

В общем случае изобретение относится к масляным суспензионным концентратам для защиты растений и к содержащимся в них агрохимическим биологическим веществам, находящимся в капсулированной форме.

Микрокапсулы отличаются тем, что оболочка капсулы представляет собой стенку, состоящую из полимеров, которая физически разделяет жидкие фазы, находящиеся снаружи и внутри капсулы. Понятие "микрокапсула" отличается, таким образом, от других форм препаратов, таких как, например, эмульсия, микрошарики, липосомы, в связи с тем, что последние не обнаруживают отличительный признак физического разделения жидкостей посредством стенки, состоящей из полимеров.

Различают понятия "микрокапсулирование масла в воде" и "микрокапсулирование вода в масле".

При микрокапсулировании масла в воде мы имеем дело с эмульсией масла в воде, то есть несмешивающийся с водой или не растворимый в воде материал окружен полимерным материалом микрокапсулы. Напротив, в случае микрокапсулирования вода в масле водная фаза находится внутри микрокапсулы. В связи с этим его также обозначают как "инверсное микрокапсулирование".

В данном изобретении предпочтительно используют микрокапсулирование вода в масле, если применяется способ мультимикрокапсулирования. В случае мультимикрокапсулирования следует различать "микрокапсулирование вода в масле" и "микрокапсулирование вода в масле, в масле". В рамках данного изобретения в принципе возможно применение обоих технических приемов, причем "микрокапсулирование вода в масле, в масле" стоит на первом месте.

Для перечисленных форм микрокапсулирования известны соответствующие способы получения. Эти способы применяются в различных областях, например в производстве пищевых продуктов, фармакологии, в химии красителей, агрохимии и т.д.

При "микрокапсулирование масла в воде" образование микрокапсул происходит, исходя из эмульсии масла в воде, из содержащихся в масляных каплях мономеров и форполимеров под воздействием тепла, и/или под влиянием рН-изменения, и/или в результате механического перемешивания. Любая обработка вызывает полимеризацию мономеров, соответственно форполимеров. Способы такого рода опубликованы, например, в патентах US 4285720 и US 4956129.

В патентной заявке EP 1282353 B1 описана комбинация средств защиты растений с органическими и неорганическими материалами-носителями для контролируемого высвобождения биологически активных веществ, причем также предусмотрено применение микрокапсулирования масла в воде. Опубликованные комбинации позволяют подавить антагонизм других биологически активных веществ в смесях с этими и одновременно позволяют исключить затратные по времени и работе отдельные применения. Проблема химической несовместимости между биотически активными веществами не является предметом патентной заявки EP 1282353 B1.

При получении микрокапсул вода в масле исходят из эмульсии вода в масле, используя "способ вода в масле". Такой способ опубликован в патенте США US 4157983. Соответствующий способ с применением двух мономеров и форполимеров опубликован в патенте US 4534783.

Способ многократного микрокапсулирования, так называемый способ непрерывного мультимикрокапсулирования, опубликован в WO 2005/058476 A1. В этом случае имеется в виду непрерывный способ микрокапсулирования вода в масле, в воде в результате *in situ* полимеризации пограничной поверхности соответствующей эмульсии. Активные соединения, заключенные в микрокапсулах, подходят для медицинских и биологических целей. В патенте не рассматривался вопрос об использовании этого способа для получения препаратов агрохимических биологически активных веществ, соответственно, для решения проблемы химической несовместимости между агрохимическими биологически активными веществами.

Другой особый способ "микрокапсулирования вода в масле" опубликован в WO 98/28957 A. При этом оболочка микрокапсул образуется в присутствии активного протонного катализатора с переносом поверхностных протонов в результате самоконденсации *in situ* форполимеров, находящихся на пограничной поверхности между водной и органической фазой, под воздействием подвода тепла. В водной фазе внутри микрокапсул находится активное вещество, которое согласно теории, описанной в WO 98/28975 A, может состоять из одного пестицида. Кроме того, что и органическая фаза в качестве биоактивного материала может содержать пестицид. В качестве пестицидов водной фазы в WO 98/28957 A названы паракват, дикват, глифосат, дикамба, ацифлуорфен, фомесафен, иоксинил, бромоксинил, бентазон, атразин и азоксистробин. В качестве растворимых в масле гербицидов названы ЕРТС, бутилат, циклоат, молинат, вернолат, ацетохлор, метолахлор, алахлор, бутахлор, пропахлор и трифлутрин. В качестве инсектицидов названы паратион, малатион, ионофос, перметин, лямбда-цигалотрин, дельта-метрин, тралометрин, циперметрин и тефлутрин, а также в качестве фунгицида азоксистробин. При необходимости можно применять и защитные вещества. Проблема химической несовместимости между двумя или несколькими химическими веществами в WO 98/28957 A не рассмотрена.

В докладе на Конгрессе "Reverse Phase Microcapsule Suspension of Glyphosate Isopropylamine Salt in Hydrocarbon Fluids in Combination with Herbicidal Partners" в 2002 г. (10th IUPAC International Congress on the Chemistry of Crop Protection Basel 2002, представленном P.Y. Guyomar, Exxon Mobil Chemical, Book of

Abstracts Topics 1-4, Vol. 1, 4, с. 19) сообщается о применении растворимого в воде гербицида глифосата в микрокапсулированной форме (капсульная суспензия (CS) глифосата в масляных жидкостях) в комбинации с находящимся в масляной фазе, наряду с микрокапсулами, растворимым в масле гербицидом лактофеном. Была установлена сохранность при хранении в течение 3 месяцев препарата глифосат-лактофена, а в жидкости для опрыскивания, приготовленной в большом резервуаре, не обнаружена несовместимость конкретно названных согербицидов.

В упомянутом докладе на конгрессе сообщается в общем случае о несовместимости двух гербицидов. Совместно с лактофеном для масляной фазы предлагают такой согербицид, который отличается небольшой растворимостью в воде, то есть отличается более высокой растворимостью в масле и одновременно небольшой склонностью к гидролизу. Дифференцированное рассмотрение, соответственно, предложения по решению многосторонних проблем химической несовместимости, в частности, при применении чувствительных к гидролизу согербицидов поэтому в докладе на конгрессе не опубликовано.

В принципе, справедливо в том случае, когда мы имеем дело с препаратом биологически активных веществ из класса сульфонилмочевин, чтобы также учитывалась и их чувствительность к гидролизу. Их химическая стабильность хорошо обеспечивается существующей техникой приготовления препаратов в том случае, когда сульфонилмочевины используют в качестве единственного биологически активного вещества или в комбинации с другими сульфонилмочевинами или также с защитными веществами. Однако проблемы появляются тогда, когда препараты сульфонилмочевин находятся в комбинации с действующими или вспомогательными веществами, структура которых обнаруживает кислую функцию и/или свободную ОН-группу. Биологически активными веществами, которые известны своим потенциалом по индуцированию гидролиза сульфонилмочевин, являются, например, глюфосинат и глифосат. Низкое рН-значение глифосата (<7) является вредным для таких сульфонилмочевин, которые стабильны в основной (щелочной) области.

Химическая несовместимость биологически активных веществ является многосторонней проблемой. Наряду со стабильностью присоединения, соответственно со стабильностью при хранении, может возникнуть проблема стабильности биологически активного вещества после разбавления концентрата в резервуаре для опрыскивания. Вплоть до внесения биологически активного вещества опрыскиванием необходимо воспрепятствовать кристаллизации и гарантировать делимость, а также биологическую активность биологически активного вещества.

Задача данного изобретения состоит в том, чтобы создать улучшенный жидкий препарат средства защиты растений, содержащий, как минимум, два агрохимических биологически активных вещества, в котором каждое биологически активное вещество, особенно содержащиеся в препарате химически нестабильные биологически активные вещества, а также весь препарат целиком, проявляли высокую химическую и физическую стабильность, а также высокую биологическую эффективность и переносимость культурными растениями.

К этому также относится в общем случае и избегание антагонистического слабого влияния или перекрестных реакций, которые приводят обычно к необходимости отдельного применения.

Неожиданно было обнаружено, что эту задачу удастся решить посредством особого масляного суспензионного концентрата согласно данному изобретению.

Данное изобретение относится, таким образом, к масляному суспензионному концентрату, содержащему:

(а) одно или несколько агрохимических биологически активных веществ в водной фазе в капсулированной форме, находящихся в масляной фазе, и

(b) одно или несколько агрохимических биологически активных веществ, капсулированных в масляной фазе,

а также обычные вспомогательные вещества и добавки.

В качестве особых вариантов изобретения предложены три альтернативы.

Основная идея альтернатив состоит в том, что в случае комбинации биологически активных веществ необходимо осуществить защиту более чувствительного к гидролизу биологически активного вещества, при которой другое биологически активное вещество, возможно обладающее индуцирующим гидролиз потенциалом, представлено в каждом случае в микрокапсулированной форме.

Согласно первой альтернативе предложены масляные суспензионные концентраты, которые содержат, как минимум, два различных агрохимических биологически активных вещества, из которых, как минимум, одно растворимо в воде и находится внутри микрокапсулы. По крайней мере одно отличное от данного, то есть представленное в (b), диспергированное или растворенное в масляной фазе биологически активное вещество также находится в капсулированной форме.

То есть в случае первой альтернативы присутствуют, как минимум, два биологически активных вещества, которые различаются, например, по своей растворимости и/или чувствительности к гидролизу, в микрокапсулированной форме. Тем самым чувствительное к гидролизу биологически активное вещество дополнительно защищено от того биологически активного вещества, которое из-за своего индуцирующего гидролиз потенциала также находится в микрокапсулированной форме.

Дополнительное микрокапсулирование биологически активных веществ, лучше диспергирующихся

или растворяющихся в масляной фазе, может к тому же отличаться тем преимуществом, что в связи с замедленным высвобождением различно закапсулированных биологически активных веществ можно избежать необходимости раздельного применения.

В случае второй альтернативы применяют масляный суспензионный концентрат, который содержит, как минимум, два различных агрохимических биологически активных вещества, из которых, как минимум, одно вещество находится внутри микрокапсулы и, как минимум, одно вещество находится в не капсулированной форме в масляной фазе, причем биологически активное вещество, находящееся в не капсулированной форме в масляной фазе, представляет собой ингибитор ацетолактат-синтазы (ALS). То есть согласно сути второй альтернативы пренебрегают дополнительным капсулированием биологически активного вещества, диспергированного или растворенного в масляной фазе.

В случае третьей альтернативы применяют масляный суспензионный концентрат, который содержит, как минимум, два различных агрохимических биологически активных вещества, из которых, как минимум, одно находится внутри микрокапсулы и, как минимум, одно находится в не капсулированной форме в масляной фазе, причем микрокапсулированное биологически активное вещество представляет собой ингибитор ацетолактат-синтазы (ALS) и биологически активное вещество с высоким индуцирующим гидролиз потенциалом находится в не капсулированной форме в масляной фазе. То есть согласно сути третьей альтернативы пренебрегают дополнительным микрокапсулированием биологически активных веществ, индуцирующих гидролиз.

В рамках данного изобретения предусмотрен также масляный суспензионный концентрат, который содержит, как минимум, два различных агрохимических биологически активных вещества, из которых, как минимум, одно вещество находится внутри микрокапсулы и, как минимум, одно вещество находится в не капсулированной форме в масляной фазе, причем биологически активное вещество, находящееся в не капсулированной форме в масляной фазе, представляет собой фосфорсодержащий гербицид.

Согласно дополнительному независимому решению проблемы предусмотрено, что биологически активные вещества обрабатывают согласно способу мультимикрокапсулирования, описанному в WO 2005/058476 A1, и представлены в соответствующей форме. Для защиты соответственно чувствительных к гидролизу биологически активных веществ в случае капсулирования вода в масле, в масле биологически активные вещества, индуцирующие гидролиз, находятся внутри ядра капсулы. Чувствительное к гидролизу биологически активное вещество, напротив, находится в масляной фазе масляного суспензионного концентрата, так как оно там защищено лучшим образом. Таким образом, масляный суспензионный концентрат содержит, как минимум, два различных агрохимических биологически активных вещества, среди которых, как минимум, одно биологически активное вещество растворимо в воде и, как минимум, одно биологически активное вещество находится в диспергированном или растворенном виде в масляной фазе, и биологически активные вещества обрабатывают согласно способу мультимикрокапсулирования и представлены в соответствующей форме.

По своему механизму действия класс соединений сульфонилмочевин относится к группе ALS-ингибиторов. Эти соединения ингибируют энзим ацетолактат-синтазы (ALS) и тем самым синтез протеина в растениях.

Ниже подробнее поясняются понятия, использованные для описания изобретения.

Под понятием "масляный суспензионный концентрат" понимают суспензионный концентрат на основе органических растворителей, не смешивающихся с водой. При этом в органическом растворителе суспендировано одно или несколько биологически активных веществ или защитных веществ. При этом в органическом растворителе могут быть растворены дополнительные биологически активные вещества или защитные вещества.

Понятие "агрохимическое биологически активное вещество" по смыслу данного изобретения охватывает гербициды, регуляторы роста растений, защитные вещества. То есть масляные суспензионные концентраты согласно данному изобретению могут также содержать одно или несколько защитных веществ, причем защитное вещество, наряду с биологически активным веществом, может находиться в микрокапсулированной форме. Возможные защитные вещества ниже приведены в качестве примера в связи с агрохимическими биологически активными веществами. Кроме того, масляные суспензионные концентраты согласно данному изобретению могут содержать одну или несколько неорганических солей, а также обычные вспомогательные вещества и добавки.

К примерам отдельных агрохимических биологически активных веществ относятся

Гербициды

К примерам гербицидов относятся, например, ALS-ингибиторы (ингибиторы ацетолактат-синтазы) или гербициды из группы, включающей карбаматы, тиокарбаматы, галоацетанилиды, замещенные производные фенокси-, нафтокси- и феноксифеноксикарбоновых кислот, а также производные гетероарилоксифеноксикарбоновых кислот, такие как эфиры хинолилокси-, хиноксалилокси-, пиридиллокси-, бензоксазолилокси- и бензтиазолилоксифеноксикарбоновых кислот, производные циклогександиона, имидазолиноны, фосфорсодержащие гербициды, например, глуфосинат-типа или глифосат-типа, производные пиримидинилоксипиридинкарбоновой кислоты, производные пиримидил-

оксисбензойной кислоты, производные триазолопиримидинсульфонамидов, а также эфиры S-(N-арил-N-алкилкарбамоилметил)дитиофосфорной кислоты, мочевины, такие как гидроксисбензонитрилы. При этом в случае данного изобретения предусмотрено, что гербициды из группы, включающей карбаматы, тиокарбаматы, галоацетанилиды, не являются биологически активными веществами, находящимися в масляной фазе. В водной фазе внутри микрокапсул, которые содержатся в масляном суспензионном центре, напротив могут находиться карбаматы, тиокарбаматы, галоацетанилиды.

Под гербицидными биологически активными веществами из группы ALS-ингибиторов, такими как сульфонилмочевина, следует понимать по смыслу данного изобретения, наряду с нейтральными соединениями, также и их соли с неорганическими и/или органическими противоионами. Так, например, сульфонилмочевина могут образовывать соли, в которых водород $-SO_2-NH-$ группы заменен на катион, приемлемый в сельском хозяйстве. Эти соли являются, например, солями металлов, в частности солями щелочных металлов или щелочно-земельных металлов, в частности натриевыми и калиевыми солями, или также аммониевыми солями, или солями с органическими аминами. Образование соли может также происходить при присоединении кислоты к основным группам, таким как, например, amino- и алкиламиногруппа. Подходящими для этого кислотами являются сильные неорганические и органические кислоты, например HCl, HBr, H_2SO_4 или HNO_3 .

A) Предпочтительные ALS-ингибиторы происходят из ряда сульфонилмочевин и/или их солей, например пиримидин- или триазиламинокарбонил-[бензол-, пиридин-, пирозол-, тиофен- и (алкилсульфонил)алкиламино-]сульфамиды.

К таким подходящим сульфонилмочевинам относятся, например,

A1) фенил- и бензилсульфонилмочевина и родственные соединения, например

1-(2-хлорфенилсульфонил)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)мочевина (хлорсульфурон),

1-(2-этоксикарбонилфенилсульфонил)-3-(4-хлор-6-метокси-пиримидин-2-ил)мочевина (хлоримурон-этил),

1-(2-метоксифенилсульфонил)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)мочевина (метсульфурон-метил),

1-(2-хлорэтоксифенилсульфонил)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)мочевина (триасульфурон),

1-(2-метоксикарбонилфенилсульфонил)-3-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)мочевина (сульфуметурон-метил),

1-(2-метоксикарбонилфенилсульфонил)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)-3-метилмочевина (трибенуронметил),

1-(2-метоксикарбонилбензилсульфонил)-3-(4,6-диметокси-пиримидин-2-ил)мочевина (бенсульфуронметил),

1-(2-метоксикарбонилфенилсульфонил)-3-(4,6-бис-(дифторметокси)пиримидин-2-ил)мочевина (примисульфуронметил),

3-(4-этил-6-метокси-1,3,5-триазин-2-ил)-1-(2,3-дигидро-1,1-диоксо-2-метилбензо[b]тиофен-7-сульфонил)мочевина (EP-A 0079683),

3-(4-этокси-6-этил-1,3,5-триазин-2-ил)-1-(2,3-дигидро-1,1-диоксо-2-метилбензо[b]тиофен-7-сульфонил)мочевина (EP-A 0079683),

3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)-1-(2-метоксикарбонил-5-иодфенилсульфонил)мочевина (иодосульфуронметил и его натриевая соль, WO 92/13845),

DPX-66037, трифлуорсульфуронметил (см. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, p. 853),

CGA-277476, (см. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, p. 79),

метил-2-[3-(4,6-диметокси-пиримидин-2-ил)уреидосульфонил]-4-метансульфонамидометилбензоат (мезосульфуронметил, WO 95/10507),

N,N-диметил-2-[3-(4,6-диметокси-пиримидин-2-ил)уреидосульфонил]-4-формиламинобензамид (форамсульфурон, WO 95/01344);

A2) тиенилсульфонилмочевина, например

1-(2-метоксикарбонилтиофен-3-ил)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)мочевина (тифенсульфуронметил);

A3) пирозолилсульфонилмочевина, например

1-(4-этоксикарбонил-1-метилпирозол-5-илсульфонил)-3-(4,6-диметокси-пиримидин-2-ил)мочевина (пирозосульфуронметил);

метил-3-хлор-5-(4,6-диметокси-пиримидин-2-илкарбамоилсульфамоил)-1-метилпирозол-4-карбоксилат (EP-A 0282613);

метиловый эфир 5-(4,6-диметилпиримидин-2-илкарбамоилсульфамоил)-1-(2-пиридил)пирозол-4-карбоновой кислоты (NC-330, см. Brighton Crop Prot. Conference 'Weeds' 1991, Vol. 1, p. 45 ff.),

DPX-A8947, азимсульфурон, (см. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds' 1995, p. 65);

A4) производные сульфондиамида, например

3-(4,6-диметокси-пиримидин-2-ил)-1-(N-метил-N-метилсульфониламиноссульфонил)мочевина (амидосульфурон) и его структурные аналоги (EP-A 0131258 и Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489-

497 (1990));

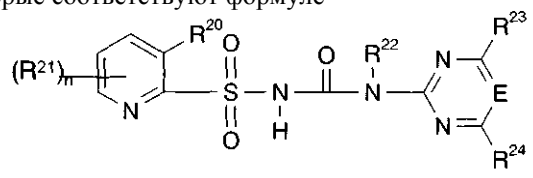
A5) пиридилсульфонилмочевины, например

1-(3-N,N-диметиламинокарбонилпиридин-2-илсульфонил)-3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)мочевина (никосульфурон),

1-(3-этилсульфонилпиридин-2-илсульфонил)-3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)мочевина (римсульфурон),

метилловый эфир 2-[3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)уреидосульфонил]-6-трифторметил-3-пиридинкарбоновой кислоты, натриевая соль (DPX-KE 459, флупирсульфурон, см. Brighton Crop Prot. Conf. Weeds, 1995, p. 49),

пиридилсульфонилмочевины, такие как, например, описанные в DE-A 4000503 и DE-A 4030577, предпочтительно такие, которые соответствуют формуле



где E означает CH или N, предпочтительно CH,

R²⁰ означает иод или NR²⁵R²⁶,

R²¹ означает водород, галоид, цианогруппу, (C₁-C₃)-алкил, (C₁-C₃)-алкоксигруппу, (C₁-C₃)-галоидалкил, (C₁-C₃)-галоидалкокси-, (C₁-C₃)-алкилтиогруппу, (C₁-C₃)-алкокси-(C₁-C₃)-алкил, (C₁-C₃)-алкоксикарбонил, моно- или ди-((C₁-C₃)-алкил)аминогруппу, (C₁-C₃)-алкилсульфинил или -сульфонил, SO₂-NR^xR^y или CO-NR^xR^y, предпочтительно водород,

R^x, R^y независимо один от другого означают водород, (C₁-C₃)-алкил, (C₁-C₃)-алкенил, (C₁-C₃)-алкинил или вместе означают -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- или -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-,

n означает 0, 1, 2 или 3, предпочтительно 0 или 1,

R²² означает водород или CH₃,

R²³ означает галоид, (C₁-C₂)-алкил, (C₁-C₂)-алкоксигруппу, (C₁-C₂)-галоидалкил, в частности CF₃, (C₁-C₂)-галоидалкоксигруппу, предпочтительно OCHF₂ или OCH₂CF₃,

R²⁴ означает (C₁-C₂)-алкил, (C₁-C₂)-галоидалкоксигруппу, предпочтительно OCHF₂, или (C₁-C₂)-алкоксигруппу,

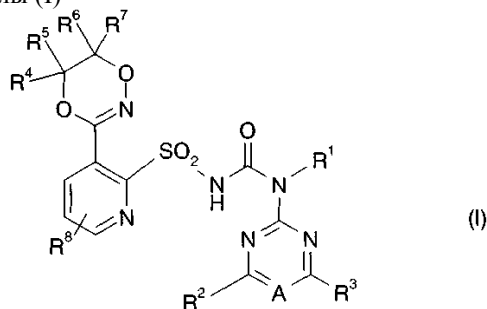
R²⁵ означает (C₁-C₄)-алкил,

R означает (C₁-C₄)-алкилсульфонил или

R²⁵ и R²⁶ вместе означают цепочку формулы -(CH₂)₃SO₂- или -(CH₂)₄SO₂-, например 3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-1-(3-N-метилсульфонил-N-метиламинопиридин-2-ил)сульфонилмочевина или ее соли.

