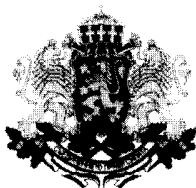


РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

(11) 98253A
(51) A01N 47/00



ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ
ЗА
ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Заявителски № 98253 (22) Заявено на 30.11.1993 (24) Начало на действие на патента от:				(71) Заявител(и): NOVARTIS AG , . , CH-4058 BASEL , SCHWARZWALDALLEE 215 (CH) ; (72) Изобретател(и): FOERY , WERNER . , RIEHEN (CH) ; KERBER , ELMAR . , GOERWIHL (CH) ; HUDETZ , MANFRED . , RHEINFELDEN (CH) ; (74) Представител по индустриална собственост: Георги Цветанов Перев , 1124 София , ул. "Леонардо да Винчи" 3			
Приоритетни данни							

98253 /АА

СЕЛЕКТИВНО ХЕРБИЦИДНО СРЕДСТВО

ТЕХНИЧЕСКА ОБЛАСТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО

Изобретението се отнася до селективно хербицидно средство за борба с треви и плевели в културни растения, по специално в култури като царевица и захарна тръстика, което съдържа хербицид и обезопасител (антидот) и предизва културните растения, не обаче и плевелите, от фитотоксичното въздействие на хербицида, както и приложението на това средство или на комбинацията от хербицид и обезопасител за борба с плевелите в културните растения.

ПРЕДШЕСТВАЩО СЪСТОЯНИЕ НА ТЕХНИКАТА

при прилагането на хербициди, в зависимост от фактори като например дозата на хербицида и начина на приложение, вида на културното растение, състоянието на почвата и климатичните условия, като например продължителността на светлината, температурата и валежите, могат културните растения значително да се увредят. Особено тежки увреждания могат да се получат, когато при свитбо-оборотта след култури които са резистентни по отношение на хербицида, се засадят други култури, които не са или са слабо резистентни към хербицидите.

За преодоляването на този проблем, предложени са различни

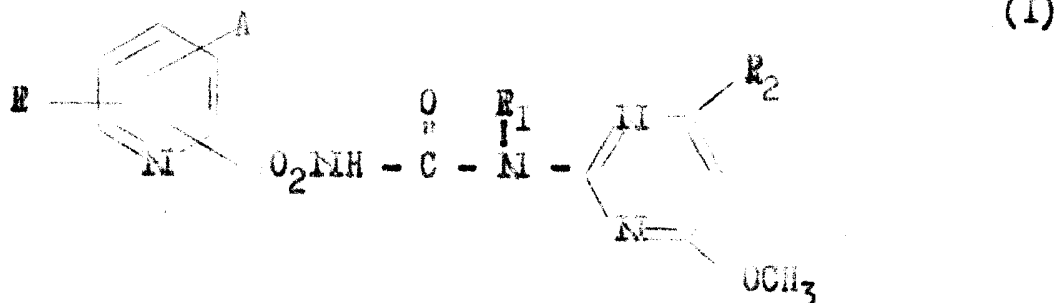
вещества, които имат способността специфично да антагонизират увреждащото действие на хербицида върху културното растение, това ще рече да запазват културното растение, без при това да се повлиява чувствително хербицидното действие върху плевелите. При това се е установило, че предложените обезопасители често са много специфични както по отношение на културните растения, така и по отношение на хербицидите и евентуално и по отношение на начина на приложение. Това ще рече, че даден обезопасител е подходящ често само за дадено културно растение и за специфичен клас хербициди.

Така например, известните от ВР-А-0365 464 сулфамонилфенилкарбамиди са подходящи за предназначаване на културни растения от фитотоксично въздействие на специален клас хербициди, а именно пиридилсулфонилкарбамидите.

ТЕХНИЧЕСКА СЪШНОСТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО

Съгласно изобретението, предлага се селективно хербицидно средство, което се характеризира с това, че освен носители и добавъчни вещества, съдържа като активна съставка смес от

а) хербицидно ефективно количество от пиридилсулфонилкарбамид с формула I



в която:

R означава водород, халоген, C₁₋₄алкил, C₁₋₄алкокси или C₁₋₄алкилтио или с халоген еднократно или многократно заместен

C_{1-4} алкил;

E_1 означава водород или метил;

E_2 означава метил или метокси;

A означава $-X-E_3$ или $-N-(E_4)E_5$;

E_3 означава C_{1-6} алкил или C_{1-6} алкил, който може едно- или многократно да е заместен с халоген, C_{1-6} алкокси, C_{3-6} алкенилокси, C_{3-6} алкинилокси или C_{3-6} циклоалкил, които от своя страна могат да са прекъснати от кислород, C_{3-6} алкенил или C_{3-6} алкенил, който еднократно или многократно е заместен с халоген, C_{1-6} алкокси, C_{3-6} алкенилокси или C_{3-6} алкинилокси, C_{4-6} циклоалкил или C_{4-6} , който е еднократно или многократно заместен с халоген или C_{1-6} алкокси група или C_{3-6} циклоалкил, който е прекъснат чрез кислород или C_{3-6} алкинил;

X означава кислород или $S(O)_n$;

n означава 0, 1 или 2;

E_4 означава водород, C_{1-6} алкил или C_{1-6} алкил, който е еднократно или многократно заместен с халоген, C_{1-6} алкокси, C_{3-6} алкенилокси, C_{3-6} алкинилокси или C_{1-6} алкилтио група;

E_5 означава водород, C_{1-6} алкил или C_{1-6} алкил който е еднократно или многократно заместен с халоген, C_{1-6} алкокси, C_{3-6} алкенилокси, C_{3-6} алкинилокси или C_{1-6} алкилтио група или $S(O)E_6$;

и E_6 означава водород, C_{1-6} алкил, C_{3-6} циклоалкил, C_{2-6} алкинил или C_{1-6} алкил или C_{3-6} циклоалкил, който е заместен с халоген или C_{1-4} алкокси; C_{2-6} алкенил или C_{2-6} алкенил заместен с халоген; Фенил, бензил, нафтил или OE_{12} или Фенил, бензил, нафтил заместени с халоген, C_{1-4} алкил, C_{1-4} халогеналкил, C_{1-4} алкокси, C_{1-4} халогеналкокси, C_{3-6} алкенилокси, C_{3-6} алкинилокси, нитро, циано, $COOE_{13}$, $ME_{15}E_{16}$, $C(O)ME_{17}E_{18}$, XE_{20} , $EO_2ME_{21}E_{22}$ или

X_2R_{23} ;

R_{12} означава C_{1-6} алкил, C_{1-6} халогеналкил, оксетан-3-ил, C_{4-6} циклоалкил, който от своя страна може да е заместен с халоген, C_{1-4} алкил или C_{1-4} алкокси група; Фенил, бензил, нафтил или Фенил, бензил, нафтил заместени с C_{1-4} алкил, C_{1-4} халогеналкил, C_{1-4} алкокси, C_{1-4} халогеналкокси, C_{1-4} алкилтио, C_{1-4} халогеналкилтио, C_{1-4} алкилсулфонил, C_{1-4} алкилсулфинил, нитро, циано, $COOR_{27}$, $NR_{25}R_{26}$, $CONR_{28}R_{29}$ или $SO_2NR_{30}R_{14}$; C_{1-6} алкил заместен с C_{1-4} алкокси, C_{3-6} циклоалкил, циано, $COOR_{24}$ или $CONR_{32}R_{33}$; C_{3-6} алкенил, C_{3-6} халогеналкенил, C_{3-6} алкинил, C_{3-6} халогеналкинил, X_3R_{35} или X_4R_{36} ;

R_{13} означава водород, C_{1-6} алкил, C_{3-6} алкенил, C_{3-6} алкинил или оксетан-3-ил;

R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{21} , R_{22} , R_{25} , R_{26} , R_{28} , R_{29} , R_{30} , R_{32} и R_{33} , независимо един от друг, означават групите $-C(O)-X_5-C_{1-4}$ алкил или $-C(O)-C_{1-4}$ алкил, които от своя страна могат да са заместени с халоген; или

R_{15} и R_{16} или R_{17} и R_{18} или R_{21} и R_{22} или R_{25} и R_{26} или R_{28} и R_{29} или R_{30} и R_{14} или R_{32} и R_{33} заедно представляват C_{4-5} алиленова верига, която от своя страна може да е прекъсната от кислород или NR_{19} ;

R_{19} означава водород, C_{1-4} алкил, C_{3-6} алкенил или C_{3-6} алкинил;

R_{20} и R_{35} независимо един от друг представляват C_{1-4} алкил или C_{1-4} халогеналкил;

R_{23} и R_{36} независимо един от друг представляват C_{1-4} алкил заместен с $COOR_{34}$;

R_{24} , R_{27} и R_{34} независимо един от друг означават водород

или C_{1-4} алкил;

X_1 и X_2 независимо един от друг означават сяра, серен окис или серен двуокис;

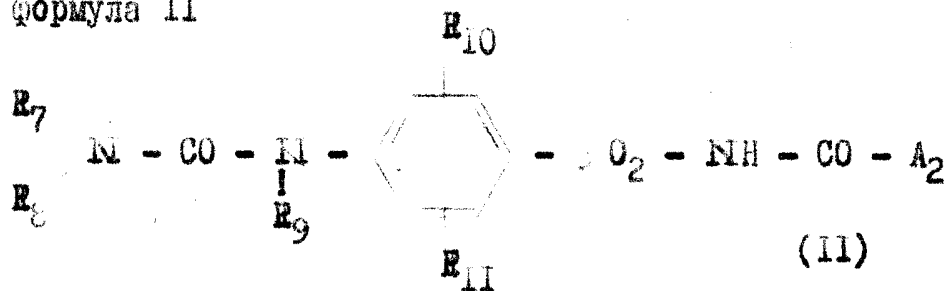
X_2 и X_4 независимо един от друг означават кислород или сяра;

X_5 означава кислород или NR_{37} и

R_{37} означава водород, C_{1-4} алкил, C_{3-6} алкенил или C_{3-6} алкинил;

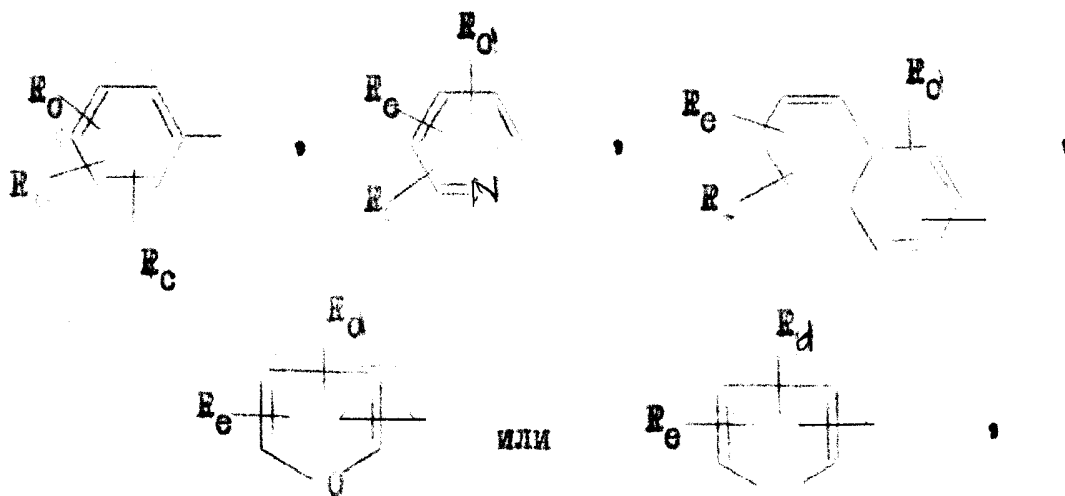
или N -окис или сол на съединението с формула I и

б) хероид-антагонистично ефективно количество от сулфамилфенилкарбамид с формула II



в която:

A_2 означава остатък от групата на



E_7 и E_8 независимо един от друг означават водород, C_{1-8} алкил, C_{3-8} циклоалкил, C_{3-6} алкенил, C_{2-6} алкинил,



или с C_{1-4} алкокси или



заместен C_{1-4} алкил или

E_7 и E_8 заедно представляват C_{4-6} алкиленов мост или прекъснат чрез кислород, сяра, CO , CO_2 , HN или $-II(C_{1-4}$ алкил) - C_{4-6} алкиленов мост;

E_9 означава водород или C_{1-4} алкил;

E_{10} и E_{11} независимо един от друг означават водород, халоген, циано, нитро, трифлуорметил, C_{1-4} алкил, C_{1-4} алкокси, C_{1-4} алкилтио, C_{1-4} алкилсулфинил, C_{1-4} алкилсулфонил, $-COOR$, $CONE_R E_M$, $-COR_H$, $CO_2 NE_R E_M$ или $-OSO_2 - C_{1-4}$ алкил; или

E_{10} и E_{11} заедно образуват C_{3-4} алкиленов мост, който може да е заместен с халоген или C_{1-4} алкил, или представляват C_{3-4} алкиленов мост, който може да е заместен с C_3 или с C_4 алкил, или представляват бутадиенов мост, който може да е заместен с халоген или C_{1-4} алкил и

E_9 и E_{11} независимо един от друг означават водород, халоген, C_{1-4} алкил, трифлуорметил, метокси, метилтио или $-COOR$; при което

E_C означава водород, C_{1-4} алкил или метокси група;

E_d означава водород, халоген, нитро, C_{1-4} алкил, C_{1-4} алкокси, C_{1-4} алкилтио, C_{1-4} алкилсулфинил, C_{1-4} алкилсулфонил,



$-\text{COOE}$, или $-\text{COIE}_K\text{E}_M$;

E_6 означава водород, халоген, C_{1-4} халогеналкил, C_{1-4} алкил $-\text{COOE}$, трифлуорметил или метокси група; или

E_d и E_e заедно образуват C_{3-4} алкиленов мост;

E_f означава водород, халоген или C_{1-4} алкил;

E_x и E_y независимо един от друг означават водород, халоген, C_{1-4} алкил, C_{1-4} алкокси, C_{1-4} алкилтио, $-\text{COOE}_{17}$, трифлуорметил, нитро или циано група;

E_{17} означава водород, C_{1-10} алкил, C_{1-4} алкокси- C_{1-4} алкил, C_{1-4} алкилтио- C_{1-4} алкил, ди- C_{1-4} алкиламино- C_{1-4} алкил, халоген, C_{1-8} алкил, C_{2-8} алкенил, халоген- C_{2-8} алкенил, C_{3-8} алкинил, C_{3-7} циклоалкил, халоген- C_{3-7} циклоалкил, C_{1-8} алкилакробнил, алиларбонил, C_{3-7} циклоалкилкарбонил, бензоил, който може да не е заместен или да има до три заместителя като халоген, C_{1-4} алкил, халоген- C_{1-4} алкокси или C_{1-4} алкокси групи; или фуроил, тиенил; или C_{1-4} алкил заместен с фенил, халогенфенил, C_{1-4} алкилфенил, C_{1-4} алкоксифенил, халоген- C_{1-4} алкилфенил, халоген- C_{1-4} алкоксифенил, C_{1-6} алкоксикарбонил, C_{1-4} алкокси- C_{1-8} алкоксикарбонил, C_{3-8} алкенилоксикарбонил, C_{3-8} алкинилоксикарбонил, C_{1-8} алкилтиокарбонил, C_{3-8} алкенилтиокарбонил, C_{3-8} алкинилтиокарбонил, карбамоил, моно- C_{1-4} алкиламинокарбонил, ди- C_{1-4} алкиламинокарбонил; или фениламинокарбонил, който не е заместен или при фенила е заместен с еднакви или различни до три заместителя като халоген, C_{1-4} алкил, халоген- C_{1-4} алкил, халоген- C_{1-4} алкокси или C_{1-4} алкокси или еднократно заместен с циано или нитро група, или диоксалан-2-ил, който не е заместен или е заместен с един или два C_{1-4} алкилови остатъка, или диоксан-2-ил, който не е заместен или е заместен с един или два заместителя представляващи C_{1-4} алкилови остатъка, или C_{1-4} алкил, който е заместен с циано, нитро, карбоксилна или

C_{1-8} алкилтио- C_{1-8} алкоксикарбонилна група;

R , R_K и R_M независимо един от друг означават водород или C_{1-4} алкил;

R_K и R_M заедно могат да образуват C_{4-6} алкиленов мост или чрез кислород, HN или $-N(C_{1-4} \text{ алкил})-$ прекъснат C_{4-6} алкиленов мост; и

R_N означава C_{1-4} алкил, фенил или фенил заместен с халоген, C_{1-4} алкил, метокси, нитро или трифлуорметилна група,

или сол на съединението с формула II.

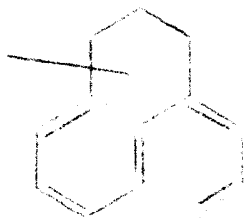
Предмет на настоящото изобретение е освен това и приложението на средството съгласно изобретението при борба с плевели и треви в културни растения, по-специално при царевице и захарна тръстика.

