

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) **BG**

(11) **64949 B1**

(51) Int.Cl.

C 07 C 317/24 (2006.01)

A 01 N 35/06 (2006.01)

A 01 N 41/10 (2006.01)



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 105395

(22) Заявено на 30.03.2001

(24) Начало на действие
на патента от: 09.09.1999

Приоритетни данни

(31) 19846792.3 (32) 10.10.1998 (33) DE

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 12 на 29.12.2001

(45) Отпечатано на 31.10.2006

(46) Публикувано в бюлетин № 10
на 31.10.2006

(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприетател(и):

AVENTIS CROPSCIENCE GMBH, 65929
FRANKFURT (DE)

(72) Изобретател(и):

Andreas Van Almsick
Oberursel

Lothar Willms
Hofheim

Thomas Auler
Kelsterbach

Hermann Bieringer
Eppstein

Christopher Rosinger
Hofheim (DE)

(74) Представител по индустриална
собственост:

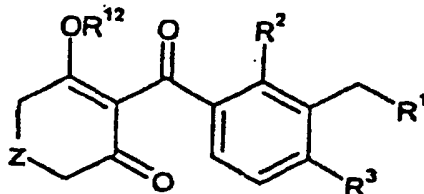
Георги Цветанов Перев, 1124 София,
ул. "Леонардо да Винчи" 3

(86) № и дата на РСТ заявка:
РСТ/EP1999/006627, 09.09.1999

(87) № и дата на РСТ публикация:
WO2000/021924, 20.04.2000

(54) БЕНЗОИЛЦИКЛОХЕКСАНДИОНИ, МЕТОД ЗА ТЯХНОТО ПОЛУЧАВАНЕ И ПРИЛОЖЕНИЕТО ИМ КАТО ХЕРБИЦИДИ И РЕГУЛАТОРИ НА РАСТЕЖА НА РАСТЕНИЯТА

(57) Бензоилциклохександионите имат обща формула



Изобретението се отнася и до метод за тяхното получаване и приложението им като хербициди и регулатори на растежа на растения.

10 претенции

BG 64949 B1

**(54) БЕНЗОИЛЦИКЛОХЕКСАНДИОНИ,
МЕТОД ЗА ТЯХНОТО ПОЛУЧАВАНЕ И
ПРИЛОЖЕНИЕТО ИМ КАТО ХЕРБИЦИДИ
И РЕГУЛАТОРИ НА РАСТЕЖА НА РАСТЕ-
НИЯТА**

Област на техниката

Изобретението се отнася до техническата област на хербицидите и регулаторите на растежа на растенията, по-специално до хербицидите за селективна борба с плевели и треви в полезни растителни култури.

Предшестващо състояние на техниката

От различни публикации е известно вече, че определени бензоилциклохександиони, сред които и такива, които имат например остатък, свързан чрез мост в 3-та позиция на фениловия пръстен, притежават хербицидни свойства. Така в JP-A 08 020554 са описани такива бензоилциклохександиони, които в споменатата позиция имат заместен феноксиметиллов остатък. JP-A 02 00222 описва бензоилциклохександиони, които също така имат остатък, свързан чрез мост в споменатата 3-та позиция, при което този мост съдържа най-малко един атом от групата, състояща се от кислород, сяра и азот. WO1999/010327, WO1999/007688 и WO1999/003845 описват бензоилциклохександиони, които в 3-та позиция имат хетероциклен радикал, свързан посредством въглеродна верига, която в случая на WO1999/007688 е също прекъсната от хетероатоми.

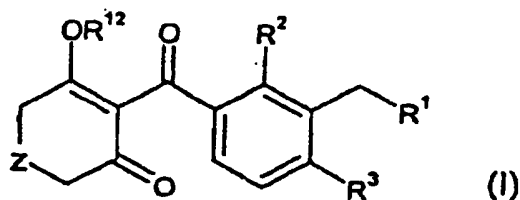
Използването на известните от тези публикации бензоилциклохександиони, е често свързано обаче в практиката с недостатъци. Така хербицидната или регулиращата растежа на

растенията активност на известните съединения не е винаги задоволителна или ако хербицидната активност е задоволителна се наблюдава нежелано увреждане на полезните растения.

Техническа същност на изобретението

Задача на настоящото изобретение е осигуряването на съединения, които имат хербицидно и регулиращо растежа на растенията действие и които преодоляват известните от предшестващото ниво на техниката недостатъци.

Задачата се решава с бензоциклохександиони, заместени специфично в 3-та позиция на фениловия пръстен, с общата формула



където заместителите и символите имат следните значения:

R¹ означава халоген-(C₁-C₆)-алкокси, (C₃-C₈)-циклоалкокси, арил-(C₁-C₆)-алкокси, 2-тетрахидрофуранилметокси, 2-тетрахидропиранилметокси, етоксietоксietокси, метоксietоксietокси или циклопропилметокси;

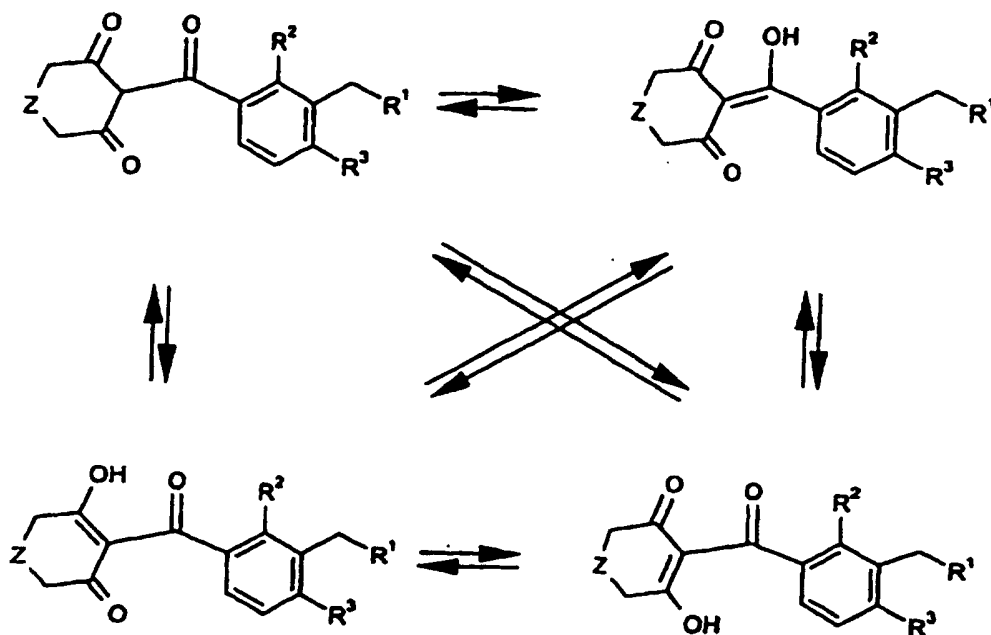
R² означава халоген;

R³ означава (C₁-C₆)-алкилсулфонил;

R¹² означава водород или бензоил и Z означава CH₂, CH(CH₃) или C(CH₃)₂.

Много съединения съгласно изобретението с общата формула (I), могат да бъдат в различни тавтомерни структури, в зависимост от външните условия като разтворител и рН.

В случай където OR¹² е хидрокси, са възможни следните тавтомерни структури:



В зависимост от вида на заместителите, съединенията с общата формула (I) съдържат един кисел протон, който може да бъде отстранен чрез взаимодействие с база. Подходящи бази са, например на алкални метали, като литий, натрий и калий, алкалоземни метали, като калций и магнезий, амоняк и органични амини. Такива соли представляват също предмет на изобретението.

Във формула (I) и всички следващи формули верижните, въглеродсъдържащи остатъци като алкил, алкокси, халогеналкил, халогеналкокси могат да бъдат линейни или разклонени. Ако не е посочено нещо друго, при тези остатъци се предпочитат нисши въглеродни структури, например с 1 до 6 C-атоми съответно, при ненаситените групи - с 2 до 4 въглеродни атоми. Алкилови остатъци, даже и в словосъчетания като алкокси, халогеноалкил и т. н., означават например, метил, етил, n- или изопропил, n-, изо-, трет- или 2-бутил, пентили, хексили, като n-хексил, изохексил и 1,3-диметилбутил, хептили, като n-хептил, 1-метилхексил и 1,4-диметилпентил.