В предпочтительном варианте масляного суспензионного концентрата согласно данному изобретению в качестве гербицидного биологически активного вещества в органической фазе берется пиридилсульфонилмочевина в суспендированной форме. Это означает, что главная доля (в вес.%) пиридилсульфонилмочевины представлена в нерастворенном виде в тонкораспределенной форме, небольшая часть пиридилсульфонилмочевины может находиться в растворенном виде. Предпочтительно пиридилсульфонилмочевина находится в органическом растворителе более чем на 50 вес.% в суспендированном виде, еще более предпочтительно более чем на 80 вес.% в суспендированном виде, в каждом случае в пересчете на общее количество пиридилсульфонилмочевины а) в масляном суспензионном концентрате согласно данному изобретению.

A6) В качестве пиридилсульфонилмочевин предпочтительны диоксазинпиридилсульфонилмочевины, в частности, общей формулы (I)



где A означает азот или CR¹¹-группу,

причем R¹¹ означает водород, алкил, галоид и галоидалкил,

R¹ означает водород или незамещенный или замещенный радикал, выбираемый из ряда, включающего алкил, алкоксигруппу, алкоксиалкил, алкенил, алкинил, циклоалкил, циклоалкилалкил, аралкил и арил,

R^2 означает водород, галоид или означает не замещенные или замещенные галоидом алкил, алкокси-, алкилтио-, алкиламино- или диалкиламиногруппу, каждая из которых содержит от 1 до 6 атомов углерода,

R^3 означает водород, галоид или означает не замещенные или замещенные галоидом алкил, алкокси-, алкилтио-, алкиламино- или диалкиламиногруппу, каждая из которых содержит от 1 до 6 атомов углерода,

R^4 - R^7 независимо один от другого означают водород, галоид, циано-, тиоцианатогруппу или означают не замещенные или замещенные галоидом алкил, алкокси-, алкилтиогруппу, алкилсульфинил, алкилсульфонил, алкиламиногруппу, алкилкарбонил, алкоксикарбонил, алкиламинокарбонил, каждый из которых содержит от 1 до 3 атомов углерода,

R^8 означает водород, галоид, циано-, тиоцианатогруппу или означает не замещенные или замещенные галоидом алкил, алкокси-, алкилтиогруппу, алкилсульфинил, алкилсульфонил, алкиламиногруппу, алкилкарбонил, алкоксикарбонил, алкиламинокарбонил, каждый из которых содержит от 1 до 3 атомов углерода,

причем в приведенных выше радикалах алкильные и алкиленовые группы могут содержать в каждом случае от 1 до 6 С-атомов, алкенильные и алкинильные группы могут содержать в каждом случае от 2 до 6 С-атомов, циклоалкильные группы могут содержать в каждом случае от 3 до 6 С-атомов и арильные группы могут содержать в каждом случае от 6 до 10 С-атомов.

Соединения формулы (I) и их соли известны, также известны способы их получения, например см. патент US 5476936, который тем самым включен составной частью в данное описание.

Предпочтительны соединения формулы (I) и их соли, у которых

A означает азот или СН-группу,

R^1 означает водород или не замещенные или замещенные галоидом радикалы из ряда, включающего алкил, алкоксигруппу, алкоксиалкил, алкенил и алкинил, каждый из которых содержит до 3 атомов углерода,

R^2 означает водород, галоид или не замещенные или замещенные галоидом алкил, алкокси-, алкилтио-, алкиламино- или диалкиламиногруппу, каждая из которых содержит от 1 до 3 атомов углерода в алкильном радикале,

R^3 означает водород, галоид или означает не замещенные или замещенные галоидом алкил, алкокси-, алкилтио-, алкиламино- или диалкиламиногруппу, каждая из которых содержит от 1 до 3 атомов углерода в алкильном радикале,

R^4 - R^7 независимо один от другого означают водород, галоид, циано-, тиоцианатогруппу или означают не замещенные или замещенные галоидом алкил, алкокси-, алкилтиогруппу, алкилсульфинил, алкилсульфонил, алкиламиногруппу, алкилкарбонил, алкоксикарбонил или алкиламинокарбонил, каждый из которых содержит от 1 до 3 атомов углерода в алкильном радикале,

R^8 означает водород, галоид, циано-, тиоцианатогруппу или означает не замещенные или замещенные галоидом алкил, алкокси-, алкилтиогруппу, алкилсульфинил, алкилсульфонил, алкиламиногруппу, алкилкарбонил, алкоксикарбонил или алкиламинокарбонил, каждый из которых содержит от 1 до 3 атомов углерода в алкильном радикале.

Далее предпочтительны соли, которые получают обычными способами из соединений формулы (I) и оснований, таких как, например, гидроксиды, гидриды, амиды и карбонаты натрия, калия или кальция, (C₁-C₄)-алкоголяты натрия или калия, аммиак, (C₁-C₄)-алкиламины, ди-((C₁-C₄)-алкил)амины или три-((C₁-C₄)-алкил)амины.

Более предпочтительны соединения формулы (I) и их соли, у которых

A означает азот или СН-группу,

R^1 означает водород, метил, этил, метокси, метоксиметил или этоксигруппу,

R^2 означает водород, хлор, метил, этил, трифторметил, метокси-, этокси-, дифторметокси-, метилтио-, метиламино- или диметиламиногруппу,

R^3 означает водород, хлор, метил, этил, трифторметил, метокси-, этокси-, дифторметокси-, метилтио-, метиламино- или диметиламиногруппу,

R^4 - R^7 независимо один от другого означают водород, фтор, хлор, цианогруппу или означают не замещенные или замещенные хлором или фтором метил, метилтиогруппу, метилсульфинил, метилсульфонил, метоксикарбонил и этоксикарбонил, предпочтительно означают водород,

R^8 означает водород, фтор, хлор, бром, цианогруппу или означает не замещенные или замещенные хлором или фтором метил, метокси-, этокси-, метилтио-, этилтиогруппу, метилсульфинил, этилсульфинил, метилсульфонил, этилсульфонил, метил- или диметиламиногруппу, предпочтительно означает водород.

Еще более предпочтительны соединения формулы (I) и их соли, в частности их соли с щелочными металлами, у которых

A означает азот,

R^1 означает водород или метил,

R^2 означает водород, хлор, метил, этил, трифторметил, метокси-, этокси-, дифторметокси-, метил-

тио-, метиламино- или диметиламиногруппу,

R^3 означает водород, хлор, метил, этил, трифторметил, метокси-, этокси-, дифторметокси-, метил-

тио-, метиламино- или диметиламиногруппу,

R^4 - R^7 означает водород,

R^8 означает водород.

Также еще более предпочтительны соединения формулы (I) и их соли, в частности соли со щелочными металлами, в которых

A означает СН-группу,

R^1 означает водород или метил,

R^2 означает водород, хлор, метил, этил, трифторметил, метокси-, этокси-, дифторметокси-, метил-тио-, метиламино- или диметиламиногруппу,

R^3 означает водород, хлор, метил, этил, трифторметил, метокси-, этокси-, дифторметокси-, метил-тио-, метиламино- или диметиламиногруппу,

R^4 - R^7 означает водород,

R^8 означает водород.

Приведенные выше общие и предпочтительные области значений радикалов могут комбинироваться между собой любым образом, так же и между предпочтительными областями значений.

Углеводородные радикалы, приведенные в областях значений радикалов, такие как алкил, алкенил или алкинил, так же и в комбинации с гетероатомами, такие как алкокси-, алкилтиогруппа, галоидалкил или алкиламиногруппа, и в том случае, когда это особо не оговорено, являются линейными или разветвленными.

Пиридилсульфонилмочевины, например, соответствующие общей формуле (I), могут быть также представлены в виде солей, например солей с металлами, таких как соли с щелочными металлами (например, Na, K), или соли с щелочно-земельными металлами (например, Ca, Mg), или соли с аммиаком или с органическими аминами. Такие соли получают просто обычными способами получения солей, например, при растворении или диспергировании пиридилсульфонилмочевины, например, формулы (I), в подходящем растворителе, таком как, например, метилхлорид, ацетон, трет-бутилметилловый эфир или толуол, и добавлении подходящего основания. Затем соли можно выделить при необходимости после длительного перемешивания, отогнав растворитель или отсосав соль.

Более предпочтительные содержащиеся согласно данному изобретению гербицидные биологически активные вещества а) приведены в следующей табл. 1, где использованы следующие сокращения: $T_{пл}$ = температура плавления, $(+)$ = приведенная температура плавления ($T_{пл}$) относится в каждом случае к соответствующей натриевой соли, то есть к соответствующему соединению, в котором водород $-SO_2-NH-$ группы замещен натрием.

Таблица 1

Примеры соединений формулы (I), в которой $R^4=R^5=R^6=R^7=R^8=H$

Пример №	R^1	A	R^2	R^3	$T_{пл}$ (°C)
I-1	H	CH	OCH ₃	OC ₂ H ₅	154
I-2	H	CH	OCH ₃	CH ₃	

013316

I-3	H	CH	OHC ₃	CH ₃	180-181 ⁽⁺⁾
I-4	H	CH	OCH ₃	C ₂ H ₅	
I-5	H	CH	OCH ₃	CF ₃	
I-6	H	CH	OCH ₃	OCF ₂ H	
I-7	H	CH	OCH ₃	NHCH ₃	
I-8	H	CH	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	199.5
I-9	H	CH	OCH ₃	Cl	110-111
I-10	H	CH	OCH ₃	Cl	175-178 ⁽⁺⁾
I-11	H	CH	OCH ₃	OCH ₃	167-168
I-12	H	CH	OCH ₃	OCH ₃	171-172 ⁽⁺⁾
I-13	H	CH	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	
I-14	H	CH	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	152-154 ⁽⁺⁾
I-15	H	CH	OC ₂ H ₅	CH ₃	
I-16	H	CH	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
I-17	H	CH	OC ₂ H ₅	CF ₃	
I-18	H	CH	OC ₂ H ₅	OCF ₂ H	
I-19	H	CH	OC ₂ H ₅	NHCH ₃	
I-20	H	CH	OC ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	
I-21	H	CH	OC ₂ H ₅	Cl	158-159
I-22	H	CH	OC ₂ H ₅	Cl	213 ⁽⁺⁾
I-23	H	CH	CH ₃	CH ₃	153
I-24	H	CH	CH ₃	C ₂ H ₅	
I-25	H	CH	CH ₃	CF ₃	
I-26	H	CH	CH ₃	OCF ₂ H	

013316

I-27	H	CH	CH ₃	NHCH ₃	
I-28	H	CH	CH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-29	H	CH	CH ₃	Cl	108-109
I-30	H	CH	CH ₃	Cl	>300 ^(*)
I-31	H	CH	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
I-32	H	CH	C ₂ H ₅	CF ₃	
I-33	H	CH	C ₂ H ₅	OCF ₂ H	
I-34	H	CH	C ₂ H ₅	NHCH ₃	
I-35	H	CH	C ₂ H ₅	Cl	
I-36	H	CH	CF ₃	CF ₃	
I-37	H	CH	CF ₃	OCF ₂ H	
I-38	H	CH	CF ₃	NHCH ₃	
I-39	H	CH	CF ₃	N(CH ₃) ₂	
I-40	H	CH	CF ₃	Cl	
I-41	H	CH	OCF ₂ H	OCF ₂ H	
I-42	H	CH	OCF ₂ H	NHCH ₃	
I-43	H	CH	OCF ₂ H	N(CH ₃) ₂	
I-44	H	CH	OCF ₂ H	Cl	
I-45	H	CH	NHCH ₃	NHCH ₃	
I-46	H	CH	NHCH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-47	H	CH	NHCH ₃	Cl	
I-48	H	CH	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	
I-49	H	CH	N(CH ₃) ₂	Cl	
I-50	H	CH	Cl	Cl	

013316

I-51	H	N	OCH ₃	OCH ₃	255
I-52	H	N	OCH ₃	OCH ₃	159-162 ⁽⁺⁾
I-53	H	N	OCH ₃	OC ₂ H ₅	
I-54	H	N	OCH ₃	CH ₃	
I-55	H	N	OCH ₃	C ₂ H ₅	
I-56	H	N	OCH ₃	CF ₃	
I-57	H	N	OCH ₃	OCF ₂ H	
I-58	H	N	OCH ₃	NHCH ₃	
I-59	H	N	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-60	H	N	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	156 ⁽⁺⁾
I-61	H	N	OCH ₃	Cl	
I-62	H	N	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	
I-63	H	N	OC ₂ H ₅	CH ₃	
I-64	H	N	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
I-65	H	N	OC ₂ H ₅	CF ₃	
I-66	H	N	OC ₂ H ₅	OCF ₂ H	
I-67	H	N	OC ₂ H ₅	NHCH ₃	
I-68	H	N	OC ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	
I-69	H	N	OC ₂ H ₅	Cl	
I-70	H	N	OC ₂ H ₅	Cl	213 ⁽⁺⁾
I-71	H	N	CH ₃	CH ₃	
I-72	H	N	CH ₃	C ₂ H ₅	
I-73	H	N	CH ₃	CF ₃	
I-74	H	N	CH ₃	OCF ₂ H	

013316

I-75	H	N	CH ₃	NHCH ₃	
I-76	H	N	CH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-77	H	N	CH ₃	Cl	
I-78	H	N	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
I-79	H	N	C ₂ H ₅	CF ₃	
I-80	H	N	C ₂ H ₅	OCF ₂ H	
I-81	H	N	C ₂ H ₅	NHCH ₃	
I-82	H	N	C ₂ H ₅	Cl	
I-83	H	N	CF ₃	CF ₃	
I-84	H	N	CF ₃	OCF ₂ H	
I-85	H	N	CF ₃	NHCH ₃	
I-86	H	N	CF ₃	N(CH ₃) ₂	
I-87	H	N	CF ₃	Cl	
I-88	H	N	OCF ₂ H	OCF ₂ H	
I-89	H	N	OCF ₂ H	NHCH ₃	
I-90	H	N	OCF ₂ H	N(CH ₃) ₂	
I-91	H	N	OCF ₂ H	Cl	
I-92	H	N	NHCH ₃	NHCH ₃	
I-93	H	N	NHCH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-94	H	N	NHCH ₃	Cl	
I-95	H	N	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	
I-96	H	N	N(CH ₃) ₂	Cl	
I-97	H	N	Cl	Cl	
I-98	CH ₃	N	OCH ₃	OCH ₃	

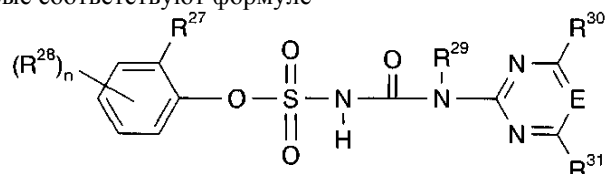
013316

I-99	CH ₃	N	OCH ₃	OC ₂ H ₅	
I-100	CH ₃	N	OCH ₃	CH ₃	
I-101	CH ₃	N	OCH ₃	C ₂ H ₅	
I-102	CH ₃	N	OCH ₃	CF ₃	
I-103	CH ₃	N	OCH ₃	OCF ₂ H	
I-104	CH ₃	N	OCH ₃	NHCH ₃	
I-105	CH ₃	N	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-106	CH ₃	N	OCH ₃	Cl	
I-107	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	
I-108	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	CH ₃	
I-109	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
I-110	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	CF ₃	
I-111	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	OCF ₂ H	
I-112	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	NHCH ₃	
I-113	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	
I-114	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	Cl	
I-115	CH ₃	N	CH ₃	CH ₃	
I-116	CH ₃	N	CH ₃	C ₂ H ₅	
I-117	CH ₃	N	CH ₃	CF ₃	
I-118	CH ₃	N	CH ₃	OCF ₂ H	
I-119	CH ₃	N	CH ₃	NHCH ₃	
I-120	CH ₃	N	CH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-121	CH ₃	N	CH ₃	Cl	
I-122	CH ₃	N	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	

I-123	CH ₃	N	C ₂ H ₅	CF ₃	
I-124	CH ₃	N	C ₂ H ₅	OCF ₂ H	
I-125	CH ₃	N	C ₂ H ₅	NHCH ₃	
I-126	CH ₃	N	C ₂ H ₅	Cl	
I-127	CH ₃	N	CF ₃	CF ₃	
I-128	CH ₃	N	CF ₃	OCF ₂ H	
I-129	CH ₃	N	CF ₃	NHCH ₃	
I-130	CH ₃	N	CF ₃	N(CH ₃) ₂	
I-131	CH ₃	N	CF ₃	Cl	
I-132	CH ₃	N	OCF ₂ H	OCF ₂ H	
I-133	CH ₃	N	OCF ₂ H	NHCH ₃	
I-134	CH ₃	N	OCF ₂ H	N(CH ₃) ₂	
I-135	CH ₃	N	OCF ₂ H	Cl	
I-136	CH ₃	N	NHCH ₃	NHCH ₃	
I-137	CH ₃	N	NHCH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-138	CH ₃	N	NHCH ₃	Cl	
I-139	CH ₃	N	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	
I-140	CH ₃	N	N(CH ₃) ₂	Cl	
I-141	CH ₃	N	Cl	Cl	
I-142	H	N	N(CH ₃) ₂	OCH ₂ CF ₃	158
I-143	H	CH	Cl	OCH ₂ CF ₃	204-205
I-144	H	CH	Cl	OCH ₂ CF ₃	
I-145	H	CH	Cl	OCH ₂ CF ₃	207 ^(*)

Гербицидные биологически активные вещества из ряда пиридилсульфонилмочевин содержатся в масляных суспензионных концентратах, как правило, в количестве от 0,01 до 50 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 30 вес.%, при этом задание "вес.%" здесь и во всем описании, если особо не оговорено, относится к относительному весу каждого компонента в пересчете на общий вес препарата.

A7) Алкоксифеноксисульфониломочевины, такие как описанные, например, в EP-A 0342569, предпочтительно такие, которые соответствуют формуле



где E означает CH или N, предпочтительно CH,

R²⁷ означает этокси, пропокси или изопропокси,

R²⁸ означает галоид, NO₂, CF₃, CN, (C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкокси-, (C₁-C₄)-алкилтиогруппу или (C₁-C₃)-алкоксикарбонил, предпочтительно в 6 положениях фенильного кольца,

n означает 0, 1, 2 или 3, предпочтительно 0 или 1,

R²⁹ означает водород, (C₁-C₄)-алкил или (C₃-C₄)-алкенил,

R³⁰, R³¹ независимо один от другого означают галоид, (C₁-C₂)-алкил, (C₁-C₂)-алкоксигруппу, (C₁-C₂)-галоидалкил, (C₁-C₂)-галоидалкоксигруппу или (C₁-C₂)-алкокси-(C₁-C₂)-алкил, предпочтительно ОСН₃ или СН₃, например 3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-1-(2-этоксифеноксисульфонил)мочевина или ее соли.

А8) Имидазолсульфонилмочевины, например

MON 37500, сульфосульфурон (см. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds', 1995, p. 57) и другие родственные производные сульфонилмочевины и их смеси.

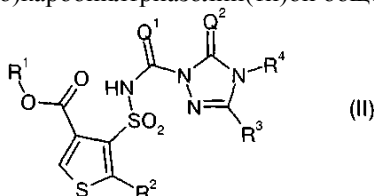
К типичным представителям этих биологически активных веществ относятся среди других соединения, приведенные ниже: амидосульфурон, азимсульфурон, бенсульфуронметил, хлоримуронэтил, хлорсульфурон, циносульфурон, циклосульфамурон, этаметсульфуронметил, этоксисульфурон, флазасульфурон, флупирсульфуронметил-натрий, галоидсульфуронметил, имазосульфурон, метсульфуронметил, никосульфурон, оксасульфурон, примисульфуронметил, просульфурон, пиразосульфуронэтил, римсульфурон, сульфометуронметил, сульфосульфурон, тифенсульфуронметил, триасульфурон, трибенуронметил, трифлусульфуронметил, иодосульфуронметил и его натриевая соль (WO 92/13845), мезосульфуронметил и его натриевая соль (Agrow Nr. 347, 3 März 2000, p. 22 (PJB Publications Ltd. 2000)) и форамсульфурон и его натриевая соль (Agrow Nr. 338, 15 October 1999, p. 26 (PJB Publications Ltd. 2000)).

