Предвсходовая обработка *Amaranthus retroflexus*
различными смесями соединения D и
метолахлора 1-ое экспериментальное хозяйство

Соединение	Метолахлор		
D	Доза	0	480
	0	-	38
	37,5	38	85(62)

2-ое экспериментальное хозяйство

Соединение	Метолахлор		
D	Доза	0	480
	0	-	78
	37,5	10	100(80)

3-ье экспериментальное хозяйство

Соединение	Метолахлор		
D	Доза	0	480
	0	-	91
	35	10	98(92)

Таблица E4

Предвсходовая обработка *Setaria viridis*

различными смесями соединения D и метолахлора 1-ое экспериментальное хозяйство

Соединение	Метолахлор		
D	Доза	0	480
	0	-	91
	37,5	10	100(80)

2-ое экспериментальное хозяйство

Соединение	Метолахлор		
D	Доза	0	480
	0	-	93
	37,5	62	100(97)

3-ье экспериментальное хозяйство

Соединение	Метолахлор		
D	Доза	0	480
	0	-	84
	37,5	32	98(89)

Экспериментальная методика C

Эксперименты проводили путем предвсходовой обработки видов сорняков на различных участках земли экспериментальных хозяйств на всем протяжении кукурузного пояса Среднего Запада Соединенных Штатов Америки соединениями A и D (каждое в готовой форме смачивающегося порошка) и метлахлором (в готовой форме 96%-ного эмульгирующегося концентрата), алахлором (в готовой форме 48%-ного эмульгирующегося концентрата) и диметенамидом (в готовой форме 90%-ного эмульгирующегося концентрата).

Различные смеси указанных выше 4-бензоилизоксазолов и хлорацетамидов взвешивали и растворяли, получая раствор, содержащий соответствующие концентрации и соотношения активных компонентов.

Раствор перемешивали в течение одного часа и наносили разбрызгиванием в объемном количестве 231л/гектар на опытный участок размером 3м на 5м, содержащий семена кукурузы, которую высевали за 2 дня до этого. Проводили 3 повторения. Эксперименты проводили с применением 7 разновидностей кукурузы (за исключением смесей, содержащих алахлор и наносимых в количестве 1120г на гектар, где применяли 4 разновидности). Контрольный участок опрыскивали раствором, не содержащим испытываемое соединение. Визуальную оценку фитотоксичности проводили через 40 дней после заевивания кукурузы путем сравнения с контрольным участком.

Таблица F1

Полевой опыт, показывающий биологическое взаимодействие между соединением A и метолахлором на кукурузе

Соединение	Метолахлор			
A	Доза	0	560	1120
	0	-	-	-
	78	0	0	0
	105	0	0	0

Таблица F2

Полевой опыт, показывающий биологическое взаимодействие между соединением A и алахлором на кукурузе

Соединение	Алахлор			
A	Доза	0	560	1120
	0	-	-	-
	78	0	0	0
	105	0	0	0

Таблица F3

Полевой опыт, показывающий биологическое взаимодействие между соединением A к диметенамидом на кукурузе

Соединение	Диметенамид			
A	Доза	0	336	672
	0	-	-	-

	78	0	0	0
	105	0	0	0

Экспериментальная методика D

Следующие эксперименты проводили путем предвсходовой обработки видов сорняков. Соединение А, превращенное в готовую форму смачивающихся диспергирующих гранул, как описано в приведенном ниже примере 1 (750г на 1кг), и ацетохлор (применяли в виде коммерчески доступной готовой формы "Harness" (товарный знак), эмульгирующегося концентрата, содержащего 960г ацетохлора на 1кг и содержащего также в качестве агента, придающего безопасность, флуразол), метолахлор (применяли в виде коммерчески доступной готовой формы "Duerol" (товарный знак), эмульгирующегося концентрата, содержащего 960г метолахлора на 1кг), алахлор (применяли в виде коммерчески доступной готовой формы "Zasso" (товарный знак), эмульгирующегося концентрата, содержащего 480г алахлора на 1кг) и диметенамид (применяли в виде коммерчески доступной готовой формы "Frontiere" (товарный знак), текучего концентрата, содержащего 900г/л активного компонента) растворяли в воде и разбрызгивали при объемной норме 187л/гектар на различных опытных участках (площадью 10 квадратных метров) по отдельности или в смеси. Почва была глинистая-суглинистая с pH 7, эксперименты проводили в июне в Volga, Broorings, США. Высевали в рядки различные виды сорняков и сельскохозяйственных культур и различные композиции вносили в тот же день после рядового сева. Проводили три повторения и эффективность различных смесей определяли визуальной оценкой процентной фитотоксичности по сравнению с необработанным контрольным участком. Оценку проводили через 26 дней после обработки. В таблицах, приведенных ниже, доза выражается в г на 1 гектар и цифры в скобках обозначают ожидаемые результаты, соответствующие формуле Colby.

Результаты

Таблица G1

Предвсходовая обработка *Abutilon theophrasti* смесями соединения А и различных хлорацетамидных гербицидов

Соединение			Ацетохлор	Метолахлор	Алахлор	Диметенамид
А	Доза	0	480	480	480	200
	0	-	35	10	20	12
	37,5	93	100(95)	100(94)	97(94)	100(94)

Таблица G2

Предвсходовая обработка *Helianthus annuus* смесями соединения А и различных хлорацетамидных гербицидов

Соединение			Ацетохлор	Метолахлор	Алахлор	Диметенамид
А	Доза	0	480	480	480	200
	0	-	10	3	3	3
	37,5	18	38(26)	23(20)	32(20)	40(20)

Таблица G3

Предвсходовая обработка *Panicum millaceum* смесями соединения А и различных хлорацетамидных гербицидов

Соединение			Ацетохлор	Метолахлор	Алахлор	Диметенамид
А	Доза	0	480	480	480	200
	0	-	72	52	53	27
	37,5	65	94(90)	93(83)	63(84)	99(75)

Таблица G4

Предвсходовая обработка кукурузы (*Zea mays*) смесями соединения А и различных хлорацетамидных гербицидов

Соединение			Ацетохлор	Метолахлор	Алахлор	Диметенамид
А	Доза	0	480	480	480	200
	0	-	0	0	0	0
	37,5	0	0	0	0	0

Должно быть понятно, что результаты, представленные в экспериментальных методиках В-, были получены в полевых опытах. Такие опыты обычно представляют более строгие испытания гербицидных свойств, чем испытания в теплице, где испытываемые растения защищают от изменчивых условий, которым они неизбежно подвергаются на открытых участках. Из-за изменчивости условий в полевых испытаниях обычно более трудно обеспечить ясно выраженный синергизм, чем при испытании в теплице. Тем не менее, гербицидные смеси, которые демонстрируют синергизм в испытаниях в теплице, если они будут коммерчески выгодны, будут способны демонстрировать синергизм в полевых условиях, т.е. в условиях, которые будут преобладать, когда их применяет фермер. Результаты, полученные в

предшествующих примерах, следовательно, представляют собой в частности ясную демонстрацию синергизма в практических условиях.