Циклоалкил означава карбоциклена, наситена пръстенна система с три до осем въглеродни атоми, например циклопропил, циклопентил или циклохексил.

Халоген означава флуор, хлор, бром или йод. Халогеноалкил, -алкенил и -алкинил означават алкил, алкенил или алкинил, частич-

20 но или напълно заместени с халоген, за предпочитане с флуор, хлор и/или бром, по-специално с флуор или хлор, например CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CF_3 , CF_2 , CH_2 , FCHCl , CCl_3 , CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; халогеноалкокси означава например, 25 OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$, OCH_2CF_3 и $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; същото се отнася за халогеноалкенил и други остатъци заместени с халоген.

Арил означава ароматен моно- или полициклен въглеродороден остатък, например 30 фенил, нафтил, бифенил или фенантрил.

В зависимост от вида и свързването на заместителите, съединенията с общата формула I могат да бъдат под формата на стереоизомери. Ако например има една или няколко алкенилови групи могат да се появят диастереоизомери. Ако например има един или няколко асиметрични въглеродни атоми, могат да се появят енантиомери и диастереоизомери. Стереоизомерите могат да се получат от смесите, 40 утаени при получаването, по известни методи за разделяне, например чрез хроматографски методи за разделяне. По същия начин, стереоизомери могат да бъдат получени селективно при използване на стереоселективни реакции, 45 при използване на оптично активни изходни вещества и/или помощни вещества. Изобретението се отнася също до всички стереоизомери и техни смеси, които се обхващат от общата формула I, но не са специфицирано дефинирани.

Предпочитат се съединения с общата формула (I), където

R¹ означава халоген-(C₁-C₆)-алкокси, (C₃-C₈)-циклоалкокси, бензилетокси, 2-тетра-
5 гидрофуранилметокси, 2-тетраhydroпиранил-
метокси, етоксietоксиетокси, метоксиетокси-
етокси или циклопропилметокси;

R² означава халоген;

R³ означава метилсулфонил;

R¹² означава водород и

Z означава CH₂.

Особено предпочитани съединения с об-
щата формула (I) са тези, където

R¹ означава 2,2,2-трифлуороетокси, 2,2-
дифлуороетокси, 3,3,3,2,2,-пентафлуоропро-
15 покси, циклопентокси, циклобутилокси, цик-
лопропилметокси, бензилетокси, 2-
тетраhydroфуранилметокси, 2-тетраhydro-пира-
нилметокси, етоксietоксиетокси, метоксиеток-
сиетокси или циклопропилметокси.

По-специално се предпочитат съединения
с общата формула (I), където

R¹ означава 2,2,2-трифлуороетокси, 2,2-
дифлуороетокси, 3,3,3,2,2,-пентафлуоропро-
25 покси, бензилетокси, 2-тетраhydroфуранил-

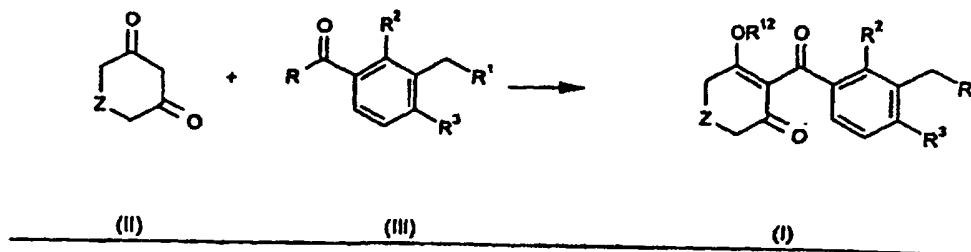
метокси, 2-тетраhydroпиранилметокси, еток-
сиетоксиетокси или метоксиетоксиетокси.

Във всички по-долу споменати форму-
ли, заместителите и символите, ако не е де-
финирано друго, имат същото значение както
е описано под формула (I).

В зависимост от значението на замести-
телите, съединенията съгласно изобретението
могат да бъдат получени, например, по един
или няколко от методите, дадени в следващи-
те схеми.

Съединения с общата формула (I) съг-
ласно изобретението се получават чрез взаи-
модействие, представено в схема 1, на съе-
динение с общата формула (II) със съедине-
ние с общата формула (III), където R означа-
ва хидрокси, хлор, бром или циано. При то-
ва, съединението с общата формула (II) взаи-
модества директно с (III) в случай, когато
R=хидрокси, в присъствието на дехидратиращи
средства, като DCC, или в случая на
R=хлор или бром, в присъствие на базичен
катализатор и източник на цианид, или в слу-
чая на R=циано, в присъствие на базичен ка-
25 тализатор. Тези методи са описани, например,
в EP-A 0 369 803 и EP-B 0 283 261.

Схема 1:

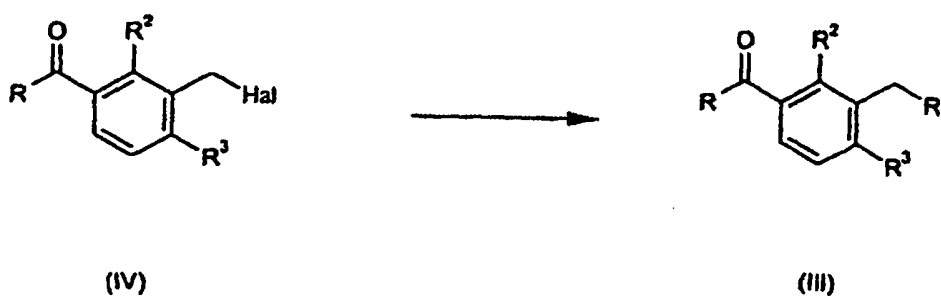


Дикарбонилните съединения с общата
формула (II) или се намират в търговската мре-
40 жа или могат да се получат по известни мето-
ди. Такива методи са известни, например, от
EP-A 0 283 261, Tetrahedron Lett. 32, 3063
(1991), J. Org. Chem. 42, 2718, (1977), Helv.
Chim. Acta. 75, 2265 (1992), Tetrahedron Lett. 45
28, 551 (1987), Tetrahedron Lett. 32, 6011 (1991,
Chem. Lett. 551, 1981, Heterocycles 26, 2611
(1987).

Съединения с горе споменатата форму-
ла (III) могат да се получат по известни мето-
ди от съединения с общата формула (III), в
които R е хидрокси или алкокси.

Съединения с общата формула (III) в ко-
ято R¹ означава алкокси, могат да се получат
например съгласно схема 2 от съединения с
общата формула (IV) в които Hal означава ха-
логен.

Схема 2:

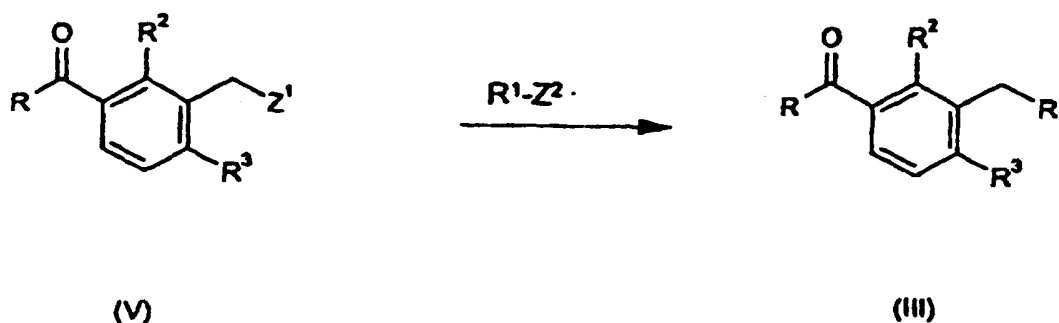


2.1 Съединения с общата формула (III) могат да се получат чрез катализирана с база реакция със съединения R¹-H, като алкохоли, тиаалкохоли, амиди, амини, хетероаромати, хетероцикли. Такива реакции са известни, например, от J. C. Chem. Res., Synop. 1994, 174, Tetrahedron Lett. 27, 279 (1986), J. Org. Chem. 55, 6037 (1990), J. Org. Chem. 54, 3757(1989).

2.2 Съединения с общата формула (III) се получават също така чрез реакция с органолитиеви съединения с общата формула R¹-Li. Такива реакции са известни, например, от Synth. Commun. 18, 1035, (1988), J Org. Chem. 46, 3132, (1981).