А9) Фенилсульфониламинокарбонилтриазиолины.

К примерам соединений из группы фенилсульфониламинокарбонилтриазиолинов относятся, например, флукарбазоны или пропоксикарбазоны и/или их соли.

А10) (гет)Арилсульфониламинокарбонилтриазиолины.

Тиен-3-илсульфониламино(тио)карбонилтриазиолин(ти)он общей формулы (II)



где Q¹ означает O (кислород) или S (серу),

Q² означает O (кислород) или S (серу),

R¹ означает не замещенный или замещенный цианогруппой, галоидом или (C₁-C₄)-алкоксигруппой алкил, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, означает не замещенные или замещенные цианогруппой или галоидом алкенил или алкинил, содержащие от 2 до 6 атомов углерода, означает не замещенные или замещенные цианогруппой, галоидом или (C₁-C₄)-алкилом циклоалкил или циклоалкилалкил, содержащие от 3 до 6 атомов углерода в циклоалкильной группе и при необходимости от 1 до 4 атомов углерода в алкильной части, означает не замещенные или замещенные нитро-, цианогруппой, галоидом, (C₁-C₄)-алкилом или (C₁-C₄)-алкоксигруппой арил или арилалкил, содержащие 6 или 10 атомов углерода в арильной группе и при необходимости от 1 до 4 атомов углерода в алкильной части, или означает не замещенные или замещенные нитро-, цианогруппой, галоидом, (C₁-C₄)-алкилом или (C₁-C₄)-алкоксигруппой гетероциклил или гетероциклилалкил, содержащие до 6 атомов углерода и дополнительно 1-4 атома азота и/или 1-2 атома кислорода или серы в гетероциклильной группе и при необходимости от 1 до 4 атомов углерода в алкильной части,

R² означает водород, (C₁-C₄)-алкил, циано-, нитрогруппу, галоид, означает не замещенные или замещенные цианогруппой, галоидом или (C₁-C₄)-алкоксигруппой алкил, алкоксигруппу, алкоксикарбонил, алкилтиогруппу, алкилсульфинил или алкилсульфонил, содержащие от 1 до 6 атомов углерода в алкильной группе, или означает не замещенные или замещенные цианогруппой или галоидом алкенил, алкинил, алкенилокси- или алкинилоксигруппу, содержащие от 2 до 6 атомов углерода в алкенильной или алкинильной группе,

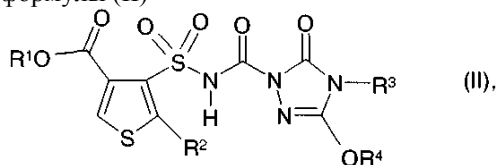
R³ означает водород, гидроксид-, меркапто-, амино-, цианогруппу, фтор, хлор, бром, иод, означает не замещенный или замещенный фтором, хлором, бромом, циано-, (C₁-C₄)-алкоксигруппой, (C₁-C₄)-алкилкарбонил или (C₁-C₄)-алкоксикарбонил алкил, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, означает не замещенные или замещенные фтором, хлором и/или бромом алкенил или алкинил, содержащие от 2 до 6 атомов углерода, означает не замещенные или замещенные фтором, хлором, циано-, (C₁-C₄)-алкоксигруппой или (C₁-C₄)-алкоксикарбонил алкокси-, алкилтио-, алкиламино- или алкилкарбониламиногруппу, содержащие от 1 до 6 атомов углерода в алкильной группе, означает алкенилокси-, алкинилокси-, алкилтио-, алкилтио-, алкиламино- или алкиниламиногруппу, содержащие от 3 до 6 атомов углерода в алкенильной или алкинильной группе, означает диалкиламиногруппу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода в алкильных группах, означает не замещенные или замещенные метилом и/или этилом азиридино-, пирролидино-, пиперидино- или морфолиногруппу, означает не замещенные или замещенные фтором, хлором, бромом, цианогруппой и/или (C₁-C₄)-алкилом циклоалкил, циклоалкенил, циклоалкилокси-, циклоалкилтио-, циклоалкиламиногруппу, циклоалкилалкил, циклоалкилалкокси-,

циклоалкилалкилтио- или циклоалкилалкиламиногруппу, содержащие от 3 до 6 атомов углерода в циклоалкильной, соответственно циклоалкенильной группе и при необходимости от 1 до 4 атомов углерода в алкильной части, или означает не замещенные или замещенные фтором, хлором, бромом, циано-, нитрогруппой, (C₁-C₄)-алкилом, трифторметилом, (C₁-C₄)-алкоксигруппой и/или (C₁-C₄)-алкоксикарбонилем арил, арилалкил, арилокси-, арилалкокси-, арилтио-, арилалкилтио-, ариламино- или арилалкиламиногруппу, содержащие 6 или 10 атомов углерода в арильной группе и при необходимости от 1 до 4 атомов углерода в алкильной части,

R⁴ означает водород, (C₁-C₄)-алкил, гидрокси-, amino-, цианогруппу, означает (C₂-C₁₀)-алкилиденаминогруппу, означает не замещенный или замещенный фтором, хлором, бромом, циано-, (C₁-C₄)-алкоксигруппой, (C₁-C₄)-алкилкарбонилем или (C₁-C₄)-алкоксикарбонилем алкил, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, означает не замещенные или замещенные фтором, хлором и/или бромом алкенил или алкинил, содержащие от 2 до 6 атомов углерода, означает не замещенные или замещенные фтором, хлором, бромом, циано-, (C₁-C₄)-алкоксигруппой или (C₁-C₄)-алкоксикарбонилем алкокси-, алкиламино- или алкилкарбониламиногруппу, содержащие от 1 до 6 атомов углерода в алкильной группе, означает алкенилсигруппу, содержащую от 3 до 6 атомов углерода, означает диалкиламиногруппу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода в алкильной группе, означает не замещенные или замещенные фтором, хлором, бромом, цианогруппой и/или (C₁-C₄)-алкилом циклоалкил, циклоалкиламиногруппу или циклоалкилалкил, содержащие от 3 до 6 атомов углерода в циклоалкильной группе и при необходимости от 1 до 4 атомов углерода в алкильной части, означает не замещенные или замещенные фтором, хлором, бромом, циано-, нитрогруппой, (C₁-C₄)-алкилом, трифторметилом и/или (C₁-C₄)-алкоксигруппой арил или арилалкил, содержащие 6 или 10 атомов углерода в арильной группе и при необходимости от 1 до 4 атомов углерода в алкильной части, или

R³ и R⁴ вместе означают неразветвленный или разветвленный алкандиил, содержащий от 3 до 6 атомов углерода,

а также соли соединений формулы (II)



№	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
A1	этил	этил	этил	этил
A2	этил	этил	этил	метил
A3	этил	этил	метил	этил
A4	этил	метил	этил	этил
A5	метил	этил	этил	этил
A6	этил	этил	метил	метил
A7	метил	этил	этил	метил
A8	метил	метил	этил	этил
A9	этил	метил	этил	метил
A10	метил	этил	метил	этил
A11	этил	метил	метил	этил
A12	метил	метил	метил	метил
A13	метил	метил	метил	этил
A14	метил	метил	этил	метил
A15	метил	этил	метил	метил
A16	этил	метил	метил	метил

В) Гербициды типа производных феноксифенокси- и гетероарилоксифеноксикарбоновой кислоты, такие как

В1) производные феноксифенокси- и бензилоксифеноксикарбоновой кислоты, например метиловый эфир 2-(4-(2,4-дихлорфенокси)фенокси)пропионовой кислоты (диклофопметил),

метиловый эфир 2-(4-(4-бром-2-хлорфенокси)фенокси)пропионовой кислоты (DE-A 2601548),

метиловый эфир 2-(4-(4-бром-2-фторфенокси)фенокси)пропионовой кислоты (US-A 4808750),

метиловый эфир 2-(4-(2-хлор-4-трифторметилфенокси)фенокси)пропионовой кислоты (DE-A 2433067),

метиловый эфир 2-(4-(2-фтор-4-трифторметилфенокси)фенокси)пропионовой кислоты (US-A 4808750),

метиловый эфир 2-(4-(2,4-дихлорбензил)фенокси)пропионовой кислоты (DE-A 2417487),

этиловый эфир 4-(4-(4-трифторметилфенокси)фенокси)пент-2-еновой кислоты,

метиловый эфир 2-(4-(4-трифторметилфенокси)фенокси)пропионовой кислоты (DE-A 2433067);

В2) производные "одноядерных" гетероарилоксифеноксиалканкарбоновых кислот, например этиловый эфир 2-(4-(3,5-дихлорпиридил-2-окси)фенокси)пропионовой кислоты (EP-A 0002925), пропаргилловый эфир 2-(4-(3,5-дихлорпиридил-2-окси)фенокси)пропионовой кислоты (EP-A 0003114),

метиловый эфир 2-(4-(3-хлор-5-трифторметил-2-пиридилокси)фенокси)пропионовой кислоты (EP-A 0003890),

этиловый эфир 2-(4-(3-хлор-5-трифторметил-2-пиридилокси)фенокси)пропионовой кислоты (EP-A 0003890),

пропаргилловый эфир 2-(4-(5-хлор-3-фтор-2-пиридилокси)фенокси)пропионовой кислоты (EP-A 0191736),

бутиловый эфир 2-(4-(5-трифторметил-2-пиридилокси)фенокси)пропионовой кислоты (флуазифоп-бутил);

В3) производные "двухядерных" гетероарилоксифеноксиалканкарбоновых кислот, например метиловый эфир и этиловый эфир 2-(4-(6-хлор-2-хиноксалилокси)фенокси)пропионовой кислоты (квизалофопметил и квизалофопэтил),

метиловый эфир 2-(4-(6-фтор-2-хиноксалилокси)фенокси)пропионовой кислоты (см. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)),

2-изопропилиденаминооксиэтиловый эфир 2-(4-(6-хлор-2-хиноксалилокси)фенокси)пропионовой кислоты (пропаквизафоп),

этиловый эфир 2-(4-(6-хлорбензоксазол-2-илокси)фенокси)пропионовой кислоты (феноксапроп-этил), его D(+) изомер (феноксапроп-Р-этил) и этиловый эфир 2-(4-(6-хлорбензтиазол-2-илокси)фенокси)пропионовой кислоты (DE-A 2640730), тетрагидро-2-фурилметиловый эфир 2-(4-(6-хлорхиноксалилокси)фенокси)пропионовой кислоты (EP-A 0323727).

С) Хлорацетанилиды, например

N-метоаксиметил-2,6-диэтилхлорацетанилид (алахлор),

N-(3-метоксипроп-2-ил)-2-метил-6-этилхлорацетанилид (метолахлор),

2,6-диметиланилид N-(3-метил-1,2,4-оксадиазол-5-илметил)-хлоруксусной кислоты,

амид N-(2,6-диметилфенил)-N-(1-пиразолметил)хлоруксусной кислоты (метазахлор).

Д) Тиокарбаматы, например

S-этил-N,N-дипропилтиокарбамат (ЕРТС),

S-этил-N,N-диизобутилтиокарбамат (бутилат).

Е) Циклогександиоксисимы, например

метиловый эфир 3-(1-аллилоксииминобутил)-4-гидрокси-6,6-диметил-2-оксоциклогекс-3-енкарбоновой кислоты (аллоксидим),

2-(1-этоксииминобутил)-5-(2-этилтиопропил)-3-гидроксициклогекс-2-ен-1-он (сетоксидим),

2-(1-этоксииминобутил)-5-(2-фенилтиопропил)-3-гидроксициклогекс-2-ен-1-он (клопроксидим),

2-(1-(3-хлораллилокси)иминобутил)-5-(2-этилтиопропил)-3-гидроксициклогекс-2-ен-1-он,

2-(1-(3-хлораллилокси)иминопропил)-5-(2-этилтиопропил)-3-гидроксициклогекс-2-ен-1-он (клето-дим),

2-(1-этоксииминобутил)-3-гидрокси-5-(тиан-3-ил)циклогекс-2-ен-он (циклоксидим),

2-(1-этоксииминопропил)-5-(2,4,6-триметилфенил)-3-гидроксициклогекс-2-ен-1-он (тралкоксидим).

Ф) Имидазолины, например

метиловый эфир 2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-5-метилбензойной кислоты и 2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-4-метилбензойная кислота (имазаметабенз),

5-этил-2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)пиридин-3-карбоновая кислота (имазетапир),

2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)хинолин-3-карбоновая кислота (имазаквин),

2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)пиридин-3-карбоновая кислота (имазапир),

5-метил-2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)пиридин-3-карбоновая кислота (имазе-

таметапир).

G) Производные триазолопиримидинсульфонамидов, например

N-(2,6-дифторфенил)-7-метил-1,2,4-триазоло[1,5-с]пиримидин-2-сульфонамид (флуметсулам),

N-(2,6-дихлор-3-метилфенил)-5,7-диметокси-1,2,4-триазоло[1,5-с]пиримидин-2-сульфонамид,

N-(2,6-дифторфенил)-7-фтор-5-метокси-1,2,4-триазоло[1,5-с]-пиримидин-2-сульфонамид,

N-(2,6-дихлор-3-метилфенил)-7-хлор-5-метокси-1,2,4-триазоло[1,5-с]-пиримидин-2-сульфонамид,

N-(2-хлор-6-метоксикарбонил)-5,7-диметил-1,2,4-триазоло[1,5-с]-пиримидин-2-сульфонамид (EP-A 0343752, US-A 4988812).

H) Бензоилциклогександионы, например

2-(2-хлор-4-метилсульфонилбензоил)циклогексан-1,3-дион (SC-0051, EP-A 0137963),

2-(2-нитробензоил)-4,4-диметилциклогексан-1,3-дион (EP-A 0274634),

2-(2-нитро-3-метилсульфонилбензоил)-4,4-диметилциклогексан-1,3-дион (WO 91/13548).

I) Производные пиримидинилоксипиримидинкарбоновой кислоты, соответственно пиримидинилоксибензойной кислоты, например

бензиловый эфир 3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)оксипиримидин-2-карбоновой кислоты (EP-A 0249707),

метиловый эфир 3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)оксипиримидин-2-карбоновой кислоты (EP-A 0249707),

2,6-бис[(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)окси]бензойная кислота (EP-A 0321846),

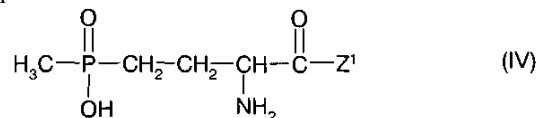
1-(этоксикарбонилоксиэтил)овый эфир 2,6-бис[(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)окси]бензойной кислоты (EP-A 0472113).

J) Эфиры S-(N-арил-N-алкилкарбамоилметил)дитиофосфоновой кислоты, такие как S-[N-(4-хлорфенил)-N-изопропилкарбамоилметил]-O,O-диметилдитиофосфат (анилофос).

K) 2,4-диамино-s-триазины, предпочтительно алкилазины.

Предпочтительны также соли предпочтительно такие, как соли присоединения соединений к кислоте, например гидрохлориды соединений.

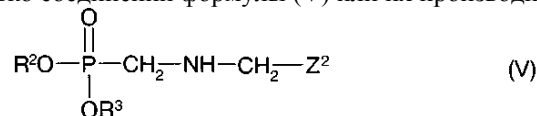
L) Фосфорсодержащие гербициды, например одно или несколько соединений формулы (IV) или их производные, такие как соли



где Z^1 означает радикал формулы -OM, -NHCH(CH₃)CONHCH(CH₃)CO₂M или -NHCH(CH₃)CONHCH[CH₂CH(CH₃)₂]CO₂M и

M означает H или катион, образующий соль,

и/или одно или несколько соединений формулы (V) или их производных, таких как соли



где Z^2 означает радикал формулы CN или CO₂R¹, где R¹ = Q, или означает катион, образующий соль, и при этом

Q означает H, алкил, алкенил, алкоксиалкил или (C₆-C₁₀)-арил, который не замещен или замещен и предпочтительно не замещен или замещен одним или несколькими радикалами из группы, включающей алкил, алкоксигруппу, галоид, CF₃, NO₂ и CN, и

R², R³, каждый независимо один от другого, означают H, алкил, (C₆-C₁₀)-арил, который не замещен или замещен и предпочтительно не замещен или замещен одним или несколькими радикалами из группы, включающей алкил, алкоксигруппу, галоид, CF₃, NO₂ и CN, или означает бифенил или катион, образующий соль.

К примерам биологически активных веществ формул (IV) и (V) относятся следующие:

глуфосинат и его аммониевая соль в рацемической форме, то есть 2-амино-4-[гидрокси(метил)фосфиноил]бутановая кислота, соответственно его аммониевая соль,

L-энантиомер глуфосината и его аммониевая соль,

биланафос/биалафос, то есть L-2-амино-4-[гидрокси(метил)фосфиноил]бутаноил-L-аланинил-L-аланин и его натриевая соль,

глифосат.

M) Карбаматы, например асулам, карбетамид, хлорофам и профам.

N) Бензофураны, например бенфуресат и этофумесат.

O) Фитогормоны.

P) Ауксин и аналоги ауксина, например 4-индол-3-масляная кислота, индол-3-уксусная кислота, 1-нафтилуксусная кислота, 2-(1-нафтил)ацетамид и 2-нафтилоксиуксусная кислота.

- Q) Цитокинины, например кинетин и 6-бензиламинопурин.
 R) Гиббериллины, например гибберилиновая кислота, гиббериллин А4 и А7.
 S) Абциссиновая кислота и ее производные.
 T) Этиленсодержащие гербициды, например этефон.
 U) Гербициды из группы (жирной кислоты)синтезазы-ингибиторов.
 V) Мочевины, например хлоротолурон, димефурон, диурон, флуометурон, изопротурон, изоурон, карбутилат, линурон, метабензтиазурон, метобензурон, метоксурон, монолинурон, небурон, сидурон и тебутиурон.
 W) Метамитрон.
 X) Гидроксibenзонитрил, например, такой как бромоксинил и иоксинил, и их соли и сложные эфиры, такие как бромоксинилоктаноат и иоксинилоктаноат.

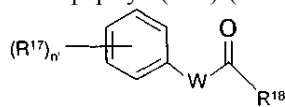
Агрохимические биологически активные вещества могут быть также регуляторами роста растений. Примерами таких веществ являются тербуфос, цикланилид и тидазурон.

Гербициды (регуляторы роста растений) групп А-Х известны, например, из уже приведенных выше патентов и/или из "The Pesticide Manual", 12. Auflage (2000) и 13. Auflage (2003), The British Crop Protection Council, "Agricultural Chemicals Book II - Herbicides", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 и "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA, 1990.

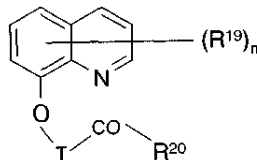
Защитные вещества

Агрохимические биологически активные вещества могут быть также защитными веществами. К их примерам среди других относятся:

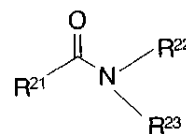
а) соединения формул (S-II)-(S-IV)



(S-II)



(S-III)



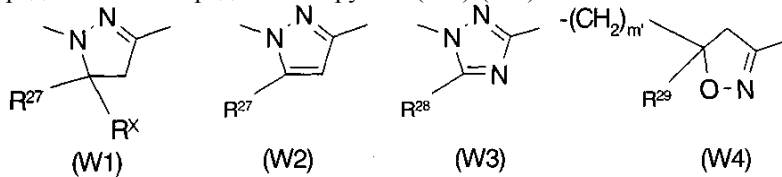
(S-IV)

причем символы и значки имеют следующие значения:

n' означает натуральное число от 0 до 5, предпочтительно от 0 до 3;

T означает (C₁ или C₂)-алкандиольную цепочку, которая не замещена или замещена одним или двумя (C₁-C₄)-алкильными радикалами или [(C₁-C₃)-алкокси]карбонилем;

W означает незамещенный или замещенный двухвалентный гетероциклический радикал из группы частично ненасыщенных или ароматических гетероциклов с пятью атомами в кольце, содержащих 1-3 гетероатома типа N или O в кольце, причем в кольце содержится, как минимум, один N-атом и не более одного O-атома, предпочтительно радикал из группы (W1)-(W4)



(W1)

(W2)

(W3)

(W4)

m' означает 0 или 1;

R¹⁷, R¹⁹ одинаковы или различны и означают галоид, (C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкокси, нитрогруппу или (C₁-C₄)-галоидалкил;

R¹⁸, R²⁰ одинаковы или различны и означают OR²⁴, SR²⁴ или NR²⁴R²⁵, или насыщенный или ненасыщенный 3-7-членный гетероцикл, содержащий, как минимум, один N-атом и до 3 гетероатомов предпочтительно из группы, включающей O и S, который через N-атом присоединен к карбонильной группе в (S-II), соответственно (S-III), и не замещен или замещен радикалами из группы, включающей (C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкоксигруппу или при необходимости замещенный фенил, предпочтительно радикал формулы OR²⁴, NHR²⁵ или N(CH₃)₂, более предпочтительно формулы OR²⁴;

R²⁴ означает водород или незамещенный или замещенный алифатический углеводородный радикал, предпочтительно содержащий вместе 1-18 C-атомов;

R²⁵ означает водород, (C₁-C₆)-алкил, (C₁-C₆)-алкоксигруппу или замещенный или незамещенный фенил;

R^x означает H, (C₁-C₈)-алкил, (C₁-C₈)-галоидалкил, (C₁-C₄)-алкокси-(C₁-C₈)-алкил, цианогруппу или COOR²⁶, где R²⁶ означает водород, (C₁-C₈)-алкил, (C₁-C₈)-галоидалкил, (C₁-C₄)-алкокси-(C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₆)-гидроксиалкил, (C₃-C₁₂)-циклоалкил или три-(C₁-C₄)-алкилсиллил;

R²⁷, R²⁸, R²⁹ одинаковы или различны и означают водород, (C₁-C₈)-алкил, (C₁-C₈)-галоидалкил, (C₃-C₁₂)-циклоалкил или замещенный или незамещенный фенил;

R²¹ означает (C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-галоидалкил, (C₂-C₄)-алкенил, (C₂-C₄)-галоидалкенил, (C₃-C₇)-циклоалкил, предпочтительно дихлометил;

R²², R²³ одинаковы или различны и означают водород, (C₁-C₄)-алкил, (C₂-C₄)-алкенил, (C₂-C₄)-алкинил, (C₁-C₄)-галоидалкил, (C₂-C₄)-галоидалкенил, (C₁-C₄)-алкилкарбамоил-(C₁-C₄)-алкил, (C₂-C₄)-алкенилкарбамоил-(C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкокси-(C₁-C₄)-алкил, диоксоланил-(C₁-C₄)-алкил, тиазолил, фурил, фурилалкил, тиенил, пиперидил, замещенный или незамещенный фенил, или R²² и R²³ вместе образуют незамещенное или замещенное гетероциклическое кольцо, предпочтительно оксазолидиновое, тиазолидиновое, пиперидиновое, морфолиновое, гексагидропиримидиновое или бензоксазиноевое кольцо.