Под халоген по-горе се разбира флуор, хлор, бром и йод, за предпочитане флуор, хлор и бром, по-специално хлор. Под алкил се има предвид правоъгълен или с разклонена верига алкилов радикал като например: метил, етил, n -пропил, изо-пропил или четирите изомерни бутила. По-дълговерижни алкилови групи обхващат изомерите на пентил, хексил, хептил или октил, при което се предпочитат винаги неразклонените вериги. Под алкокси се разбира: метокси, етокси, n -пропилокси, изо-пропилокси или четирите изомерни бутилокси, пентилокси и хексилокси остатъка, по-специално метокси, етокси или изо-пропилокси. Под алкил заместен с алкокси група се има предвид най-вече метоксиметил, етоксиметил, метоксиетил и етоксиетил, особено метоксиетил. Под евентуално заместен фенил заместен алкил се има предвид предимно производни на фенилетил или бензил. Типични алкенилови и алкинилови остатъци са алил, 2-бутенил, металил, 3-бутенил, пропаргил, 2-бутинил, 3-бутинил или 2-пентенил. Примери за циклоалкил са циклопропил, циклопентил,

циклохексил или циклохептил, за предпочитане ~~циклопентил и~~ цикло-
хексил. Хетероцикли са например пиролидин, пиперидин, пирозолидин,
имидазолидин, оксазолидин, тиазолидин, морфолин, тиоморфолин, пи-
перазин или хексахидроазепин, както и при пръстени съдържащи сяра,
и тяхните продукти на окисление. Чрез кислород прекъснат C_{3-6} цик-
лоалкил е примерно оксетан, оксолан, оксан, оксепан или диоксан.
При алкилтио, алкилсулфинил или алкилсулфонил, алкилът има по-го-
лемосочените конкретни значения.

Когато има заместители общо за C_{3-4} алкиленов мост, C_{3-4} ал-
киленов мост или бутадиениленов мост, който могат евентуално да
са заместени с халоген или C_{1-4} алкил, се образуват, примерно заед-
но с един фенилов пръстен, към който е свързан моста, двупръстен-
ни системи като например 1,2,3,4-тетрахидронафталин, 1-хлор-2-
метил-3,4-дихидронафталин, индан, 1,2-дихидронафталин, инден,
нафталин, 2-метилнафталин, 1-н-бутилнафталин, 2-етилнафталин или
1-хлорнафталин.

Когато има заместители общо за C_3 или C_4 -алкиленов мост,
се образуват заедно с пръстенната система, към която са свързани,
многопръстени системи като примерно 2,3-тетраметилтиофен, 2,3-
триметилентиофен, 2,3-тетраметиленфуран, 3,4-тетраметиленпиридин
или



Под **N-оксиди** на съединенията с формула 1 се разбират съ-
единения, които съдържат група с формула



Изобретението обхваща също така и солите, които съединенията с формула I и II могат да образуват с амини, алкални и алкалометални основи или кватернерни амониеви бази. Соли могат да се образуват също така чрез свързване на силна киселина с пиримидиновата част на съединението с формула I. Подходящи за тази цел са солната киселина, бромоводородната киселина, сярната киселина или азотната киселина.

Като алкални и алкалоземни хидроокиси за образуване на соли са подходящи хидроокисите на лития, натрия, калия, магнезия или калция, по-специално тези на натрия и калия.

Като примери на подходящи амоний-катион свързващи амини са както амониак, така и първични, вторични и третични C_{1-4} алкиламини, C_{1-4} хидроксиламини и C_{2-4} алкоксиалкиламини, примерно метиламин, етиламин, н-пропиламин, изо-бутиламин, четирите изомерни бутиламини, н-амиламин, изо-амиламин, хексиламин, хептиламин, октиламин, нониламин, дециламин, пентадециламин, хептадециламин, октадециламин, метил-етиламин, метил-изо-пропиламин, метил-хексиламин, метил-нониламин, метил-пентадециламин, метил-октадециламин, етил-бутиламин, етил-хептиламин, етил-октиламин, хексил-хептиламин, хексил октиламин, диметиламин, диетиламин, ди-н-пропиламин, ди-изо-пропиламин, ди-н-бутиламин, ди-н-амиламин, ди-изо-амиламин, дихексиламин, ди-хептиламин, диоксиламин, етаноламин, н-пропаноламин, изо-пропаноламин, N,N-диетаноламин, N-етилпропаноламин, N-бутилетаноламин, алиламин, н-бутенил-2-амин, н-пентенил-2-амин, 2,3-диметилбутенил-2-амин, ди-бутенил-2-амин, н-хексенил-

2-амин, пропилендиамин, диетаноламин, триметиламин, триетиламин, три-н-пропиламин, три-изо-пропиламин, три-н-бутиламин, три-изо-бутиламин, три-сек.-бутиламин, три-н-амиламин, метоксиетиламин и етоксietiламин; хетероциклически амини като например пиридин, хинолин, изо-хинолин, морфолин, пиперидин, пиролидин, индолин, хинуклидин и азапин; първични ариламины като например анилин, метоксианилин, етоксанилин, о, м, р-толуидин, фенилендиамин, бензидин, нафтиламин и о, м, р-хлораанилин; по-специално обаче триетиламин, изо-пропиламин и ди-изо-пропиламин.

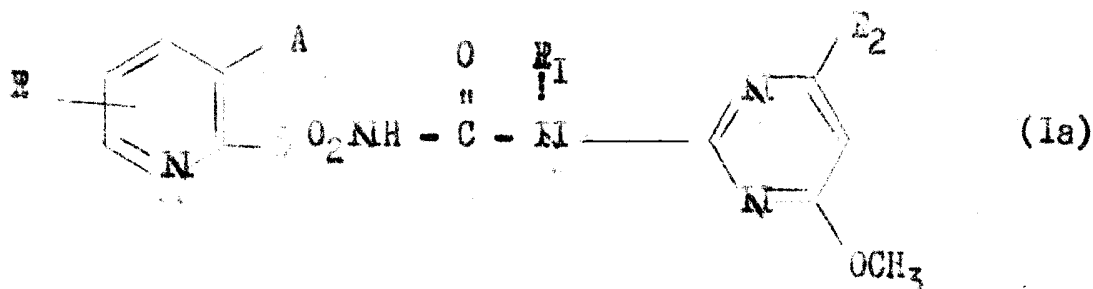
Примери за кватернерни амониеви бази са най-общо катионите на халогенамониевите соли, като например тетраметиламониевия катион, триметилбензиламониевия катион, триетилбензиламониевия катион, тетраетиламониевия катион, триметилетиламониевия катион, но също така и амониевия катион.

Предпочита се, E_6 да означава водород, C_{1-6} алкил, C_{3-6} циклоалкил, C_{2-6} алкинил или C_{1-6} алкил или C_{3-6} циклоалкил заместен с халоген или C_{1-4} алкокси група; C_{2-6} алкенил или C_{2-6} алкенил заместен с халоген.

В предпочитаните съгласно изобретението средства във формула I E_6 означава водород, C_{1-6} алкил или C_{3-6} циклоалкил, особено водород или C_{1-6} алкил. Освен това, предпочитат се средства съгласно изобретението, при които се използват съединения с формула I в които E_3 означава C_{1-6} алкил или C_{1-6} алкил, който е еднократно или многократно заместен с халоген, C_{1-6} алкокси, C_{3-6} алкенилокси, C_{3-6} алкинилокси или C_{3-6} циклоалкил, който от своя страна може да е прекъснат от кислород, C_{3-6} алкенил или C_{3-6} алкенил който е еднократно или многократно заместен с халоген, C_{1-6} алкокси, C_{3-6} алкенилокси или C_{3-6} алкинилокси, C_{4-6} циклоалкил или C_{4-6} циклоалкил.

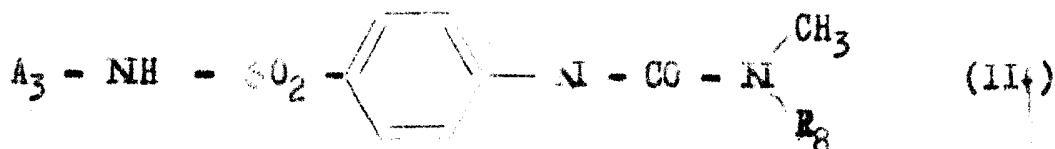
който е еднократно или многократно зачетен с Халдген: или C_{I-6} алкокси група или може да е превъзнет чрез кислород, или C_{3-6} алкинил и H_6 означава водород или C_{I-6} алкил.

За приложението, в средството съгласно изобретението предпочитани съединения с формула I са тези, при които пиридилсулфонилкарбамида отговаря на формула Ia

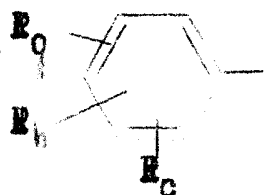


в която A , B , B_1 и B_2 имат значения посочени при формула I.

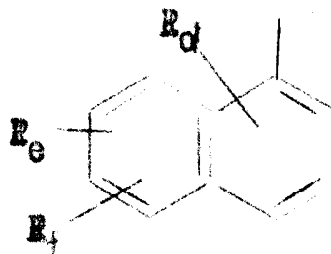
Особено предпочитани са средствата съгласно изобретението, които заедно с съединения с формула Ia, съдържат и съединение с формула II:



в която E_8 и E_9 имат значенията посочени при формула II и A_3 означава групите



2114



като R_8 и R_9 във формула II означават по-специално водород или метил.

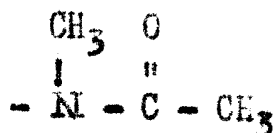
От тези средства са особено предпочитани при които

а) R означава водород или

б) A - X - R₃; или

в) A - II - (R₄)R₅; при което се предпочита R₅ да означава C(O)R₆.

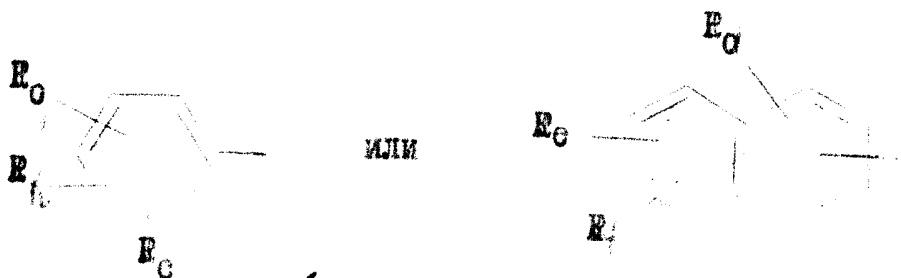
Освен това, интерес представляват средствата съгласно изобретението при които се използва хербицид с формула Ia, в която R и R₁ означават водород и A означава дифлуорметокси група или групата



Особено добри средства съдържат съединение с формула Ia, в която R и R₁ означават водород и A представлява групата



С оглед на приложението, в средството съгласно изобретението се предпочитат съединения с формула II, които се характеризират с това, че A₂ означава остатък с формула



в които

R₀ и R₁ независимо един от друг означават водород, халоген, C₁₋₄ алкил, трифлуорметил, метокси, метилтио или COOR₆; при което

R₀ означава водород, халоген, C₁₋₄ алкил или метокси група;

R₁ означава водород, халоген, нитро, C₁₋₄ алкил, C₁₋₄ алкок-

си, C_{1-4} алкилтио, C_{1-4} алкилсулфинил, C_{1-4} алкилсулфонил, $-COOR$, или $-COMR_KR_M$;

R_6 означава водород, халоген, C_{1-4} алкил, $-COOR$, трифлуор-метил или метокси група; или R_6 и R_6 образуват заедно C_2 или C_4 -алкиленов мост;

R_7 означава водород, халоген или C_{1-4} алкил;

R_7 , R_K и R_M независимо един от друг означават водород или C_{1-4} алкил и

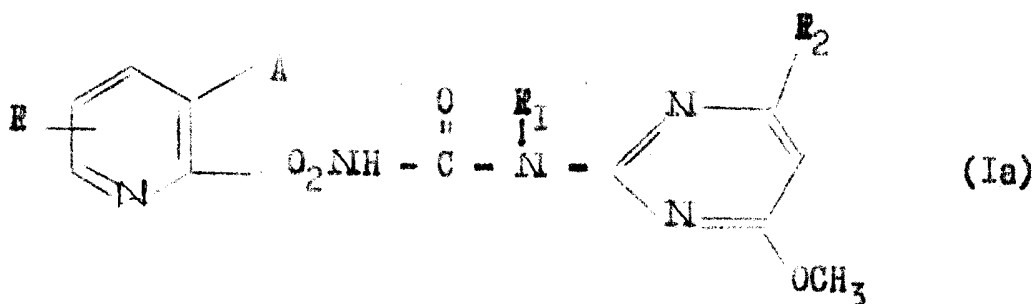
R_K и R_M заедно могат да образуват C_{4-6} алкиленов мост или чрез кислород, HN или $-N(C_{1-4} \text{ алкил})-$ прекъснат C_{4-6} алкиленов мост.

От тях особено предпочитани са тези при които R_6 , R_6 , R_6 , R_6 и R_6 независимо един от друг означават водород, C_{1-4} алкил или метокси група.

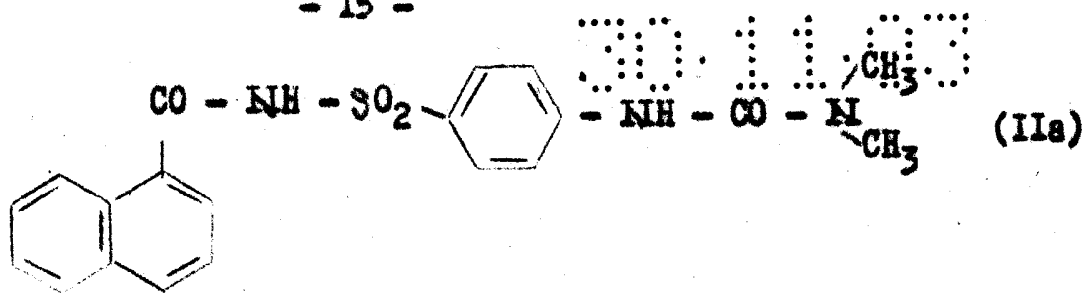
Също така особено подходящи са групите от съединения с формула II, при които R_{10} и R_{11} или R_8 и R_9 означават водород.

Също така предпочитани са съединенията с формула II, при които R_9 , R_{10} и R_{11} означават водород.

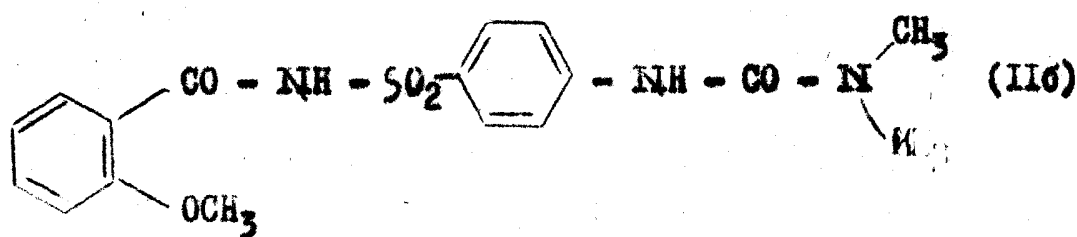
Особено ценни средства съгласно настоящето изобретение са тези съдържащи съединение с формула Ia, като съединение с формула



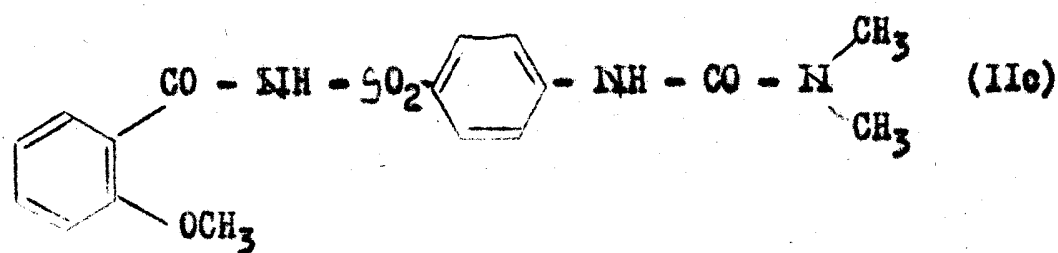
в която A , R , R_1 и R_2 и R_3 имат значенията посочени при формула I и като съединение с формула II съдържат съединение с формула