В соответствии со следующим признаком настоящего изобретения предложены гербицидные препараты, содержащие

(а) производное 4-бензоилизоксазола формулы 1, как определено выше, и

(b) хлорацетамидный гербицид

в сочетании (предпочтительно гомогенно диспергированные) с гербицидно приемлемым разбавителем или носителем и/или поверхностно-активным веществом.

Термин "гербицидная композиция" применяют в широком значении для включения не только композиций, которые готовы для применения в качестве гербицидов, но также концентратов, которые нужно разбавить перед использованием. Предпочтительные композиции содержат от 0,05 до 90 масс.% 4-бензоилизоксазола и хлорацетамидного гербицида.

Если не оговорено особо, проценты и отношения, предложенные в настоящем описании, рассчитаны по массе.

Обычно предпочтительна композиция с отношением (а):(б) от 1:8000 до 64:1 (масс./масс.), конкретно предпочтительны отношения от 1:150 до 1:1 (масс./масс.), еще более предпочтительны отношения от 1:80 до 1:3 (масс./масс.) (особенно предпочтительны отношения от 1:80 до 1:2,3, масс./масс.).

Гербицидная композиция может содержать твердые жидкие носители и поверхностно-активные вещества (например только смачиватели, диспергаторы или эмульгаторы или их комбинацию). Поверхностно-активные вещества, которые могут присутствовать в гербицидных композициях настоящего изобретения, могут быть ионогенного или неионогенного типа, например, сульфорицинолеаты, четвертичные аммониевые соединения, продукты на основе продукта конденсации оксида этилена с нонил- или октилфенолами или эфиры карбоновых кислот и ангидросорбитов, которым придают растворимость превращением свободных гидроксигрупп в группы простого эфира путем конденсации с оксидом этилена, соли щелочных и щелочноземельных металлов эфиров серной кислоты и сульфокислот, например динонил- и диоктил(натрийсульфо)сукцинаты и соли щелочных и щелочноземельных металлов высокомолекулярных производных сульфокислот, например липносульфонаты кальция. Примерами пригодных твердых разбавителей или носителей являются силикат алюминия, тальк, кальцинированный оксид магния, кизельгур, средний фосфат кальция, порошкообразная пробка, абсорбирующая углеродная сажа и глины, например каолин и бентонит. Призеры пригодных жидких разбавителей включают воду, ацетофенон, циклогексанон, изофорон, толуол, ксилол и минеральные, животные и растительные масла (эти разбавители можно применять по отдельности или в комбинации).

Гербицидные препараты в соответствии с настоящим изобретением могут также содержать, если нужно, обычные добавки, например адгезивы, защитные коллоиды, загустители, пенетрирующие агенты, стабилизаторы, связывающие агенты, противослеживающие агенты, окрашивающие агенты и ингибиторы коррозии. Эти добавки могут служить также носителями или разбавителями.

Смачивающиеся порошки (или порошки для разбрызгивания) обычно содержат от 20 до 95% бензоилизоксазола и хлорацетамидного гербицида, они обычно содержат кроме твердого наполнителя от 0 до 5% смачивающего средства, от 3 до 10% диспергирующего агента и, если необходимо, от 0 до 10% одного или нескольких стабилизаторов и/или других добавок, например пенетрирующих агентов, адгезивов или противослеживающих средств и окрашивающих средств.

Концентраты годных суспензий, которые применимы путем разбрызгивания, получают таким образом, чтобы получить стабильный жидкий продукт (путем тонкого измельчения), который не оседает, они обычно содержат от 10 до 75% 4-бензоилизоксазола и хлорацетамидного гербицида, от 0,5 до 15% поверхностно-активных веществ, от 0,1 до 10% тиксотропных агентов, от 0 до 10% пригодных добавок, например противовспенивающих средств, ингибиторов коррозии, стабилизаторов и воду или органическую жидкость, в которой активное вещество слабо растворимо или нерастворимо. Некоторые органические твердые вещества или неорганические соли можно растворить для содействия в предотвращении осаждения или для действия в качестве антифриза для воды.

Предпочтительные гербицидные композиции в соответствии с настоящим изобретением являются смачивающимися порошками и диспергируемыми в воде гранулами.

Гербицидные композиции в соответствии с настоящим изобретением могут также содержать 4-бензоилизоксазол и хлорацетамид в сочетании с одним или несколькими другими пестицидно активными соединениями и, если нужно, одним или несколькими совместимыми, пестицидно приемлемыми разбавителями и носителями. Предпочтительными гербицидными композициями настоящего изобретения являются те, которые содержат 4-бензоилизоксазол и хлорацетамидный гербицид в ассоциации с другими гербицидами.

Далее приведен пример композиции, пригодной для применения в способе настоящего изобретения. В описании, которое следует ниже, применяют следующие товарные знаки: Sellogen, Barden, Aerosul, Igepal, Rhodafac, Biodac.

ПРИМЕР С1

Следующую композицию получали в виде смачивающихся, диспергирующихся гранул (приводятся массовые проценты):

4-бензоилизоксазол (соединение А)	75,0%
REAX 88A (поверхностно- активное вещество)	10,0%
Sellogen HR (поверхностно- активное вещество)	3,0%
Barden AG-1 (глина)	11,0%
Aerosil R972 (диоксид кремния как наполнитель)	1,0%

Ее применяли в смесях (в резервуаре) с различными хлорацетамидными гербицидами, как описано

выше.