Предпочтительны защитные вещества следующих подгрупп соединений формул (S-II)-(S-IV):

соединения типа дихлорфенилпиразолин-3-карбоновой кислоты (то есть формулы (S-II), в которой W=(W1) и (R¹⁷)_n=2,4-Cl₂), предпочтительно такие соединения, как этиловый эфир 1-(2,4-дихлорфенил)-5-(этоксикарбонил)-5-метил-2-пиразолин-3-карбоновой кислоты (II-1, мефенпирдиэтил), мефенпирдиметил и мефенпир (II-0), и родственные соединения, такие как описанные в WO-A-91/07874;

производные дихлорфенилпиразолкарбоновой кислоты (то есть формулы (S-II), в которой W=(W2) и (R¹⁷)_n=2,4-Cl₂), предпочтительно такие соединения, как этиловый эфир 1-(2,4-дихлорфенил)-5-метилпиразол-3-карбоновой кислоты (II-2), этиловый эфир 1-(2,4-дихлорфенил)-5-изопропилпиразол-3-карбоновой кислоты (II-3), этиловый эфир 1-(2,4-дихлорфенил)-5-(1,1-диметилэтил)пиразол-3-карбоновой кислоты (II-4), этиловый эфир 1-(2,4-дихлорфенил)-5-фенилпиразол-3-карбоновой кислоты (II-5), и родственные соединения такие, как описанные в EP-A-0333131 и EP-A-0269806;

соединения типа триазолкарбоновых кислот (то есть формулы (S-II), в которой W=(W3) и (R¹⁷)_n=2,4-Cl₂), предпочтительно такие соединения, как фенхлоразолэтил, то есть этиловый эфир 1-(2,4-дихлорфенил)-5-трихлорметил-(1H)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (II-6), и родственные соединения (см. EP-A-0174562 и EP-A-0346620);

соединения типа 5-бензил- или 5-фенил-2-изоксазолин-3-карбоновой кислоты или 5,5-дифенил-2-изоксазолин-3-карбоновой кислоты, такие как изоксадифен (II-12), (в которых W=(W4)), предпочтительно такие соединения, как этиловый эфир 5-(2,4-дихлорбензил)-2-изоксазолин-3-карбоновой кислоты (II-7) или этиловый эфир 5-фенил-2-изоксазолин-3-карбоновой кислоты (II-8), и родственные соединения, такие как описанные в WO-A-91/08202, или этиловый эфир 5,5-дифенил-2-изоксазолин-3-карбоновой кислоты (II-9, изоксадифенэтил) или n-пропиловый эфир этой кислоты (II-10), или этиловый эфир 5-(4-фторфенил)-5-фенил-2-изоксазолин-3-карбоновой кислоты (II-11), такие как описанные в WO-A-95/07897;

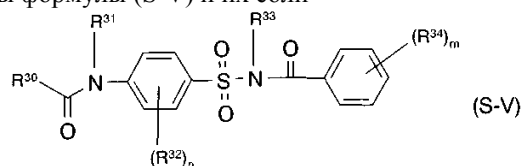
соединения типа 8-хинолиноксуксусной кислоты, например, соответствующие формуле (S-III), в которой (R¹⁹)_n=5-Cl, R²⁰=OR²⁴ и T=CH₂, предпочтительно такие соединения, как 1-метилгексилловый эфир (5-хлор-8-хинолиноксид)уксусной кислоты (III-1, клоквиноцетмексил), (1,3-диметилбут-1-ил)ловый эфир (5-хлор-8-хинолиноксид)уксусной кислоты (III-2), 4-аллилоксибутиловый эфир (5-хлор-8-хинолиноксид)уксусной кислоты (III-3), 1-аллилоксипроп-2-иловый эфир (5-хлор-8-хинолиноксид)уксусной кислоты (III-4), этиловый эфир (5-хлор-8-хинолиноксид)уксусной кислоты (III-5), метиловый эфир (5-хлор-8-хинолиноксид)уксусной кислоты (III-6), аллиловый эфир (5-хлор-8-хинолиноксид)уксусной кислоты (III-7), 2-(2-пропилидениминоксид)-1-этиловый эфир (5-хлор-8-хинолиноксид)уксусной кислоты (III-8), 2-оксопроп-1-иловый эфир (5-хлор-8-хинолиноксид)уксусной кислоты (III-9), (5-хлор-8-хинолиноксид)уксусная кислота (III-10), и ее соли, такие как, например, описанные в WO-A-02/34048, и родственные соединения, такие как описанные в EP-A-0860750, EP-A-0094349 и EP-A-0191736 или EP-A-0492366;

соединения типа (5-хлор-8-хинолиноксид)малоновой кислоты, то есть формулы (S-III), в которой (R¹⁹)_n=5-Cl, R²⁰=OR²⁴, T=-CH(COO-алкил)-, предпочтительно такие соединения, как диэтиловый эфир (5-хлор-8-хинолиноксид)малоновой кислоты (III-11), диаллиловый эфир (5-хлор-8-хинолиноксид)малоновой кислоты, метилэтиловый эфир (5-хлор-8-хинолиноксид)малоновой кислоты, и родственные соединения, такие как описанные в EP-A-0582198;

соединения типа дихлорацетамидов, то есть соответствующие формуле (S-IV), предпочтительно N,N-диаллил-2,2-дихлорацетамид (дихлормид (IV-1), из US 4137070), 4-дихлорацетил-3,4-дигидро-3-метил-2H-1,4-бензоксазин (IV-2, беноксакор, из EP 0149974), N1,N2-диаллил-N2-дихлорацетил-глицинамид (DKA-24 (IV-3), из HU 2143821), 4-дихлорацетил-1-окса-4-азаспиро[4,5]декан (AD-67), 2,2-дихлор-N-(1,3-диоксолан-2-илметил)-N-(2-пропенил)ацетамид (PPG-1292), 3-дихлорацетил-2,2,5-триметилоксазолидин (R-29148, IV-4), 3-дихлорацетил-2,2-диметил-5-фенилоксазолидин, 3-дихлорацетил-2,2-диметил-5-(2-тиенил)оксазолидин, 3-дихлорацетил-5-(2-фуранил)-2,2-диметилоксазолидин (фурилазол (IV-5), MON 13900), 1-дихлорацетилгексагидро-3,3,8a-триметилпирроло[1,2-a]-пиримидин-6(2H)-он (дициклонон, BAS 145138).

b) Одно или несколько соединений из группы, включающей ангидрид 1,8-нафталевой кислоты, метилдифенилметоксиацетат, 1-(2-хлорбензил)-3-(1-метил-1-фенилэтил)мочевина (кумилурон), О,О-диэтил S-2-этилтиоэтилфосфордитиоат (дисульфотон), 4-хлорфенилметилкарбамат (мефенат), О,О-диэтил-О-фенилфосфоротиоат (дизтолат), 4-карбокси-3,4-дигидро-2Н-1-бензопиран-4-уксусная кислота (СL-304415, CAS-Regno: 31541-57-8), цианометоксиимино-(фенил)ацетонитрил (циометринил), 1,3-диоксолан-2-илметоксиимино(фенил)ацетонитрил (оксабетринил), 4'-хлор-2,2,2-трифторацетофенон-О-1,3-диоксолан-2-илметилоксим (флукофеним), 4,6-дихлор-2-фенилпиримидин (фенклорим), бензил-2-хлор-4-трифлорметил-1,3-тиазол-5-карбоксилат (флуразол), 2-дихлорметил-2-метил-1,3-диоксолан (МG-191), N-(4-метилфенил)-N'-(1-метил-1-фенилэтил)мочевина (димрон), (2,4-дихлорфенокси)уксусная кислота (2,4-D), (4-хлорфенокси)уксусная кислота, (R,S)-2-(4-хлор-о-толилокси)пропионовая кислота (мекпроп), 4-(2,4-дихлорфенокси)масляная кислота (2,4-DB), (4-хлор-о-толилокси)уксусная кислота (МСРА), 4-(4-хлор-о-толилокси)масляная кислота, 4-(4-хлорфенокси)масляная кислота, 3,6-дихлор-2-метоксибензойная кислота (дикамба), 1-(этоксикарбонил)этил 3,6-дихлор-2-метоксибензоат (лактидихлор), а также их соли и эфиры, предпочтительно (С₁-С₈).

с) N-Ацилсульфонамиды формулы (S-V) и их соли



где R³⁰ означает водород, углеводородный радикал, углеводородокси-, углеводородтиогруппу или гетероциклический радикал, который предпочтительно присоединен через С-атом, причем каждый из 4 последних радикалов не замещен или замещен одним или несколькими одинаковыми или различными радикалами из группы, включающей галоид, циано-, нитро-, amino-, гидрокси-, карбоксигруппу, формил, карбонамид, сульфонамид и радикалы формулы-Z^a-R^a,

причем каждая углеводородная часть предпочтительно содержит от 1 до 20 С-атомов, а содержащий углерод радикал R³⁰, включая заместители, предпочтительно содержит от 1 до 30 С-атомов;

R³¹ означает водород или (С₁-С₄)-алкил, предпочтительно водород, или

R³⁰ и R³¹ вместе с группой формулы -CO-N- образуют радикал 3-8-членного насыщенного или ненасыщенного кольца;

R³² одинаковы или различны и означают галоид, циано-, нитро-, amino-, гидрокси-, карбоксигруппу, формил, CONH₂, SO₂NH₂ или радикал формулы -Z^b-R^b;

R³³ означает водород или (С₁-С₄)-алкил, предпочтительно H;

R³⁴ одинаковы или различны и означают галоид, циано-, нитро-, amino-, гидрокси-, карбоксигруппу, CHO, CONH₂, SO₂NH₂ или радикал формулы -Z^c-R^c;

R^a означает углеводородный радикал или гетероциклический радикал, причем каждый из этих двух радикалов не замещен или замещен одним или несколькими одинаковыми или различными радикалами из группы, включающей галоид, циано-, нитро-, amino-, гидроксигруппу, моно- и ди-[(С₁-С₄)-алкил]аминогруппу, или алкильный радикал, в котором несколько, предпочтительно 2 или 3, несоседних СН₂-групп в каждом случае заменены на атом кислорода;

R^b, R^c одинаковы или различны и означают углеводородный радикал или гетероциклический радикал, причем каждый из этих двух радикалов не замещен или замещен одним или несколькими одинаковыми или различными радикалами из группы, включающей галоид, циано-, нитро-, amino-, гидроксигруппу, фосфорил, галоид-(С₁-С₄)-алкоксигруппу, моно- и ди-[(С₁-С₄)-алкил]аминогруппу, или означает алкильный радикал, в котором несколько, предпочтительно 2 или 3, несоседних СН₂-групп в каждом случае заменены на атом кислорода;

Z^a означает двухвалентную группу формулы -O-, -S-, -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -SO-, -SO₂-, -NR^{*}-, -CO-NR^{*}-, -NR^{*}-CO-, -SO₂-NR^{*}- или -NR^{*}-SO₂-, причем связь, находящаяся справа в каждой двухвалентной группе, является связью с радикалом R^a, а радикал R^{*} в последних 5 радикалах независимо друг от друга в каждом случае означает H, (С₁-С₄)-алкил или галоид-(С₁-С₄)-алкил;

Z^b, Z^c независимо один от другого означают простую химическую связь или двухвалентную группу формулы -O-, -S-, -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -SO-, -SO₂-, -NR^{*}-, -SO₂-NR^{*}-, -NR^{*}-SO₂-, -CO-NR^{*}- или -NR^{*}-CO-, причем связь, находящаяся справа в каждой двухвалентной группе, является связью с радикалом R^b, соответственно R^c, а радикал R^{*} в последних 5 радикалах независимо друг от друга в каждом случае означает H, (С₁-С₄)-алкил или галоид-(С₁-С₄)-алкил;

n означает целое число от 0 до 4, предпочтительно 0, 1 или 2, более предпочтительно 0 или 1, и

m означает целое число от 0 до 5, предпочтительно 0, 1, 2 или 3, более предпочтительно 0, 1 или 2;

k предпочтительным защитным веществам относятся соединения формулы (S-V), в которой

R³⁰ = H₃C-O-CH₃-, R³¹ = R³³ = H, R³⁴ = 2-OMe (V-1),

R³⁰ = H₃C-O-CH₂-, R³¹ = R³³ = H, R³⁴ = 2-OMe-5-Cl (V-2),

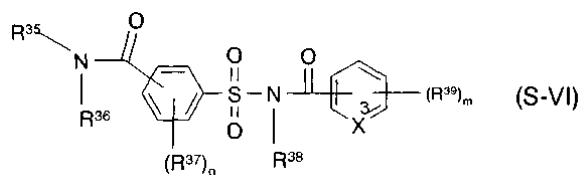
R³⁰ = циклопропил, R³¹ = R³³ = H, R³⁴ = 2-OMe (V-3),

R^{30} = циклопропил, $R^{31} = R^{33} = H$, $R^{34} = 2\text{-OMe-5-Cl}$ (V-4),

R^{30} = циклопропил, $R^{31} = R^{33} = H$, $R^{34} = 2\text{-Me}$ (V-5),

R^{30} = трет-бутил, $R^{31} = R^{33} = H$, $R^{34} = 2\text{-OMe}$ (V-6).

d) Амиды ацилсульфамойлбензойной кислоты общей формулы (S-VI), при необходимости и в форме соли



где X означает CH или N;

R^{35} означает водород, гетероцикл или углеводородный радикал, причем оба последних радикала не замещены или замещены одним или несколькими одинаковыми или различными радикалами из группы, включающей галоид, циано-, нитро-, amino-, гидроксигруппу, карбоксигруппу, CHO, CONH₂, SO₂NH₂ и Z^a-R^a;

R^{36} означает водород, гидроксигруппу, (C₁-C₆)-алкил, (C₂-C₆)-алкенил, (C₂-C₆)-алкинил, (C₁-C₆)-алкокси-, (C₂-C₆)-алкенилоксигруппу, причем пять последних радикалов не замещены или замещены одним или несколькими, одинаковыми или различными радикалами из группы, включающей галоид, гидроксигруппу, (C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкокси и (C₁-C₄)-алкилтиогруппу, или

R^{35} и R^{36} вместе с атомом азота, к которому они присоединены, означают 3-8-членное насыщенное или ненасыщенное кольцо;

R^{37} означает галоид, циано-, нитро-, amino-, гидроксигруппу, CHO, CONH₂, SO₂NH₂ или Z^b-R^b;

R^{38} означает водород, (C₁-C₄)-алкил, (C₂-C₄)-алкенил или (C₂-C₄)-алкинил;

R^{39} означает галоид, циано-, нитро-, amino-, гидроксигруппу, карбоксигруппу, фосфорил, CHO, CONH₂, SO₂NH₂ или Z^c-R^c;

R^a означает (C₂-C₂₀)-алкильный радикал, углеродная цепочка которого однократно или многократно прервана атомами кислорода, гетероцикл или углеводородный радикал, причем два последних радикала не замещены или замещены одним или несколькими, одинаковыми или различными радикалами из группы, включающей галоид, циано-, нитро-, amino-, гидроксигруппу, моно- и ди-[(C₁-C₄)-алкил]аминогруппу;

R^b , R^c одинаковы или различны и означают (C₂-C₂₀)-алкильный радикал, углеродная цепочка которого однократно или многократно прервана атомами кислорода, гетероцикл или углеводородный радикал, причем два последних радикала не замещены или замещены одним или несколькими, одинаковыми или различными радикалами из группы, включающей галоид, циано-, нитро-, amino-, гидроксигруппу, фосфорил, (C₁-C₄)-галоидалкоксигруппу, моно- и ди-[(C₁-C₄)-алкил]аминогруппу;

Z^a означает двухвалентную группу из ряда, включающего O, S, CO, CS, C(O)O, C(O)S, SO, SO₂, NR^d, C(O)NR^d или SO₂NR^d;

Z^b , Z^c одинаковы или различны и означают простую химическую связь или двухвалентную группу из ряда, включающего O, S, CO, CS, C(O)O, C(O)S, SO, SO₂, NR^d, SO₂NR^d или C(O)NR^d;

R^d означает водород, (C₁-C₄)-алкил или (C₁-C₄)-галоидалкил;

n означает целое число от 0 до 4, и

m в случае, когда X означает CH, означает целое число от 0 до 5, и в случае, когда X означает N, означает целое число от 0 до 4;

предпочтительны защитные вещества из числа соединений формулы (S-VI), в которой

X³ означает CH;

R^{35} означает водород, (C₁-C₆)-алкил, (C₃-C₆)-циклоалкил, (C₂-C₆)-алкенил, (C₅-C₆)-циклоалкенил, фенил или 3-6-членный гетероцикл, содержащий от одного до трех гетероатомов из группы, включающей азот, кислород и серу, причем последние шесть радикалов не замещены или замещены одним или несколькими, одинаковыми или различными заместителями из группы, включающей галоид, (C₁-C₆)-алкокси-, (C₁-C₆)-галоидалкоксигруппу, (C₁-C₂)-алкилсульфинил, (C₁-C₂)-алкилсульфонил, (C₃-C₆)-циклоалкил, (C₁-C₄)-алкоксикарбонил, (C₁-C₄)-алкилкарбонил и фенил и в случае циклических радикалов также (C₁-C₄)-алкил и (C₁-C₄)-галоидалкил;

R^{36} означает водород, (C₁-C₆)-алкил, (C₂-C₆)-алкенил, (C₂-C₆)-алкинил, причем три последних радикала не замещены или замещены одним или несколькими, одинаковыми или различными заместителями из группы, включающей галоид, гидроксигруппу, (C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкокси- и (C₁-C₄)-алкилтиогруппу;

R^{37} означает галоид, (C₁-C₄)-галоидалкил, (C₁-C₄)-галоидалкокси-, нитрогруппу, (C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкоксигруппу, (C₁-C₄)-алкилсульфонил, (C₁-C₄)-алкоксикарбонил или (C₁-C₄)-алкилкарбонил;

R^{38} означает водород;

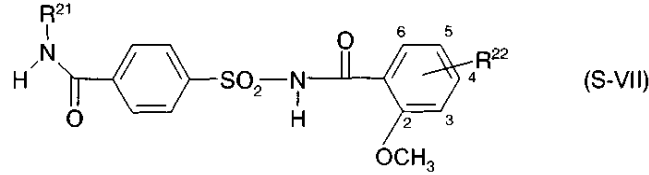
R^{39} означает галоид, нитрогруппу, (C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-галоидалкил, (C₁-C₄)-галоидалкокси-

группу, (C₃-C₆)-циклоалкил, фенил, (C₁-C₄)-алкокси-, циано-, (C₁-C₄)-алкилтиогруппу, (C₁-C₄)-алкилсульфинил, (C₁-C₄)-алкилсульфонил, (C₁-C₄)-алкоксикарбонил или (C₁-C₄)-алкилкарбонил;

n означает 0, 1 или 2 и

m означает 1 или 2.