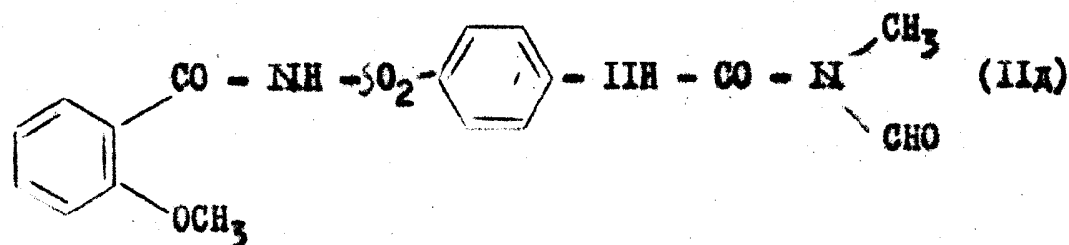
или с формула IIб



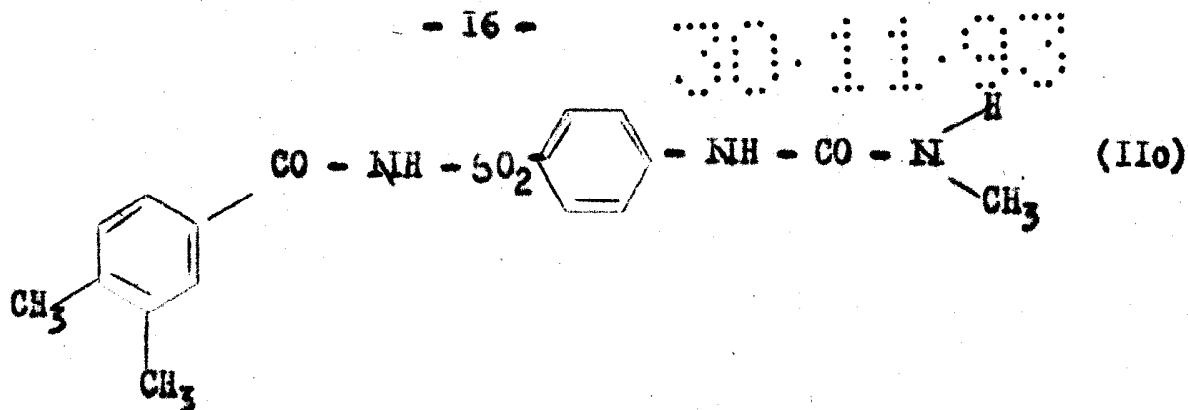
или с формула IIв



или с формула IIд

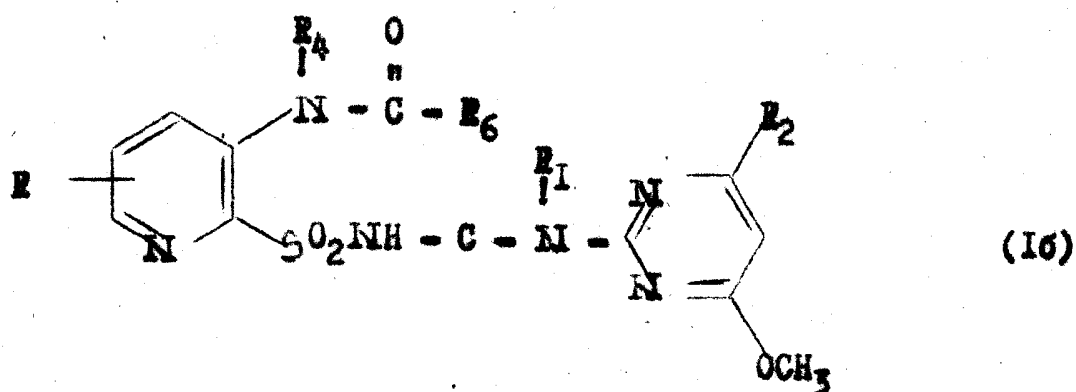


или с формула IIе



Използваните съгласно изобретението пиридилсулфонилкарбами-
ди с формула I са или познати или могат да се получат по познати
методи. Получаването на такива съединения е описано примерно в
ЕД-А-О 103 543, ЕР-А-О 459 949, ЕР-А-0555 770 и VVO 92/16522.
Използваните съгласно изобретението сулфамонилфенилкарбамиди с
формула II и тяхното синтезиране са познати от примерно ЕР-А-
0365 484.

Други подходящи за използване в средството съгласно изобре-
тението хербициднодействащи пиридилсулфонилкарбамиди имат формула
16



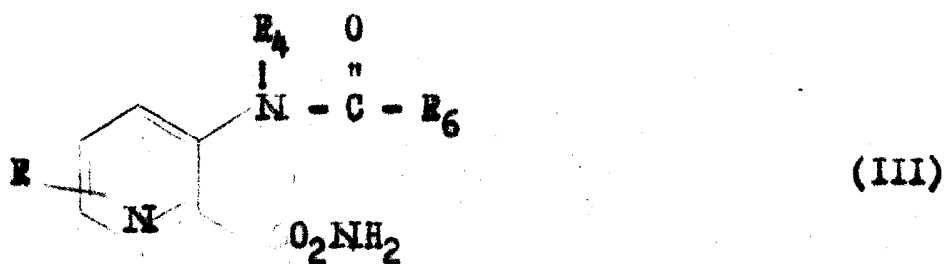
в които R, R₁, R₂, R₄ и R₆ имат значения посочени при формула
I. От съединенията с формула 16 се предпочитат тези, при които R₆
означава водород или C₁₋₆ алкил.

Освен това се предпочитат съединенията с формула 16 при
които R и R₁ означават водород. От тази група представляват особ-

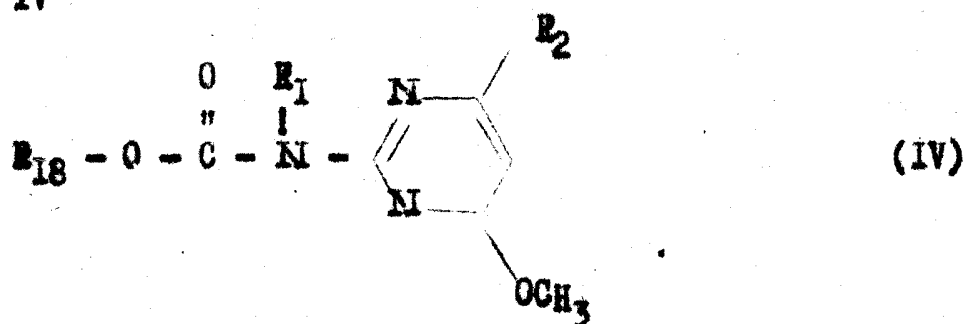
ен интерес съединенията при които R_4 и R_6 означават метилова група.

Съединенията с формула Iб могат да се получат като

а) пиридинсулфонамид с формула III

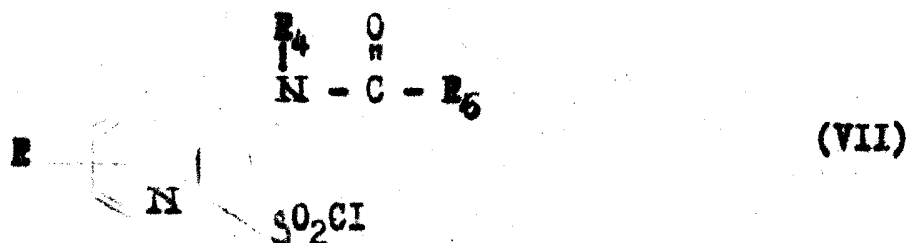


в която R , R_4 и R_6 имат значенията посочени при формула I
взаимодейства в присъствието на база с N-пиримидилкарбамат с
формула IV

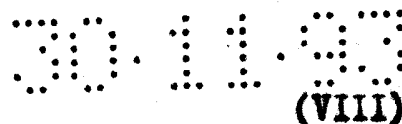


в която R_1 и R_2 имат значенията посочени при формула I и R_{18}
означава C_{1-4} алкил или фенил, който може да е заместен с C_{1-4} -
алкил или халоген; или

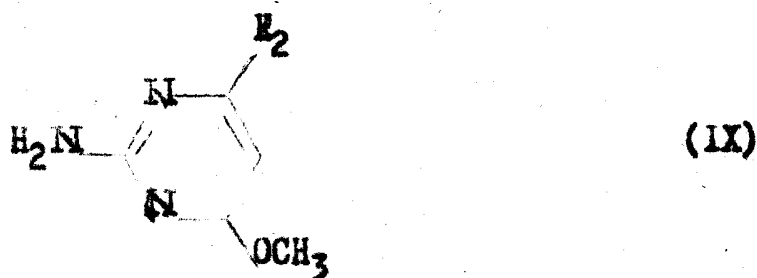
б) 2-пиридинсулфонилхлорид с формула VII



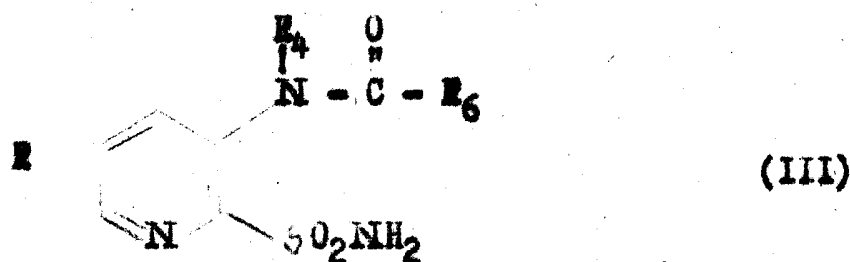
в която R , R_4 и R_6 имат значенията посочени при формула I,
взаимодействат в присъствието на база и в среда на инертен орга-
ничен разтворител с метален цианат с формула VIII



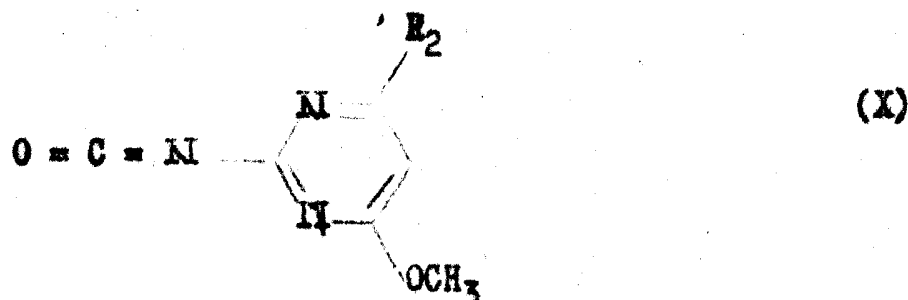
в която $M^{\oplus}$ означава амониев, фосфониев, сулфониев или алканаметилен катион и с 2-аминопиримидин с формула IX



в която R_1 и R_2 имат значенията посочени при формула I; или
с) пиримидилсуфонамид с формула III



в която R , R_4 и R_6 имат значенията посочени при формула I, взаимодействува в присъствието на база с 2-пиримидилизоцианат с формула X



в която R_2 има значението посочено при формула I.

Получаването на съединенията с формула Ib се извършва предимно в среда на органични разтворители, инертни по отношение на взаимодействащите компоненти. Такива разтворители са въглеводороди като бензол, толуол, ксилол или циклохексан, хлорирани въгле-

водороди като дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан или хлорбензол, етери като диетилов етер, етиленгликолдиметилов етер, диетиленгликолдиметилов етер, тетраhydroфуран или диоксан, нитрили като ацетонитрил или пропониитрил, амиди като диметилформамид, диетиформамид или N-метилпиролидинон. Температурите при които се провежда реакцията са предимно между -20° и $+120^{\circ}$ C.

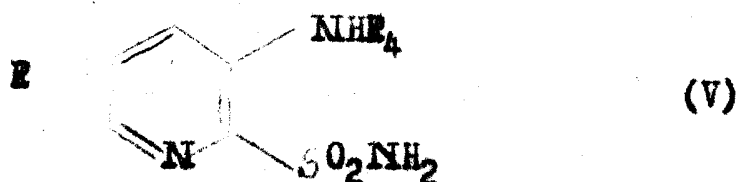
Взаимодействието обикновено протича леко екзотермично и може да се проведе при стайна температура. За намаляване на времето на реакция или за започване на взаимодействието, целесъобразно е за кратко време реакционната смес да се загрее до температура на кипене. Времето на реакция може да се съкрати и чрез прибавяне на няколко капки база като катализатор на реакцията. Като бази са особено подходящи терциерни амини като триметиламин, триетиламин, хинуклидин, 1,4-диазабицикло-(2,2,2)-октан, 1,5-диазабицикло(4.3.0)нон-5-ен или 1,5-диазабицикло(5.4.0)ундек-7-ен. Като бази могат обаче да се използват и неорганични бази като хидриди примерно натриев или калциев хидрид, хидроокиси, като натриев- и калиев хидроокис, карбонати като натриев или калиев карбонат или хидрогенкарбонати като калиев и натриев бикарбонат.

Крайните продукти с формула 16 могат чрез концентриране и/или изпаряване на разтворителя да се изолират и могат да се пречистят чрез прекристализиране или чрез стриване на твърдия остатък в разтворители, в които не се разтварят добре, като етер, ароматни въглеводороди или хлорирани въглеводороди.

2-Пиримидинилизоцианатите с формула X могат да се получат от съответните 2-аминопиримидини чрез познати методи. Такива методи са примерно в САЩ-А-3 919 228, както и в САЩ-А-3 732 223 описани.

Мехдинните продукти с формула IV могат да се получат аналогично на познати методи. Съединенията с формула III са известни или могат да се получат по познати методи. Съединения с формула III са примерно от EP-A-0 555 770 известни и могат също така да се получат аналогично на описаните в EP-A-0 314 505 и EP-A-0 459 949 методи. Методи за получаване на N-пиримидинилкарбамати са описани примерно в EP-A-0 101 670.

Съединения с формула III могат да се получат примерно като съединение с формула V



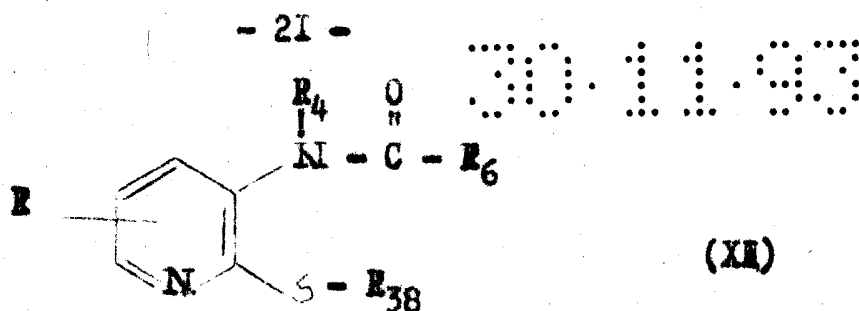
в която E и E₄ имат значенията посочени при формула I, взаимодействието в присъствие на база със средство за ацелиране с формула VI



в което E₅ означава групата C(=O)-E₆, E₆ има значенията посочени при формула I и Z означава отцепваща се група като например халоген, E₅O- E₆C(=O)O- или имидазол. Такива взаимодействия са описани в *Parham Ed. patent*. 12, 392 (1957). Съединенията с формула V са или познати, или могат да се получат по познати методи, като например описаните в EP-A-0 459 949.

Пиридилсулфонамиди с формула III могат също така да се получат от съответните 2-пиридилсулфонилхлориди с формула VII при взаимодействие с амониак.

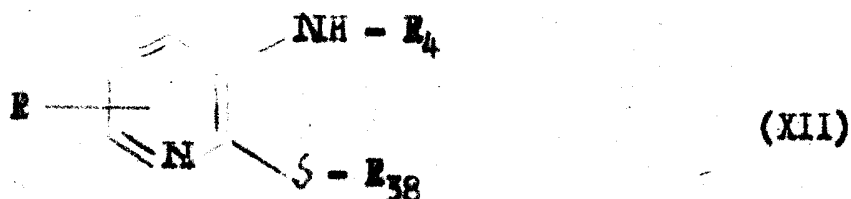
2-Пиридилсулфонилхлорид с формула VII могат особено удачно да се получат като съединение с формула XI



в която R , R_4 и R_6 имат значенията посочени при формула I и R_{38} означава бензил, метоксиметил или изопропил, взаимодействат с воден хлор.

Съединенията с формула XI са нови и представляват също предмет на настоящето изобретение. Специално за настоящето изобретение разработените ^{та}междинни продукти с формула XI позволяват особено икономически изгодно получаване на съединенията с формула VII, съответно III, които са необходими за синтезирането на хербицида с формула Ib, който участва като компонент в средството съгласно изобретението.

Съединенията с формула XI се получават, като съединения с формула XII



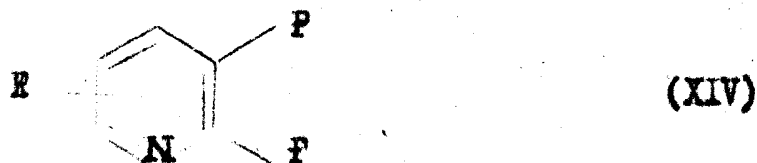
в която R , R_4 и R_{38} имат посочените по-горе значения, взаимодействуват в присъствието на база със съединение с формула VI



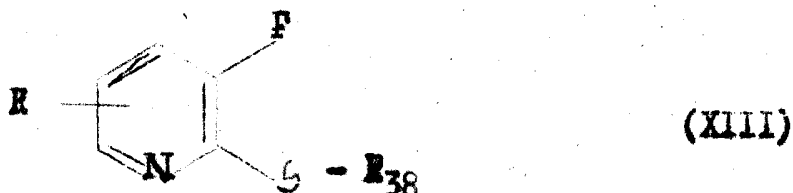
в която R_5 означава групата $C(O)-R_6$, R_6 има посочените при формула I значения и Z означава отцепваща се група като например халоген, R_5O- , $R_6C(O)O-$ или имидазол.