Съединения с общата формула (III) се получават също съгласно схема 3 чрез катализирана с база реакция на съединение с общата формула (V), където Z¹ е OH, SH, NH-алкил, NH-арил или NH-хетероарил, със съединения с общата формула R¹-Z² които могат да се доставят от търговската мрежа или могат да се получат по известни методи, където Z² е отцепваща се група, като халоген, фенокси или алкилсулфонил. Такива реакции са известни, например, от Synthesis 1980, 573, Tetrahedron Lett. 37, 4065 (1996).

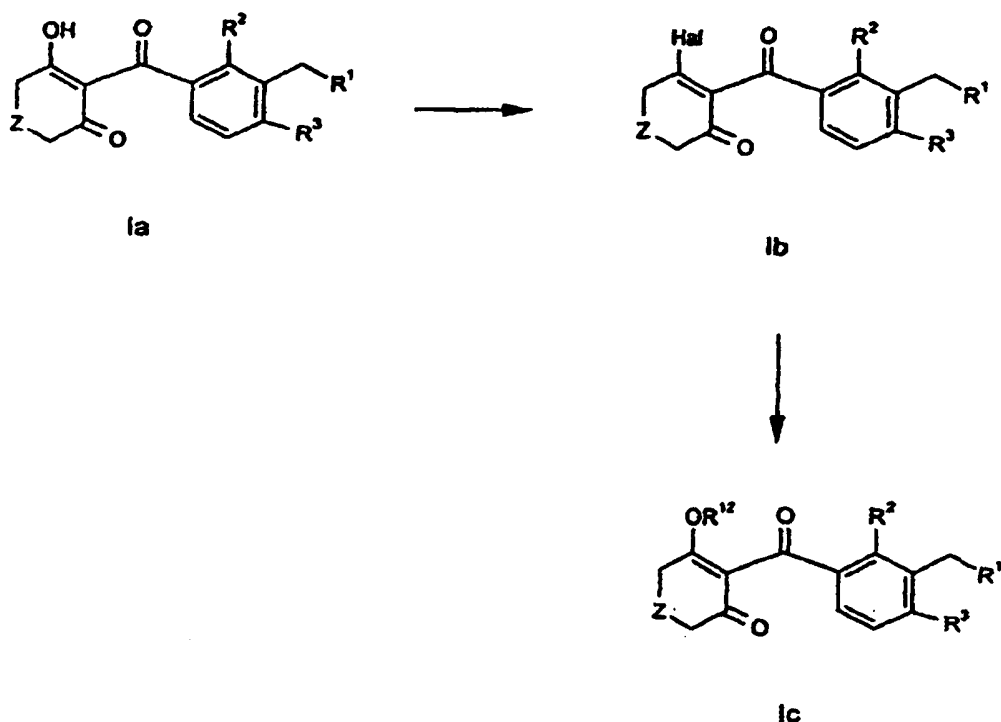
Схема 3:



Представеното в схема 4 взаимодействие на съединение с общата формула (1a) с халогениращо средство като оксалилхлорид или оксалилбромид, води до съединения с общата формула (1b) съгласно изобретението, които

могат ако е необходимо, да взаимодействат с нуклеофили евентуално при базична катализа. Такива реакции са описани, например, в Synthesis 12, 1287 (1992).

Схема 4:



Съединенията с общата формула (I) съгласно изобретението имат отлично хербицидно действие срещу широк спектър икономически важни едно- и двуседелни вредни растения. Активните вещества действат ефикасно и срещу многогодишни плевели, които поникват от ризоми, коренища, или други многогодишни органи и се унищожават трудно. При това, не е важно, дали веществата се прилагат преди сеитба, преди покълване или след покълване. По-подробно могат да се споменат като примери някои представители на едно- и двуседелните плевели, които могат да се контролират чрез съединенията съгласно изобретението, без от това споменаване да следва някакво ограничение върху определени видове.

Сред едноседелните видове плевели, върху които активните вещества действат ефикасно, са например, *Avena*, *Lolium*, *Alopecurus*, *Phalaris*, *Echinochloa*, *Digitaria*, *Setaria* както и видове *Cyperus* от групата на едногодишните, а от многогодишните видове - *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata* и *Sorghum* и също многогодишни видове *Cyperus*.

При двуседелните видове плевели спектърът на действие се простира върху видове като, например, *Galium*, *Viola*, *Veronica*, *Lamium*, *Stellaria*, *Amaranthus*, *Sinapis*, *Ipomoea*,

Matricaria, *Abutilon* и *Sida* от групата на едногодишните и *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* и *Artemisia* при многогодишните плевели.

Вредни растения, появяващи се при специфичните условия на култивиране при ориза, като, например, *Echinochloa*, *Sagittaria*, *Alisma*, *Eleocharis*, *Scirpus* и *Cyperus*, също се унищожават отлично от активните вещества съгласно изобретението.

Ако съединенията съгласно изобретението се прилагат върху повърхността на почвата преди покълването, то поникването на плевелните кълнове напълно се предотвратява или плевелите поникват до стадий на семеделен лист, след което спират растежа си и след три до четири седмици напълно загиват. Когато активните вещества се прилагат върху зелените части на растението след повикване, също много бързо настъпва драстично спиране на растежа след третиране и плевелите остават в стадия на растеж, в който е станало третирането, или загиват изцяло след известно време, като по този начин много рано и трайно се премахва вредната за културните растения конкуренция на плевелите.

Въпреки че съединенията съгласно изобретението проявяват отлично хербицидно действие спрямо едно- и двуседелни плевели,

културни растения на икономически важни култури като, например, пшеница, ечемик, ориз, царевица, захарно цвекло, памук и соя, се увреждат незначително или изобщо не се увреждат. Поради тези причини настоящите съединения са много подходящи за селективна борба срещу нежелан растеж в селскостопански култури или декоративни растения.

Въз основа на техните хербицидни и регулиращи растежа на растенията свойства активните вещества могат да се използват и за борба срещу вредни растения в култури на известни или предстоящи генотехнически модифицирани растения. По принцип трансгенните растения се отличават с особено благоприятни свойства, например с резистентност спрямо определени пестициди, преди всичко спрямо определени хербициди, резистентност спрямо болести по растенията или причинителите на болести по растенията като определени насекоми или микроорганизми като гъби, бактерии или вируси. Други специални свойства се отнасят, например, до реколтата по отношение на количество, качество, съхраняване, състав и специфични съставки. Известни са трансгенни растения с повишено съдържание на нишесте или променено качество на нишестето или такива с друго съдържание на мастни киселини в реколтата.

Предпочита се прилагането на съединенията с общата формула (I) съгласно изобретението или техни соли в икономически значими трансгенни култури на полезни или декоративни растения, например на зърнени растения като пшеница, ечемик, ръж, овес, просо, ориз, маниока и царевица или също култури на захарно цвекло, памук, соя, рапица, картофи, домати, грах и други видове зеленчуци.

Съединенията с общата формула (I) могат да се прилагат предимно като хербициди в култури на полезни растения, които са резистентни или са генетично направени резистентни спрямо фитотоксичното действие.

Традиционни начини за получаване на нови растения, които спрямо досега съществуващите растения проявяват модифицирани свойства, се състоят, например, в класическите методи на отглеждане и създаването на мутанти. Нови растения с променени свойства могат да се създават алтернативно с помощта

на генотехнически методи (виж например EP-A-0221044, EP-A-0131624). В много случаи са описани, например

5 - генотехнически изменения на културни растения с цел модификация на синтезираното в растенията нишесте (например, WO 1992/011376, WO 1992/014827, WO 1991/019806),

10 - трансгенни културни растения, които са резистентни спрямо определени хербициди от типа глуфосинат (сравни например EP-A-0242236, EP-A-242246) или глифосат (WO 1992/000377) или сулфониурей (EP-A-0257993, US-A-5013659),

15 - трансгенни културни растения, например памук, способни да произвеждат *Bacillus thuringiensis*-токсини (Bt-токсини), които правят растенията резистентни спрямо определени вредители (EP-A-0142924, EP-A-0193259),

20 - трансгенни културни растения с модифициран състав на мастни киселини (WO 1991/013972).