Более предпочтительны соединения типа амидов ацилсульфамоилбензойной кислоты следующей формулы (S-VII), которые известны из WO-A-99/16744



где R²¹ означает циклопропил и

R²² означает H (S3-1 = 4-циклопропиламинокарбонил-N-(2-метоксибензоил)бензолсульфонамид, ципросульфамид);

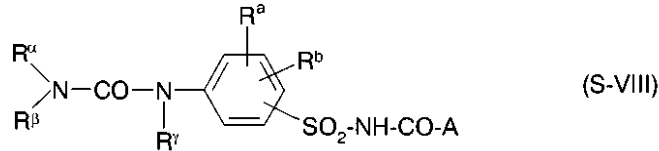
R²¹ означает циклопропил и R²² означает 5-Cl (S3-2);

R²¹ означает этил и R²² означает H (S3-3);

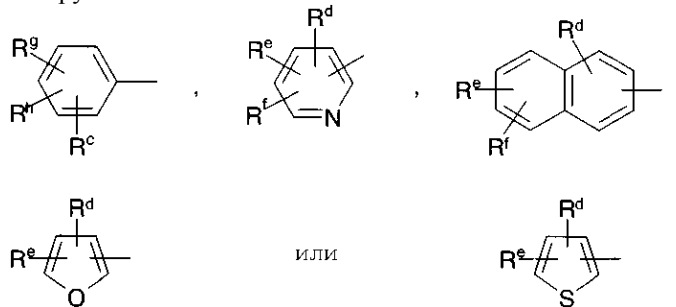
R²¹ означает изопропил и R²² означает 5-Cl (S3-4); и

R²¹ означает изопропил и R²² означает H (S3-5 = 4-изопропиламинокарбонил-N-(2-метоксибензоил)бензолсульфонамид).

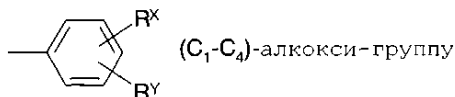
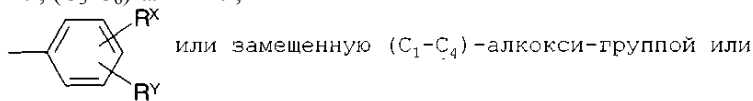
е) Соединения типа N-ацилсульфамоилфенилмочевины формулы (S-VIII), которые известны, например, из EP-A-365484



где A означает радикал из группы



R^α и R^β независимо один от другого означают водород, (C₁-C₈)-алкил, (C₃-C₈)-циклоалкил, (C₃-C₆)-алкенил, (C₃-C₆)-алкинил,



R^α и R^β вместе означают (C₄-C₆)-алкиленовый мостик или прерванный кислородом, серой, SO, SO₂, NH или-N((C₁-C₄)-алкил)группой (C₄-C₆)-алкиленовый мостик,

R^γ означает водород или (C₁-C₄)-алкил,

R^a и R^b независимо один от другого означают водород, галоид, циано-, нитрогруппу, трифторметил, (C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкокси-, (C₁-C₄)-алкилтиогруппу, (C₁-C₄)-алкилсульфинил, (C₁-C₄)-алкилсульфонил, -COORⁿ, -CONR^kR^m, -CORⁿ, -SO₂NR^kR^m или -OSO₂-C₁-C₄-алкил, или R^a и R^b вместе означают (C₃-C₄)-алкиленовый мостик, который может быть замещен галоидом или (C₁-C₄)-алкилом, или (C₃-C₄)-алкениленовый мостик, который может быть замещен галоидом или (C₁-C₄)-алкилом, или C₄-алкандиенильный мостик, который может быть замещен галоидом или (C₁-C₄)-алкилом, и

R^g и R^h независимо один от другого означают водород, галоид, (C₁-C₄)-алкил, трифторметил, метокси-, метилтио- или -COOR^j, причем

R^c означает водород, галоид, (C₁-C₄)-алкил или метоксигруппу,

R^d означает водород, галоид, нитрогруппу, (C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкокси-, (C₁-C₄)-алкилтиогруппу,

(C₁-C₄)-алкилсульфинил, (C₁-C₄)-алкилсульфонил, -COOR^j или -CONR^kR^m,

R^e означает водород, галоид, (C₁-C₄)-алкил, -COOR^j, трифторметил или метоксигруппу, или R^d и R^e вместе означают (C₃-C₄)-алкиленовый мостик,

R^f означает водород, галоид или (C₁-C₄)-алкил,

R^x и R^y независимо один от другого означают водород, галоид, (C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкокси-, (C₁-C₄)-алкилтиогруппу, -COOR⁴, трифторметил, нитро- или цианогруппу,

R^j, R^k и R^m независимо один от другого означают водород или (C₁-C₄)-алкил,

R^k и R^m вместе означают (C₄-C₆)-алкиленовый мостик или прерванный кислородом, NH или -N((C₁-C₄)-алкил)группой (C₄-C₆)-алкиленовый мостик, и

Rⁿ означает (C₁-C₄)-алкил, фенил или замещенный галоидом, (C₁-C₄)-алкилом, метокси-, нитрогруппой или трифторметилом фенил;

к предпочтительным защитным веществам формулы (S-VIII) относятся

1-[4-(N-2-метоксибензоилсульфамоил)фенил]-3-метилмочевина,

1-[4-(N-2-метоксибензоилсульфамоил)фенил]-3,3-диметилмочевина,

1-[4-(N-4,5-диметилбензоилсульфамоил)фенил]-3-метилмочевина,

1-[4-(N-нафтоилсульфамоил)фенил]-3,3-диметилмочевина, включая стереоизомеры и соли, применимые в сельском хозяйстве.

В том случае, когда особо не оговорено, для радикалов в формулах (S-II)-(S-VIII) вообще справедливы следующие значения.

Радикалы алкил, алкоксигруппа, галоидалкил, галоидалкокси-, алкиламино- и алкилтиогруппа, а также соответствующие ненасыщенные и/или насыщенные радикалы могут иметь линейную или разветвленную цепочку.

Алкильные радикалы и в сложных значениях, таких как алкоксигруппа, галоидалкил и т.д., предпочтительно содержат 1-4 С-атома и означают, например, метил, этил, n- или изопропил, n-, изо-, трет- или 2-бутил. Алкенильные и алкинильные радикалы имеют значения ненасыщенных радикалов, соответствующих возможному алкильному радикалам; алкенил означает, например, аллил, 1-метилпроп-2-ен-1-ил, 2-метилпроп-2-ен-1-ил, бут-2-ен-1-ил, бут-3-ен-1-ил, 1-метилбут-3-ен-1-ил и 1-метилбут-2-ен-1-ил. Алкинил означает, например, пропаргил, бут-2-ин-1-ил, бут-3-ин-1-ил, 1-метилбут-3-ин-1-ил. (C₁-C₄)-Алкил представляет собой краткую запись для алкила, содержащего от 1 до 4 С-атомов; соответствующее справедливо для других общих определений радикалов с указанием в скобках возможного числа С-атомов.

Циклоалкил предпочтительно означает циклический алкильный радикал, содержащий от 3 до 8, предпочтительно от 3 до 7, более предпочтительно от 3 до 6 С-атомов, например циклопропил, циклобутил, циклопентил и циклогексил. Циклоалкенил и циклоалкинил означают соответствующие ненасыщенные соединения.

Галоид означает фтор, хлор, бром или иод. Галоидалкил, галоидалкенил и галоидалкинил означают замещенные галоидом, предпочтительно фтором, хлором и/или бромом, предпочтительно фтором или хлором, частично или полностью замещенные алкил, алкенил или алкинил, например CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₂CF₃, CH₂CHFCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl. Галоидалкоксигруппа означает, например, OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, OCF₂CF₃, OCH₂CF₃ и OCH₂CH₂Cl. Соответствующее справедливо также для других радикалов, замещенных галоидами.

Углеводородный радикал может быть ароматическим или алифатическим углеводородным радикалом, причем алифатический углеводородный радикал вообще может быть линейным или разветвленным, насыщенным или ненасыщенным углеводородным радикалом, который предпочтительно содержит от 1 до 18, более предпочтительно от 1 до 12 С-атомов, например алкил, алкенил или алкинил.

Предпочтительно алифатический углеводородный радикал означает алкил, алкенил или алкинил, содержащий до 12 С-атомов; соответствующее справедливо для углеводородного радикала в углеводородоксигруппе.

Арил вообще представляет собой моно-, би- или полициклическую ароматическую систему, содержащую предпочтительно 6-20 С-атомов, более предпочтительно 6-14 С-атомов, еще более предпочтительно 6-10 С-атомов, например фенил, нафтил, тетрагидронафтил, инденил, инданил, пенталенил и флуоренил, более предпочтительно фенил.

Гетероциклическое кольцо, гетероциклический радикал или гетероциклил означают моно-, би- или полициклическую кольцевую систему, которая насыщена, не насыщена и/или ароматична и содержит один или несколько, предпочтительно 1-4 гетероатома, предпочтительно из группы, включающей N, S и O.

Предпочтительны насыщенные гетероциклы, содержащие 3-7 кольцевых атомов и один или два гетероатома из группы, включающей N, O и S, причем халькогены не являются соседними. Более предпочтительно моноциклические кольца с 3-7 кольцевыми атомами и одним гетероатомом из группы, включающей N, O и S, а также морфолин, диоксолан, пиперазин, имидазолин и оксазолидин. Еще более предпочтительными насыщенными гетероциклами являются оксиран, пирролидон, морфолин и тетрагидрофуран.

Предпочтительны также частично ненасыщенные гетероциклы, содержащие 5-7 кольцевых атомов

и один или два гетероатома из группы, включающей N, O и S. Более предпочтительны частично ненасыщенные гетероциклы, содержащие 5-6 кольцевых атомов и один гетероатом из группы, включающей N, O и S. Еще более предпочтительными частично ненасыщенными гетероциклами являются пиразолин, имидазолин и изоксазолин.

Также предпочтительны гетероарилы, например моно- или бициклические ароматические гетероциклы, содержащие 5-6 кольцевых атомов, которые содержат 1-4 гетероатома из группы, включающей N, O и S, причем халькогены не являются соседними. Более предпочтительны моноциклические ароматические гетероциклы, содержащие 5-6 кольцевых атомов и один гетероатом из группы, включающей N, O и S, а также пиримидин, пиразин, пиридазин, оксазол, тиазол, тиadiaзол, оксадиазол, пиразол, триазол и изоксазол. Еще более предпочтительны пиразол, тиазол, триазол и фуран.

Замещенные радикалы, такие как замещенные углеводородные радикалы, например замещенные алкил, алкенил, алкинил, арил, такой как фенил, и арилалкил, такой как бензил, или замещенный гетероциклил, означают производный от основного незамещенного радикала замещенный радикал, причем заместители предпочтительно один или несколько, более предпочтительно 1, 2 или 3, а в случае C1 и F также и максимально возможное число, выбирают из группы, включающей галоид, алкокси-, галоидалкокси-, алкилтио-, гидрокси-, amino-, нитро-, карбокси-, циано-, азидогруппу, алкоксикарбонил, алкилкарбонил, формил, карбамоил, моно- и диалкиламинокарбонил, замещенная аминогруппа, такая как ациламиногруппа, моно- и диалкиламиногруппа и алкилсульфинил, галоидалкилсульфинил, алкилсульфонил, галоидалкилсульфонил и в случае циклических радикалов также алкил и галоидалкил, а также соответствующие насыщенным углеводородсодержащим заместителям ненасыщенные алифатические заместители, предпочтительно алкенил, алкинил, алкенилокси-, алкинилоксигруппа. В случае радикалов с C-атомами предпочтительны такие, которые содержат 1-4 C-атома, более предпочтительно 1 или 2 C-атома. Предпочтительны, как правило, заместители из группы галоидов, например фтор или хлор, (C₁-C₄)-алкил, предпочтительно метил или этил, (C₁-C₄)-галоидалкил, предпочтительно трифторметил, (C₁-C₄)-алкоксигруппа, предпочтительно метокси- или этоксигруппа, (C₁-C₄)-галоидалкокси-, нитро- и цианогруппа. При этом более предпочтительны заместители метил, метоксигруппа и хлор. Mono- или дизамещенная аминогруппа означает химически стабильный радикал из группы, которая включает замещенные аминорадикалы, такие как, например, замещенные у азота одним или двумя, одинаковыми или различными заместителями из группы, включающей алкил, алкоксигруппу, ацил и арил; предпочтительны моноалкиламино-, диалкиламино-, ациламино-, ариламино-, N-алкил-N-ариламиногруппы, а также N-гетероциклы. При этом предпочтительны алкильные радикалы с 1-4 C-атомами. Арил в этом случае предпочтительно означает фенил. Замещенный арил в этом случае предпочтительно означает замещенный фенил. Определение ацила будет приведено ниже, предпочтительным ацилом является (C₁-C₄)-алканойл. Соответствующее справедливо для замещенных гидроксиламино- или гидразиногрупп.

При необходимости замещенный фенил предпочтительно означает фенил, который не замещен или замещен однократно или многократно, предпочтительно до четырехкратно, в случае галоидов, таких как Cl и F, также до пятикратно, одинаковыми или различными радикалами из группы, включающей галоид, (C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкоксигруппу, (C₁-C₄)-галоидалкил, (C₁-C₄)-галоидалкокси- и нитрогруппу, например о-, м- и п-толил, диметилфенилы, 2-, 3- и 4-хлорфенил, 2, 3, 4-трифтор- и -трихлорфенил, 2,4-, 3,5-, 2,5- и 2,3-дихлорфенил, о-, м- и п-метоксифенил.

Ацильный радикал означает радикал органической кислоты, содержащей предпочтительно до 6 C-атомов, например радикал карбоновой кислоты и радикалы производных этих кислот, таких как тиокарбоновая кислота, при необходимости N-замещенных иминокрбоновых кислот, или радикал моноэфира карбоновой кислоты, при необходимости N-замещенных аминокрбоновых кислот, сульфоновых кислот, сульфиновых кислот, фосфиновых кислот, фосфиновых кислот. Ацил означает, например, формил, алкилкарбонил, такой как ((C₁-C₄)-алкил)карбонил, фенилкарбонил, причем фенильное кольцо может быть замещено, например, так, как указано выше для фенила, или алкилоксикарбонил, фенилоксикарбонил, бензилоксикарбонил, алкилсульфонил, алкилсульфинил или N-алкил-1-иминоалкил.

Формулами (S-II)-(S-VIII) охвачены также все стереоизомеры, которые обнаруживают одинаковое топологическое соединение атомов, и их смеси. Такие соединения содержат один или несколько асимметричных C-атомов или также двойные связи, которые в общих формулах особо не приведены. Отличающиеся своей специфической пространственной формой возможные стереоизомеры, такие как энантиомеры, диастереомеры, Z- и E-изомеры, могут быть выделены известными способами из смесей стереоизомеров или быть получены в результате стереоселективных реакций в комбинации с введением стереохимически чистых исходных веществ.

Соединения формулы (S-II) известны, например, из EP-A-0333131 (ZA-89/1960), EP-A-0269806 (US 4891057), EP-A-0346620 (AU-A-89/34951), EP-A-0174562, EP-A-0346620 (WO-A-91/08202), WO-A-91/07874 или WO-A-95/07897 (ZA 94/7120) и из цитированной в них литературы или могут быть получены аналогично описанному там способом. Соединения формулы (S-III) известны из EP-A-0086750, EP-A-094349 (US 4902340), EP-A-0191736 (US 4881966) и EP-A-04 92366 и из цитированной в них литературы или могут быть получены аналогично описанному там способом. Некоторые соединения далее описаны в EP-A-0582198 и WO-A-02/34048. Соединения формулы (S-IV) известны из многих патентов, например,

из US 4021224 и US 4021229. Соединения подгруппы b) далее известны из CN-A-87/102789, EP-A-365484, а также из "The Pesticide Manual", 11. bis 13. Auflage, British Crop Protection Council and the Royal Society of Chemistry (1997). Соединения подгруппы c) описаны в WO-A-97/45016, соединения подгруппы d) описаны в WO-A-99/16744 (в частности в EP-A-365484). Цитированные патенты и публикации содержат исчерпывающую информацию по способам получения и исходным материалам, также там указаны предпочтительные соединения. На эти публикации обращено серьезное внимание и они включены в виде ссылки в качестве составной части этого описания.

Защитные вещества приведенных выше групп a)-e) ослабляют или предотвращают фитотоксические эффекты, которые могут возникнуть в культурах полезных растений при применении гербицидных средств согласно данному изобретению, в то же время не понижая эффективность гербицидов по отношению к сорным растениям. В результате этого можно значительно расширить область применения и, в частности, в результате использования защитных веществ можно применять гербициды, которые до этого находили ограниченное применение или приводили к недостаточному успеху, то есть комбинаций, которые без защитных веществ использовались в малых дозировках с небольшой шириной действия и приводили к недостаточному контролю сорных растений.

Более предпочтительными в качестве защитных веществ препаратов согласно данному изобретению являются среди других: 4-дихлорацетил-1-окса-4-азаспиро[4.5]декан (AD-67), 1-дихлорацетилгексагидро-3,3,8a-триметилпирроло[1,2-a]пиримидин-6(2H)-он (дициклонон, BAS-145138), 4-дихлорацетил-3,4-дигидро-3-метил-2H-1,4-бензоксазин (беноксакор), клоквинтоцет, 1-метилгексиловый эфир 5-хлорхинолин-8-оксиуксусной кислоты (клоквинтоцетмексил), α -(цианометоксиимино)фенилацетонитрил (циометринил), 2,2-дихлор-N-(2-оксо-2-(2-пропениламино)этил)-N-(2-пропенил)ацетамид (DKA-24), 2,2-дихлор-N,N-ди-2-пропенилацетамид (дихлормид), N-(4-метилфенил)-N'-(1-метил-1-фенилэтил)мочевина (димрон), 4,6-дихлор-2-фенилпиримидин (фенклорим), этиловый эфир 1-(2,4-дихлорфенил)-5-трихлорметил-1H-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (фенхлоразолэтил), фенилметилловый эфир 2-хлор-4-трифторметилтиазол-5-карбоновой кислоты (флуразол), 4-хлор-N-(1,3-диоксолан-2-илметокси)- α -трифторацетофеноноксим (флуксофеним), 3-дихлорацетил-5-(2-фуранил)-2,2-диметил-оксазолидин (фурилазол, MON-13900), этил-4,5-дигидро-5,5-дифенил-3-изоксазолкарбоксилат (изоксацифенэтил), диэтил-1-(2,4-дихлорфенил)-4,5-дигидро-5-метил-1H-пиразол-3,5-дикарбоксилат (мефенпирдиэтил), 2-дихлорметил-2-метил-1,3-диоксолан (MG-191), ангидрид 1,8-нафталево́й кислоты, α -(1,3-диоксолан-2-илметоксиимино)фенилацетонитрил (оксабетринил), 2,2-дихлор-N-(1,3-диоксолан-2-илметил)-N-(2-пропенил)ацетамид (PPG-1292), 3-дихлорацетил-2,2-диметил-оксазолидин (R-28725), 3-дихлорацетил-2,2,5-триметил-оксазолидин (R-29148), метиловый эфир 1-(2-хлорфенил)-5-фенил-1H-пиразол-3-карбоновой кислоты, 4-циклопропиламинокарбонил-N-(2-метоксибензоил)бензолсульфонамид (ципросульфамид), 4-изопропиламинокарбонил-N-(2-метоксибензоил)-бензолсульфонамид и N-(2-метоксибензоил)-4-[(метиламинокарбонил)амино]бензолсульфонамид.

Еще более предпочтительными защитными веществами являются мефенпирдиэтил, клоквинтоцет-мексил, изоксацифенэтил, 4-циклопропиламинокарбонил-N-(2-метоксибензоил)бензолсульфонамид (ципросульфамид), 4-изопропиламинокарбонил-N-(2-метоксибензоил)-бензолсульфонамид или фенхлоразолэтил; наиболее предпочтительными являются мефенпирдиэтил, клоквинтоцет-мексил или изоксацифенэтил.

Предпочтительные смеси гербицид-защитное вещество являются комбинацией между собой следующих соединений.

a) Соединения, которые эффективны в качестве ингибиторов ацетил-соединим А карбоксилазы (AC-Case), такие как аллоксидим, бутроксидим, клетодим, клодинафоп-пропаргил, циклоксидим, цигалофоп-бутил, диклофоп-метил, феноксапроп, феноксапроп-этил, феноксапроп-P, феноксапроп-P-этил, флуазифоп, флуазифоп-P-бутил, флуазифоп-бутил, галоксифоп, галоксифоп-P, галоксифоп-этилол, галоксифоп-P-метил, метафифоп, профоксидим, пропаквизафоп, квизалофоп-P-тефурил, квизалофоп-P-этил, сэттоксидим, тепралоксидим, тралоксидим и изоксапирифоп.

b) Соединения, которые служат в качестве p-гидроксибензил пируват диоксигеназа(HPPD)-ингибиторов, такие как бензобициклон, бензофенап, изоксафлутол и его дикетонитрилы, мезотрион, пирозолинат, пиразоксифен, сулкотрион и изоксахлортол.

c) Соединения из различных групп биологически активных веществ, такие как атразин, ацетохлор, аклонифен, алахлор, амидохлор, амидосульфурон, азимсульфурон, бентазон, бенсульфурон(-метил), бромксинил(-октаноат/-гептаноат), бутахлор, биспирибак, хлорсульфурон, хлоримурон, кломазон, клопиралид, циносульфурон, циклосульфамурон, эфир 2,4-D, эфир 2,4-DB, эфир 2,4-DP, эфир MCPP, эфир MCPA, MCPB, EPTC, десмедифам, дифлуфеникан, дикамба, этоксисульфурон, этофумесат, флазасульфурон, флорасулам, флукарбазон, флуметсулам, флуфенацет, флуорогликофен, флуорокспир, флупирсульфурон, форамсульфурон, флумиоксазин, флумиклорак, фомесафен, глюфосинат, глифосат, имазапир, имазосульфурон, иодосульфурон, иодосульфурон-метил, иоксинил(-октаноат), лактофен, галоидсульфурон, имазамокс, имазапик, имазапир, имазетапир, имазаквин, метосулам, мезосульфурон(-метил), (S)-метолахлор, метосульфурон-метил, метамитрон, никосульфурон, оксифлуорфен, пендиметалин, фенме-

дифам, пиклорам, пиноксаден, примисульфурон-метил, просульфурон, пропанил, пропоксикарбазон, пирозосульфурон(-метил), римсульфурон, сульфентразон, сульфосульфурон, сульфометурон, тербутилазин, тифенсульфурон, триасульфурон, трибенурон, триклопир, трифлусульфурон-метил, трифлуралин, тритосульфурон, топрамезон, оксазинос, оксадиаргил, метрибузин и их соли, например, натриевые соли.