Съединенията с формула XII могат да се получат като наприм-

мер съединение с формула XIV



в което R има посочените при формула I значения, взаимодействува с бензил- или изопропилмеркаптан в присъствието на база за да се превърне в съединение с формула XIII



в която R₃₈ означава бензил, метоксиметил или изопропил и R има значенията посочени при формула I, и в присъствието на база това съединение взаимодейства със съединение с формула XV



при което се получава съединение с формула XII.

Изобретението се отнася също така и до метод за селективна борба с плевели в културни растения, който се състои в това, че културното растение, съответно почвата върху която се развива, се третира едновременно или независимо едно от друго, с хербицидно ефективно количество пиридилсулфонилкарбамид с формула I и хербицид-антагонистично ефективно количество сулфонилфенилкарбамид с формула II.

Като културни растения, които могат да се предназначат от вредното въздействие на гореспоманатите хербициди с формула I, се имат предвид най-вече тези, които са от значение за хранителния и текстилен сектор, например захарна тръстика и особено про-

со и царевица, както и ориз и други зърнени култури като пшеница, ръж, овес и ечемик. Средството съгласно изобретението е особено подходящо за защита на царевица и захарна тръстика от хербицидно-то въздействие на съединенията с формула I.

Плевелите, срещу които се води борбата могат да бъдат както едносеменни, така и двусеменни.

Като културни растения или части на тези растения се имат предвид примерно гореспоменатите. Като терени върху които се култивират тези растения се смятат тези върху които културните растения се развиват или такива върху които са посадени техните семена, както и почви, върху които ще се засаждат такива културни растения.

Обезопасителят с формула II може според целите които се проследват да се използва да предварително третиране на семената на културното растение (байцване на семената или на щеклингите) или да се приложи преди-или след-посевно в почвата. Той може също така да се приложи самостоятелно или заедно с хербицида след поникването на растенията. Поради това, третирането на растенията или посевния им материал с обезопасителя може съвършено независимо от времето на приложение на хербицида да се извърши. Третирането на растенията може обаче да стане и чрез едновременно приложение на хербицид и обезопасител (например като резервоарна смес).

Количеството на приложения обезопасител в сравнение с хербицида не зависи в голяма степен от начина на приложение. При приложение на полето, което може да се осъществи или при използването на резервоарна смес на комбинация от обезопасител и хербицид или при разделно третиране с обезопасител и хербицид, по правило се използва съотношение на обезопасител към хербицид от 1:100 до 1:1, за предпочитане 1:20 до 1:1 и най-вече 1:1. За

разлика от това, при третирането на семена се използват много по-малки количества обезопасител в съотношението с хербицида за хектар посевна площ.

По правило, при третиране на полето се прилагат 0.001 до 5.0 кг обезопасител за хектар, за предпочитане 0.005 до 0.5 кг обезопасител за хектар.

Нормите на приложение на хербицида по правило се движат между 0.001 до 2 кг/хек, за предпочитане 0.001 до 0.5 кг/хек.

При байцването на семена най-общо се използват 0.001 до 10 г обезопасител на кг семена, за предпочитане 0.05 до 2 кг обезопасител на кг семена. Ако обезопасителят се прилага в течна форма непосредствено преди засаждането чрез напикване на семената, то тогава е целесъобразно да се използват разтвори на обезопасител, които съдържат активното вещество в концентрация от 1 до 10000, за предпочитане от 100 до 1000 ppm.

За да могат да се прилагат съединенията с формула II или комбинация от съединения с формула II с хербицида който ще се антагонизира, целесъобразно е да се използват и обичайните при техниката за формулиране спомогателни вещества и да се преработят например като емулгируеми концентрати, паста за нанасяне, направо разтвори за разпръскване или за разпръскване след разреждане, като разредени емулсии, прахове за пръскане, разтворими прахове, като прахове за прашене, гранулати, също така капсуловани примерно в полимерни материали и т.н. Начинът на приложение като пръскане, нанасяне под формата на мъгла, напикване, напъскане, намазване или наливане се подбира в зависимост от преследваната цел и дадените съотношения.

Формулировките, т.е. активното вещество с формула II или комбинацията от активно вещество с формула II с хербицида който

ще се антагонизира с формула I и евентуално съдържащата се в средството течни или твърда добавка, се получава по познат начин, като например чрез добро смесване и/или смилане на активните вещества със спомогателните вещества, като например разтворители, твърди носители и евентуално повърхностноактивни съединения (тензиди).

Като разтворители могат да се използват: ароматни въглеводороди, за предпочитане фракциите C_8 до C_{12} , като например смеси от ксилоли или заместени нафталини, естери на фталовата киселина като дибутил- или диоктилфталат, алифатни въглеводороди като циклохексан или парафини, алкохоли и глицерин, както и етери и естери като етанол, етиленгликол, етиленглицолмонометил- или етилов етер, кетони като циклохексанон, силно полярни разтворители като N-метил-2-пиролидин, диметилсулфоксид или диметилформамид, както и евентуално епоксидирани растителни масла като епоксидирано кокосово масло или севово масло; или вода.

Като твърди носители, например за средства за пране или за диспергируеми прахове, по правило се използват смилани минерали като калцит, талк, каолин, монтморилонит или атапулгит. За подобряване на физическите свойства може да се използва също така и вискозодисперсни силициев двуокис или вискозодисперсни сорбиращи полимери. Като абсорбенти, адсорбиращи носители на гранули се имат предвид порьозни вещества като пемза, прах от цигли, сепиолит или бентонит, а като несорбиращи носещи материали се използват например карцит или пясък. Освен това могат да се използват и различни други предварително гранулирани продукти от неорганичен или органичен произход като например доломит или раздробени растителни отпадъци.

Като повърхностноактивни вещества, в зависимост от актив-

ното вещество е формула II или евентуално и от керацида с формула I, който ще се антагонизира, могат да се използват нейон-генни, катйон- и/или анионактивни повърхностноактивни вещества с добри емулгиращи, диспергиращи и умирещи свойства. Под повърхностноактивни вещества трябва да се подразбира и смеси от тях.

Подходящи анионактивни повърхностноактивни вещества могат да бъдат както така наречените разтворими сапуни, така и водно-разтворими синтетични повърхностноактивни съединения.

Като сапуни се имат предвид алкални-, алкалоземни и евентуално заместени амониени соли на високи мастни киселини (C_{10-22}) като например натриеви или калиеви соли на олеиновата или стра-риновата киселина, или смеси от природни мастни киселини като например получените от кокосови орехи или лой. Освен това могат да се използват и метилнатриеви соли на мастни киселини.

Най-често се използват така наречените синтетични повърх-ностно-активни вещества, по-специално сулфонати и сулфати на мастна киселина, сулфонирани производни на бензимидазоли или алкиларисулфонати.

Сулфонатите или сулфатите на мастната киселина по правило се използват като алкални, алкалоземни или евентуално заместени амониени соли и притежават алкилов остатък съдържащ от 8 до 22 въглеродни атома, като при това алкила включва и алкиловата част на ациловия остатък, например натриевата или калиевата сол на дигинисулфоновата киселина, на додецилсулфоната или на смес ^{сулфонирани} съставона от природни мастни киселини.

Тук трябва да се споменат и солите на естери на оярната ки-селина и сулфоновата киселина на мастни алкохоли-етиленов окси-ни присъединителни продукти. Сулфонирани бензимидазолови про-

изводи съдържат предимно 2-сулфонкиселинни групи и ма́стен остатък с 8 до 22 въглеродни атома. Алкиларилсулфонати са например натриевите, калциевите или триетаноламиновите соли на додецилбензолсулфоновата киселина, на дибутилнафталинсулфоновата киселина или на кондензационен продукт на нафталинсулфоновата киселина и формалдехид.

Освен това могат да се използват и съответни фосфати като например соли или естери на фосфорната киселина на етоксилиран (4-14)-p-нонилфенол или фосфорлиниди.

Като нейногенни повърхностноактивни вещества се имат предвид на първо място полиглицолетерни производни на алифатни или циклоалифатни алкохоли, на наситени или ненаситени мастни киселини и алкилфеноли, които могат да съдържат 3 до 30 глицолетерни групи и 8 до 20 въглеродни атома в (алифатната) въглеродородна част и 6 до 18 въглеродни атома в алкиновата част на алкилфенолите.

Други подходящи нейногенни повърхностноактивни вещества са водноразтворимите, съдържащи 20 до 250 етиленглицолетерни групи и 10 до 100 пропиленглицолетерни групи полиетиленоксидни адукти и полипропиленгликол, етилендиаминополипропиленгликол и акалполипропиленгликол с 1 до 10 въглеродни атома в алкиновата верига. Споменатите съединения съдържат обикновено на единица пропиленгликол 1 до 5 единици етиленгликол.

Примери на нейногенни повърхностноактивни вещества са нонилфенолполиетоксистераноли, полиглицолетери на рициновото масло, присъединителни продукти на полипропилен-полиетиленоксид, трибутилфеноксиполетоксистеранол, полиетиленгликол и октилфеноксиполетоксистеранол.

Освен това могат да се използват и естери на мастни кисе-

лини с полиоксиметиленсорбитан като полиоксиметиленсорбитан-три-олеат.

При катионактивните повърхностноактивни вещества се имат предвид предимно кватернерни амониумови соли, които съдържат като N-заместители поне един алкилов остатък съдържащ 8 до 22 въглеродни атома и като други заместители нисши, евентуално халогенирани алкилови, бензиллови или нисши алкилови остатъци. Солите са предимно халогениди, метилсулфати или етилсулфати, като например стеарилтриметиламониумов хлорид или бензилди-(2-хлоретил)-етиламониумов бромид.

Използваните при формулирането повърхностноактивни вещества са описани между другите и в следните публикации:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981. Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, Мюнхен/Виена, 1981.

Съставите за използване в селското стопанство съдържат по правило 0.1 до 99 тегловни процента, по-специално 0.1 до 95 %, активно вещество с формула II или смес от активни вещества на обезопасител/хербицид, 1 до 99.9 тегл.%, по-специално 5 до 99.8 тегл.%, течна или твърда добавъчна вещество и 0 до 25 тегл.%, по-специално 0.1 до 25 тегл.%, повърхностноактивно вещество.

Докато в търговията се предпочитат концентрирани средства, то крайният потребител използва по правило разредени състави.

Средствата могат да съдържат и допълнителни съставки като стабилизатори, противпенещи вещества, регулатори на вискозитета, свързващи вещества, прилепващи вещества, както и торове или други активни съставки с които да се постигнат други желани ефекти.

За прилагането на съединенията с формула II и съдържаните

ри състави за защита на културните растения от вредното влияние на хербицидите с формула I, могат да се използват различни методи и техники, като например следните:

I) Байцване на семена

а) Байцване на семена с активно вещество с формула II, формулирано като прах за пръскане, чрез разклаждане на семената в съд до равномерно разпределение на препарата върху повърхността на семената (сухо байцване). При това се прилага около 1 до 500 г активно вещество с формула II (4 г до 2 кг прах за пръскане) на 100 кг семена за посев.

б) Байцване на семена с емулгируем концентрат на активното вещество с формула II по метода а) (мокро байцване).

в) Байцване чрез потапяне на семената в работен разтвор съдържащ 100 до 1000 ppm активно вещество с формула II в продължение на 1 до 72 часа и евентуално последващо сушене на семената (байцване чрез потапяне).

Байцването на семената или третирането на покълнати семачета са естествено предпочитаните методи за прилагане, тъй като активното вещество попада директно върху целта. По правило се използва 1 до 1000 г обезопасител, за предпочитане 5 до 250 г обезопасител, за 100 кг семачен материал, при което, в зависимост от метода, който дава възможност да се добавят и други активни вещества или хранителни вещества, тези норми могат да се отклонят на горе или на долу (повторно байцване).

II) Прилагане на резервоарна смес

Използва се точна формулировка на смес от обезопасител и хербицид (съотношението един към друг е между 10:1 и 1:100), при което нормата на приложение на хербицида възлиза на 0.01 до 5.0 кг за хектар. Такава резервоарна смес се прилага преди

или след засаждането.

III) Прилагане в семенната бразда

Обезопасителят, под формата на емусионен концентрат, прах за пръскане или гранулат, се нанася в отворената бразда и след зариването на браздата, хербицида се нанася по обикновен начин преди поникването на семената.

IV) Контролирано отдаване на активното вещество

Активното вещество с формула II в разтвор се нанася върху минерален гранулатен носител или върху полимеризирани гранулати (карбамид/формалдехид) и се изсушава. Евентуално може да се приложи и покритие (покрити гранули), което позволява активното вещество да се отдели дозирано, за определен период от време.

Съединенията с формула I и II могат да се формулират както по отделно, така и заедно. Особено предпочитани са следните формулировки:

(процентите са тегловни)

Емусионен концентрат:

Активно вещество:	1 до 20 %, за предпочитане 5 до 10 %
повърхностноактивно вещество:	5 до 30 %, за предпочитане 10 до 20 %
течен носител:	15 до 94 %, за предпочитане 70 до 85 %

Прахове:

Активно вещество:	0.1 до 10 %, за предпочитане 0.1 до 1 %
твърд носител:	99.9 до 90 %, за предпочитане не 99.9 до 99 %

Суспензионен концентрат

30.11.93

Активно вещество: 5 до 75 %, за предпочитане
10 до 50 %

вода: 94 до 24 %, за предпочитане
88 до 30 %

повърхностноактивно вещество: 1 до 40 %, за предпочитане
2 до 30 %

Умекрими прахове:

Активно вещество: 0.5 до 90 %, за предпочитане
1 до 80 %

повърхностноактивно вещество: 0.5 до 20 %, за предпочитане
1 до 15 %

твърд носител: 5 до 95 %, за предпочитане
15 до 90 %

Гранули

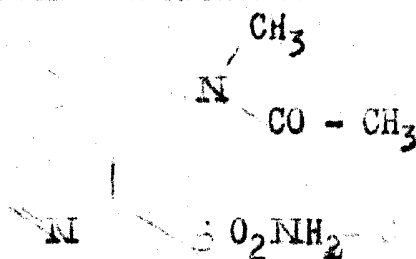
Активно вещество: 0.5 до 30 %, за предпочитане
3 до 15 %

твърд носител: 99.5 до 70 %, за предпочитане
97 до 85 %

ПРИМЕРИ ЗА ИЗПЪЛНЕНИЕ

Примери за получаване:

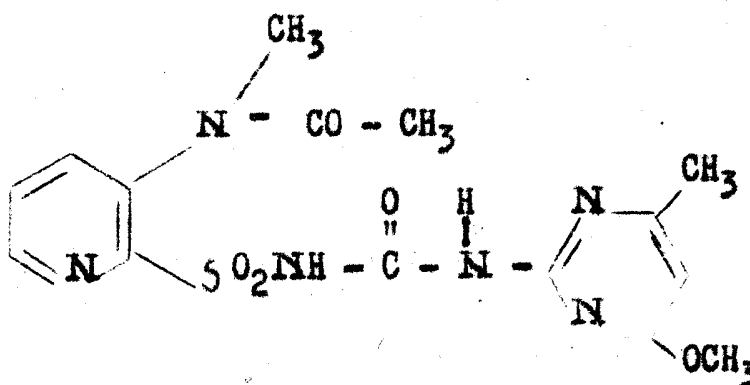
Пример N 1: Получаване на 3-(N-метил-N-метилкарбониламино)-
пиридин-2-ил сулфонамид



Към разтвор на 1.87 г 3-N-метиламинопиридин-2-ил-сулфон-
амид в 40 мл сух ацетонитрил при стайна температура се прибавят
последователно 0.89 мл пиридин и 0.82 мл ацетилбромид. След 30
минути се добавят още 0.3 мл ацетилбромид. Бърка се в продълже-

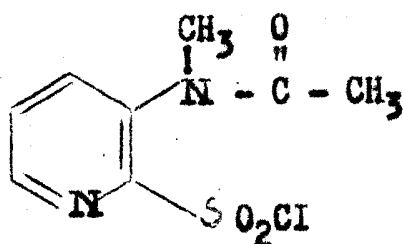
ние на 60 минути и се добавят 0.32 мл пиридин. След 30 минути реакционната смес се филтрува. Получават се 0.8 г 3-(N-метил-N-метилкарбониламино)-пиридин-2-ил-сулфонамид с т.т. 181 до 185°C.

Пример Н 2: Получаване на N-(N-метил-N-метилкарбониламино)-пиридин-2-ил-сулфонил-N'-(4-метокси-6-метилпиримидин-2-ил)карбамид (съединение № 1.01)



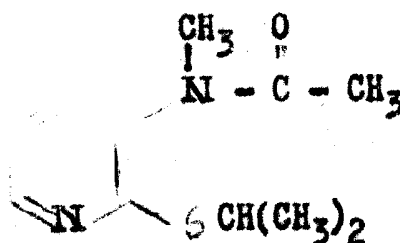
Към разтвор на 3.07 г 3-(N-метил-N-метилкарбониламино)-пиридин-2-ил-сулфонамид в 50 мл ацетонитрил се поставят последователно 2.18 мл 1,5-дизабицикло/5.4.0/ундек-5-ен и 3.89 г N-(4-метокси-6-метилпиримидин-2-ил)-фенилкарбамат. След бъркане в продължение на 45 минути реакционната смес се концентрира под вакуум, остатъкът се естрива с 10 мл 2 N хлороводородна киселина и след това се разрежда с 10 мл вода. Кристалният продукт се филтрува и се промива с вода и с диетилетер. Получават се 5.25 г N-(N-метил-N-метилкарбониламино)-пиридин-2-ил-сулфонил-N'-(4-метокси-6-метилпиримидин-2-ил)карбамид (съединение № 1.01 с т.т. 178 - 180°C.