25 По принцип са известни много молекулярнобиологични техники, с които могат да се получат нови трансгенни растения с променени свойства; виж например Sambrook et al., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; или Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 или Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

30 За такива генотехнически манипулации могат да се вкарват молекули на нуклеинови киселини в плазмиди, които позволяват мутагенеза или секвенциална промяна чрез рекомбинация на ДНК-секвенции. С помощта на гореспоменатите стандартни методи могат, например, да се сменят бази, да се отстраняват частични секвенции или да се вмъкват естествени или синтетични частични секвенции. За свързването на ДНК-фрагментите помежду им, към фрагментите могат да се прикрепят адаптери или линкери.

35 40 45 50 Получаването на растителни клетки с намалена активност на генен продукт може да се постигне, например, чрез експресиране най-малко на една съответна антисенс-РНК, една сенс-РНК за постигане на косупресивен ефект или чрез експресиране най-малко на един съответно конструиран рибозим, който

разцепва специфично транскрипти на гореспоменатия генен продукт.

За тази цел могат да се използват както ДНК-молекули, които обхващат цялата кодираща секвенция на един генен продукт, включително евентуални фланкиращи секвенции, така и ДНК-молекули, които обхващат само части на кодиращата секвенция, като тези части трябва да са достатъчно дълги, за да предизвикат в клетките един антисенс-ефект. Възможно е да се използват и ДНК-секвенции, които имат висока степен на хомоложност към кодиращите секвенции на един генен продукт, но не са напълно идентични.

При експресирането на молекули на нуклеинови киселини в растения, синтезираният протеин може да е локализиран във всеки произволен участък на растителната клетка. За да се постигне, обаче, локализация в определен участък, кодиращият регион, например, може да бъде свързан с ДНК-секвенции, които осигуряват локализирането в определен участък. Подобни секвенции са известни на специалистта (виж например Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 96-106).

Трансгенните растителни клетки могат чрез известни техники да се регенерират до цели растения. При трансгенните растения може да се касае по принцип за растения от произволен растителен вид, т.е. както за едноседелни, така и за двуседелни растения.

Така могат да се получат трансгенни растения, които имат променени свойства чрез свърхекспресия, потискане или инхибиране на хомоложни (= естествени) гени или генни секвенции или чрез експресия на хетероложни (= чужди) гени или генни секвенции.

Съединенията съгласно изобретението могат да се използват предимно в трансгенни култури, които са резистентни спрямо хербициди от групата на сулфонилуреи, амониев глюфосинат или изопропиламониев глифосат и подобни активни вещества.

При използването на активните вещества съгласно изобретението в трансгенни култури освен ефектите, които се наблюдават при другите култури, се появяват често пъти ефекти, които са специфични за прилагането в съ-

ответната трансгенна култура, например един променен или специално разширен спектър на плевели, които могат да се унищожават, променени разходни количества, които могат да се използват за третирането, предимно добра възможност за комбиниране с хербицидите, спрямо които трансгенната култура е резистентна, както и повлияване на растежа и добива на трансгенните културни растения.

Затова предмет на изобретението е също използването на съединенията съгласно изобретението като хербициди за борба с вредни растения в трансгенни културни растения.

Освен това веществата съгласно изобретението показват превъзходни свойства за регулиране растежа при културни растения. Те се намесват регулиращо в обмяната на веществата на растенията и по този начин могат да се използват за целенасочено повлияване на веществата в растенията и за улесняване прибирането на реколтата като, например, чрез предизвикване на изсушаване и задържане на растежа. По-нататък те са подходящи също за генерално управление и задържане на нежелан вегетативен растеж, без при това да се унищожават растенията. Задържането на вегетативния растеж играе важна роля при много едно- и двуседелни култури, тъй като по този начин лагеруването може да се намали или изцяло да се предотврати.

Съединенията съгласно изобретението могат да се прилагат под формата на прахове за пръскане, емулгируеми концентрати, разтвори за пръскане, препарати за прашене или гранулати в обичайните формулировки. Затова предмет на изобретението са също така хербицидни и регулиращи растежа на растенията препарати, които съдържат съединения с формула (I).

Съединенията с формула (I) могат да се формулират по различен начин според това какви биологични и/или физико-химични параметри са зададени. Като възможности за формулировки се имат предвид, например: прахове за пръскане (WP), водоразтворими прахове (SP), водоразтворими концентрати, емулгируеми концентрати (EC), емулсии (EW) като емулсии на масло във вода и на вода в масло, разтвори за пръскане, суспензионни концентрати (SC), дисперсии на маслена или

водна основа, масленосмесими разтвори, капсулни суспензии (CS), препарати за прашене (DP), обеззаразители, гранулати за разпръскване и почвено приложение, гранулати (GR) под формата на микрогранулати, гранулати за разпръскване, хигроскопични гранулати и адсорбционни гранулати, вододиспергируеми гранулати (WG), водоразтворими гранулати (SG), ULV-формулировки, микрокапсули и восъци. Тези отделни видове формулировки са по принцип известни и са описани например в: Winnacker-Kuechler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag Muenchen, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulation", Marcel Dekker, N. Y., 19.73; K. Martens, "Spray Drying" Handbook Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Необходимите за формулиране помощни средства като инертни материали, повърхностно активни вещества, разтворители и други добавки са също известни и са описани например в: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N. Y., C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N. Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sysley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schoenfeldt, "Grenzflaechenaktive Aethylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Kuechler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag Muenchen, 4. Aufl. 1986.

На базата на тези формулировки могат да се получат също така комбинации с други пестицидно активни вещества като, например инсектициди, акарициди, хербициди, фунгициди, както и с обезопасители, торове и/или регулатори на растежа, например под формата на готов препарат или като резервоарна смес.

Прахове за пръскане са препарати, равномерно диспергируеми във вода, които успоредно с активното вещества съдържат освен разредител или инертен материал и повърхностно активни вещества от йонен и/или нейонен вид (умокрящо средство, диспергатор), например полиоксиетилирани алкилфеноли, полиоксиетилирани мастни алкохоли, полиок-

сиетилирани мастни амини, мастни алкохолполигликолетерсулфати, алкансулфонати, алкилбензенсулфонати, натриев лигнинсулфонат, натриев 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисулфонат, натриев дибутилнафталинсулфонат или и натриев олеилметилтаурат. За получаване на прахове за пръскане активните хербицидни вещества се смилат фино например в обичайни апарати като чукови мелници, въздуходувни мелници и мелници с въздушна струя едновременно или накрая се смесват с помощните средства за формулирането.

Емулгируемите концентрати се получават чрез разтваряне на активното вещество в органичен разтворител например бутанол, циклохексанон, диметилформаид, ксилол или също така високо кипящи ароматни съединения или въглеводороди, или смеси на органични разтворители с добавяне на един или няколко повърхностно активни вещества от йонен и/или нейонен тип (емулгатори). Като емулгатори могат да се използват например: калциеви алкиларилсулфонати като Са-додецилбензенсулфонат или нейонни емулгатори като полигликолестери на мастни киселини, алкиларилполигликолетер, полигликолетер на мастен алкохол, кондензационни продукти на пропиленоксидетилен оксид, алкилполиетер, сорбитанов естер като например сорбитанов естер на мастна киселина или полиоксетиленсорбитанов естер, като например полиоксиетиленсорбитанов естер на мастна киселина.

Препаратите за прашене се получават чрез смилане на активното вещество с фино диспергирани твърди вещества например талк, естествени глини като каолин, бентонит и пиррофилит или инфузорна пръст.

Суспензионните концентрати могат да бъдат на водна или маслена основа. Те могат да се получат например чрез мокро смилане посредством търговски перлени мелници и евентуално с добавяне на повърхностно активни вещества, както например е посочено погоре при другите типове на формулиране.

Емулсиите, например емулсии масло във вода (EW), се получават например с бъркалки, колоидни мелници и/или статични смесители при използване на водни органични разтворители и евентуално на повърхностно активни вещества, както например е посочено

по-горе при другите типове на формулиране.

Гранулатите могат да се получат или чрез разпрашаване на активното вещество върху адсорбиращ гранулиран инертен материал или чрез нанасяне на концентрати на активно вещество посредством лепила например поливинилалкохол, натриев полиакрилат или също така минерални масла, върху повърхността на пълнители като пясък, каолинити или гранулиран инертен материал. Подходящи активни вещества могат също така да се гранулират по обичайния за получаването на торови гранулата начин - при желание в смес с торове.