д) Соединения, которые эффективны в качестве защитных веществ, такие как AD 67 (4-(дихлорацетил)-1-окса-4-азаспиро-[4.5]декан), беноксакор, CL 304,415 (4-карбоксиметилхроман-4-карбоновая кислота), клоквинтоцет, клоквинтоцет-мексил, ципросульфамид, дихлормид, дициклонон, ДКА-24 (N1,N2-диаллил-N2-дихлорацетилглицинамид), фенхлоразол, фенхлоразол-этил, фенклорим, флуразол, флукофеним, фуриазол, изоксадифен-этил, мефенпир-диэтил, MG 191 (2-дихлорметил-2-метил-1,3-диоксолан), ангидрид нафталевой кислоты (ангидрид нафталин-1,8-дикарбоновой кислоты), оксабетринил и TI-35 (1-дихлороацетилазепан).

В другом варианте изобретения можно, например, комбинировать между собой различные гербициды, например, феноксапроп-р-этил + иоксинил-октаноат, диклофоп-метил + бромоксинил-октаноат, СМРР + бромоксинил-октаноат, МСРА + иоксинил-октаноат, бромоксинил-октаноат + бромоксинил-гептаноат, бромоксинил-октаноат + бромоксинил-гептаноат + МСРА, бромоксинил-октаноат + бромоксинил-гептаноат + 2,4-D, фенмедифам + десмедифам, фенмедифам + десмедифам + этофумесат, метамитрон + этофумесат, фенмедифам + этофумесат + метамитрон, феноксапроп-р-этил + иодосульфурон-метил-натрий, феноксапроп-р-этил + диклофоп-метил, феноксапроп-р-этил + иодосульфурон-метил-натрий + диклофоп-метил.

Более предпочтительными являются комбинации: форамсульфурон + иодосульфурон-метил-натрий + изоксадифен-этил, иодосульфурон-метил-натрий + изоксадифен-этил, форамсульфурон + изоксадифен-этил, феноксапроп-Р-этил + этокисульфурон + изоксадифен-этил, этокисульфурон + изоксадифен-этил, феноксапроп-Р-этил + изоксадифен-этил, иодосульфурон-метил-натрий + мезосульфурон-метил + мефенпир-диэтил, мезосульфурон-метил + мефенпир-диэтил, иодосульфурон-метил-натрий + мефенпир-диэтил, феноксапроп-Р-этил + мефенпир-диэтил, феноксапроп-Р-этил + диклофоп-метил + мефенпир-диэтил, диклофоп-метил + мефенпир-диэтил, диклофоп-метил + сэтосидим + мефенпир-диэтил, сэтосидим + мефенпир-диэтил, феноксапроп-Р-этил + изопротурон + мефенпир-диэтил, изопротурон + мефенпир-диэтил, клодинафоп-пропаргил + клоквинтоцет-мексил, феноксапроп-этил + фенхлоразол-этил, феноксапроп-Р-этил + фенхлоразол-этил, флукарбазон + ципросульфамид, форамсульфурон + ципросульфамид, иодосульфурон (-метил) + ципросульфамид, метосулам + ципросульфамид, метосульфурон(-метил) + ципросульфамид, никосульфурон + ципросульфамид, примисульфурон(-метил) + ципросульфамид, просульфурон + ципросульфамид, тифенсульфурон + ципросульфамид, трибенурон + ципросульфамид, клорансулам-метил + ципросульфамид, хлоримурон + ципросульфамид, этокисульфурон + ципросульфамид, флазасульфурон + ципросульфамид, флорасулам + ципросульфамид, флуметсулам + ципросульфамид, галосульфурон + ципросульфамид, имазамокс + ципросульфамид, имазапик + ципросульфамид, имазапир + ципросульфамид, имазетапир + ципросульфамид, мезосульфурон + ципросульфамид, пропоксикарбазон + ципросульфамид, сульфосульфурон + ципросульфамид, амидосульфурон + ципросульфамид, хлоросульфурон + ципросульфамид, имазаквин + ципросульфамид, триасульфурон + ципросульфамид, сульфометурон + ципросульфамид, циклосульфамурон + ципросульфамид, флупирсульфурон + ципросульфамид, пирозосульфурон + ципросульфамид, азимосульфурон + ципросульфамид, беносульфурон + ципросульфамид, биспирибак + ципросульфамид, римсульфурон + ципросульфамид, тритосульфурон + ципросульфамид, сулкотрион + ципросульфамид, кломазон + ципросульфамид, мезотрион + ципросульфамид, топрамезон + ципросульфамид, метрибузин + ципросульфамид, бентазон + ципросульфамид, бромоксинил + ципросульфамид, пропанил + ципросульфамид, атразин + ципросульфамид, тербутилазин + ципросульфамид, ЕРТС + ципросульфамид, тепралоксидим + ципросульфамид, клетодим + ципросульфамид, аллоксидим + ципросульфамид, сэтосидим + ципросульфамид, тралкоксидим + ципросульфамид, клодинафоп-пропаргил + ципросульфамид, цигалофоп-бутил + ципросульфамид, диклофоп-метил + ципросульфамид, феноксапроп-Р-этил + ципросульфамид, флуазифоп-Р-бутил + ципросульфамид, галоксифоп-метил + ципросульфамид, галоксифоп-этотил + ципросульфамид, галоксифоп-Р-метил + ципросульфамид, галоксифоп-этоксиэтил + ципросульфамид, пропаквизафоп + ципросульфамид, квизалофоп-Р-тефурил + ципросульфамид, квизалофоп-Р-этил + ципросульфамид, ацетохлор + ципросульфамид, S-метолахлор + ципросульфамид, флумиоксазин + ципросульфамид, флумиклорак + ципросульфамид, фомесафен + ципросульфамид, сульфентразон + ципросульфамид, дикамба + ципросульфамид, МСРА + ципросульфамид, МСРВ + ципросульфамид, 2,4-D + ципросульфамид, клопиралид + ципросульфамид, флуороксипир + ципросульфамид, пиклорам + ципросульфамид, триклопир + ципросульфамид, глюфосинат + ципросульфамид, глифосат + ципросульфамид и пендиметалин + ципросульфамид.

Весовое соотношение защитное вещество:гербицид может варьироваться в широком интервале и предпочтительно лежит в интервале от 1:100 до 100:1, более предпочтительно от 1:100 до 50:1, еще более предпочтительно от 1:10 до 10:1. Оптимальные в каждом случае количества гербицида(ов) и защитного(ых) веществ зависят обычно от типа гербицида и/или от применяемого защитного вещества, а также от вида и состояния растений, подлежащих обработке.

Фунгициды

Агрохимические биологически активные вещества могут представлять собой также фунгициды, например,

ингибиторы синтеза нуклеиновой кислоты, в частности беналаксил, беналаксил-М, бупиримат, хиралаксил, клозилакон, диметиримол, этиримол, фуралаксил, гимексазол, металаксил, металаксил-М, офурац, оксакдиксил, оксолиновая кислота.

Ингибиторы митоза и деления клеток, в частности беномил, карбендазим, диэтофенкарб, фуберидазол, пенцикурон, тиабендазол, тиофанат-метил, зоксамид.

Ингибиторы дыхательной цепочки комплекс I, в частности дифлуметорим.

Ингибиторы дыхательной цепочки комплекс II, в частности боскалид, карбоксин, фенфурам, флутоланил, фураметпир, мепронил, оксикарбоксин, пентиопирад, тифлузамид.

Ингибиторы дыхательной цепочки комплекс III, в частности азоксистробин, циазофамид, димоксистробин, энестробин, фамоксадон, фенамидон, флуоксастробин, крезоксимметил, метоминостробин, ориксастробин, пиракlostробин, пикоксистробин, трифлуксистробин.

Разъединители, в частности, динокап, флуазинам.

Ингибиторы производства АТФ, в частности фентинацет, фентинхлорид, фентингидроксид, силтиофам.

Ингибиторы синтеза аминокислот и протеина, в частности андоприм, бластицидин-S, ципродинил, касугамицин, гидрат гидрохлорида касугамицина, мепанипирим, пириметанил.

Ингибиторы преобразования сигнала, в частности фенпиклонил, флудиоксонил, квиноксифен.

Ингибиторы синтеза жиров и мембран, в частности хлостолинат, ипродион, процимидон, винклозолин, ампропилфос, калий-ампропилфос, эдифенфос, ипробенфос (ИВР), изопротиолан, пиразофос, толклофос-метил, бифенил, иодокарб, пропамокарб, гидрохлорид пропамокарба.

Ингибиторы биосинтеза эргостерола, в частности фенгексамид, азаконазол, битертанол, бромуконазол, ципроконазол, диклбутразол, дифеноконазол, диниконазол, диниконазол-М, эпоксиконазол, этаконазол, фенбуконазол, флуквинконазол, флусилазол, флутриафол, фурконазол, фурконазол-цис, гексаконазол, имибенконазол, ипконазол, метконазол, миклбутанил, паклобутразол, пенконазол, пропиконазол, протиоконазол, симеконазол, тебуконазол, тетраконазол, триадимефон, триадименол, тритиконазол, униконазол, фориконазол, имазалил, имазалилсульфат, окспоконазол, фенаримол, флурпримидол, нуаримол, пирифенокс, трифорин, пефуразоат, прохлораз, трифлумизол, виниконазол, альдиморф, додеморф, додеморфацетат, фенпропиморф, тридеморф, фенпропидин, спирокамин, нафтифин, пирибутикарб, тербинафин.

Ингибиторы синтеза стенок клетки, в частности бентиаваликарб, биалафос, диметоморф, флуморф, ипроваликарб, полиоксины, полиоксорим, валидамицин А.

Ингибиторы биосинтеза меланина, в частности капропамид, диклоцимет, феноксанил, фталид, пироквилон, трициклазол.

Индукторы устойчивости, в частности ацибензолар-S-метил, пробеназол, тиадинил.

Многостороннего действия, в частности каптафол, каптан, хлороталонил, соединения, включающие медь, такие как гидроксид меди, нафтенат меди, оксихлорид меди, сульфат меди, оксид меди, оксин-медь и бордоская смесь, дихлофлуанид, дитианон, додин, свободное основание додина, фербам, фолпет, флуорофолпет, гуазатин, гуазатинацетат, иминоктадин, иминоктадиналбесилат, иминоктадинтриацетат, манкупфер, манкозеп, манеп, метирам, метирам цинк, пропиноб, сера и серные препараты, содержащие полисульфид кальция, тирам, толилфлуанид, зинеб, зирам.

Фунгициды с неизвестным механизмом действия, в частности амибромдол, бентиазол, бетоксазин, капсимицин, карвон, хинометионат, хлоропикрин, куфранеп, цифлуфенамид, цимоксанил, дазомет, дебаккарб, дикломезин, дихлорофен, диклоран, дифензокват, дифензокват метилсульфат, дифениламин, этабоксам, феримзон, флуметовер, флусульфамид, флуопиколид, флуороимид, гексахлорбензол, 8-гидроксихинолинсульфат, ирумацин, метасульфокарб, метрафенон, метил изотиоцианат, милдирмицин, натамицин, никель диметилдитиокарбамат, нитротал-изопропил, октилинон, оксамокарб, оксифентин, пентахлорфенол и соли, 2-фенилфенол и его соли, пипералин, пропаносин-натрий, проквиназид, пирролнитрин, квинтозен, теклофалам, текназен, триазоксид, трихламид, зариламид и 2,3,5,6-тетрахлор-4-(метилсульфоил)пиридин, N-(4-хлор-2-нитрофенил)-N-этил-4-метилбензол ульфонамид, 2-амино-4-метил-N-фенил-5-тиазолкарбоксамид, 2-хлор-N-(2,3-дигидро-1,1,3-триметил-1Н-инден-4-ил)-3-пиридинкарбоксамид, 3-[5-(4-хлорфенил)-2,3-диметилизоксазолидин-3-ил]пиридин, цис-1-(4-хлорфенил)-2-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)циклогептанол, 2,4-дигидро-5-метокси-2-метил-4-[[[1-[3-(трифторометил)фенил]этилиден]амино]окси]метил]фенил-3Н-1,2,3-триазол-3-он, метил 1-(2,3-дигидро-2,2-диметил-1Н-инден-1-ил)-1Н-имидазол-5-карбоксилат, 3,4,5-трихлор-2,6-пиридин-карбонитрил, метил 2-[[[циклопропил[(4-метоксифенил)имино]метил]тио]метил]-α-(метоксиметилен)бензацетат, 4-хлор-α-пропинилокси-N-[2-[3-метокси-4-(2-пропинилокси)фенил]этил]бензацетамид, (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-хлорфенил)-2-пропинил]окси]-3-метоксифенил]этил]-3-метил-2-[(метилсульфонил)амино]бутанамид, 5-хлор-7-(4-метилпиперидин-1-ил)-6-(2,4,6-трифторофенил)[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин, 5-хлор-6-(2,4,6-трифторофенил)-N-[(1R)-1,2,2-триметилпропил]-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-амин, 5-хлор-N-[(1R)-1,2-диметил-

пропил]-6-(2,4,6-трифторофенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-амин, N-[1-(5-бром-3-хлоропиридин-2-ил)этил]-2,4-дихлорникотинамид, N-(5-бром-3-хлоропиридин-2-ил)метил-2,4-дихлорникотинамид, 2-бутокси-6-иод-3-пропил-бензопиранон-4-он, N-{(Z)-[(циклопропилметокси)имино][6-(дифторметокси)-2,3-дифторфенил]метил}-2-бензацетамид, N-(3-этил-3,5,5-триметилциклогексил)-3-формиламино-2-гидроксибензамид, 2-[[[1-[3-(1-фтор-2-фенилэтил)окси]фенил]этилиден]амино]окси]метил- α -(метоксиимино)-N-метил- α -E-бензацетамид, N-{2-[3-хлор-5-(трифторметил)пиридин-2-ил]этил}-2-(трифторметил)бензамид, N-(3',4'-дихлор-5-фторбифенил-2-ил)-3-(дифторметил)-1-метил-1H-пиразол-4-карбоксамид, N-(6-метокси-3-пиридинил)циклопропанкабоксамид, 1-[(4-метоксифеноксид)метил]-2,2-диметилпропил-1H-имидазол-1-карбоновая кислота, O-[1-[(4-метоксифеноксид)метил]-2,2-диметилпропил]-1H-имидазол-1-карботионовая кислота, 2-(2-{[6-(3-хлор-2-метилфеноксид)-5-фторпиримидин-4-ил]окси}фенил)-2-(метоксиимино)-N-метилацетамид.

Агрохимические биологически активные вещества могут быть также бактерицидами, например бронопол, дихлорофен, нитрапирин, никельдиметилдитиокарбамат, касугамицин, октилинон, фуранкарбоновая кислота, окситетрациклин, пробеназол, стрептомицин, теклофалам, сульфат меди и другие медные препараты.

Приведенные выше фунгициды (бактерициды) известны, например, из "The Pesticide Manual", 12 изд. (2000) и 13. изд. (2003), The British Crop Protection Council или из литературных ссылок, приведенных после отдельных биологически активных веществ.

Инсектициды

Агрохимические биологически активные вещества могут быть также инсектицидами/акарицидами и/или нематодцидами, к ним относятся

ингибиторы ацетилхолинэстеразы (AChE)

карбаматы, например аланилкарб, алдикарб, алдоксикарб, аллилкарб, аминокарб, бендиокарб, бенфуракарб, буфенкарб, бутаккарб, бутоксикарбосим, бутоксикарбосим, карбарил, карбофуран, карбосульфат, клоэтокарб, диметилан, этиофенкарб, фенобутикарб, фенотиокарб, форметанат, фуратиокарб, изопрокарб, метам-натрий, метиокарб, метомил, метолкарб, оксамил, пиримикарб, промеккарб, пропоксур, тиодикарб, тиофанокс, триметакарб, ХМС, ксилкарб, триазамат;

органофосфаты, например ацефат, азаметифос, азинфос (-метил, -этил), бромфос-этил, бромфенвинфос (-метил), бутатиофос, кадусафос, карбофенотион, хлорэтоксифос, хлорфенвинфос, хлормефос, хлорпирифос (-метил/-этил), коумафос, цианофенфос, цианофос, хлорфенвинфос, деметон-S-метил, деметон-S-метилсульфон, диалифос, диазинон, дихлофентион, дихлорвос/DDVP, дикротофос, диметоат, диметилвинфос, ди-оксабензофос, дисульфотон, EPN, этион, этопрофос, этримфос, фамфур, фенамифос, фенитротрион, фенсульфотион, фентион, флупиразофос, фонофос, формотион, фосметилан, фостизат, гептенофос, иодофенфос, ипробенфос, исазофос, изофенфос, изопропил O-силицилат, изоксатион, малатион, мекарбам, метакрифос, метамидофос, метидатион, мевинфос, монокротофос, налед, ометоат, оксидеметон-метил, паратион (-метил/-этил), фентоат, форат, фосалон, фосмет, фосфамидон, фосфокарб, фоксим, пиримифос (-метил/-этил), профенофос, пропафос, пропетафос, протиофос, протоат, пираклофос, пиридафентион, пиридатион, квиналфос, себуфос, сульфотеп, сулпрофос, тебупиримфос, темефос, тербуфос, тетрафлорвинфос, тиометон, триазофос, трихлорфон, вимидотион.

Модуляторы натриевого канала/зависящие от напряжения блокираторы натриевых каналов

пиретроиды, например акринатрин, аллетрин (d-цис-транс, d-транс), β -цифлутрин, бифентрин, биоаллетрин, биоаллетрин-S-циклопентил-изомер, биоэтанометрин, биоперметрин, биоресметрин, хловапорин, цис-циперметрин, цис-ресметрин, цис-перметрин, клоцитрин, циклопротрин, цифлутрин, цигалотрин, циперметрин (α -, β -, θ -, ξ -), цифенотрин, дельтаметрин, эмпентрин (1R-изомер), эсфенвалерат, этофенпрокс, фенфлутрин, фенпропатрин, фенпиритрин, фенвалерат, флуброцитринат, флуцитринат, флуфенпрокс, флуметрин, флувалинат, фубфенпрокс, гамма-цигалотрин, имипротрин, кадетрин, ламбда-цигалотрин, метофлутрин, перметрин (цис-, транс-), фенотрин (1R-транс-изомер), праллетрин, профлутрин, протрифенбут, пиресметрин, ресметрин, RU 15525, силафлуофен, τ -флувалинат, тефлутрин, тераллетрин, тетраметрин (-1R-изомер), тралометрин, трансфлутрин, ZXI 8901, пиретринс (пиретрум), DDT;

оксадиазины, например индоксакарб,

семикарбазоны, например метафлумизон (BAS3201).

Агонисты/антагонисты ацетилхолиновых рецепторов

хлороникотинилы, например ацетамиприд, клотианидин, динотефуран, имидаклоприд, нитенпирам, нитиазин, тиаклоприд, тиаметоксам, никотин, бенсултап, картап.

Модуляторы ацетилхолиновых рецепторов

спиносины, например спиносад.

ГАВА(γ -аминомасляная кислота)-управляемые антагонисты хлоридного канала

органохлорины, например камфехлор, хлордан, эндосульфат, гамма-HCH, HCH, гептахлор, линдан, метоксихлор;

фипролы, например ацетопрол, этипрол, фипронил, пирафлупрол, пирипрол, ванилипрол.

Активаторы хлоридного канала

мектины, например абамектин, эмаектин, эмаектин-бензоат, ивермектин, лепимектин, милбемицин.

Ювенилгормон-миметика, например диофенолан, эпофенонан, феноксикарб, гидропрен, кинопрен, метопрен, пирипроксифен, трипрен.

Экдисонагонисты/разрыватели

диацилгидразины, например хромафенозид, галофенозид, метоксифенозид, тебуфенозид.

Ингибиторы биосинтеза хитина

бензоилмочевины, например бистрифлурон, хлофлуазурон, дифлубензурон, флазурон, флуциклоксурон, флуфеноксурон, гексафлумурон, луфенурон, новалурон, новифлумурон, пенфлурон, тефлубензурон, трифлумурон, бупрофезин, циромазин.

Ингибиторы окислительного фосфорилирования, АТФ-разрыватели диафентиурон,

оловоорганические соединения, например азоциклотин, цигексатин, фенбутатиноксид.

Прерыватели окислительного фосфорилирования в результате прерывания Н-протонного градиента пирролы, например хлорфенапир,

динитрофенолы, например бинапакрил, динобутон, динокап, DNOC.