Пример Н 3: Получаване на 3-(N-метил-N-метилкарбониламино)-пиридин-2-ил-сулфонилхлорид:



В емулсия от 3.6 г 3-(N-метил-N-метилкарбониламино)-2-изо-пропилтиопиридин в 35 мл метиленхлорид и 48 мл 1 N хлороводород-на киселина при температура -5°C в продължение на 15 минути се пропускат 4.6 г хлор-газ след което се бърка още 15 минути. След това, в продължение на 20 минути при същата температура през реакционната смес се пропуска азот. След като се разделят фазите и трикратно се промие с метиленхлорид и ледена вода, реакционната смес се суши над натриев сулфат и се филтрува. Така получения разтвор от N-(N-метил-N-метилкарбониламино)-пиридин-2-ил-сулфонилхлорид (60 мл) може или директно да се превърне в съответния сулфонамид (пример N 1) или да се превърне в сулфонилкарбамид с формула I, в която R означава водород и R_4 и R_6 представляват метилови групи.

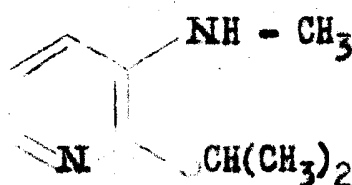
ПРИМЕР N 4: Получаване на 3-(N-метил-N-метилкарбониламино)-2-изопропилтиопиридин:



Към разтвор на 2.73 г 3-N-метил-2-изопропилтиопиридин в 40 мл ацетонитрил при температура от 0° до 2°C се накарват 1.34 мл ацетилбромид. След това реакционната смес се бърка при 0°C в продължение на 20 минути. Прибавят се 1.33 мл пиридин, бърка

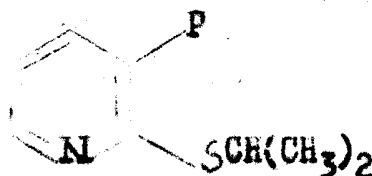
се един час, след което реакционната смес се изпарява и ѝ се прибави етилацетат/вода. Промива се трикратно с етилацетат и един път с вода и се суши над натриев сулфат. Концентрира се при което се получават 3.25 г N-(N-метил-N-метилкарбониламино)-2-изопропилпиридин, който след като се прекристализира от петролев етер, има т.т. 49 - 51° С.

Пример И 5: Получаване на 3-N-метиламино-2-изопропилпиридин



Към 8.56 г 3-флуор-2-изопропилпиридин в автоклавен съд се нагнетяват 45 г метиламин-газ и реакционната смес се държи 24 часа при температура 140° С и след това 16 часа при 150° С. Реакционната смес се филтрува и концентрира и се пречиства чрез колонна хроматография (етилацетат-хексан 1:9). Получават се 6.77 г 3-N-метиламино-2-изопропилпиридин с т.т. 37 - 38° С.

Пример И 6: Получаване на 3-флуор-2-изопропилпиридин



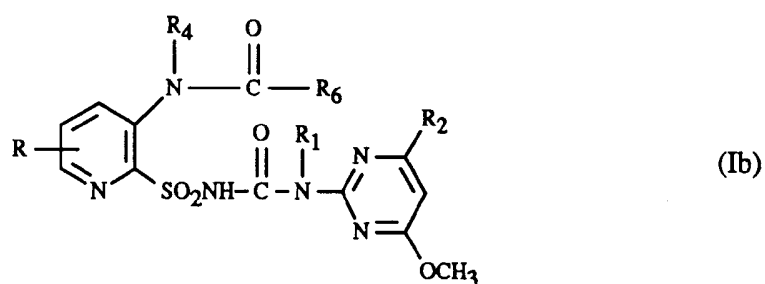
Към смес от 388.6 г калиев карбонат и 301 г 2,3-дифлуорпиридин в 4300 мл диметилформамид при температура от 0 до -5° С се прибавят 220.93 г изопропилмеркптан чрез накарване. След 20 минутно бъркане реакционната смес се оставя да се затопли бавно до стайна температура и се бърка още 30 минути. След това реакционната смес се налива в смес от ледена вода/етилацетат, фазите

се промиват четири пъти с етилацетат и с ледена вода и се сушат над натриев сулфат. Филтрат се и се концентрира и така получен суров продукт (510 г) се пречиства чрез колонна хроматография (етилацетат/хексан 1 : 9). Получават се 327.5 г 3-флуор-2-изопропилтиопиридин под формата на масло.

По аналогичен начин се получават съединенията с формули I, II и III изброени в следващите таблици:

Таблица I: Съединения с формула Ib

Tabelle 1: Verbindungen der Formel Ib



Съед.

№

Verb.

Nr.

R

R₄

R₆

R₁

R₂

T. T.
Smp [°C]

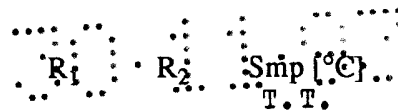
1.01	H	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	178-180
1.02	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	182-184
1.03	H	H	CH ₃	H	OCH ₃	162-164
1.04	H	H	CH ₃	H	OCH ₃	151-152
1.05	6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	
1.06	6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
1.07	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	OCH ₃	
1.08	H	C ₃ H ₇ -(i)	CH ₃	H	OCH ₃	
1.09	H	H	CHCl ₂	H	OCH ₃	
1.10	H	H	CHCl ₂	H	CH ₃	
1.11	6-CH ₃	CH ₃	CHCl ₂	H	OCH ₃	
1.12	H	H	CHCl ₂	H	CH ₃	
1.13	H	H	CH ₂ Cl	H	CH ₃	
1.14	H	H	CH ₂ Cl	H	OCH ₃	
1.15	H	H	CF ₃	H	OCH ₃	
1.16	H	H	CF ₃	H	CH ₃	
1.17	H	CH ₃	CF ₃	H	CH ₃	
1.18	H	CH ₃	CF ₃	H	OCH ₃	
1.19	6-CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	OCH ₃	
1.20	6-CH ₃	H	H	H	OCH ₃	
1.21	6-CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	
1.22	H	H	H	H	OCH ₃	

Verb.
соед.
№

R

R₄

R₆



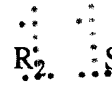
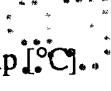
1.23	H	H	H	H	CH ₃
1.24	H	H	-CH ₂ =CH ₂	H	CH ₃
1.25	H	CH ₃	-CH ₂ =CH ₂	H	OCH ₃ 163-165
1.26	H	H	-CH≡CH	H	CH ₃
1.27	H	H	-CH≡CH	H	OCH ₃
1.28	H	H		H	OCH ₃
1.29	H	H		H	CH ₃
1.30	H	H		H	CH ₃
1.31	H	CH ₃		H	OCH ₃
1.32	6-CH ₃	CH ₃		H	OCH ₃
1.33	H	H		H	OCH ₃ 150-152
1.34	H	CH ₃		H	OCH ₃
1.35	H	CH ₃		H	CH ₃
1.36	H	CH ₃		H	OCH ₃
1.37	H	H		H	OCH ₃ 181-183
1.38	6-CH ₃	H		H	OCH ₃
1.39	6-CH ₃	CH ₃		H	OCH ₃

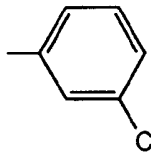
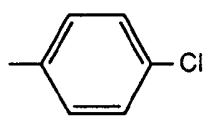
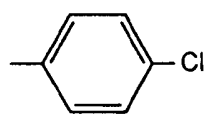
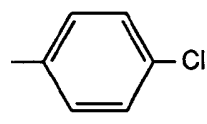
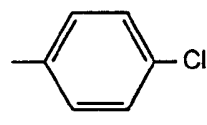
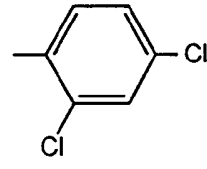
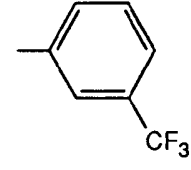
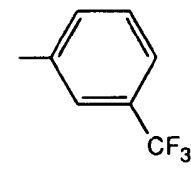
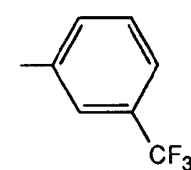
Verb.
сбед.
Nr.
№

R

R₄

R₆

 ·  · 
T. T.

1.40	H	CH ₃		H	OCH ₃ 187-189
1.41	H	CH ₃		H	OCH ₃ 168-170
1.42	6-CH ₃	CH ₃		H	OCH ₃
1.43	H	CH ₃		H	CH ₃
1.44	H	H		H	OCH ₃
1.45	H	CH ₃		H	OCH ₃ 179-182
1.46	H	CH ₃		H	OCH ₃
1.47	H	H		H	OCH ₃
1.48	H	CH ₃		H	CH ₃

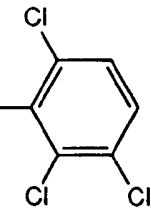
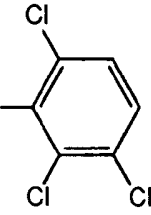
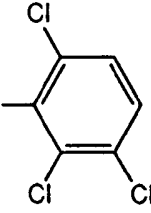
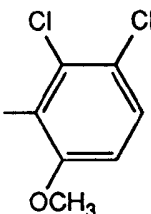
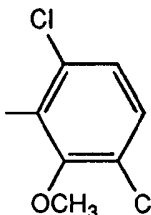
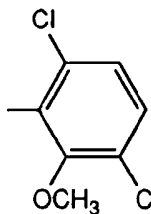
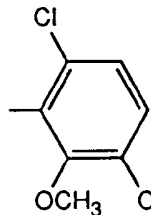
Verb.
сбед.
№
№

R

R₄

R₆

R₁ R₂ Smp. [°C]
T. T.

1.49	H	CH ₃		H	OCH ₃
1.50	H	CH ₃		H	CH ₃
1.51	H	H		H	CH ₃
1.52	H	H		H	CH ₃
1.53	H	H		H	CH ₃
1.54	H	H		H	OCH ₃
1.55	H	CH ₃		H	OCH ₃

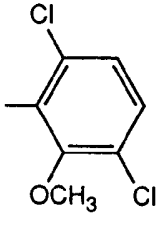
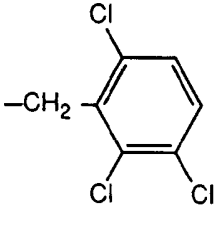
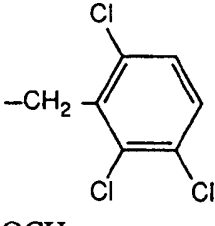
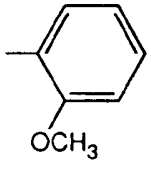
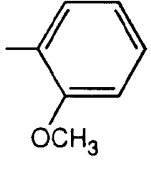
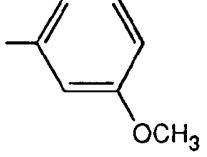
Verb.
СБЕД.
№

R

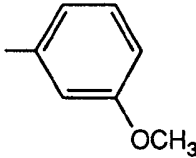
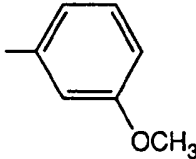
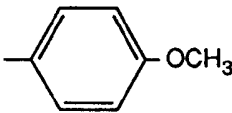
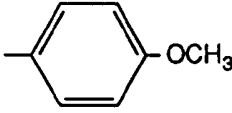
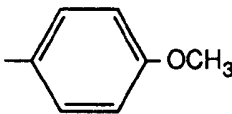
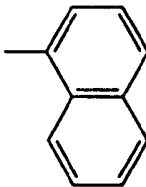
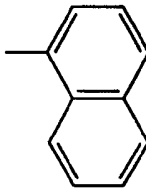
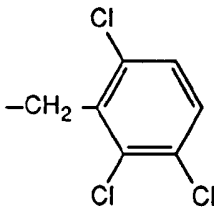
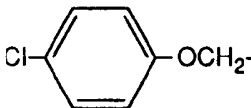
R₄

R₆

R₁ · R₂ · Smp [°C] ·
T. T.

1.56	H	CH ₃		H	CH ₃	
1.57	H	CH ₃		H	CH ₃	
1.58	H	CH ₃		H	OCH ₃	
1.59	H	CH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	
1.60	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	H	OCH ₃	160-163
1.61	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	H	CH ₃	
1.62	H	H	OC ₂ H ₅	H	OCH ₃	
1.63	H	CH ₃	-CH ₂ Cl	H	OCH ₃	182-184
1.64	H	CH ₃	-CH ₂ Cl	H	CH ₃	
1.65	H	CH ₃	-CHCl ₂	H	CH ₃	
1.66	H	CH ₃	-CHCl ₂	H	OCH ₃	180-182
1.67	H	CH ₃		H	OCH ₃	142-144
1.68	H	H		H	OCH ₃	
1.69	H	CH ₃		H	OCH ₃	177-179

Verb.
сбед.
Nr.

	R	R ₄	R ₆			
1.70	H	CH ₃		H	CH ₃	
1.71	H	H		H	OCH ₃	
1.72	H	H		H	OCH ₃	
1.73	H	CH ₃		H	OCH ₃	188-190
1.74	H	CH ₃		H	CH ₃	
1.75	H	CH ₃		H	OCH ₃	
1.76	H	H		H	OCH ₃	
1.77	H	CH ₃		H	OCH ₃	
1.78	H	CH ₃	CH ₃ -CCl ₂ -	H	OCH ₃	
1.79	H	CH ₃		H	OCH ₃	

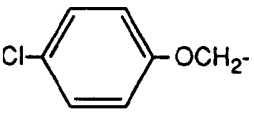
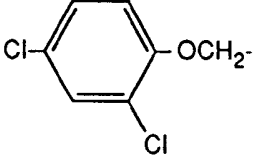
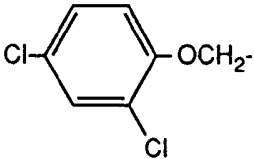
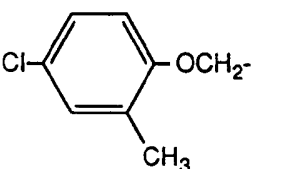
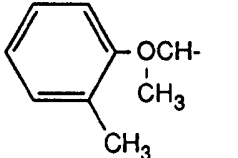
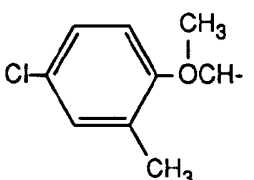
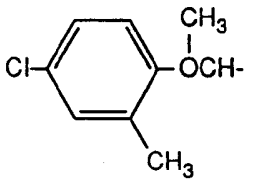
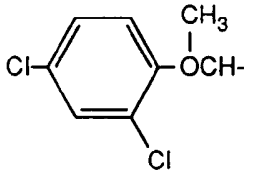
Verb.
сфед.
Nr. №

R

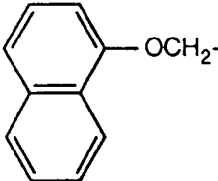
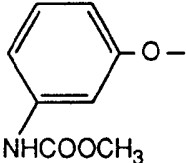
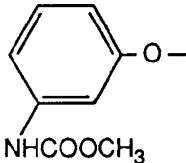
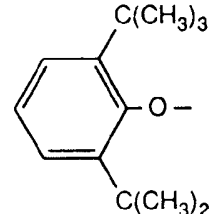
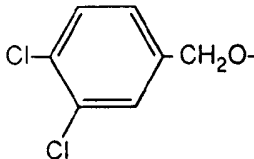
R₄

R₆

R_1 · R_2 · Smp [°C] ·
T. T.

1.80	H	CH ₃		H	CH ₃	195-198
1.81	H	CH ₃		H	CH ₃	
1.82	H	CH ₃		H	OCH ₃	192-195
1.83	H	CH ₃		H	OCH ₃	190-193
1.84	H	CH ₃		H	OCH ₃	
1.85	H	CH ₃		H	OCH ₃	
1.86	H	H		H	OCH ₃	
1.87	H	CH ₃		H	OCH ₃	

Verb.
C₁₅H₁₄
Nr. 12

	R	R ₄	R ₆			
1.88	H	CH ₃		H	OCH ₃	180-182
1.89	H	CH ₃	(CH ₃) ₂ CHO-	H	OCH ₃	
1.90	H	CH ₃	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{O} -$ C $\equiv$ CH	H	OCH ₃	
1.91	H	CH ₃		H	OCH ₃	
1.92	H	H		H	OCH ₃	
1.93	H	H	$-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	H	OCH ₃	
1.94	H	CH ₃	$-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	H	OCH ₃	
1.95	H	CH ₃		H	OCH ₃	
1.96	H	CH ₃		H	OCH ₃	
1.97	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	OCH ₃	171-173
1.98	H	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	H	OCH ₃	180-182

Verb.
C. B. D.
Nr. №

R

R₄

R₆



R₂

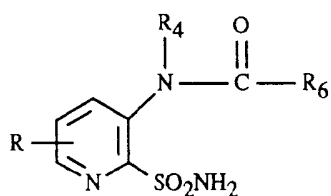
Smp. [°C]
T. T.