Композиции изобретения могут быть составлены в виде промышленно изготовленного изделия, содержащего 4-бензоилизоксазол и хлорацетамидный гербицид и возможно другие пестицидно активные соединения, описанные ранее, и в качестве предпочтительного варианта указанная выше гербицидная композиция, предпочтительно гербицидный концентрат, который нужно разбавлять перед использованием, включающий 4-бензоилизоксазол и хлорацетамид в контейнере для указанного выше 4-бензоилизоксазола и хлорацетамида либо указанная гербицидная композиция и инструкции, излагающие способ, который следует применять при использовании содержащихся в контейнере 4-бензоилизоксазола и хлорацетамида или гербицидной композиции для борьбы с ростом сорняков физически связаны с указанным выше контейнером. Контейнеры должны быть типов, обычно применяемых для хранения химических веществ и концентрированных гербицидных композиций, твердых или жидких при нормальной окружающей температуре, например бидоны и барабаны из пластиковых материалов или металлов (которые могут быть покрыты на внутренней поверхности лаком), бутылки из стекла или пластиковых материалов и, когда содержимое контейнера твердое, например гранулированная гербицидная композиция, коробки, например из картона, пластических материалов, металла, или мешки. Контейнеры обычно должны иметь объем, достаточный для содержания количества активных компонентов или гербицидных композиций, достаточного для обработки по меньшей мере 1 гектара земли для борьбы с сорняками в ней, но не превышающий размеры, которые удобны для обычных методов операций с этими контейнерами. Инструкции по применению должны быть физически связаны с контейнером, например напечатаны непосредственно на нем или на этикетке или ярлыке, прикрепленном на нем. Инструкции к применению должны обычно указывать, что содержимое контейнера после разбавления, если необходимо, следует применять для борьбы с ростом сорняков при норме внесения от 0,5 до 512г 4-бензоилизоксазола и от 8 до 4000г хлорацетамидного гербицида на 1 гектар описанной выше методикой и для указанной выше цели.

В соответствии со следующим признаком настоящего изобретения предложен продукт, содержащий (a) 4-бензоилизоксазол указанной выше формулы 1 и (b) хлорацетамидный гербицид, как комбинированный препарат, для одновременного, отдельного или последовательного применения в борьбе с ростом сорняков в очаге.

В соответствии со следующим признаком настоящего изобретения композиции настоящего изобретения могут быть предложены в растворимой в воде упаковке, содержащей производное изоксазола указанной выше формулы 1 и хлорацетамидный гербицид, в которой производное изоксазола и хлорацетамидный гербицид физически не контактируют друг с другом до тех пор, пока содержимое упаковки не высвобождается. Ее преимущество в том, что она позволяет избежать проблемы несовместимости, которая может существовать между различными компонентами, например если их смешивают при высоких концентрациях. Например производное изоксазола можно выпускать в форме смачивающегося порошка или диспергирующихся в воде гранул и герметизировать в первой растворимой в воде упаковке и эту первую растворимую в воде упаковку можно поместить во вторую растворимую в воде упаковку, содержащую хлорацетамидный гербицид, предпочтительно в готовой форме эмульгирующегося концентрата или эмульгирующегося геля. Вторую упаковку затем герметизируют обычными методами (например сваркой для получения растворимого в воде мешка внутри растворимого в воде мешка). Альтернативно, два компонента можно предложить в соседних отделениях растворимой в воде упаковки. Примеры растворимых в воде упаковок, пригодных для содержания описанных выше композиций, приводятся в публикациях Европейских патентов №№ 0577702 и 0608340 и патентах США №№ 5 222 595, 5 224 601, 5 351 831 и 5 323 906.

Для получения соединений формулы (1) можно применять способы, описанные в публикациях Европейских патентов №№ 0418175, 0487357, 0527036 и 0560482.

Ацетохлор получали по следующей методике:

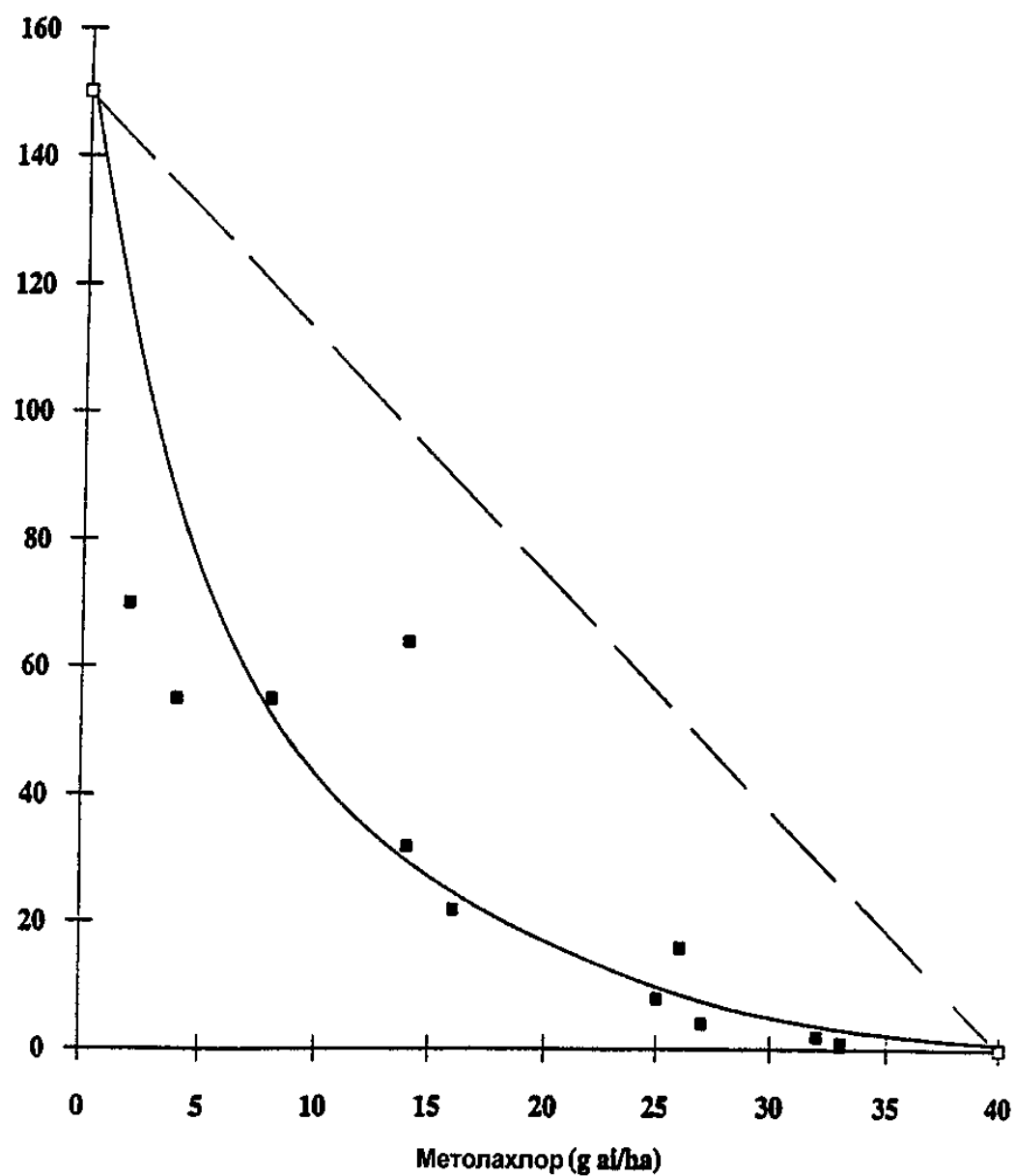
Синтез N-хлорацетил-N-этоксиметил-2-этил-6-метиланилина (ацетохлора)