Вододиспергируемите гранулати се получават по правило по обичайни методи като сушене чрез пулверизиране, гранулиране в кипящ слой, дисково гранулиране, смесване чрез високоскоростни смесители и екструзия без твърд инертен материал.

За получаване на гранулата чрез дисково гранулиране, в кипящ слой, чрез екструзия и пулверизиране виж например методите в "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J. E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, стр. 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

За по-нататъшни подробности относно формулирането на средства за растителна защита виж например G. C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J. D. Freyer, S. A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

Агрехимичните препарати съдържат по правило 0.1 до 99 тегл. %, по-специално 0.1 до 95 тегл. % активно вещество с формула (I). В праховете за пръскане концентрацията на активно вещество е например от 10 до 90 тегл. %, остатъкът до 100 тегл. % се състои от обичайните за формулиране съставни части. При емулгируемите концентрати концентрацията на активно вещество може да бъде от 1 до 90, за предпочитане 5 до 80 тегл. %. Прахообразните формулировки съдържат 1 до 30 тегл. % активно вещество, най-често за предпочитане 5 до 20 тегл. % активно вещество; пулверизируемите разтвори съдържат от около 0.05 до 80,

за предпочитане 2 до 50 тегл. % активно вещество. При вододиспергируемите гранулати, съдържанието на активно вещество зависи от това, дали активното съединение е течено или твърдо и какви гранулиращи помощни средства, пълнители и т.н. се използват. При диспергируемите във вода гранулати съдържанието на активно вещество е например между 1 и 95 тегл. %, за предпочитане между 10 и 80 тегл. %.

Освен това посочените формулировки на активно вещество съдържат евентуално обичайни адхезиви, умокрящи, диспергиращи, емулгиращи, проникващи, консервиращи, студозащитни средства и разтворители, пълнители, носители и оцветители, обезпечители, задържащи изпарението средства и средства влияещи върху рН-стойността и вискозитета.

Като комбинационни партньори на активните вещества съгласно изобретението във формулировките на смеси или в резервоарните смеси се използват например известни активни вещества като описаните например в Weed Research 26, 441-445, (1986) или "The Pesticide Manual", 11th Ed., The British Crop Protection Council and the Royal Soc. Of Chemistry. 1997 и цитираната в тях литература. Като известни хербициди, които могат да бъдат комбинирани със съединенията с формула (I) се посочват например следните активни вещества (забележка: съединенията са обозначени или с "тривиално наименование" съгласно International Organization for Standardization (ISO) или с химическото име, евентуално заедно с обичайния номер на кода):

ацетохлор; ацифлуорфен; аклонифен; АКН 7088, т.е. [[[1-[5-[2-хлоро-4-(трифлуорометил)-фенокси]-2-нитрофенил]-2-метоксиетилиден]-амино]-окси]-оцетна киселина и метилов естер на [[[1-[5-[2-хлоро-4-(трифлуорометил)-фенокси]-2-нитрофенил]-2-метоксиетилиден]-амино]-окси]-оцетна киселина; алахлор; алоксидим; аметрин; амидосулфурон; амитрол; AMS, т.е. амониев сулфамат; анилофос; асулам; атразин; азимсулфурон (DPX-A8947); аzipротрин; барбан; BAS 516 H, т.е. 5-флуоро-2-фенил-4H-3,1-бензоксазин-4-он; беназолин; бенфлуралин; бенфурезат; бенсулфуронметил; бенсулид; бентазон; бензофенап;

бензофлуор; бензоилпропетил; бензтиазурон; биалафос; бифенокс; бромацил; бромобутид; бромофеноксим; бромоксинил; бромурон; буминафос; бузоксинон; бутяхлор; бутаифос; бутенахлор; бутидазол; бутралин; бутилат; кафенстрол (СН-900); карбетамид; кафентразон (ICI-A0051); CDAА, т. е. 2-хлоро-N,N-ди-2-пропенилацетамид; CDEC, т. е. 2-хлоралилестер на диетилдитиокарбаминаова киселина; хлорметоксифен; хлорамбен; хлоразифопбутил, хлормесулон (ICI-A0051); хлорбромурон; хлорбуфам; хлорфенак; хлорфлуреколметил; хлоридазон; хлоримуронетил; хлорнитрофен; хлоротолурон; хлороксурон; хлорпрофам; хлорсулфурон; хлорталдиметил; хлортиамид; цинметилин; циносулфурон; клетодим; клодинафоп и негови естери производни (например клодинафоппропаргил); кломазон; кломепроп; клопроксидим; клопиралид; кумилурон (JC 940); цианазин; циклоат; циклосульфамурон (AC 104); циклоксидим; циклулон; циклоалофоп и негови естери производни (например бутилестер, DEH-112); циперкват; ципразин; ципразол; даимурон; 2,4-DB; далапон; десмедифам; десметрин; диалат; дикамба; дихлобенит; дихлорпроп; дихлофоп и негови естери като дихлофопметил; диетатил; дифеноксурон; дифензокват; дифлуфеникан; димефурон; диметахлор; диметаметрин; диметенамид (SAN-582H); диметазон; кломазон; диметипин; диметрасулфурон; динитрамин; диносеб; динотерб; дифенамид; дипропетрин; дикват; дитиопир; диурон; DNOC; еглиназинетил; EL 77, т. е. 5-циано-1-(1,1-диметилетил)-N-метил-1H-пирозол-4-карбоксамид; ендотал; ЕРТС; еспрокарб; еталфлуралин; етаметсулфурон-метил; етидимурон; етиозин; етофумесат; F5231, т. е. N-[2-хлоро-4-флуоро-5-[4-(3-флуоропропил)-4,5-дихидро-5-оксо-1H-тетразол-1-ил]-фенил]-етансулфонамид; етоксифен и негови естери (например этилов естер, HN-252); етобензанид (HW-52); фенопроп; феноксан; феноксапроп и фенксапроп-Р както и техни естери, например феноксапроп-Р-етил и феноксапроп-етил; феноксидим; феноурон; флампропметил; фласасулфурон; флуазифоп и флуазифоп-Р и техни естери, например флуазифопбутил и флуазифоп-Р-бутил; флухлоралин; флуметсулам; флуметурон; флумиклорак и негови естери (например пентилов естер, S-23031); флумиоксазин (S-482); флумипропин; флупоксан (KNW-739); флуородифен; флуорогликофен-етил; флупропазил (UBIC-4243); флуридон; флуорохлоридон; флуорокспир; флуртамон; фомесафен; фосамин; фурилоксифен; глуфосинат; глифосат; халосафен; халосулфурон и негови естери (например метилов естер, NC-319); халоксифоп и негови естери; халоксифоп-Р (=R-халоксифоп) и негови естери; хексазинон; имазаметабензметил; и мазапир; имазакин и соли като амониева сол; имазетаметапир; имазетапир; имазосулфурон; иоксинил; изокарбамид; изопропалин; изопротурон; изоурон; изоксабен; изоксапирифоп; карбутилат; лактофен; ленацил; линурон; МСРА; МСРВ; мецопроп; мефенацет; мефлуидид; метамитрон; метазахлор; метабензтиазурон; метам; метазол; метоксифенон; метилдимрон; метабензурон; метобензурон; метобромурон; метолахлор; метосулам (XRD 511); метоксурон; метрибузин; метсулфурон-метил; МН; молинат; моналид; монокарбамид дихидрогенсулфат; монолинурон; монурон; МТ 128, т. е. 6-хлоро-N-(3-хлоро-2-пропенил)-5-метил-N-фенил-3-придазин-амин; МТ 5950, т. е. N-[3-хлоро-4-(1-метилетил)-фенил]-2-метилпентан-амид; напроанилид; напропамид; напгалам; NC 310, т. е. 4-(2,4-дихлоробензоил)-1-метил-5-бензилоксипиразол; небурон; никосулфурон; нипираклофен; нитралин; нитрофен; нитрофлуорфен; норфлуразон; орбенкарб; оризалин; оксадиаргил (RP-020630); оксадиазон; оксифлуорфен; паракват; пебулат; пендиметалин; перфлуидон; фенизофам; фенмедифам; пиклорам; пиперофос; пирибутикарб; пирифеноп-бутил; претилахлор; примисулфурон-метил; проциазин; продиамин; профлуралин; проглиназинетил; прометон; прометрин; пропахлор; пропанил; пропаквизафоп и негови естери; пропазин; профам; пропизохлор; пропизамид; просулфалин; просулфокарб; просулфурон (CGA-152005); принахлор; пиразолинат; пиразон; пиразосулфурон-етил; пиразоксифен; пиридат; пиритиобак (КН-2031); пироксофоп и негови естери (например пропаргилов естер); квинкларак; квинмерак; квинофоп и негови естери производни; квизалофоп и квизалофоп-Р и техни естери производни, например квизалофоп-етил; квизалофоп-Р-тефурил и -етил; ренридулон; римсулфурон (DPX-E 9636); S 275,