1.99	H	CH ₃	H	H	OCH ₃	175-177
1.100	H	CH ₃	H	H	CH ₃	163-165
1.101	H	C ₂ H ₅	H	H	OCH ₃	176-177
1.102	H	C ₂ H ₅	H	H	OCH ₃	192-155



Таблица 2: Съединения с формула III

Tabelle 2: Verbindungen der Formel III:



(III)

Verb. съед. Nr. №	R	R ₄	R ₆	Smp [°C] T. T.
2.01	H	H	CH ₃	172-174
2.02	H	CH ₃	CH ₃	181-185
2.03	6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	
2.04	H	H	CHCl ₂	190-192
2.05	6-CH ₃	CH ₃	CHCl ₂	
2.06	H	CH ₃	CH ₂ Cl	
2.07	H	H	CF ₃	
2.08	H	CH ₃	CF ₃	
2.09	6-CH ₃	CH ₃	CF ₃	
2.10	6-CH ₃	H	H	
2.11	6-CH ₃	CH ₃	H	
2.12	H	CH ₃	H	120-122
2.13	H	CH ₃	-CH ₂ =CH ₂	164-166
2.14	H	CH ₃	-CH≡CH	
2.15	H	H		
2.16	H	CH ₃		191-193
2.17	H	H		
2.18	H	CH ₃		149-151

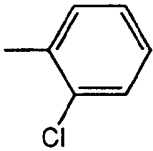
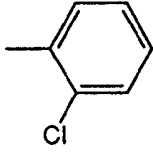
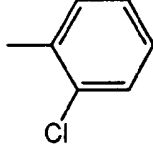
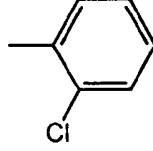
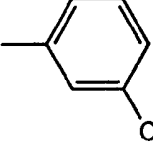
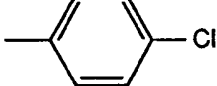
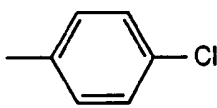
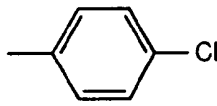
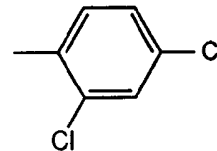
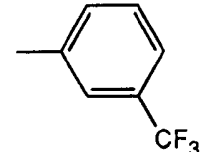
Verb.
C. 507.
Nr. №

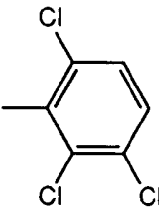
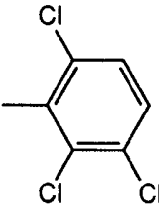
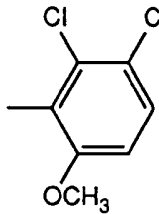
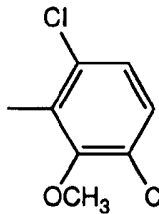
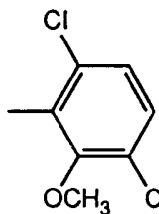
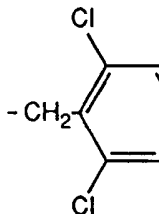
R

R₄

R₆

Smp [°C]
T. T.

2.19	H	CH ₃		187-189
2.20	H	H		
2.21	6-CH ₃	H		
2.22	6-CH ₃	CH ₃		
2.23	H	CH ₃		169-170
2.24	H	CH ₃		183-185
2.25	6-CH ₃	CH ₃		
2.26	H	H		
2.27	H	CH ₃		179-182
2.28	H	CH ₃		161-163

Verb. C5E4. Nr.	R	R ₄	R ₆	Sm ⁺ [°C]	T.T.
2.29	H	CH ₃			
2.30	H	H			
2.31	H	H			
2.32	H	H			
2.33	H	CH ₃			
2.34	H	CH ₃			
2.35	H	CH ₃	-OCH ₃		
2.36	H	CH ₃	-OC ₂ H ₅	126-128	
2.37	H	H	-OC ₂ H ₅		
2.38	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₃	178-180	

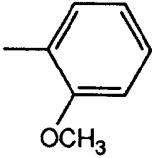
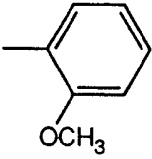
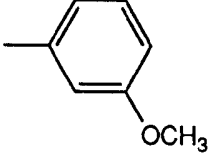
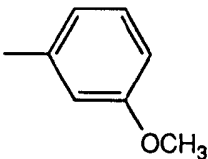
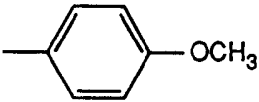
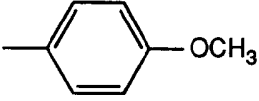
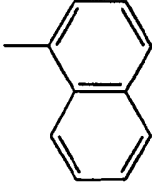
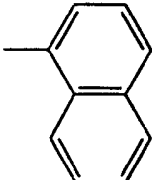
Verh.
Cveta
Nr. №

R

R₄

R₆

30.1.2017
Smp [°C]
T. T.

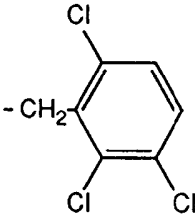
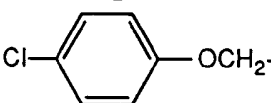
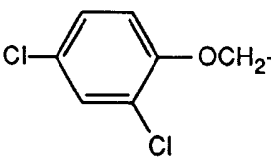
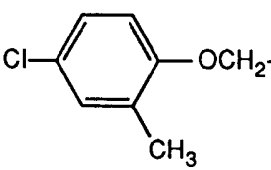
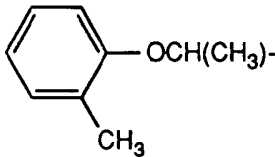
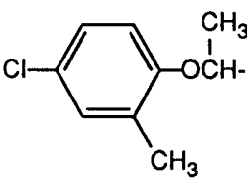
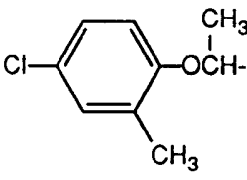
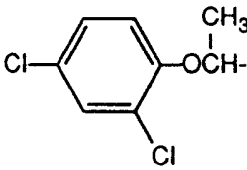
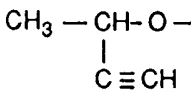
2.39	H	CH ₃		171-173
2.40	H	H		
2.41	H	CH ₃		152-154
2.42	H	H		
2.43	H	H		190-192
2.44	H	CH ₃		
2.45	H	CH ₃		235-237
2.46	H	H		

Verb. R
соед.
Nf. №

R₄

R₆

30.1.1990
Smp [°C]
T. T.

2.47	H	CH ₃		
2.48	H	CH ₃	CH ₃ -CCl ₂ -	
2.49	H	CH ₃		155-157
2.50	H	CH ₃		
2.51	H	CH ₃		173-176
2.52	H	CH ₃		
2.53	H	CH ₃		
2.54	H	H		
2.55	H	CH ₃		
2.56	H	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-O-	
2.57	H	CH ₃		

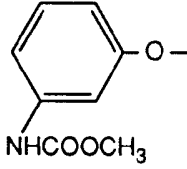
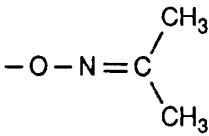
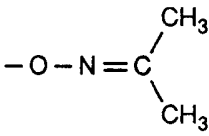
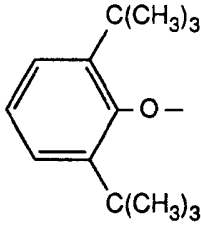
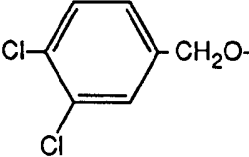
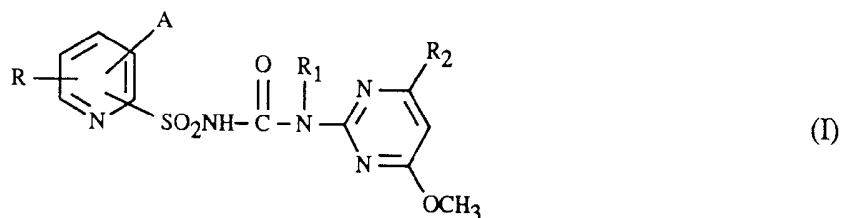
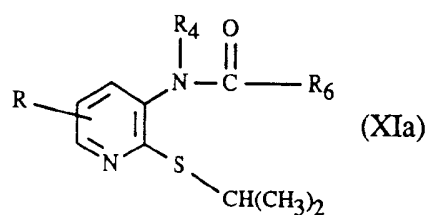
Verb. сбед. Nr. №	R	R ₄	R ₆	Smp [°C] T. T.
2.58	H	CH ₃		
2.59	H	CH ₃		
2.60	H	H		
2.61	H	CH ₃		
2.62	H	CH ₃		
2.63	H	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	161-163

Таблица 3: Съединения с формула I
Tabelle 3: Verbindungen der Formel I:



Verb. съед. Nr. №	R	R ₁	R ₂	Pos. SO ₂ A	A	Smp [°C] T. T.
3.01	H	H	OCH ₃	2 3	-OCH ₂ CH ₂ Cl	
3.02	H	H	CH ₃	2 3	-OCHF ₂	
3.03	H	H	OCH ₃	2 3	-SO ₂ CH ₂ CH ₃	
3.04	H	H	OCH ₃	2 3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ O} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	

Таблица 4: Съединения с формула XIa:
Tabelle 4: Verbindungen der Formel XIa:



Verb. съед. Nr. №	R	R ₄	R ₆	Smp. [°C] T. T.
4.01	H	CH ₃	CH ₃	51-52
4.02	H	CH ₃	Phenyl	86-87
4.03	H	CH ₃	CHCl ₂	105-107
4.04	H	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	82-83
4.05	H	H	H	

30.11.83

съед.	R	R ₄	R ₆	т.т. /°C/
4.06	H	H	CH ₃	
4.07	H	CH ₃	H	п _д ²² : 1.5582
4.08	6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	

БИОЛОГИЧЕСКИ ПРИМЕРИ

Пример В I След-понижаващо фитотоксично действие на хербициди с формула I и на смеси от хербицид и обезопасител с формула II при царевича

Във вегетационна къща и пластмасови саксии се отглежда царевича до стадии два и половина листа. В този етап върху опитните растения се прилага самостоятелно хербицид с формула I, както и смес на хербицид и обезопасител с формула II. Приложението се извършва като водна суспензия при разходна норма 500 л вода за хектар. Нормите на приложение възлизат за хербицида на 125/60/30/15/8, съответно 250/125/60 г/хек, а нормата на обезопасителя е 60 г/хек. 23 дни след третирането се извършва отчитането като се използва процентна скала. 100 % означава унищожаване на опитното растение, 0 % означава липса на фитотоксично действие. Резултатите показват, че използвания обезопасител може значително да намали уврежданията предизвикани на царевичата от приложени хербицид. Примери за предпазното действие на обезопасителя са показани на таблица VI.

Таблица В1:

Хербицид свѣд. №	Обезопасител		норма на хербицида г/хек					
	г/хек		250	125	60	30	15	8
3.04	-			95	90	90	70	65
3.04	IIБ	60		5	0	0	0	0
3.03	-		90	80	70			
3.03	IIБ	60	50	30	10			

Пример В 2: Прилагане на смес от хербицид с формула I с обезопасител с формула II за байцване на семена от царевица

Семена от царевица се байцват с количество отговарящо на I г/кг семена. След това семената се засаждат в пластмасови саксии във вегетационна къща и се отглеждат до 2.5 листа. Успоредно се засаждат и нетретирани семена на царевица и се култивират до същия етап. В този момент се прилага хербицид с формула I върху третираните и нетретирани опитни растения. Приложението се извършва чрез водна суспензия на хербицида с 500 л вода за хектар. Количеството приложен хербицид възлиза на 125, 60, 30, 15, съответно 250, 125, 60 г/хек, количеството обезопасител с формула II, използван при байцването е I г/кг посевен материал. 14 дни след третирането се отчита ефекта като се остойностява с помощта на процентна скала. 100 % означава че опитното растение е унищожено, 0 % означава никакво фитотоксично действие. Резултатите показват, че обезопасителя, използван за байцване на посевния материал, значително намалява уврежданията предизвикани от хербицида, приложен след поникване. Подобни резултати се получават, когато хербицид се приложи и преди поникването. Примери за доброто действие на обезопасителя с формула II са показани на таблица В 2:

30.11.93

Таблица В 2

Хербицид съед. №	обезопасител, г/кг семе	норма на хербицида г/хек				
		250	125	60	30	15
3.04			90	80	50	
3.04	IIa	I	10	10	10	
3.02	-			100	95	95
3.02	IIa	I		65	50	25
3.03	-	90	80	70		
3.03	IIa	I	0	0	0	

Пример В 3: Фитотоксично действие на хербициди с формула I, приложени след поникване, и на смес от хербицид с обезопасител с формула II при захарна тръстика

Във вегетационна къща се култивира захарна тръстика в пластмасови секции до трети лепен стадий. В този етап се прилага върху опитните растения хербицид с формула I самостоятелно, както и смес на хербицида с обезопасител с формула II. Пролижението се извършва като водна суспензия на изпитваните съединения с 500 л вода на хектар. Нормите на приложение за хербицида са 120/60/30 г/хек, а количеството на обезопасителя е 60 г/хек. 21 дни след приложението става отчитането с помощта на процентна скала. 100 % означава че опитното растение е унищожено, 0 % - никакво фитотоксично действие. От резултатите се вижда, че при използването на обезопасител, предизвиканите от хербицида върху захарната тръстика увреждания, значително се намаляват. Примери за доброто предпазно действие на обезопасителя са показани на таблица В 3:

Таблица В 3:

Хербицид съед. №	обезопасител, г/хек		норма на хербицида г/хек		
			120	60	30
1.01	-		50	30	15
1.01	IIc	60	30	0	0
1.01	IIc	60	25	5	0

Пример В 4: Хербицидно действие преди поникването на растенията

Пластмасови саксии се пълнят с експандиран вермикулит. След това опитните съединения така се прилагат, че крайната им концентрация в хранителната среда да възлиза на 70 ppm. Засаждат се едносеменни и двусеменни опитни растения които се култивират при оптимални условия в климатична камера. След 10 дни става отчитането като се използва деветстепенна скала за оценка (1 = пълно унищожаване, 9 = липса на действие). Оценки като 1 до 4, и особено 1 до 3, означават добро до много добро хербицидно действие.

Примери за добро хербицидно действие на съединенията с формула 1б са показани на таблица В 4:

Таблица В 4: Действие на хербициди с формула 1б преди поникване

Концентрация на емулсията от активно вещество: 70
ppm

Опитно растение активно вещ. №	Nasturtium	Agrostis	Stellaria	Digitaria
1.01	2	2	2	2
1.02	3	3	3	3
1.03	3	3	2	2
1.04	3	3	3	3
1.31	3	3	3	3
1.33	3	3	3	3

30.11.93

1.40	3	3	3	3
1.45	3	3	3	4
1.60	3	3	3	3
1.63	3	3	3	2
1.69	3	3	3	4
1.80	3	3	3	3
1.97	3	3	3	3
1.98	4	3	3	3
1.100	3	3	3	3
1.101	3	3	3	2

Примери за формулиране на активни вещества с формула II или смеси от тях с гербицид с формула I (процентите са тегловни)

<u>I. Емулсионен концентрат</u>	а)	б)	с)
Смес от активни вещества	25 %	40 %	50 %
Са-додецилбензолсулфонат	5 %	8 %	6 %
Рициново масло-полиетиленгликолов			
етер (36 мола етиленов окис)	5 %	-	-
Трибутилфенол- полиетиленгликолов			
етер (30 мола етиленов окис)	-	12 %	4 %
циклохексанон	-	15 %	20 %
ксилолова смес	65 %	25 %	20 %

От тези концентрати, чрез разреждане с вода, могат да се получат емулсии с всяка желана концентрация.

<u>2. Разтвори</u>	а)	б)	с)	д)
Смес от активни вещества	80 %	10 %	5 %	95 %
етиленгликол-монометиллов етер	20 %	-	-	-
полиетиленгликол МГ 400	-	70 %	-	-
N-метил-2-пиролидон	-	20 %	-	-

епоксидирано кокосово масло	-	-	1 %	5 %
бензил (т.к. 160 - 190°C)	-	-	94 %	-

Разтворите са подходящи за микронапково приложение.

<u>3. Гранулати</u>	а)	б)
Смес от активни вещества	5 %	10 %
каолин	94 %	-
високодисперсна силициева киселина	1 %	-
Атапулгит	-	90 %

Активното вещество се разтвара в метиленхлорид и се напръска върху носителя и разтворителя се изпарява под вакуум.

<u>4. Прехове за прашене</u>	а)	б)
Смес от активни вещества	2 %	5 %
високодисперсна силициева киселина	1 %	5 %
тальк	97 %	-
каолин	-	90 %

Чрез добро хомогенизиране на носителите с активното вещество се получава готов за употреба прах за прашене.