Ингибиторы переноса сайт-I-электронов

МЕТТ's (митохондриальные ингибиторы переноса электронов), например феназаквин, фенпироксимат, пиримидифен, пиридабен, тебуфенпирад, толфенпирад, гидраметилнон, дикофол.

Ингибиторы переноса сайт-II-электронов

ротенон.

Ингибиторы переноса сайт-III-электронов

ацквиноцил, флаукрипирим.

Микробные разрыватели кишечных мембран насекомых *Bacillus thuringiensis*-штаммы.

Ингибиторы синтеза жиров

тетроновые кислоты, например спиродиклофен, спирумесифен;

тетрамовые кислоты, например спиротетрамагт;

карбоксамиды, например флониламид;

октопаминерговые агонисты, например амитраз.

Ингибиторы стимулированной магнием АТФазы

пропаргит,

аналоги нереистоксина, например гидрооксалат тиоциклама, тиосултап-натрий.

Агонисты рианодин-рецепторов,

дикарбоксамиды бензойной кислоты, например флубендиамид;

антраниламиды, например DPX E2Y45 (3-бром-N-{4-хлор-2-метил-6-[(метиламино)карбонил]фенил}-1-(3-хлоропиридин-2-ил)-1H-пиразол-5-карбоксамид).

Биологика, гормоны или феромоны, азадирахтин, *Bacillus spec*, *Beauveria spec*, кодлемон, *Metarhizium spec*, *Raecilomyces spec*, турингиенсин, *Verticillium spec*.

Биологически активные вещества с неизвестным или неспецифическим механизмом действия

ингибиторы пожирания, например криолит, флониламид, пиметрозин;

ингибиторы роста клещей, например клофентезин, этоксазол, гекситиазокс, амидофлумет, бенкло-тиаз, бензоксимат, бифеназат, бромпропилат, бупрофезин, хинометионат, хлордимеформ, хлоробензилат, хлоропикрин, клотиазобен, циклопрен, цифлуметофен, дицикланил, феноксакрим, фентрифанил, флубензимин, флуфенерим, флутензин, госсиплур, гидраметилнон, японилур, метоксадиазон, петролеум, пиперонил, бутоксид, олеат калия, пиридалил, сульфурамид, тетрадифон, тетрасул, триаратен, вербутин.

Приведенные выше инсектициды (акарициды, нематодциды) известны, например, из "The Pesticide Manual", 12. Auflage (2000) und 13. Auflage (2003), The British Crop Protection Council или литературных ссылок, приведенных после отдельных соединений.

Особый вариант изобретения представляет совместное применение инсектицидов (акарицидов, нематодцидов) в качестве агрохимических биологически активных веществ или совместно, или последовательно одно за другим.

Перечисленные выше агрохимические биологически активные вещества используются в данном изобретении соответственно с превышением растворимости. Критерий растворимости в воде, соответственно растворимости в масле, можно для каждого биологически активного вещества найти в специальной литературе, например растворимости агрохимических биологически активных веществ приведены в "The Pesticide Manual", 12. Auflage (2000), 13. Auflage (2003) und 14. Auflage (2006), The British Crop Protection Council.

Под сульфонилмочевинами, которые содержатся в качестве компонента в масляных суспензионных концентратах данного изобретения, понимают по смыслу данного изобретения все применяемые формы, такие как кислоты, эфиры, соли и изомеры, такие как стереоизомеры и оптические изомеры. Так, наряду с нейтральными соединениями, могут применяться их соли, например, с неорганическими и/или органи-

ческими противоионами. Так сульфонилмочевины могут, например, образовывать соли, в которых водород $-SO_2-NH$ -группы заменен на катион, пригодный в сельском хозяйстве. Такими солями являются, например, соли металлов, в частности соли щелочных или щелочно-земельных металлов, в частности соли натрия или калия, или также аммониевые соли или соли с органическими аминами. Образование соли может также происходить при присоединении кислоты к основным группам, например к амино- или алкиламиногруппе. Подходящими для этого кислотами являются сильные неорганические или органические кислоты, например HCl , HBr , H_2SO_4 или HNO_3 .

Предпочтительными эфирами являются алкиловые эфиры, в частности (C_1-C_{10}) -алкиловые эфиры, такие как метиловый эфир.

В том случае, когда в этом описании используется понятие ацильный радикал, он означает радикал органической кислоты, который формально образуется при отщеплении OH -группы от органической кислоты, например радикал карбоновой кислоты и радикалы производных от нее кислот, таких как тиокарбоновая кислота, при необходимости N -замещенные иминокрбоновые кислоты, или радикалы моноэфиров угольной кислоты, при необходимости N -замещенных карбаминных кислот, сульфоновых кислот, сульфиноновых кислот, фосфиновых кислот, фосфиновых кислот. Ацильный радикал представляет собой предпочтительно формил или ацил из группы, включающей $CO-R^Z$, $CS-R^Z$, $CO-OR^Z$, $CS-OR^Z$, $CS-SR^Z$, SOR^Z или SO_2R^Z , причем R^Z означает в каждом случае (C_1-C_{10}) -углеводородный радикал, такой как (C_1-C_{10}) -алкил или (C_6-C_{10}) -арил, который не замещен или замещен, например, одним или несколькими заместителями из группы, которая включает галоид, такой как F , Cl , Br , I , алкокси-, галоидалкокси-, гидроксо-, амино-, нитро-, циано- или алкилтиогруппу, или R^Z означает аминокрбонил или аминсульфонил, причем два последних радикала не замещены, N -монозамещены или N,N -дизамещены, например, заместителями из группы, включающей алкил или арил. Ацил означает, например, формил, галоидалкилкарбонил, алкилкарбонил, такой как (C_1-C_4) -алкилкарбонил, фенилкарбонил, причем фенильное кольцо может быть замещено, или алкилоксикарбонил, такой как (C_1-C_4) -алкилоксикарбонил, фенилоксикарбонил, бензилоксикарбонил, алкилсульфонил, такой как (C_1-C_4) -алкилсульфонил, алкилсульфинил, такой как (C_1-C_4) -алкилсульфинил, N -алкил-1-иминоалкил, такой как $N-(C_1-C_4)$ -1-имино- (C_1-C_4) -алкил и другие радикалы органических кислот. Углеводородный радикал означает линейный, разветвленный или циклический, насыщенный или ненасыщенный алифатический или ароматический углеводородный радикал, например алкил, алкенил, алкинил, циклоалкил, циклоалкенил или арил.

Углеводородный радикал содержит предпочтительно от 1 до 40 C -атомов, более предпочтительно от 1 до 30 C -атомов; еще более предпочтительно углеводородный радикал означает алкил, алкенил или алкинил, который содержат до 12 C -атомов, или циклоалкил, содержащий 3, 4, 5, 6 или 7 атомов в кольце, или фенил. Арил означает моно-, би- или полициклическую ароматическую систему, например фенил, нафтил, тетрагидронафтил, инденил, инданил, пенталенил, флуоренил и аналоги, предпочтительно фенил.

Гетероциклический радикал или кольцо (гетероциклил) может быть насыщенным, ненасыщенным или гетероароматическим и незамещенным или замещенным; предпочтительно он содержит один или несколько гетероатомов в кольце, предпочтительно из группы, которая включает N , O и S ; предпочтителен насыщенный гетероциклильный радикал, содержащий от 3 до 7 атомов в кольце, или гетероароматический радикал, содержащий 5 или 6 атомов в кольце, и содержащий 1, 2 или 3 гетероатома. Гетероциклический радикал может быть, например, гетероароматическим радикалом или кольцом (гетероарил), таким как, например, моно-, би- или полициклическая ароматическая система, в которой, как минимум, одно кольцо содержит один или несколько гетероатомов, например пиридил, пиримидинил, пиридазинил, пиазинил, триазинил, тиенил, тиазолил, оксазолил, фурил, пирролил, пиазолил и имидазолил, или представляет собой частично или полностью гидрированный радикал, такой как оксиранил, оксетанил, пирролидил, пиперидил, пиперазинил, триазолил, диоксоланил, морфолинил, тетрагидрофуранил. Предпочтительны пиримидинил и триазинил. В качестве заместителей для замещенного гетероциклического радикала подходят все приведенные ниже заместители, дополнительно также оксогруппа. Оксогруппа может быть также присоединена к гетероатомам кольца, которые могут существовать в разных степенях окисления, например, в случае атомов N и S . Замещенные радикалы, такие как замещенные углеводородные радикалы, например замещенные алкил, алкенил, алкинил, арил, фенил и бензил, или замещенный гетероциклил или гетероарил, означают, например, полученный из незамещенного основного радикала производный замещенный радикал, причем заместители, например один или несколько, предпочтительно 1, 2 или 3 заместителя, выбирают из группы, которая включает галоид, алкокси-, галоидалкокси-, алкилтио-, гидроксо-, амино-, нитро-, карбокси-, циано-, азидогруппу, алкоксикарбонил, алкилкарбонил, формил, карбамоил, моно- и диалкиламинокарбонил, замещенная аминогруппа, такая как ациламиногруппа, моно- и диалкиламиногруппа, и алкилсульфинил, галоидалкилсульфинил, алкилсульфонил, галоидалкилсульфонил и, в случае циклических радикалов, также алкил и галоидалкил, а также соответствующие названным насыщенным углеводородсодержащим радикалам ненасыщенные алифатические радикалы, такие как алкенил, алкинил, алкенилокси-, алкинилоксигруппа и т.д. и т.п. В случае радикалов, содержащих C -атомы предпочтительны такие, которые содержат 1-4 C -атомов, более предпочтительно 1 или 2 C -атома. Предпочтительны, как правило, заместители из группы, включающей галоид,

например фтор и хлор, (C₁-C₄)-алкил, предпочтительно метил или этил, (C₁-C₄)-галоидалкил, предпочтительно трифторметил, (C₁-C₄)-алкоксигруппу, предпочтительно метокси- или этоксигруппа, (C₁-C₄)-галоидалкокси-, нитро- и цианогруппа. При этом более предпочтительны такие заместители, как метил, метоксигруппа и хлор.

При необходимости замещенный фенил предпочтительно означает фенил, который не замещен или замещен однократно или многократно, предпочтительно до трехкратно, одинаковыми или различными радикалами, предпочтительно из группы, включающей галоид, (C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкоксигруппу, (C₁-C₄)-галоидалкил, (C₁-C₄)-галоидалкокси- и нитрогруппу, например о-, м- и п-толил, диметилфенил, 2-, 3- и 4-хлорфенил, 2,3,4-трифтор- и -трихлорфенил, 2,4-, 3,5-, 2,5- и 2,3-дихлорфенил, о-, м- и п-метоксифенил.

Циклоалкил означает карбоциклическую насыщенную кольцевую систему, предпочтительно содержащую 3-6 С-атомов в кольце, например циклопропил, циклобутил, циклопентил или циклогексил.

Углеродсодержащие радикалы, такие как алкил, алкоксигруппа, галоидалкил, галоидалкокси-, алкиламино- и алкилтиогруппа, а также соответствующие ненасыщенные и/или замещенные в углеродном скелете радикалы могут быть в каждом случае линейными или разветвленными. Если особо не оговорено, в случае этих радикалов предпочтительны углеродные основы с небольшим числом атомов углерода, например с 1-6 С-атомами, соответственно у ненасыщенных групп с 2-6 С-атомами. Алкильные радикалы, также и в случае составных значений, такие как алкоксигруппа, галоидалкил и т.д., означают, например, метил, этил, н- или изопропил, н-, изо-, трет- или 2-бутил, пентилы, гексилы, такие как н-гексил, изогексил и 1,3-диметилбутил, гептилы, такие как н-гептил, 1-метилгексил и 1,4-диметилпентил; алкенильные и алкинильные радикалы являются ненасыщенными радикалами, соответствующими алкильным радикалам; алкенил означает, например, аллил, 1-метилпроп-2-ен-1-ил, 2-метилпроп-2-ен-1-ил, бут-2-ен-1-ил, бут-3-ен-1-ил, 1-метилбут-3-ен-1-ил и 1-метилбут-2-ен-1-ил; алкинил означает, например, пропаргил, бут-2-ин-1-ил, бут-3-ин-1-ил, 1-метилбут-3-ин-1-ил.

Галоид означает, например, фтор, хлор, бром или йод. Галоидалкил, -алкенил и -алкинил означают частично или полностью замещенные галоидом, предпочтительно фтором, хлором и/или бромом, более предпочтительно фтором или хлором, алкил, алкенил, соответственно алкинил, например CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; галоидалкоксигруппа означает, например, OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃ и OCH₂CH₂Cl; соответствующее справедливо для галоидалкенила и других радикалов, замещенных галоидом.

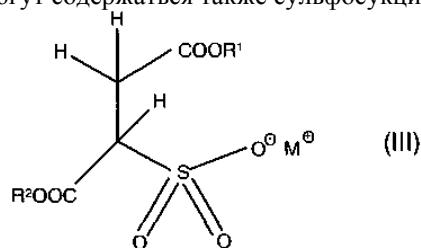
Препараты согласно данному изобретению содержат, наряду с компонентами а) и б), еще одно или несколько вспомогательных веществ и добавок, например:

- (с) поверхностно-активные и/или не поверхностно-активные полимеры,
- (d) органические растворители,
- (е) агрохимикаты, такие как, например, удобрения,
- (f) обычные вспомогательные вещества для приготовления препаратов, такие как противовспениватели, морозозащитные средства, ингибиторы испарения, консервирующие средства, пахучие вещества, красители, стабилизаторы, поглотители воды или загустители,
- (g) компоненты для примешивания при приготовлении смесей в больших резервуарах.

Так, препараты согласно данному изобретению могут содержать в качестве компонента с), например, одно или несколько поверхностно-активных веществ, например ионогенных, неионогенных или бетаиновых поверхностно-активных веществ. Эти компоненты могут быть мономерной или полимерной природы (например, графт-полимеры). К примерам компонентов с) относятся поверхностно-активные вещества на силиконовой основе, такие как трисилоксановые поверхностно-активные вещества, производные полидиметилсилоксанов и/или силиконовые масла или поверхностно-активные вещества на основе сахаров, такие как атплус® 309 F (фирмы Uniqema). Другими примерами компонента с) являются (C₄-C₃₀)-(поли)алкиленоксидаддукты, которые могут быть, например, разветвленными, линейными, насыщенными или ненасыщенными, предпочтительно полученные из жирных спиртов и/или жирных кислот, соответственно эфиров жирных кислот. К примерам (поли)-алкиленоксидаддуктов относятся сопрофор® SY8 (фирмы Rhodia), генапол® X-060, генапол® X-080, генапол® X-150, генапол® X-200, сапогенат Т® 300, сапогенат Т® 500, генапол® Т 200, генапол Т® 800 ; или генаген® МЕЕ (метилловый эфир этоксила, фирмы Clariant) и другие поверхностно-активные вещества с закрытой конечной группой, содержащие в качестве конечной группы метильную, этильную, н-пропильную, изопропильную, н-бутильную, трет-бутильную, изобутильную, втор-бутильную или ацетильную группу, например генапол® X-060-метилловый эфир или генапол® X-150-метилловый эфир.

Другими примерами компонента с), которые могут содержаться в непрерывной фазе препарата, являются нерастворимые компоненты, например, анионогенные поверхностно-активные вещества, такие как хостапур® OSB (фирмы Clariant), нетзер® IS (фирмы Clariant), галорил® DT 201 (фирмы CFPI), тамол® (фирмы BASF) или морвет® D 425 (фирмы Witco). В результате примешивания к непрерывной фазе не растворимых в ней компонентов, а также нерастворимых биологически активных веществ к препаратам получают дисперсии. В связи с этим данное изобретение также охватывает дисперсии.

В качестве компонента с) могут содержаться также сульфосукцинаты, например, формулы (III)



где R^1 , R^2 независимо один от другого, одинаковы или различны и означают незамещенный или замещенный (C_1 - C_{30})-углеводородный радикал, такой как (C_1 - C_{30})-алкил, или (поли)алкилоксидаддукт и

M^+ означает катион, например катион металла, такой как катион щелочного или щелочно-земельного металла, аммониевый катион, такой как NH_4 , алкил-, алкиларил- или поли(арилалкил)фенил-аммониевый катион или их (поли)алкиленоксидаддукты, или (поли)алкиленоксидаддукт с концевой аминогруппой.

(Поли)алкиленоксидаддукты по смыслу этого описания являются продуктами взаимодействия алкоксилируемых исходных веществ, таких как спирты, амины, карбоновые кислоты, такие как жирные кислоты, эфиры карбоновых кислот с гидрокси- или аминотруппой (например, триглицериды на основе касторового масла) или амиды карбоновых кислот с алкиленоксидами, причем (поли)алкиленоксидаддукты, содержат, как минимум, одну алкиленоксидную группу, однако, как правило, являются полимерами, то есть содержат 2-200, предпочтительно 5-150 алкиленоксидных групп. В случае алкиленоксидных групп имеются в виду этиленоксидные, пропиленоксидные и бутиленоксидные группы, более предпочтительны этиленоксидные группы. Описанные (поли)алкиленоксидаддукты могут включать одинаковые или различные алкиленоксиды, например, могут быть построены из блокообразно или статистически расположенных этиленоксидных и пропиленоксидных групп, так что данная патентная заявка охватывает и такого рода смешанные алкиленоксидаддукты.

Кроме того, в качестве компонента с) могут содержаться полимеры, не обладающие поверхностной активностью, например поливиниловые спирты, полиакрилаты, полималлинаты или полиэтиленоксиды.

Полимеры, содержащиеся в качестве компонента с), по природе могут быть неорганическими (например, силикаты, фосфаты) или органическими, катионными, анионными или нейтральными, синтетическими или натуральными.

Наряду с этим, препараты согласно данному изобретению могут содержать в качестве компонента d) различные органические растворители, такие как неполярные растворители, полярные протонные или апротонные диполярные растворители и их смеси. Примерами таких органических растворителей d) являются

алифатические или ароматические углеводороды, например минеральные масла, парафины или толуол, ксилолы и производные нафталина, в частности 1-метилнафталин, 2-метилнафталин, смеси (C_6 - C_{16})-ароматических соединений, такие как солвессо®-ряд (фирмы ESSO), например типов солвессо® 100 ($T_{кип}$ (= температура кипения) 162-177°C), солвессо® 150 ($T_{кип}$ 187-207°C) и солвессо® 200 ($T_{кип}$ 219-282°C) и (C_6 - C_{20})-алифатические соединения, которые могут быть линейными или циклическими, такие как продукты шеллсол®-ряда, типов Т и К или ВР-н парафины,

галоидированные алифатические или ароматические углеводороды, такие как метилхлорид, соответственно хлорбензол,

эфиры, такие как триацетин (триглицерид уксусной кислоты), бутиролактон, пропиленкарбонат, триэтилцитрат и (C_1 - C_{22})-алкиловый эфир фталевой кислоты, особенно (C_1 - C_8)-алкиловый эфир фталевой кислоты, (C_1 - C_{13})-алкиловый эфир малеиновой кислоты,

линейные, разветвленные, насыщенные или ненасыщенные (C_1 - C_{20})-спирты, такие как метанол, этанол, n- и изопропанол, n-, изо-, втор- и трет-бутанол, тетрагидрофуруриловый спирт, а также пентанол, гексанол, гептанол,

эфиры, такие как диэтиловый эфир, тетрагидрофуран (THF), диоксан, алкиленгликоль-моноалкиловый эфир и -диалкиловый эфир, такой как, например, пропиленгликоль-монометиловый эфир, в частности дованол® РМ (пропиленгликоль-монометиловый эфир), пропиленгликоль-моноэтиловый эфир, этиленгликоль-монометиловый эфир или -моноэтиловый эфир, диглим и тетрадиглим,

амиды, такие как диметилформамид (DMF), диметилацетамид, амид диметилкаприл/каприна с жирной кислотой и N-алкилпирролидон,

кетоны, такие как водорастворимый ацетон, но также не смешивающиеся с водой кетоны, такие как, например, циклогексанон или изофорон,

нитрилы, такие как ацетонитрил, пропионитрил, бутиронитрил и бензонитрил,

сульфоксиды и сульфоны, такие как диметилсульфоксид (DMSO) и сульфолан, а также

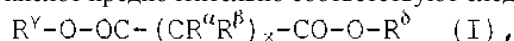
масла в общем понимании, такие как минеральные масла или масла растительного происхождения, такие как кукурузное масло, льняное масло и рапсовое масло.

Предпочтительными органическими растворителями в качестве компонента d) по смыслу данного изобретения являются эфиры масел, такие как метиловый эфир рапсового масла, и алифатические или ароматические углеводороды, такие как солвессо®-типы, например солвессо® 200, солвессо® 150.

Далее в качестве растворителя могут служить алкиловые эфиры поликарбоновых кислот, например алкиловые эфиры низкомолекулярных ди-, три-, тетра- или более высокофункциональных карбоновых кислот, предпочтительно содержащих 2-20 C-атомов. Также подходят полимерные поликарбоновые кислоты, предпочтительно с молекулярными весами до 2000 г/моль. К примерам поликарбоновых кислот относятся оксалоновая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая, пимелиновая, себацಿನовая, азелаиновая, субериновая, малеиновая, фталевая, терефталевая, меллитовая, тримеллитовая, полималеиновая, полиакриловая и полиметакриловая кислота, а также со-, соответственно, терполимеры, которые содержат группы малеиновой, акриловой и/или метакриловой кислоты.