Хлористый хлорацетил (84,8г) добавляли в течение 20мин. в раствор 2-этил-6-метиланилина (67,5г) ледяной уксусной кислоты (230мл), а ацетата натрия (безводного, 110,5г) в воде (200мл) с такой скоростью, чтобы температура реакции не превышала 10°C. Полученную суспензию затем энергично перемешивали в течение 30мин. при 10°C (требуется добавление дополнительных количеств уксусной кислоты и воды для поддержания текучести). Суспензию фильтровали, полученную твердую часть сушили на фильтре на воздухе, и затем перекристаллизовывали из смеси этанол/вода, получая П-хлорацетил-2-этил-6-метиланилин в виде бесцветного твердого вещества (58,7г), т. пл. 122 - 123°C. Этот продукт (10,8г) растворяли в толуоле и раствор добавляли по каплям в перемешиваемую смесь этоксиметил-хлорида (21,2г), полиэтиленгликоля-400 (8,0г) едкого натра (16,0г в 15мл воды) и толуола с такой скоростью, чтобы поддерживать температуру реакции 10 - 15°C в течение 2час.

Полученную белую суспензию разбавляли водой и перемешивали еще 15мин., водный слой отделяли. Органический слой промывали водой до достижения pH 7, сушили над сульфатом магния и выпаривали, получая красное масло (29,8г). Неочищенный продукт обрабатывали петролевым эфиром (т. кип. 40-60) и нерастворимый материал отбрасывали. Раствор промывали водой, сушили и выпаривали, получая ацетохлор в виде оранжевого масла (20,4г). ЯМР-спектр (CDCl₃): δ H 1,2 (м, 6H), 2,28 (с, 3H), 2,57 (м, 2H), 3,75 (м, 4H), 5,05 (м, 2H), 7,1 - 7,35 (м, 3H).

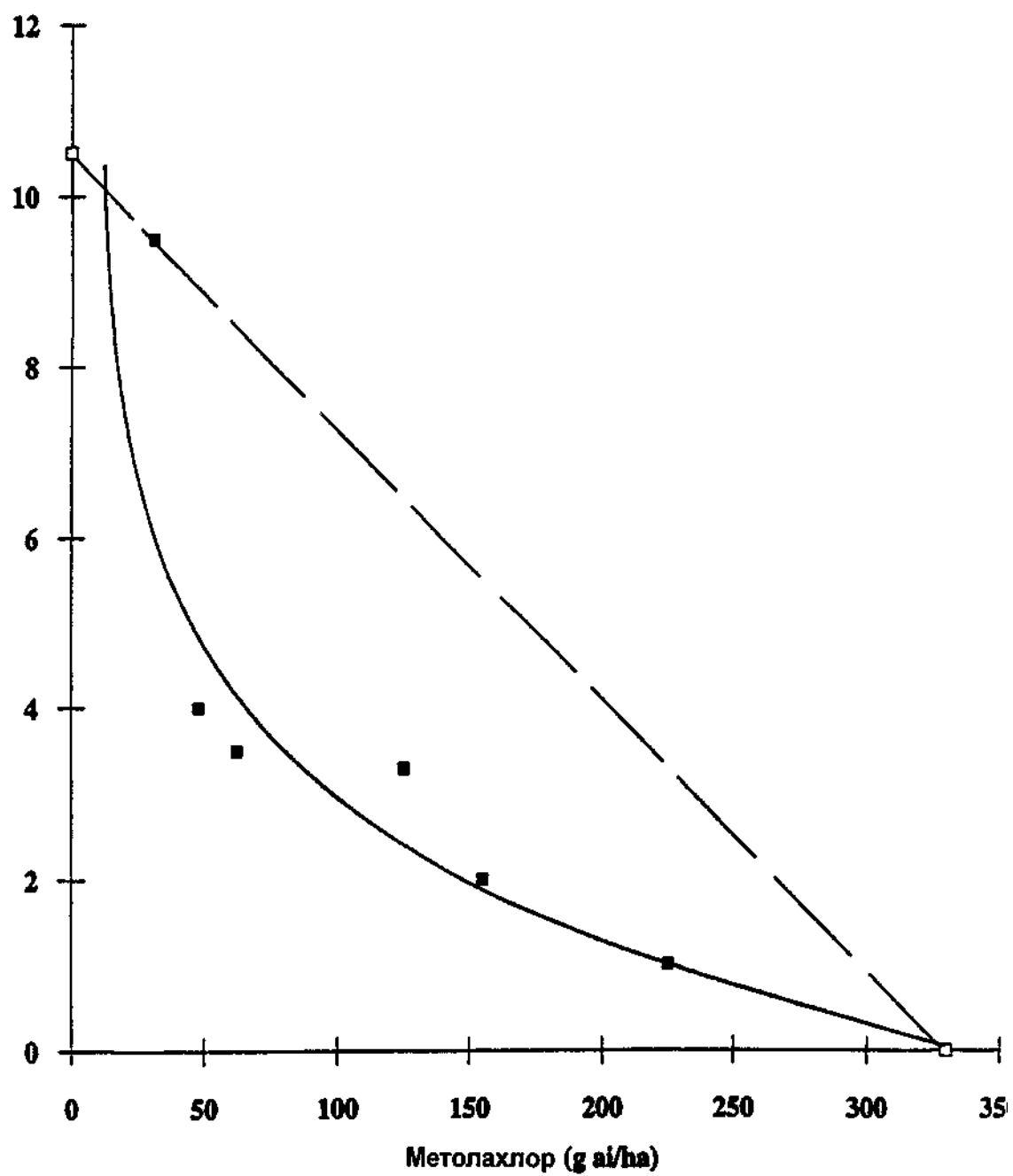
Примечание: эта методика является модификацией способа, описанного Zupancic et al., Synthesis (1982), page 942.