<u>5. Умокрящи се прехове</u>	а)	б)	с)
Смес от активни вещества	25 %	50 %	75 %
Na-лигнинисулфонат	5 %	5 %	-
Na-лаурисулфат	3 %	-	5 %
Na-димазобутилнафталисулфонат	-	6 %	10 %
октилфенолполиетиленгликолетер			
(7 - 8 мола етиленов окис)	-	2 %	-
високодисперсна силициева киселина	5 %	10 %	10 %
каолин	62 %	27 %	-

Активното вещество, заедно с добавките се хомогенизира добре и се смесва в подходяща мелница. Получава се умокряем прах, който се суспендира във вода до всяка желана концентрация.

6. Емулгируеми концентрати

Смес от активни вещества	10 %
октилфенолполиетиленгликолетер (4 - 5 мола EO)	3 %
Са-додecilбензолсулфонат	3 %
полиглицолетер на рициновото масло (35 мола EO)	4 %
циклохексанон	30 %
смес от ксилоли	50 %

От този концентрат чрез разреждане с вода може да се получи емулсия с всяка желана концентрация.

7. Прахове за прашене

	а)	б)
Смес от активни вещества	5 %	8 %
Талк	95 %	-
каолин	-	92 %

Получават се готови за употреба прахове за прашене като активното вещество и носителите се омилат в подходяща мелница.

8. Екструдирани гранули

Смес от активни вещества	10 %
Ца-лигнинсулфонат	2 %
карбоксиметилцелулоза	1 %
каолин	87 %

Активното вещество се смесва с добавките, омилта се и се навлажнява с вода. Този смес се екструдира и след това се суши с въздушна струя.

9. Обвити гранули

Смес от активни вещества	3 %
полиетиленгликол (MT 200)	3 %
каолин	94 %

Фино омляното активно вещество се нанася в смесител върху навлажненния с полиетиленгликол каолин равномерно. Така се полу-

чават необразуващи прах обвити гранули.

10. Суспензионен концентрат

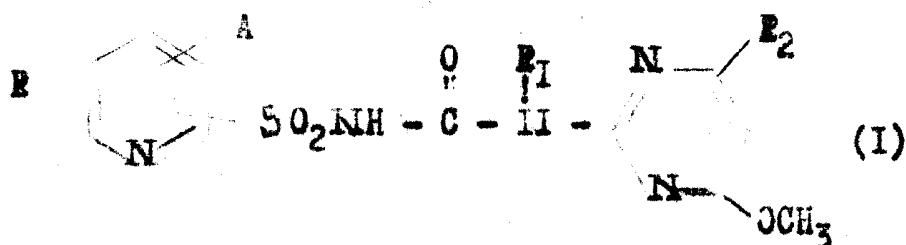
Смес от активни вещества	40 %
етиленгликол	10 %
нонилфенолполиетиленгликолетер(с 15 мола EO)	6 %
Д-α-лигнинисулфонат	10 %
карбоксиметилцелулоза	1 %
37 %-ен воден разтвор на формалдехид	0.2 %
силиконово масло под формата на 75 %-та водна емулсия	0.8 %
вода	32 %

Фино смляното активно вещество се хомогенизира добре със спомагателните вещества. Така се получава суспензионен концентрат, който чрез разреждане с вода, дава суспензии с всяка желана концентрация.

Патентни претенции

1. Средство за селективна борба с плевели в културни растения, характеризиращо се с това, че освен инертни носители и добавъчни вещества, съдържа смес от

а) хербицидно действащо количество на пиридилсулфонилкарбамид с формула I



в която

R означава водород, халоген, C₁₋₄алкил, C₁₋₄алкокси или C₁₋₄алкилно или с халоген, еднократно или многократно заместен C₁₋₄алкил;

R₁ означава водород или метил;

R₂ означава метил или метокси;

A означава -X-R₃ или -N-(R₄)R₅;

R₃ означава C₁₋₆алкил или C₁₋₆алкил, който е еднократно или многократно заместен с C₁₋₆алкокси, C₃₋₆алкенилокси, C₃₋₆алкинил-окси или C₃₋₆циклоалкил, който от своя страна може да е прекъснат от кислород, C₃₋₆алкенил или C₃₋₆алкенил, който е еднократно или многократно заместен с халоген, C₁₋₆алкокси, C₃₋₆алкенилокси или C₃₋₆алкинилокси, C₄₋₆циклоалкил или C₄₋₆циклоалкил който е еднократно или многократно заместен с халоген или C₁₋₆алкокси група или C₃₋₆циклоалкил, който е прекъснат от кислород или C₃₋₆алкинил;

X означава кислород или $S(O)_n$;

n означава 0, 1 или 2;

R_4 означава водород, C_{1-6} алкил или C_{1-6} алкил който енократно или многократно е заместен с халоген, C_{1-6} алкокси, C_{3-6} алкенилокси, C_{3-6} алкинилокси или C_{1-6} алкилтио група;

R_5 означава водород, C_{1-6} алкил или C_{1-6} алкил, който е енократно или многократно заместен с халоген, C_{1-6} алкокси, C_{3-6} алкенилокси, C_{3-6} алкинилокси или C_{1-6} алкилтио група или е $S(O)R_6$ и

R_6 означава водород, C_{1-6} алкил, C_{3-6} циклоалкил, C_{2-6} алкинил или C_{1-6} алкил или C_{3-6} циклоалкил заместен с халоген или C_{1-4} алкокси; C_{2-6} алкенил или C_{2-6} алкенил заместен с халоген; Фенил, бензил, нафтил или OE_{12} , или Фенил, бензил, нафтил заместени с халоген, C_{1-4} алкил, C_{1-4} халогеналкил, C_{1-4} алкокси, C_{1-4} халогеналкокси, C_{3-6} алкенилокси, C_{3-6} алкинилокси, нитро, циано, $COOE_{13}$, $NE_{15}R_{16}$, $C(O)NE_{17}R_{18}$, XE_{20} , $SO_2NE_{21}R_{22}$ или X_2R_{23} ;

R_{12} означава C_{1-6} алкил, C_{1-6} халогеналкил, оксетан-3-ил, C_{4-6} циклоалкил, който от своя страна може да е заместен с халоген, C_{1-4} алкил или C_{1-4} алкокси; Фенил, бензил, нафтил или Фенил, бензил, нафтил заместен с C_{1-4} алкил, C_{1-4} халогеналкил, C_{1-4} алкокси, C_{1-4} халогеналкокси, C_{1-4} алкилтио, C_{1-4} халогеналкилтио, C_{1-4} алкилсулфенил, C_{1-4} алкилсулфинил, нитро, циано, $COOE_{27}$, $NE_{25}R_{26}$, $CONE_{28}R_{29}$ или $SO_2NE_{30}R_{31}$; C_{1-6} алкил заместен с C_{1-4} алкокси, C_{3-6} циклоалкил, циано, $COOE_{24}$ или $CONE_{32}R_{33}$; C_{3-6} алкенил, C_{3-6} халогеналкенил, C_{3-6} алкинил, C_{3-6} халогеналкинил, X_3R_{35} или X_4R_{36} ;

R_{13} означава водород, C_{1-6} алкил, C_{3-6} алкенил, C_{3-6} алкинил или оксетан-3-ил;

R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{21} , R_{22} , R_{25} , R_{26} , R_{28} , R_{29} , R_{30} .

R_{32} и R_{33} , независимо един от друг означават водород, C_{1-4} алкил, C_{3-6} алкенил или C_{3-6} алкинил; или R_{15} и R_{25} независимо един от друг означават групите $-C(O)-X_5-C_{1-4}$ алкил или $-C(O)-C_{1-4}$ -алкил, който от своя страна може да е заместен с халоген; или R_{15} и R_{16} или R_{17} и R_{18} или R_{21} и R_{22} или R_{25} и R_{26} или R_{28} и R_{29} или R_{30} и R_{31} или R_{32} и R_{33} заедно образуват C_{4-5} алкиленова верига, която от своя страна може да е прекъсната чрез кислород или NR_{19} .

R_{19} означава водород, C_{1-4} алкил, C_{3-6} алкенил или C_{3-6} алкинил;

R_{20} и R_{35} независимо един от друг означават C_{1-4} алкил или C_{1-4} халогеналкил;

R_{23} и R_{36} независимо един от друг означават C_{1-4} алкил заместен с $COOR_{34}$;

R_{24} , R_{27} и R_{34} независимо един от друг означават водород или C_{1-4} алкил;

X_1 и X_3 независимо един от друг означават сяра, SO или SO_2 ;

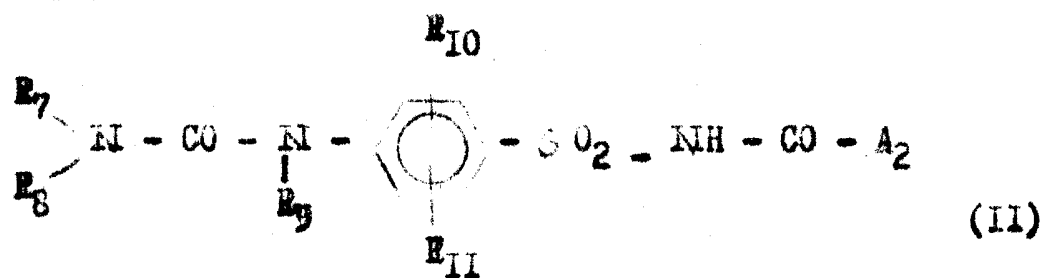
X_2 и X_4 независимо един от друг означават кислород или сяра;

X_5 означава кислород или NR_{37} и

R_{37} означава водород, C_{1-4} алкил, C_{3-6} алкенил или C_{3-6} алкинил; или N-окис или сол на съединение с формула I

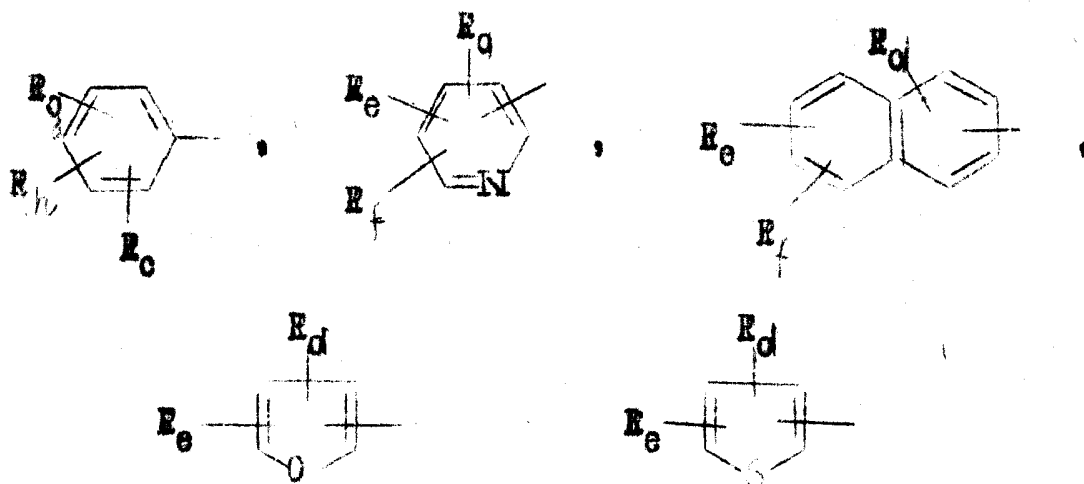
и

б) хербоцид-антагонистично количество на сулфамонилфенилкарбамид с формула II

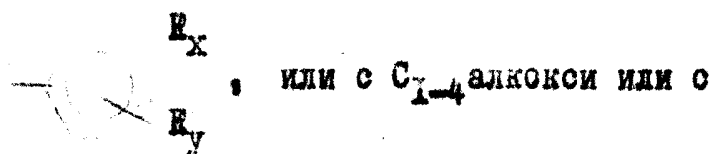


в която

A_2 означава остатък от групата:



R_7 и R_8 независимо един от друг означават водород, C_{1-8} алкил, C_{3-8} циклоалкил, C_{3-6} алкенил, C_{3-6} алкинил,



R_7 и R_8 образуват заедно C_{4-6} алкиленов мост или прекъснат с кислород, сяра, SO , SO_2 , NH или $-N(C_{1-4} \text{ алкил})-$ C_{4-6} алкиленов мост;

R_9 означава водород или C_{1-4} алкил;

R_{10} и R_{11} независимо един от друг означават водород, халоген, циано, нитро, трифлуорметил, C_{1-4} алкил, C_{1-4} алкокси, C_{1-4} алкилтио, C_{1-4} алкилсулфинил, C_{1-4} алкилсулфонил, $-COOR$, $CONR_R R_M$, $-COR_R$, $-SO_2NR_R R_M$ или $-OSO_2-C_{1-4}$ алкил или

R_{10} и R_{11} заедно образуват C_{3-4} алкиленов мост, който може да е

заместен с халоген или C_{1-4} алкил или означава C_{3-4} алкениленов мост, който може да е заместен с халоген или C_{3-4} алкил или представлява бутадиенилов мост, който може да е заместен с халоген или C_{1-4} алкил и

R_9 и R_{10} независимо един от друг означават водород, халоген, C_{1-4} алкил, трифлуорметил, метокси, метилтио или $-COSE$; при което

R_9 означава водород, халоген, C_{1-4} алкил или метокси;

R_{10} означава водород, халоген, нитро, C_{1-4} алкил, C_{1-4} алкокси, C_{1-4} алкилтио, C_{1-4} алкилсулфинил, C_{1-4} алкилсулфонил, $-COOR$ или $-CONR_R R_M$;

R_8 означава водород, халоген, C_{1-4} халогеналкил, C_{1-4} алкил, $-COOR$, трифлуорметил или метокси група или

R_8 и R_9 заедно образуват C_{3-4} алкиленов мост;

R_7 означава водород, халоген или C_{1-4} алкил;

R_X и R_Y независимо един от друг означават водород, халоген, C_{1-4} алкил, C_{1-4} алкокси, C_{1-4} алкилтио, $-COOR_{17}$, трифлуорметил, нитро или циано група;

R_{17} означава водород, C_{1-10} алкил, C_{1-4} алкокси- C_{1-4} алкил, C_{1-4} алкилтио- C_{1-4} алкил, ди- C_{1-4} алкиламино- C_{1-4} алкил, халоген- C_{1-8} алкил, C_{2-8} алкенил, халоген- C_{2-8} алкенил, C_{3-8} алкинил, C_{3-7} циклоалкил, халоген- C_{3-7} циклоалкил, C_{1-8} алкилкарбонил, арилкарбонил, C_{3-7} циклоалкилкарбонил, бензоил, който не е заместен или е заместен във фениловия пръстен с еднакви или различни до три заместителя като халоген, C_{1-4} алкил, халоген- C_{1-4} алкил, халоген- C_{1-4} алкокси или C_{1-4} алкокси групи; или фурил, тиенил или C_{1-4} заместен с фенил, халогенфенил, C_{1-4} алкилфенил, C_{1-4} алкоксифенил, халоген- C_{1-4} алкилфенил, халоген- C_{1-4} алкоксифенил, C_{1-6} алкоксикарбонил, C_{1-4} алкокси- C_{1-8} алкоксикарбонил, C_{3-8} алкенилоксикарбонил, C_{3-8}

алкенилоксикарбонил, C_{3-8} алкинилоксикарбонил, C_{1-8} алкилтиокарбонил, C_{3-8} алкилтиокарбонил, C_{3-8} алкинилтиокарбонил, карбамоил, моно- C_{1-4} алкиламинокарбонил, ди- C_{1-4} алкиламинокарбонил или фениламинокарбонил, който не е заместен или е заместен при фениловия пръстен еднакво или различно до три пъти с халоген, C_{1-4} алкил, халоген- C_{1-4} алкил, халоген- C_{1-4} алкокси или C_{1-4} алкокси или еднократно с циано или нитро група, или диоксалан-2-ил, който не е заместен или е заместен с един или два алкилови остатъка съдържащи C_{1-4} , или диоксан-2-ил, който не е заместен или еднократно или двукратно е заместен с C_{1-4} алкилови остатъка, или C_{1-4} алкил, който е заместен с циано, нитро, карбоксил или C_{1-8} алкилтио- C_{1-8} алкоксикарбонил.

R_j , R_k и R_l независимо един от друг означават водород или C_{1-4} алкил;

R_k и R_l образуват заедно C_{4-6} алкиленов мост или чрез кислород, NH или $-N(C_{1-4} \text{ алкил})-$ прекъснат C_{4-6} алкиленов мост и

R_l означава C_{1-4} алкил, фенил или с халоген, C_{1-4} алкил, метокси, нитро или трифлуорметил заместен фенил;

или сол на съединението с формула II.

2. Средство съгласно претенция 1, характеризиращо се с това, че R_6 означава водород, C_{1-6} алкил или C_{3-6} циклоалкил.