т. е. 2-[4-хлоро-2-флуоро-5-(2-пропилиокси)-фенил]-4,5,6,7-тетрахидро-2H-индазол; секбутон; сетоксидим; сидурон; симазин; симетри; SN 106279, т. е. 2-[[7-[2-хлоро-4-(трифлуорометил)-фенокси]-2-нафталенил]-окси]-пропанова киселина и - метилов естер; сулфентразон (FMC-97285, F-6285); сулфазурон; сулфометурон-метил; сулфозат (ICI-A0224); ТСА; тебутам (GCP-5544); тебутиурон; тербацил; тербукарб; тербухлор; тербутетон; тербутилазин; тербутрин; TFH 450, т. е. N,N-диетил-3-[(2-етил-6-метилфенил)-сулфонил]-1H-1,2,4-триазол-1-карбоксамид; тенилхлор (NSK-850); тиазафлуорон; тиазопир (Mop-13200); тидиазимин (SN-24085); тифенсулфуорон-метил; тиобенкарб; тиокарбазил; тралкоксидим; триалат; триасулфуорон; триазофенамид; трибенуорон-метил; триклопир; тридифан; триетазин; трифлуралин; трифлусулфуорон и естери (например метилов естер, DPX-66037); триметурон; тситодеф; вемолат; WL 110547, т. е. 5-фенокси-1-[3-(трифлуорометил)-фенил]-1H-тетразол; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 и KIH-2023

При употреба на наличните в търговската мрежа формулировки те се разреждат евентуално с вода по обичайния начин, например прахове за пръскане, емулгируеми концентрати, дисперсии и вододиспергируеми гранулати. Прахообразни формулировки, гранулата за почва съответно за разпръскане обикновено преди употреба не се разреждат повече с допълнителни инертни вещества.

Необходимото разходно количество от съединение с формула (I) варира в зависимост от външните условия като температура, влажност, тип на използвания хербицид. То може да се колебае в широки граници, например между 0.001 и 10.0 kg/ha или повече активно вещество, все пак за предпочитане - между 0.005 и 5 kg/ha.

Следващите примери поясняват изобретението.

Примери за изпълнение на изобретението

А. Химически примери

1. Получаване на 2-(2-хлоро-3-циклохексанилоксиметил-4-метил-сулфонилбензоил)-

циклохексан-1,3 -дион

Етап 1: 2-хлоро-6-метилтиотолуол

200 g (1.24 mol) 2,6-дихлоротолуол се разтварят в 600 ml триамид на хексаметилфосфорната киселина и се смесват с 130.41 g (1.86 mol) натриев тиометилат. След това се нагрява 3 h при 100 °C. Охлажда се, добавят се 88.2 g (0.5 mol) йодометан и се разбърква 0.5 h при стайна температура. След това сместа се изсипва в 3.5 l вода и се екстрахира с оцетен естер. Обединените органични фази се промиват с вода, изсушават се с MgSO₄ и се концентрират на ротационен изпарител.

Добив: 208.85 g (97% от теор. стойност), жълто масло

¹H NMR (CDCl₃) делта 2.4 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 7.0-7.18 (m, 3H)

Етап 2: 2-хлоро-3-метил-4-метилтиоацетофенон

47.36 g (0.60 mol) ацетилхлорид в 200 ml 1,2-дихлороетан се прибавят на капки при 15-20 °C към суспензия от 90.79 g (0.68 mol) алуминиев хлорид в 200 ml 1,2-дихлороетан. След това се прибавя на капки разтвор от 103.14 g (0.60 mol) 2-хлоро-6-метилтиотолуол в 400 ml 1,2-дихлороетан. Остава се да се разбърква през нощта при стайна температура и се излива върху смес от 1 l лед и 300 ml концентрирана солна киселина. Екстрахира се с метиленхлорид. Обединените органични фази се промиват с вода, изсушават с магнезиев сулфат и се концентрират до сухо на ротационен изпарител. Остатъкът се дестилира във вакуум.

Добив: 111.24 % (87% от теор. стойност), безцветни кристали, Т.т.: 45.5-46°C

¹H NMR (CDCl₃) делта 2.42 (s, 3H), 2.5 (s, 3H), 2.6 (s, 3H), 7.05 (d, 1H), 7.35 (d, 1H)

Етап 3: 2-хлоро-3-метил-4-метилсулфониацетофенон

223.48 g (1.04 mol) 2-хлоро-3-метил-4-метилтиоацетофенон се разтварят в 1.8 l ледена оцетна киселина и смесват с 27.47 g (0.08 mol) натриев волфрамат. След това при охлаждане се прибавят на капки 203.83 g 30%-ен разтвор на водороден прекис и се разбърква 1.5 дена при стайната температура. Разрежда се с 1.5 l вода, утаеното твърдо вещество се филтрува с вакуум, промива се с вода и се изсушава.

Добив: 123.35 g (48% от теор. стойност),
безцветни кристали, Т.т.: 110-111°C

¹H NMR (CDCl₃) делта 2.62 (s, 3H), 2.8 (s, 3H), 3.12 (s, 3H), 7.38 (d, 1H), 8.08 (d, 1H)

Етап 4: 2-хлоро-3-метил-4-метилсулфонилбензоена киселина

60 g (0.24 mol) 2-хлоро-3-метил-4-метилсулфонилацетофенон се разтварят в 510 ml диоксан и се смесват с 870 % 13%-ен разтвор на натриев хипохлорит. След това се нагрива 1 h при 80°C. След охлаждане се отделя долната фаза, разрежда се с вода и се подкислява със солна киселина. Утаеното твърдо вещество се филтрува с вакуум, промива се с вода и се изсушава.

Добив: 53.02 g (88% от теор. стойност),
безцветни кристали, Т.т.: 230-231°C

¹H NMR (MeSO-d₆) делта 2.75 (s, 3H), 3.3 (s, 3H), 7.75 (d, 1H), 7.98 (d, 1H)

Етап 5: метил 2-хлоро-3-метил-4-метилсулфонилбензоат

53.02 g (0.21 mol) 2-хлоро-3-метил-4-метилсулфонилбензоена киселина се разтварят в 400 ml и се продухват 3 h със HCl при температура на кипене на обратен хладник. След това се охлажда и концентрира до сухо на ротационен изпарител.

Добив: 54.93 g (98 % от теор. стойност),
безцветни кристали, Т.т.: 107-108°C

¹H NMR (CDCl₃) делта 2.82 (s, 3H), 3.15 (s, 3H), 3.98 (s, 3H), 7.65 (d, 1H), 8.04 (d, 1H)

Етап 6: метил 3-бромметил-2-хлоро-4-метилсулфонилбензоат

44.14 g (0.17 mol) метил-2-хлоро-3-метил-4-метилсулфонилбензоат се разтварят в 600 ml тетрачлорметан и се смесват с 29.91 g (0.17 mol) N-бромсукцинимид и с 0.41 g дибензоилпероксид. След това се кипи на обратен хладник и осветява с 300 W лампа. Реакционната смес се филтрува, филтратът се концентрира и утайката се смесва с диетилетер. Разтворът се смесва с n-хептан, утаеното твърдо вещество се филтрува и се изсушава.

Добив: 38.82 g (67% от теор. стойност),
безцветни кристали, Т.т.: 74-75°C

¹H NMR (CDCl₃) делта 3.35 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 5.3 (s, br, 2H), 7.8 (d, 1H), 8.15 (d, 1H)

Етап 7: 2-хлоро-3-циклохексанилоксиметил-4-метилсулфонилбензоена киселина

1.0 g (2.93 mol) метил-3-бромометил-2-хлоро-4-метилсулфонилбензоат се разтварят в 10 ml циклохексанол и се смесват с 0.33 g (2.93 mol) калиев трет-бутилат. Разбърква се през нощта при стайна температура и след това се концентрира на ротационен изпарител. Остатъкът се разтваря в 16 ml тетраhydroфуран и 8 ml вода и се кипи с 0.55 g NaOH (13.74 mmol) 4 h на обратен хладник. След това се охлажда, концентрира се на ротационен изпарител и след това рядката утайка се смесва с 2 M HCl. След това се екстрахира с метиленхлорид, обединената органична фаза се изсушава с MgSO₄ и се концентрира до сухо на ротационен изпарител.