Соединение А (g ai/ha)



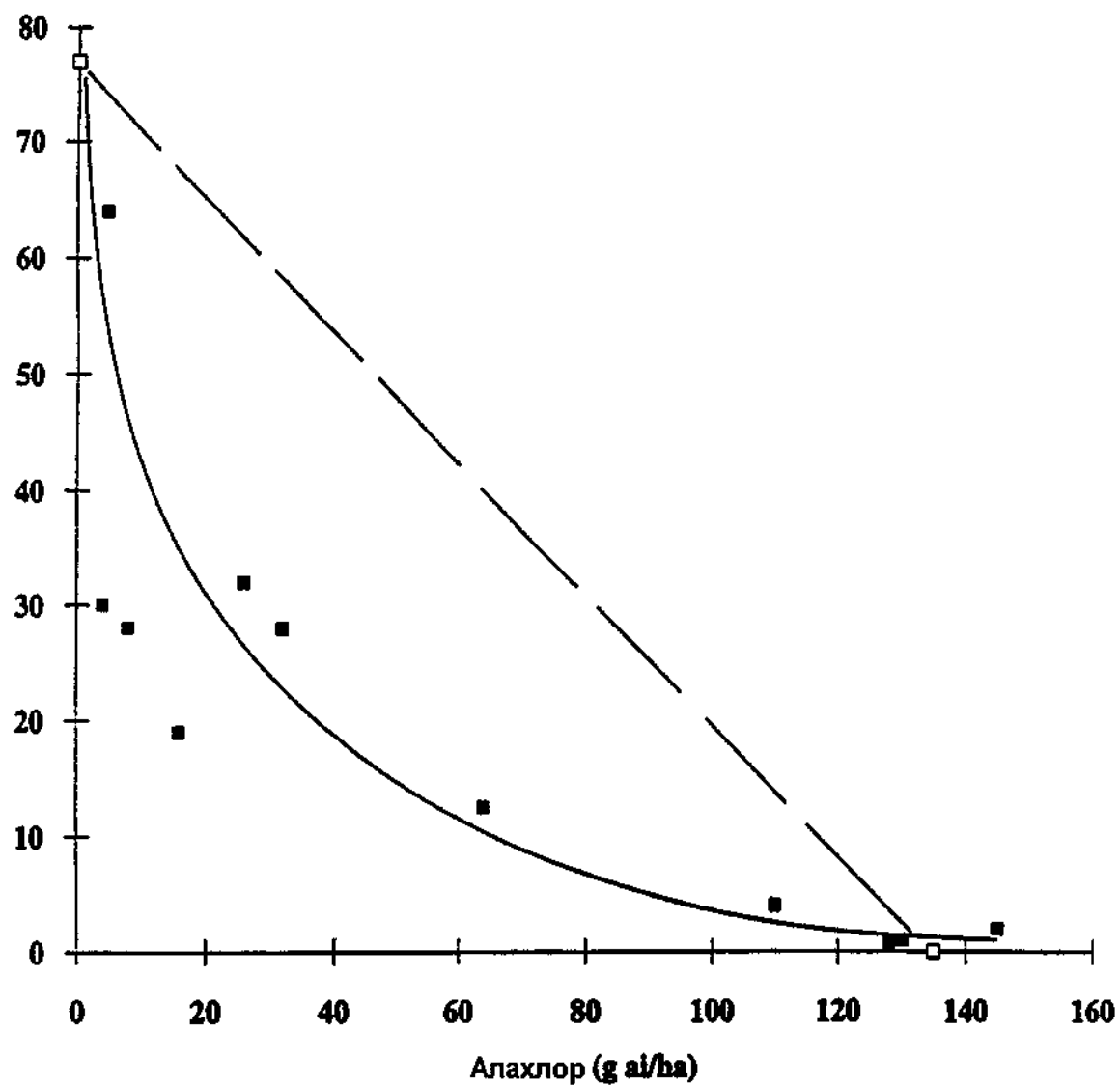
Фиг. 1

Соединение А (g ai/ha)