В качестве спиртового компонента алкилового эфира поликарбоновой кислоты подходят, например, алкиловые спирты, предпочтительно монофункциональные алкиловые спирты, содержащие 1-20 C-атомов. К примерам таких алкиловых спиртов относятся метиловый, этиловый, н-пропиловый, изопропиловый, н-бутиловый, втор-бутиловый, изобутиловый или трет-бутиловый спирт.

Эфиры поликарбоновых кислот предпочтительно соответствуют следующей формуле (I):

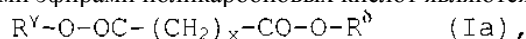


где R^{α} и R^{β} одинаковы или различны и означают H, незамещенный или замещенный (C_1 - C_{20})-углеводородный радикал, такой как (C_1 - C_{10})-алкил или группу $(CR'R'')_y-CO-OR''$, где R' и R'' одинаковы или различны и означают H или незамещенный или замещенный (C_1 - C_{20})-углеводородный радикал, такой как (C_1 - C_{10})-алкил, у означает целое число от 0 до 10 и R''' означает незамещенный или замещенный (C_1 - C_{20})-углеводородный радикал, такой как (C_1 - C_{10})-алкил,

R^y и R^{δ} одинаковы или различны и означают незамещенный или замещенный (C_1 - C_{20})-углеводородный радикал, такой как (C_1 - C_{10})-алкил, и

x означает целое число от 0 до 20.

Более предпочтительными эфирами поликарбоновых кислот являются диэфиры формулы (Ia)



где x означает целое число от 0 до 20 и

R^y и R^{δ} независимо один от другого одинаковы или различны и означают (C_1 - C_6)-алкил.

К примерам алкиловых эфиров поликарбоновых кислот относятся эфиры оксалоновой кислоты, такие как диметиловый эфир оксалоновой кислоты, диэтиловый эфир оксалоновой кислоты, ди-н-пропиловый эфир оксалоновой кислоты, диизопропиловый эфир оксалоновой кислоты и метилэтиловый эфир оксалоновой кислоты, эфиры малоновой кислоты, такие как диметиловый эфир малоновой кислоты, диэтиловый эфир малоновой кислоты, ди-н-пропиловый эфир малоновой кислоты, диизопропиловый эфир малоновой кислоты и метилэтиловый эфир малоновой кислоты, эфиры янтарной кислоты, такие как диметиловый эфир янтарной кислоты, диэтиловый эфир янтарной кислоты, ди-н-пропиловый эфир янтарной кислоты, диизопропиловый эфир янтарной кислоты и метилэтиловый эфир янтарной кислоты, эфиры глутаровой кислоты, такие как диметиловый эфир глутаровой кислоты, диэтиловый эфир глутаровой кислоты, ди-н-пропиловый эфир глутаровой кислоты, диизопропиловый эфир глутаровой кислоты и метилэтиловый эфир глутаровой кислоты, и эфиры адипиновой кислоты, такие как диметиловый эфир адипиновой кислоты, диэтиловый эфир адипиновой кислоты, ди-н-пропиловый эфир адипиновой кислоты, диизопропиловый эфир адипиновой кислоты и метилэтиловый эфир адипиновой кислоты. Предпочтительны эфиры адипиновой кислоты, в частности диметиловый эфир адипиновой кислоты.

Алкиловые эфиры поликарбоновых кислот можно получить, например, при взаимодействии свободных карбоновых кислот со спиртами, причем эфиры можно получить, например, при взаимодействии "активированных" поликарбоновых кислот, таких как ангидриды поликарбоновых кислот или (поли)хлориды поликарбоновых кислот, со спиртами согласно известным способам этерификации.

Жидкие препараты согласно данному изобретению могут содержать в качестве компонента e) различные агрохимикаты. К ним относятся, например, регуляторы роста растений или удобрения.

В жидких препаратах согласно данному изобретению в качестве компонента f) могут также содержаться обычные вспомогательные средства для приготовления препаратов, такие как противовспениватели, морозозащитные средства, ингибиторы испарения, консерванты, пахучие вещества, красители, стабилизаторы, водопоглотители или загустители. Предпочтительными вспомогательными средствами для приготовления препаратов являются морозозащитные средства и ингибиторы испарения, такие как глицерин, например, в количестве от 2 до 10 вес.% и консерванты, например, мергал® K9N (фирмы Riedel) или кобат® C.

В препаратах согласно данному изобретению в качестве компонента g) могут также содержаться компоненты для смеси, приготавливаемой в больших резервуарах. Примерами их являются адьюванты для смесей, приготавливаемых в больших резервуарах, такие как телмион® (фирмы Hoechst), или растительные масла, такие как актироб В® (фирмы Novance) или хастен® (фирмы Victorian Chemicals), неорганические соединения, такие как удобрения, например, сульфат аммония, нитрат аммония, гидросульфат

аммония, мочевины или гидротропика.

Содержание биологически активного вещества в препаратах согласно данному изобретению может вообще составлять от 0,001 до 80 вес.%, причем в отдельных случаях, в частности, когда применяют несколько биологически активных веществ, возможно также более высокое содержание.

Применяемые для получения препаратов согласно данному изобретению вспомогательные вещества и добавки, такие как поверхностно-активные вещества и растворители в принципе известны и описаны, например, в McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface active Agents", Chem. Publ.Co.Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C.Hanser-Verlag, München, 4 Auflage 1986.

Данное изобретение включает, таким образом, и описанные способы получения препаратов согласно данному изобретению.

Препараты согласно данному изобретению представляют собой физически и химически стабильные препараты, которые при разбавлении водой образуют жидкости для опрыскивания со свойствами, благоприятными с точки зрения техники физического применения. Кроме того, препараты согласно данному изобретению проявляют благоприятные биологические свойства и могут широко применяться, например, для борьбы с нежелательным ростом растений.

Получение микрокапсул можно осуществлять аналогично известным способам. Получение микрокапсул, содержащих водные растворы или суспензии, предпочтительно осуществляют, исходя из эмульсии вода в масле, добавляя способные к полимеризации компоненты, при необходимости в присутствии подходящих поверхностно-активных компонентов, см., например, US 4157983 и US 4534783.

Препараты согласно данному изобретению можно получить, например, как показано ниже (пример получения).

Органическую фазу готовят в результате растворения додецилбензолсульфоновой кислоты и неионного алкиларилфенола в керосине в качестве растворителя. Водную фазу готовят, растворяя глифосат и мочевина/формальдегидный преполимер в воде. Затем обе фазы объединяют и перемешивают с образованием эмульсии вода в масле. После этого температуру повышают до 40°C и продолжают перемешивать в течение 2 ч или более. Полученный продукт охлаждают для получения суспензии микрокапсул в органической фазе, причем микрокапсулы замыкают в себе водную среду.

Получение микрокапсул, которые могут заключать в себе агрохимические биологически активные вещества, которые растворены или диспергированы в масляной фазе, можно осуществить аналогично по известным способам.

В заключение растворенные в воде и микрокапсулованные агрохимические биологически активные вещества смешивают с растворенными или диспергированными в масле агрохимическими биологически активными веществами для получения масляного суспензионного концентрата согласно данному изобретению.

В рамках данного изобретения предусмотрено также получение масляных суспензионных концентратов согласно данному изобретению. Они могут быть получены известными способами. Перемалывание и смешивание компонентов осуществляют известными способами в такой мере, чтобы это было совместимо с образованием, соответственно с присутствием микрокапсул.

Для применения масляные суспензионные концентраты согласно данному изобретению можно при необходимости разбавить обычным образом (например, водой), например в суспензии, эмульсии, суспензии или растворы, предпочтительно эмульсии. Может оказаться предпочтительным, когда к полученным жидкостям для опрыскивания добавляют другие агрохимические биологически активные вещества (например, компоненты для примешивания в смеси в больших резервуарах в виде соответствующих препаратов) и/или обычно применяемые вспомогательные вещества и добавки, например, самоэмульгирующиеся масла, такие как растительные масла или парафиновые масла и/или удобрения. Предметом данного изобретения в связи с этим также являются такие гербицидные средства на основе масляного суспензионного концентрата согласно данному изобретению.

Масляные суспензионные концентраты согласно данному изобретению и получаемые из них разбавлением формы, готовые для применения (вместе „гербицидные средства согласно данному изобретению“), обнаруживают очень хорошую гербицидную эффективность по отношению к широкому спектру однодольных и двудольных сорных растений, наносящих вред сельскому хозяйству, включая виды, которые устойчивы по отношению к таким гербицидным средствам, как глифосат, глюфосинат, атразин или имидазолиновые гербициды. Этими биологически активными веществами хорошо охватываются также трудно подавляемые многолетние сорные растения, которые вырастают из корневищ, корней или других длительно живущих органов. При этом применение может происходить предпосевным, предвсходовым или послевсходовым способом. Предпочтительно нанесение проводится на взошедшие сорные растения (например, на сорные растения и нежелательные культурные растения), предпочтительно перед всходами (желательных) культурных растений.

По отдельности в качестве примера можно назвать некоторых представителей однодольных и двудольных сорных растений, которые контролируются соединениями согласно данному изобретению, од-

нако это перечисление ни в коем случае не означает ограничения этими определенными видами.

Со стороны однодольных сорных растений хорошо подавляются, например, *Avena* spp., *Alopecurus* spp., *Brachiaria* spp., *Digitaria* spp., *Lolium* spp., *Echinochloa* spp., *Panicum* spp., *Phalaris* spp., *Poa* spp., *Setaria* spp., а также *Cyperus*-виды из однолетней группы растений и со стороны многолетних видов подавляются *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata*, а также *Sorghum* и многолетние *Cyperus*-виды.

В случае двудольных сорных растений спектр действия распространяется на такие виды, как, например, *Abutilon* spp., *Amaranthus* spp., *Chenopodium* spp., *Chrysanthemum* spp., *Galium* spp., *Ipomoea* spp., *Kochia* spp., *Lamium* spp., *Matricaria* spp., *Pharbitis* spp., *Polygonum* spp., *Sida* spp., *Sinapis* spp., *Solanum* spp., *Stellaria* spp., *Veronica* spp. и *Viola* spp., *Xanthium* spp., со стороны однолетних сорных растений, а также *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* и *Artemisia* со стороны многолетних сорных растений.

В том случае, когда гербицидные средства согласно данному изобретению наносят перед прорастанием сорняков на поверхность почвы, то или полностью прекращаются всходы ростков сорных растений, или сорные растения вырастают до стадии зародышевых листьев, однако, после этого их рост прекращается, и они затем полностью погибают по истечении трех-четырех недель.

В случае нанесения гербицидных средств согласно данному изобретению на зеленые части растений при способе послеуборочной обработки также очень быстро после обработки наступает резкая остановка роста и сорные растения или останавливаются в росте на стадии, бывшей на время обработки, или полностью погибают через определенное время, таким образом, устраняется на ранней стадии и на продолжительное время вредная для культурных растений конкуренция сорных растений.

Гербицидные средства согласно данному изобретению отличаются быстро устанавливающимся и длительно действующим гербицидным действием. Устойчивость к дождям биологически активных веществ в комбинациях согласно данному изобретению является, как правило, благоприятной. Особое преимущество состоит в том, что применяемые и эффективные дозировки соединений (а) могут быть установлены настолько низкими, что их воздействие на почву оказывается оптимально низким. Тем самым становится возможным не только применение в чувствительных культурах, но практически удается избежать загрязнения грунтовых вод. С помощью комбинаций биологически активных веществ согласно данному изобретению создается возможность значительного уменьшения расходного количества биологически активных веществ.

Указанные свойства и преимущества востребованы в практической борьбе с сорняками для того, чтобы освободить сельскохозяйственные культуры от нежелательных конкурентных сорных растений и тем самым качественно и количественно гарантировать и/или повысить урожай. Эти новые комбинации по описанным здесь свойствам значительно превышают существующий технический стандарт.

Кроме того, средства согласно данному изобретению проявляют отчасти хорошие росторегулирующие свойства по отношению к культурам полезных растений. Они регулирующие воздействуют на собственный обмен веществ в растениях и могут быть использованы для целевого влияния на вещества, содержащиеся в растениях, и для облегчения уборки урожая, например, для вызывания десикации и остановки роста. В связи с этим они также пригодны для общего управления и торможения нежелательного вегетативного роста, в то же время не убивая растения. Торможение вегетативного роста играет большую роль у многих однодольных и двудольных культур растений, так как это позволяет уменьшить время хранения продуктов урожая на полевым складе или полностью избежать этого хранения.

В связи со своими гербицидными и росторегулирующими свойствами средства могут использоваться для борьбы с сорными растениями в известных культурах полезных растений или в создаваемых толерантных или измененных генной технологией культурных растениях. Трансгенные растения отличаются, как правило, особыми предпочтительными свойствами, наряду с устойчивостью по отношению к средствам согласно данному изобретению, например устойчивостью по отношению к болезням растений или к возбудителям болезней растений, таким как определенные насекомые или микроорганизмы, такие как грибы, бактерии или вирусы. Другие особые свойства относятся, например, к урожаю в смысле количества, качества, способности к длительному хранению, составу и особым содержащимся в продуктах урожая веществам. Так известны трансгенные растения с повышенным содержанием крахмала или измененным качеством крахмала, или с измененным составом жирных кислот в продуктах урожая.

Принципиально не исключено, что масляные суспензионные концентраты согласно данному изобретению будут применены в рамках способа борьбы с вредными организмами, причем, применение против вредных организмов может быть осуществлено в тех местах, в которых эти организмы встречаются. Вообще применение масляных суспензионных концентратов согласно данному изобретению для борьбы с вредными организмами входит в рамки данного изобретения.

Расходное количество гербицидов, например, в случае пиридил-сульфонилмочевин, может варьироваться в широком интервале, например от 0,001 до 500 г а.в./га (а.в./га при этом означает в дальнейшем "активного вещества на гектар", в пересчете на 100% биологически активное вещество). В случае применения с расходным количеством от 0,01 до 200 г а.в./га гербицидов при предуборочном и послеуборочном способе обработки подавляется относительно широкий спектр сорных растений, например однолетних и многолетних, однодольных и двудольных сорных растений, а также нежелательных культурных растений. В случае комбинаций согласно данному изобретению расходные количества, как правило, ниже и

лежат, например, в интервале от 0,001 до 100 г а.в./га, предпочтительно от 0,005 до 50 г а.в./га, более предпочтительно от 0,01 до 9 г а.в./га.

Масляные суспензионные концентраты, содержащие сульфонилмочевины, пригодны для борьбы с сорняками в культурах полезных растений, например, в хозяйственно важных сельскохозяйственных культурах, таких как однодольные сельскохозяйственные культуры, например зерновые культуры (такие как пшеница, ячмень, рожь, овес), рис, кукуруза, просо, или двудольные сельскохозяйственные культуры, например сахарная свекла, рапс, хлопчатник, подсолнечник и бобовые культуры, такие как, виды рода *Glycine* (soя) (например, *Glycine max.*, такие как нетрансгенные *Glycine max.* (например, обычно используемые STS-сорты) или трансгенные *Glycine max.* (например, RR-soя или LL-soя) и продукты их скрещивания), фасоль, горох, вика (горошек) и арахис, или овощные культуры из различных ботанических групп, таких как картофель, перьевого лука, капуста, морковь, томаты, лук, а также многолетние и плантационные культуры, такие как семечковые и косточковые фруктовые культуры, плодовые растения, виноград, гевея, бананы, сахарный тростник, кофе, чай, цитрусовые, ореховые плантации, розы, пальмовые культуры и лесные культуры. Применение гербицидных комбинаций в этих культурах также предпочтительно. Гербицидные комбинации прежде всего представляют особый интерес при применении в толерантных к гербицидам мутантных культурах и трансгенных культурах, предпочтительно таких как кукуруза, рис, зерновые культуры, рапс и соя, более предпочтительно соя, которые устойчивы по отношению к имидазолиновым гербицидам, глүфосинату или глифосату.

Масляные суспензионные концентраты могут также неселективно применяться для борьбы с нежелательным ростом растений, например, в многолетних и плантационных культурах, на обочинах дорог, городских площадях, промышленных установках, на летных полях аэродромов или на железных дорогах, или при так называемых применениях по выжиганию, например, в сельскохозяйственных культурах, таких как однодольные сельскохозяйственные культуры, например зерновые культуры (такие как пшеница, ячмень, рожь, овес), рис, кукуруза, просо, или двудольные сельскохозяйственные культуры, например сахарная свекла, рапс, хлопчатник, подсолнечник и бобовые культуры, такие как виды рода *Glycine* (например, *Glycine max.*, такие как нетрансгенные *Glycine max.* (например, обычно используемые STS-сорты) или трансгенные *Glycine max.* (например, RR-soя или LL-soя) и продукты их скрещивания, фасоль, горох, вика (горошек) и арахис, или овощные культуры из различных ботанических групп, такие как картофель, перьевого лука, капуста, морковь, томаты, лук.

Изобретение поясняется ниже примерами, которые его ни в коем случае не ограничивают.

Пример 1.

В табл. 1 приведен состав масляного суспензионного концентрата согласно данному изобретению, причем один компонент (а), а также один компонент (b) находятся в капсулированной форме.

Таблица 1

Компонент	Название агрохимического биологически активного вещества	Весовых процентов
(а)	Глифосат-изопропиламмониевая соль (капсулирована)	18
(b)	Флуфенацет (капсулирован)	7,2
(b)	Иодосульфурон-метил-натрий (диспергирован)	0,1
(b)	Мефенпир-диэтил (растворен)	0,3
(с) - (g)	Вспомогательные вещества и добавки	74,4

Пример 2.

В табл. 2 приведены составы препаратов, у которых только компонент (а) находится в капсулированной форме.

Таблица 2

Компонент	Название агрохимического биологически активного вещества	Весовых процентов
(a)	Глифосат-изопропиламмониевая соль (капсулирована)	18
(b)	Флуфенацет (растворен)	7,2
(b)	Иодосульфурон-метил-натрий (диспергирован)	0,1
(b)	Мефенпир-диэтил (растворен)	0,3
(c) - (g)	Вспомогательные вещества и добавки	74,4

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Масляный суспензионный концентрат, содержащий:
 - (a) одно или несколько агрохимических биологически активных веществ в водной фазе в капсулированной форме, находящихся в масляной фазе, и
 - (b) одно или несколько агрохимических биологически активных веществ в масляной фазе, находящихся в капсулированной форме, а также обычные вспомогательные вещества и добавки.
2. Масляный суспензионный концентрат по п.1, в котором, как минимум, одно из биологически активных веществ, находящихся в (b), представляет собой сульфонилмочевину, в частности фенилсульфонилмочевину, гетераарилсульфонилмочевину, гет(арил)сульфониламинокарбонилтриазолин или пиримидилсульфонилмочевину.
3. Масляный суспензионный концентрат по п.1, в котором, как минимум, одно из биологически активных веществ, находящихся в (b), представляет собой тиен-3-илсульфониламин(ти)о-карбонилтриазолин(ти)он и/или его соль.
4. Масляный суспензионный концентрат по п.1, в котором, как минимум, одно из биологически активных веществ, находящихся в (b), представляет собой фенилсульфонилмочевину.
5. Масляный суспензионный концентрат по п.1, в котором, как минимум, одно из биологически активных веществ, находящихся в (b), представляет собой диоксазинпиримидилсульфонилмочевину и/или ее соль.
6. Масляный суспензионный концентрат по п.1, в котором, как минимум, одно из биологически активных веществ, находящихся в (b), представляет собой фенилсульфониламинокарбонил-триазолин.
7. Масляный суспензионный концентрат по п.1, в котором, как минимум, одно из биологически активных веществ, находящихся в (b), представляет собой пропоксикарбазон и/или его соль.
8. Масляный суспензионный концентрат по одному из предыдущих пунктов, в котором микрокапсулы, содержащие диспергированные или растворенные в масляной фазе биологически активные вещества, и микрокапсулы, содержащие растворимые в воде биологически активные вещества, отличаются по своим свойствам высвобождения биологически активных веществ.
9. Масляный суспензионный концентрат по одному из предыдущих пунктов, в котором присутствующие в масляной фазе биологически активные вещества отличаются по своим химическим свойствам от растворимых в воде биологически активных веществ.
10. Масляный суспензионный концентрат по п.9, в котором находящиеся в масляной фазе биологически активные вещества отличаются своей чувствительностью к гидролизу.
11. Масляный суспензионный концентрат по одному из предыдущих пунктов, в котором находящиеся в масляной фазе биологически активные вещества отличаются температурой плавления от растворимых в воде биологически активных веществ.
12. Масляный суспензионный концентрат по одному из предыдущих пунктов, в котором находящиеся в капсулированной форме биологически активные вещества имеют температуру плавления более 120°C.
13. Применение масляного суспензионного концентрата по одному или нескольким пп.1-12 для воспрепятствования или замедления химического распада, в частности гидролиза биологически активных веществ в агрохимических препаратах.
14. Способ борьбы с сорными растениями, при котором эффективное количество масляного суспензионного концентрата по одному или нескольким пп.1-12 наносят на сорные растения, части растений, семена растений или на поверхность почвы, на которой эти растения произрастают.

15. Применение масляного суспензионного концентрата по одному или нескольким пп.1-12 для борьбы с сорными растениями.

16. Применение масляного суспензионного концентрата по одному или нескольким пп.1-12 для получения препаратов биологически активных веществ.