Добив: 0.53 g (52 % от теор. стойност),
безцветно масло

¹H NMR (CDCl₃) делта 0.9 (m, 6H), 1.3 (m, 4H), 3.3 (s, 3H), 4.75 (m, 1H), 5.3 (s, 2H), 7.9 (d, 1H), 8.1 (d, 1H)

Етап 8: 3-оксо-1-циклохексенил-2-хлоро-3-циклохексанилоксиметил-4-метилсулфонилбензоат

0.53 g (1.53 mmol) 2-хлоро-3-циклохексанилоксиметил-4-метилсулфонилбензоена киселина в 23 ml метиленхлорид се смесват с 2 капки N,N-диметилформамид и 0.59 g (4.58 mmol) оксалилхлорид и се кипи 2.5 h на обратен хладник. След това се концентрира на ротационен изпарител, утайката се извлича с 23 ml метиленхлорид и при 0°C се смесва с 0.19 g (1.68 mmol) циклохександион и 0.46 g (4.58 mmol) триетиламин. Разбърква се 4 h при стайна температура. След това се концентрира на ротационен изпарител и пречиства хроматографски (силикагел, оцетен естер:хексан = 1:1).

Добив: 0.1 g (15 % от теор. стойност),
безцветно масло

¹H NMR (CDCl₃) делта 0.9 (m, 6H), 1.3 (m, 4H), 2.35 (m, 2H), 2.5 (m, 2H), 2.7 (m, 2H), 3.35 (s, 3H), 5.4 (s, br, 2H), 6.1 (s, 1H), 7.95 (d, 2H), 8.2 (d, 2H)

Етап 9: 2-(2-хлоро-3-циклохексанилоксиметил-4-метилсулфонилбензоил)-циклохексан-1,3-дион

0.10 g (0.23 mmol) 3-оксо-1-циклохексенил-2-хлоро-3-циклохексанилоксиметил-4-метилсулфонилбензоат, 1 капка ацетон-цианхидрин и 0.04 g (0.39 mmol) триетиламин се разтварят в 5 ml ацетонитрил и се разбърква

през нощта при стайна температура. След това се концентрира на ротационен изпарител, смесва се с 5 ml вода и се подкислява с 5 M HCl. Екстрахира се с оцетен естер, промива се с вода, изсушава се с $MgSO_4$ и се концентрира до

Добив: 0.1 g (100 % от теор. стойност), безцветно масло, $R_f = 0.07$ (SiO_2 /оцетен естер)

1H NMR ($CDCl_3$) делта 0.9 (m, 6H), 1.3 (m, 4H), 2.1 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.85 (m, 2H), 3.3 (s, 3H), 4.55 (s, 1H), 5.35 (s, br, 2H), 7.3 (d, 2H), 8.15 (d, 2H)

2. Получаване на 2-(2-хлоро-4-метилсулфонил-3-феноксиметилбензоил)-циклохексан-1,3-дион

Етап 1: 2-хлоро-4-метилсулфонил-3-феноксиметилбензоена киселина

1.0 g (2.93 mmol) метил-3-бромометил-2-хлоро-4-метилсулфонилбензоат и 0.28 g (2.93 mmol) фенол се разтварят в 20 ml диметилформамид и се смесват с 0.14 g (3.51 mmol) 60%-ен натриев хидрид. Разбърква се през нощта при стайна температура и след това се концентрира на ротационен изпарител във висок вакуум. Остатъкът се разтваря в 16 ml тетраhydroфуран и 8 ml вода и заедно с 0.23 g NaOH (5.85 mmol) се кипи 4 h на обратен хладник. След това се охлажда, концентрира се до сухо на ротационен изпарител и накрая водната утайка се смесва с 2 M HCl. След това се екстрахира с метиленхлорид, обединената органична фаза се изсушава с $MgSO_4$ и се концентрира до сухо на ротационен изпарител.

Добив: 0.67 g; (67 % от теор. стойност), безцветно масло

1H NMR (Me_2SO-d_6) делта 3.3 (s, 3H), 5.55 (s, 2H), 6.98-7.05 (m, 3H), 7.35 (m, 2H), 7.95 (d, 1H), 8.1 (d, 1H)

Етап 2: 3-оксо-1-циклохексенил-2-хлоро-4-метилсулфонил-3-феноксиметил-бензоена киселина

0.67 g (1.97 mmol) 2-хлоро-4-метилсулфонил-3-феноксиметилбензоена киселина се смесват в 30 ml метиленхлорид с 2 капки N,N-

диметилформамид и 0.76 g (5.9 mmol) оксалилхлорид и се кипи 2,5 h на обратен хладник. След това се концентрира на ротационен изпарител, утайката се извлича с 30 ml метиленхлорид и се смесва при $0^\circ C$ с 0.24 g (2.16 mmol) циклохександион и 0.60 g (5.9 mmol) триетиламин. Разбърква се 4 h при стайна температура. След това се концентрира на ротационен изпарител и се пречиства хроматографски (силикагел, оцетен естер:хексан = 1:1).

Добив: 0.51 g (60 % от теор. стойност), безцветно масло

1H NMR ($CDCl_3$) делта 2.15 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.7 (m, 2H), 3.2 (s, 3H), 5.75 (s, 2H), 6.08 (s, 1H), 7.0-7.1 (m, 3H), 7.35 (m, 2H), 7.98 (d, 1H), 8.25 (d, 1H)

Етап 3: 2-(2-хлоро-4-метилсулфонил-3-феноксиметил-бензоил)-циклохексан-1,3-дион

0,51 g (1.17 mmol) 3-оксо-1-циклохексенил-2-хлоро-4-метилсулфонил-3-феноксиметил-бензоена киселина, 1 капка ацетонцианхидрин и 0.21 g (2.04 mmol) триетиламин се разтварят в 20 ml ацетонитрил и се оставя да се разбърква през нощта при стайна температура. След това се концентрира на ротационен изпарител, смесва се с 5 ml вода и се подкислява с 5 M HCl. Екстрахира се с оцетен естер, промива се с вода, изсушава се с магнезиев сулфат и се концентрира до сухо на ротационен изпарител.

Добив: 0.5 g (98 % от теор. стойност), безцветно масло, $R_f = 0.22$ (SiO_2 /оцетен естер)

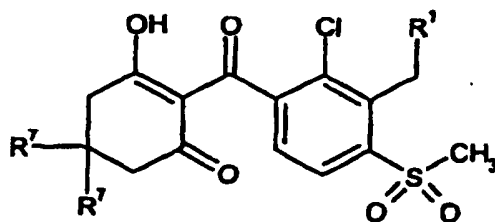
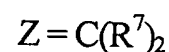
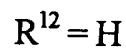
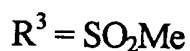
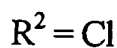
1H NMR ($CDCl_3$) делта 2.08 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.85 (m, 2H), 3.2 (s, 3H), 5.7 (s, br, 2H), 7.0 (d, 2H), 7.05 (m, 2H), 7.35 (m, 3H), 8.18 (d, 2H)

Посочените в следващите таблици примери са получени аналогично на горепосочените методи и съответно аналогично на горепосочените методи се получават.