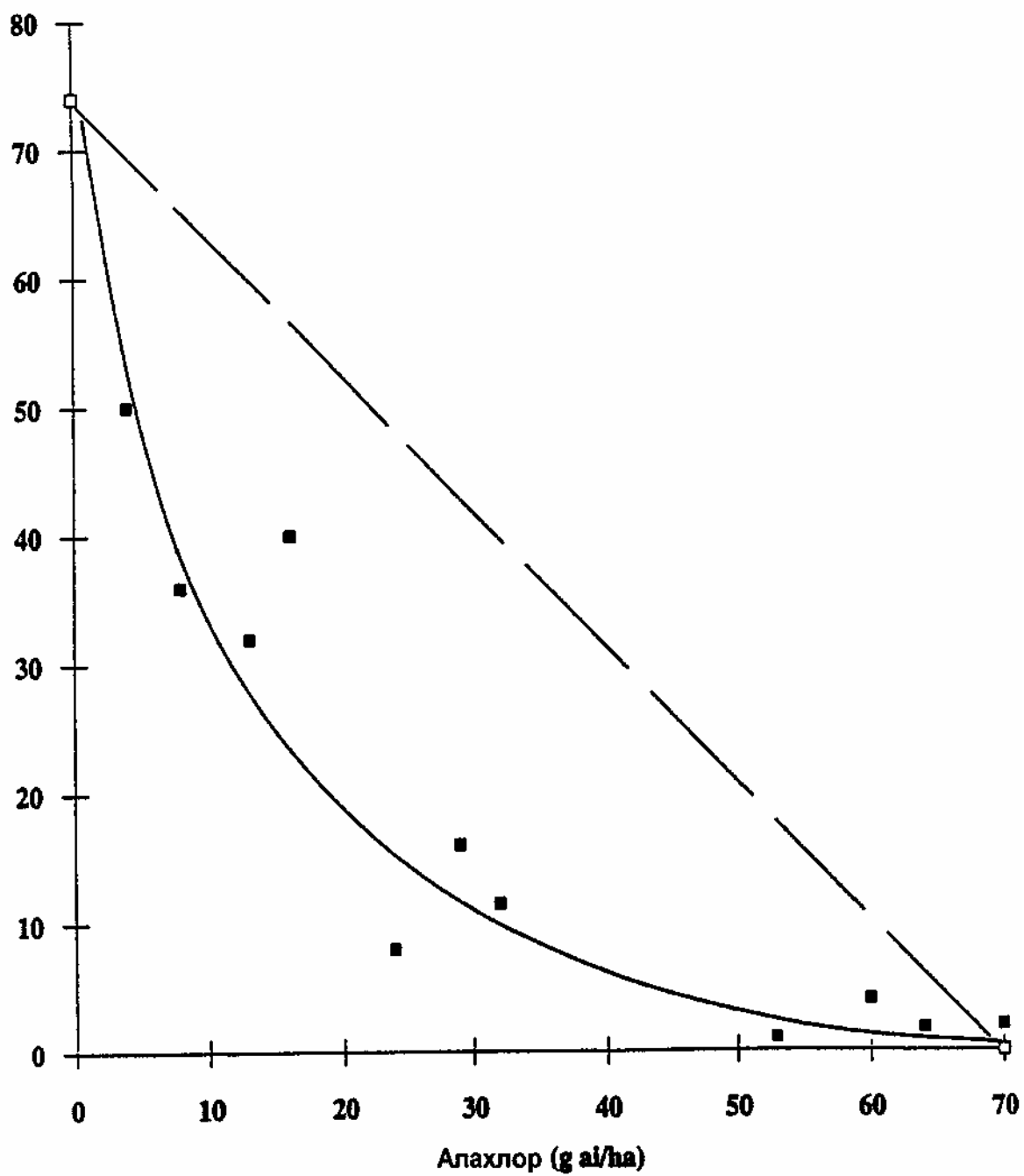
Фиг. 2

Соединение А (g ai/ha)



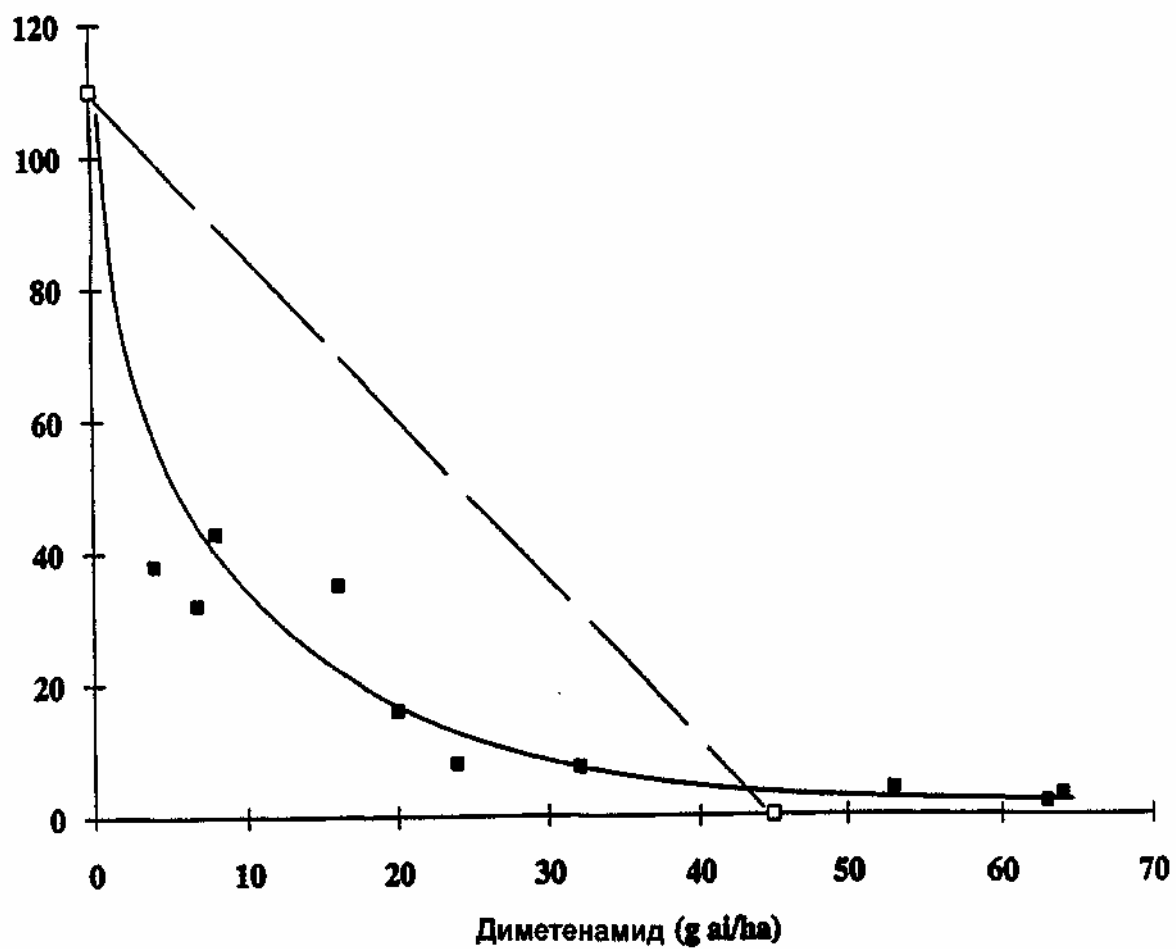
Фиг. 3

Соединение А (g ai/ha)