3. Средство съгласно претенция 1, характеризиращо се с това, че

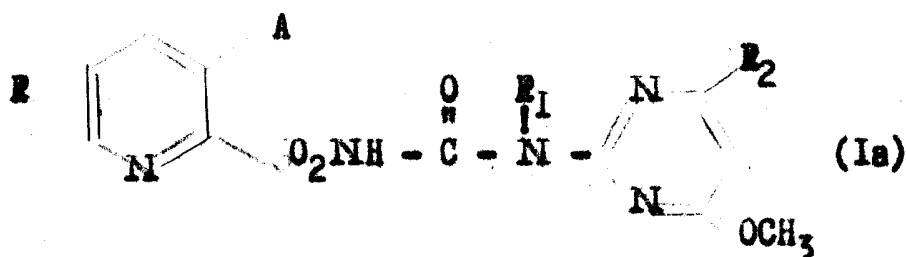
R_3 означава C_{1-6} алкил или C_{1-6} алкил, който може еднократно или многократно да е заместен с халоген, C_{1-6} алкокси, C_{3-6} алкенилокси, C_{3-6} алкинилокси или C_{3-6} циклоалкил, който от своя страна може да е прекъснат от кислород, C_{3-6} алкенил или C_{3-6} алкенил който е еднократно или многократно заместен с халоген, C_{1-6} алкокси, C_{3-6} алкенилокси или C_{3-6} алкинилокси, C_{4-6} циклоалкил или

C_{4-6} циклоалкил, който е еднократно или многократно заместен с халоген или C_{1-6} алкоком група или да е прекъснат чрез кислород, или C_{3-6} алкинил и

R_6 означава водород или C_{1-6} алкил.

4. Средство съгласно претенция 1, характеризиращо се с това, че R_6 означава водород, C_{1-6} алкил, C_{3-6} циклоалкил, C_{2-6} алкинил или C_{1-6} или C_{3-6} циклоалкил заместени с халоген или C_{1-4} алкокси група; C_{2-6} алкенил или C_{2-6} заместен с халоген.

5. Средство съгласно претенция 1, характеризиращо се с това, че съдържа съединение с формула Ia:



в които A, R, R_1 , R_2 и R_3 имат посочените в претенция 1 значения.

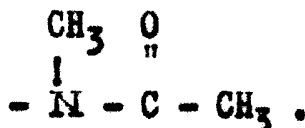
6. Средство съгласно претенция 5, характеризиращо се с това, че R означава водород,

7. Средство съгласно претенция 5, характеризиращо се с това, че A означава $-X-R_3$.

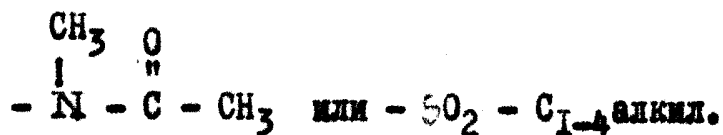
8. Средство съгласно претенция 5, характеризиращо се с това, че A означава $-N-(R_4)R_5$.

9. Средство съгласно претенция 5, характеризиращо се с това, че R_5 означава $C(O)R_6$.

10. Средство съгласно претенция 5, характеризиращо се с това, че R и R_1 означават водород и A представлява дифлуорметокси или групата

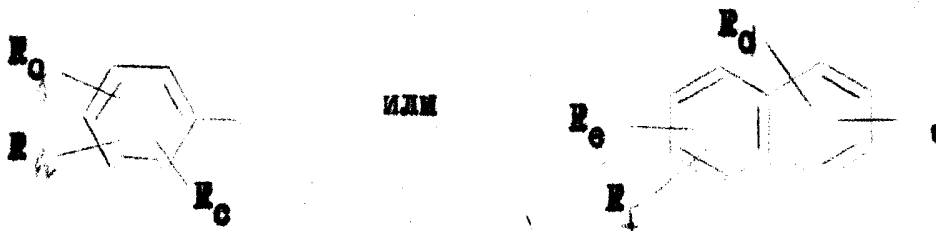


11. Средство съгласно претенция 6, характеризиращо се с това, че E и E_I означават водород и A представлява групата



12. Средство съгласно претенция 1, характеризиращо се с това, че в съединението с формула II

A_2 означава остатък с формула



в която:

E_g и E_h независимо един от друг означават водород, халоген, C_{1-4} алкил, трифлуорметил, метоксигрупа, метилтио или COOR , при което

E_c означава водород, халоген, C_{1-4} алкил или метоксигрупа,

E_d означава водород, нитро, C_{1-4} алкил, C_{1-4} алкокси, C_{1-4} -алкилтио, C_{1-4} алкилсулфинил, C_{1-4} алкилсулфонил, $-\text{COOR}$ или $-\text{CONH}_2$.

E_e означава водород, халоген, C_{1-4} алкил, $-\text{COOR}$, трифлуорметил или метоксигрупа, или E_d и E_e заедно образуват C_3 или C_4 алкиленов мост,

E_f означава водород, халоген или C_{1-4} алкил,

E_g , E_h и E_i независимо един от друг означават водород или C_{1-4} алкил и

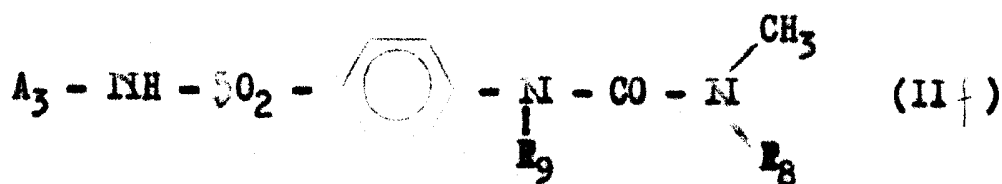
E_k и E_l заедно образуват C_{4-6} алкиленов мост или чрез кислород, NH или $-\text{N}(\text{C}_{1-4}\text{алкил})-$ прекъснат C_{4-6} алкиленов мост.

13. Средство съгласно претенция 12, характеризиращо се с това, че при съединенията с формула II, E_c , E_d , E_e , E_g и E_h неза-

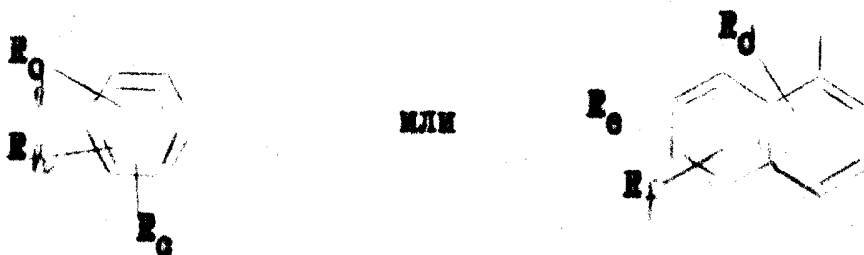
висимо един от друг означават водород, C_{1-4} алкил или метокси група.

14. Средство съгласно претенция 1, характеризиращо се с това, че в съединенията с формула II, R_{10} и R_{11} означават водород.

15. Средство съгласно претенция 5, характеризиращо се с това, че съдържа съединение с формула II:



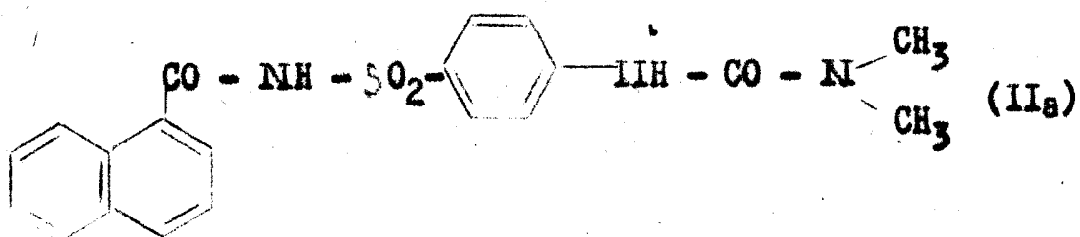
в която R_8 и R_9 имат значенията посочени във формула II в претенция 1 и A_3 означава групите



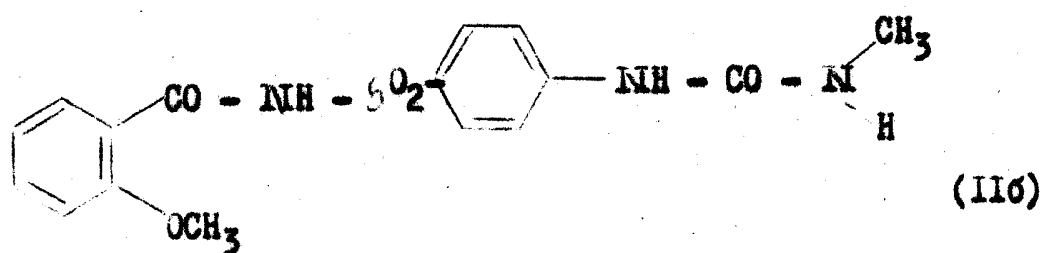
16. Средство съгласно претенция 15, характеризиращо се с това, че при съединенията с формула II', R_8 и R_9 означават водород или метилова група.

17. Средство съгласно претенция 1, характеризиращо се с това, че ^всъединенията с формула II R_9 , R_{10} и R_{11} означават водород.

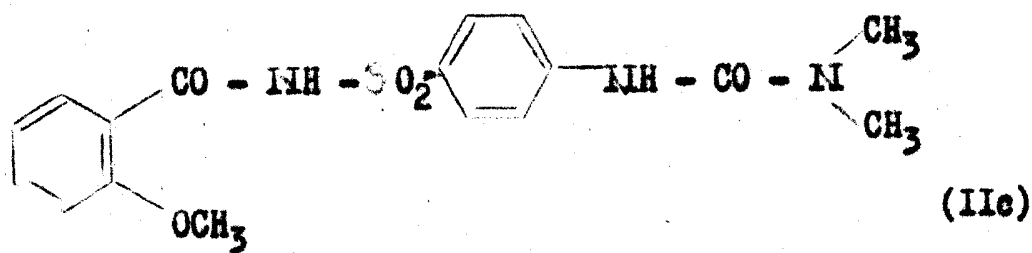
18. Средство съгласно претенция 5, характеризиращо се с това, че като съединение с формула II съдържа съединение с формула IIa



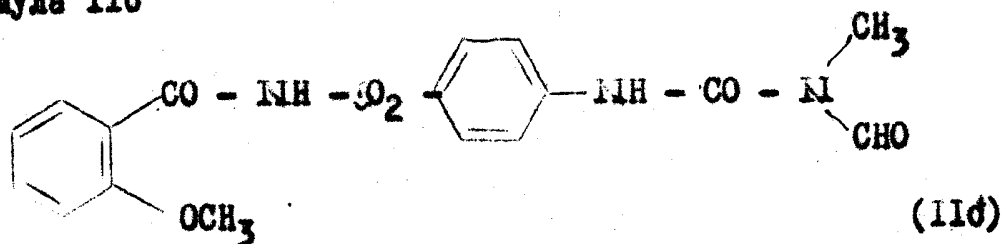
или с формула IIб



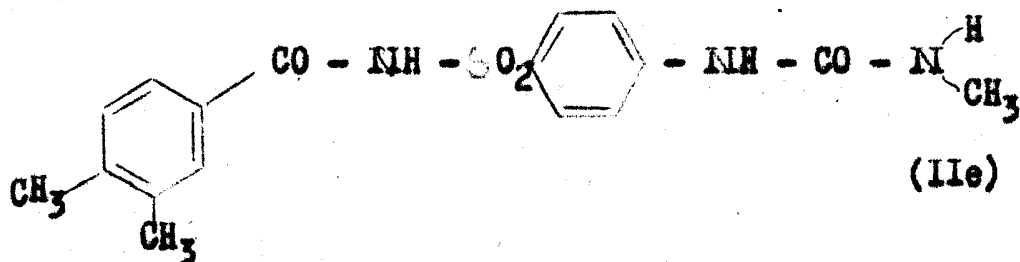
или с формула IIс



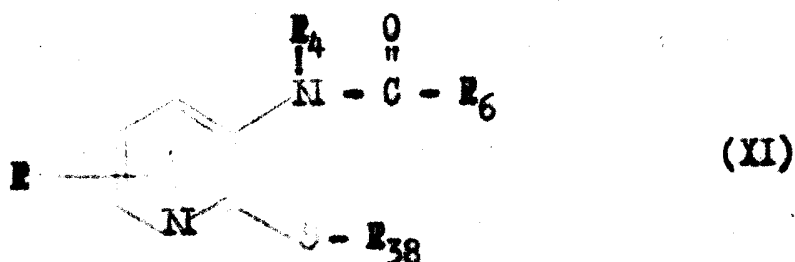
или с формула IIд



или с формула IIе

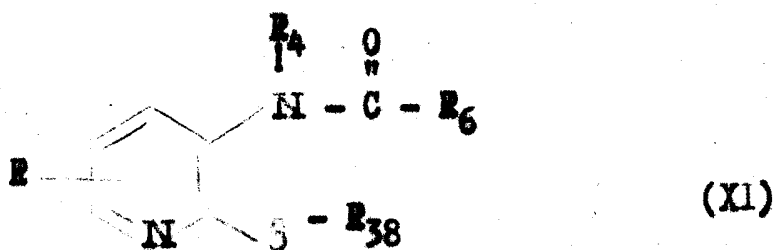


19. Съединения с формула XI

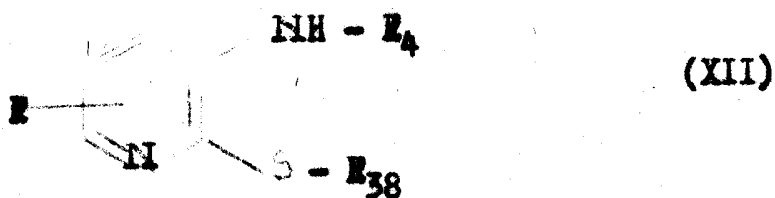


в която R, R₄ и R₆ имат значенията посочени при формула I в претенция I и R₃₈ означава бензил, метоксиметил или изопропилова група.

20. Метод за получаване на съединения с формула XI,



в която R, R₄ и R₆ имат посочените при формула I в претенция I значения и R₃₈ означава бензил, метоксиметил или изопропил, характеризиращ се с това, че съединение с формула XII



в която R и R₄ имат значенията посочени при формула I в претенция I и R₃₈ означава бензил или изопропил, взаимодейства в призеждането на база със съединение с формула VI



в която R₅ означава групата C(O)-R₆, R₆ има значенията посочени

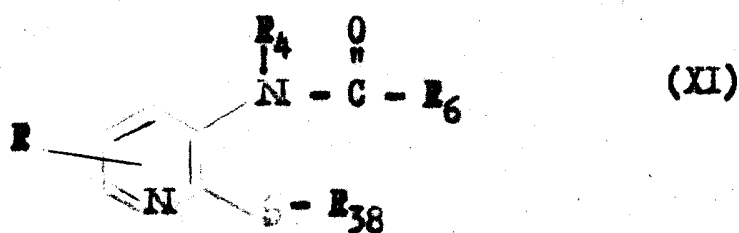
при формула I в претенция I значения и Z означава отцепваща се група.

21. Метод за селективна борба с плевели и треви в културни растения, характеризира се с това, че културите, тяхния посевен материал или площта на която се отглеждат, се третира едновременно или независимо по време с ефективно количество хербицид с формула I, съгласно претенция I и хербицид-антагонистично количество от съединение с формула II, съгласно претенция I.

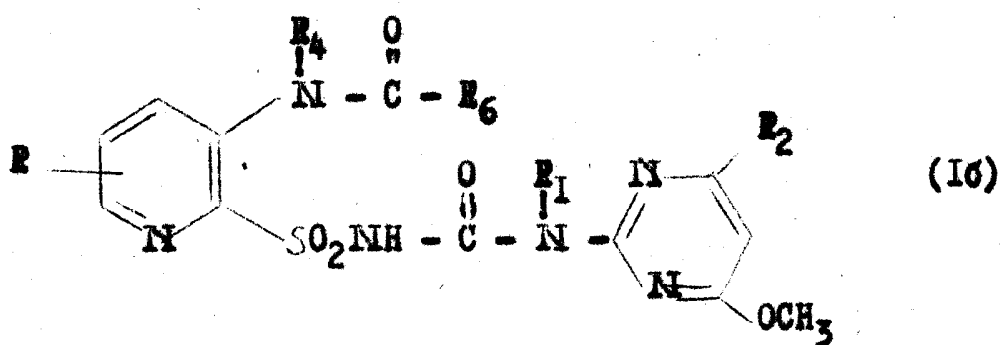
22. Метод съгласно претенция 21, характеризира се с това, че културните растения, тяхни части или площите върху които се култивират, се третират с 0.001 до 2 кг/хек със съединение с формула I, съгласно претенция I и с количество от 0.005 до 0.5 кг/хек със съединение с формула II, съгласно претенция I.

23. Метод съгласно претенция 21, характеризира се с това, че се използва за селективна борба с плевели и треви в култури от царевича и захарна тръстика.

24. Приложение на съединения с формула XI



в която R, R₄ и R₆ имат значенията посочени при формула I в претенция I и R₃₈ означава бензил, метоксиметил или изопропил, характеризира се с това че се използва като междинно съединение при получаването на сулфонилкарбамиди с формула I б



в която R, R₁, R₂, R₄ и R₆ имат значенията посочени при формула I в претенция I.