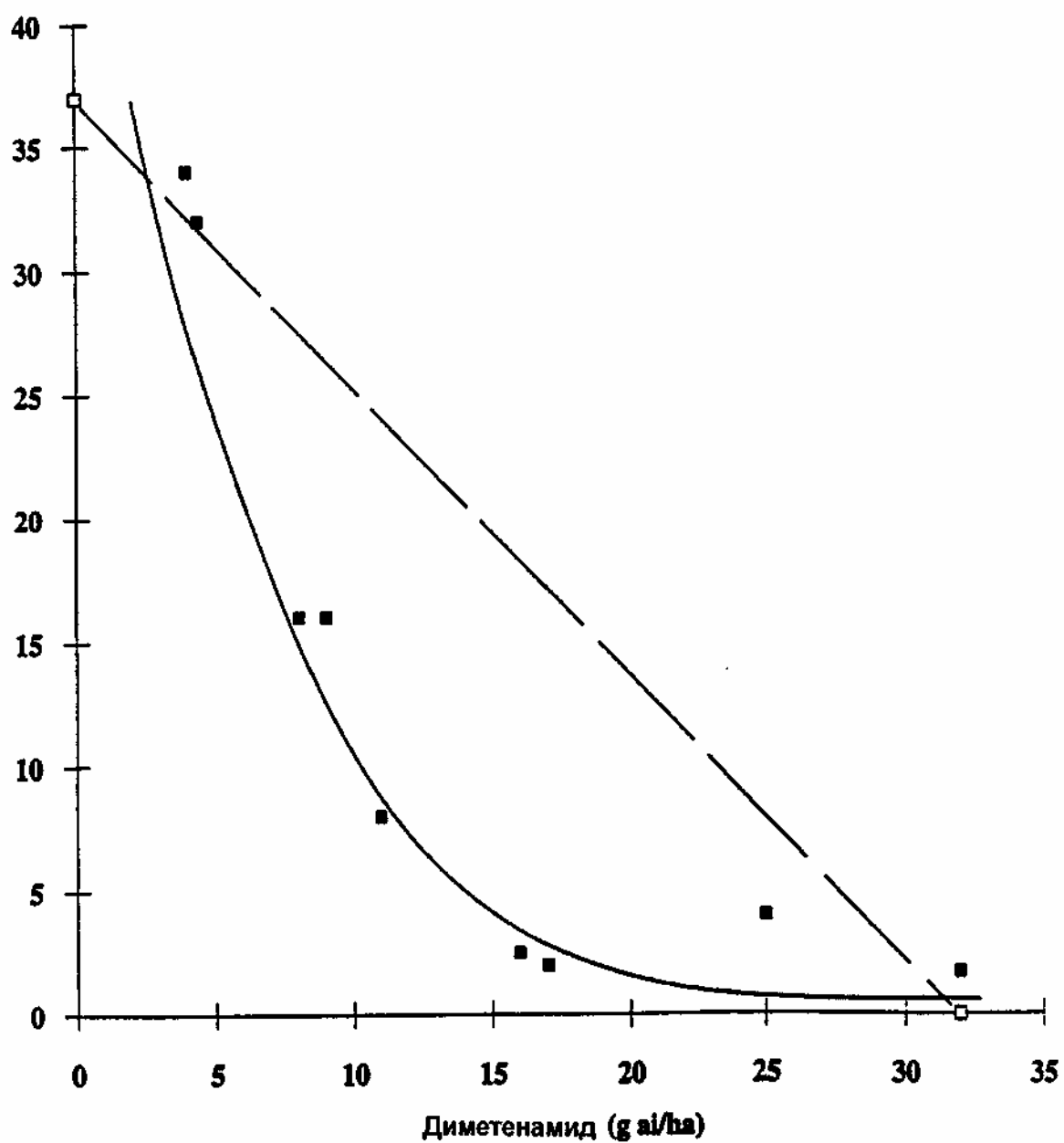
Фиг. 4

Соединение А (g ai/ha)



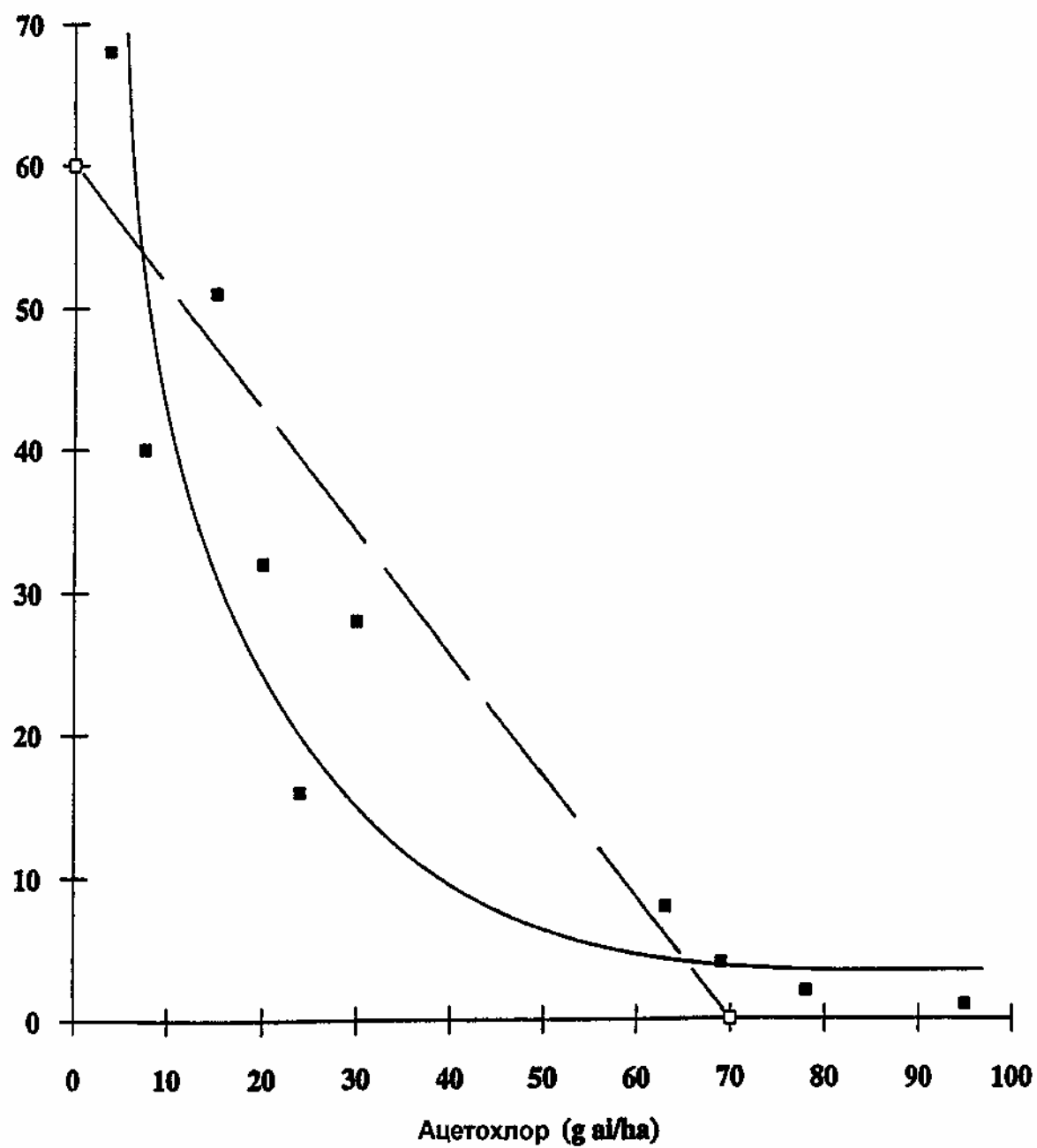
Фиг. 5

Соединение А (g ai/ha)



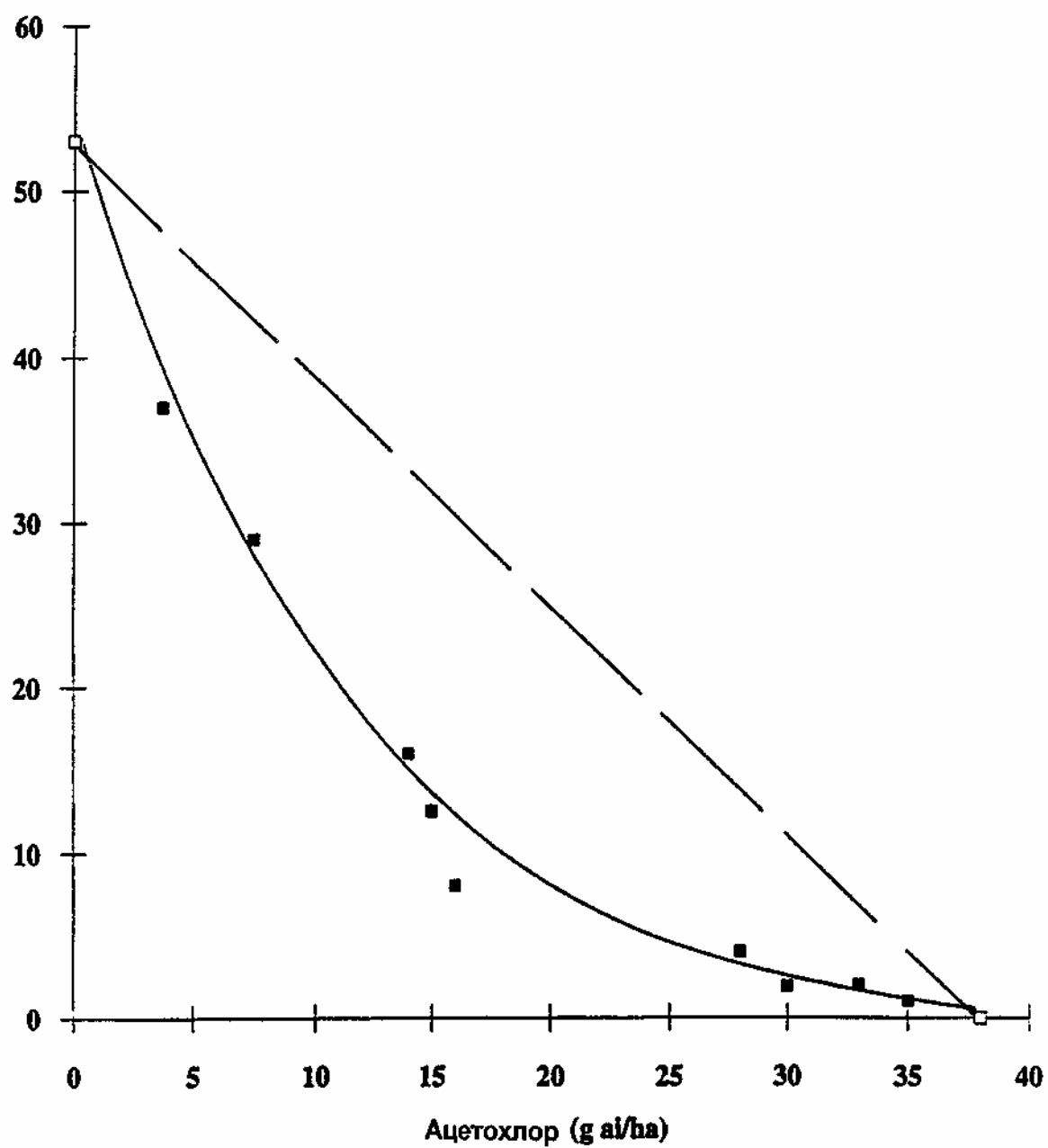
Фиг. 6

Соединение А (g ai/ha)



Фиг. 7

Соединение А (g ai/ha)



Фиг. 8