Използваните в таблиците съкращения означават:

Ac = ацетил	Bu = бутил	Bz = бензоил
Et = етил	Me = метил	Pr = пропил
c = цикло	d = дублет	m = мултиплет
s = синглет	dd = двоен дублет	i = изо
Т.т. = точка на топене		

Таблица 1: Съединения с обща формула (I) съгласно изобретението, в която заместителите и символите имат следните значения:



Nr.	R ¹	R ⁷	Физични данни
3	OCH ₂ CF ₃	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 2.05 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.8 (m, 2H), 3.25 (s, 3H), 4.05 (q, 2H), 5.35 (s, 2H), 7.35 (d, 1H), 8.15 (d, 1H)
4	O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OEt	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.2 (t, 3H), 2.05 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.8 (m, 2H), 3.35 (s, 3H), 3.45 (q, 2H), 3.58 (m, 4H), 3.7 (m, 2H), 3.85 (m, 2H), 5.2 (s, 2H), 7.3 (d, 1H), 8.1 (d, 1H)
5		H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.55 (m, 6H), 2.05 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.8 (m, 2H), 3.35 (s, 3H), 3.6 (m, 2H), 3.95 (m, 2H), 4.3 (m, 1H), 5.15 (m, 2H), 7.3 (d, 1H), 8.1 (d, 1H)
6	O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₅ Me	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 2.05 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.82 (m, 2H), 3.28 (s, 3H), 5.88 (s, 2H), 7.12 (m, 1H), 7.35 (m, 1H), 7.2 (d, 1H), 7.65 (m, 1H), 7.85 (m, 1H), 8.18 (d, 1H)
7	бензилоксиетокси	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 2.05 (m, 2H), 2.3 (s, 6H), 2.45 (m, 2H), 2.8 (m, 2H), 3.2 (s, 3H), 5.65 (s, 2H), 6.65 (s, 2H), 6.7 (s, 1H), 7.35 (d, 1H), 8.18 (d, 1H)
8	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 2.05 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.85 (m, 2H), 3.2 (s, 3H), 4.02 (t, 2H), 5.3 (m, 2H), 5.9 (m, 1H), 7.35 (d, 1H), 8.15 (d, 1H)
9	O-с-пентил	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.5-1.85 (m, 8H), 2.16

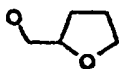
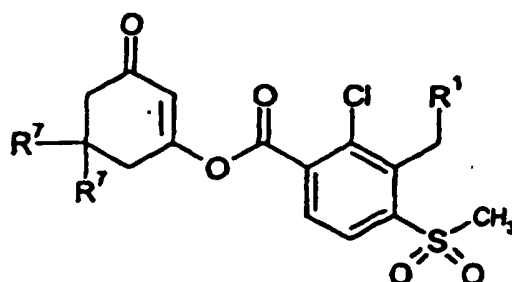
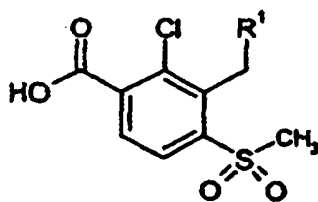
Nr.	R ¹	R ⁷	фізични данни
			(m,2H), 2.5 (m,2H), 2.82 (m,2H), 3.3 (s,3H), 4.2 (m,1H), 5.05 (s,2H), 7.25 (d,1H), 8.1 (d,1H)
10	O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OMe	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 2.05 (m,2H), 2.45 (m,2H), 2.82 (m,2H), 3.4 (s,3H), 3.5-3.85 (m,12H), 5.25 (s,2H), 7.35 (d,1H), 8.15 (d,1H)
11	O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OMe	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 2.05 (m,2H), 2.45 (m,2H), 2.82 (m,2H), 3.35 (s,3H), 3.38-3.8 (m,8H), 5.2 (s,2H), 7.3 (d,1H), 8.1 (d,1H)
12	O-c-Bu	Me	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.15 (s,6H), 1.55 (m,1H), 1.75 (m,1H), 2.00 (m,2H), 2.25 (m,2H), 2.3 (s,2H), 2.7 (s,2H), 3.3 (s,3H), 4.12 (m,1H), 5.02 (s,2H), 7.3 (d,1H), 8.15 (d,1H), 16.8 (s,1H)
13		H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.8 (m,1H), 1.8-2.0 (m,3H), 2.1 (m,2H), 2.42 (m,2H), 2.82 (m,2H), 3.35 (s,3H), 3.62 (m,2H), 3.78 (m,2H), 4.05 (m,1H), 5.2 (s,2H), 7.28 (d,1H), 8.12 (d,1H), 16.75 (s,1H)
14	O-c-Bu	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.55 (m,1H), 1.75 (m,1H), 2.0 (m,2H), 2.1 (m,2H), 2.25 (m,2H), 2.45 (m,2H), 2.82 (m,2H), 3.3 (s,3H), 4.12 (m,1H), 5.02 (s,2H), 7.28 (d,1H), 8.1 (d,1H), 16.78 (s,1H)
15	O-CH ₂ -c-Pr	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 0.25 (m,2H), 0.8 (m,2H), 0.9 (m,1H), 2.1 (m,2H), 2.42 (m,2H), 2.82 (m,2H), 3.35 (s,3H), 3.45 (d,2H), 5.15 (s,2H), 7.28 (d,1H), 8.1 (d,1H), 16.78 (s,1H)
16	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	
17	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	Me	
18	OCH ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	H	
19	OCH ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	Me	
20	OCH ₂ CH ₂ Cl	H	
21	OCH ₂ CH ₂ Cl	Me	
22	OCH ₂ CH ₂ Br	H	
23	OCH ₂ CH ₂ Br	Me	
24	OCH ₂ CH ₂ F	H	
25	OCH ₂ CH ₂ F	Me	
26	OCH ₂ CHF ₂	H	
27	OCH ₂ CHF ₂	Me	

Таблица 1а: Предпродукти на съединенията от таблица 1



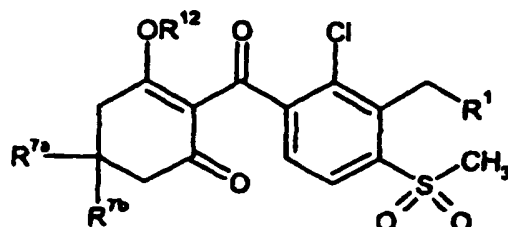
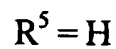
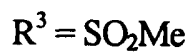
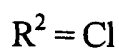
Nr.	R ¹	R ⁷	Физични данни
3a	OCH ₂ CF ₃	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 2.15 (m,2H), 2.5 (m,2H), 2.7 (m,2H), 3.25 (s,3H), 4.1 (q, 2H), 5.2 (s,2H), 6.1 (m,1H), 7.95 (d,1H), 8.2 (d,1H)
4a	O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OEt	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.2 (t,3H), 2.15 (m,2H), 2.5 (m,2H), 2.7 (m,2H), 3.38 (s,3H), 3.5 (q, 2H), 3.58 (m,4H), 3.7 (m,2H), 3.85 (m,2H), 5.25 (s,2H), 6.1 (m,1H), 7.9 (d,1H), 8.18 (d,1H)
5a		H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.55 (m,6H), 2.15 (m,2H), 2.5 (m,2H), 2.7 (m,2H), 3.35 (s,3H), 3.6 (m,2H), 3.95 (m,2H), 4.3 (m,1H), 5.2 (s,2H), 6.08 (m,1H), 7.85 (d,1H), 8.18 (d,1H)
9a	O-с пентил	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.5-1.85 (m,8H), 2.15 (m,2H), 2.5 (m,2H), 2.7 (m,2H), 3.3 (s,3H), 4.2 (m,1H), 5.1 (s,2H), 6.1 (s,1H), 7.88 (d,1H), 8.18 (d,1H)

Таблица 1b: Предпродукти на съединенията от таблица 1а



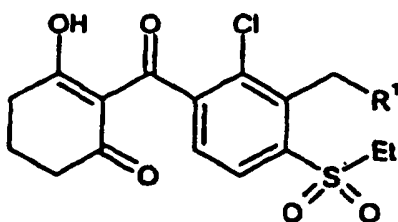
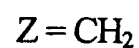
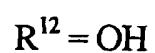
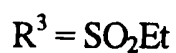
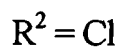
Nr.	R ¹	R ⁷	Физични данни
3b	OCH ₂ CF ₃	H	¹ H NMR (Me ₂ SO-d ₆): δ 3.35 (s,3H), 4.3 (q, 2H), 5.22 (s,2H), 7.9 (d,1H), 8.05 (d,1H)
4b	O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OEt	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.2 (t,3H), 3.35 (s,3H), 3.6 (m,4H), 3.7 (m,2H), 3.5 (q, 2H), 3.85 (m,2H), 5.25 (s,2H), 7.9 (d,1H), 8.15 (d,1H)
5b		H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.55 (m,6H), 3.35 (s,3H), 3.65 (m,2H), 4.0 (m,2H), 4.35 (m,1H), 5.12 (s,2H), 7.85 (d,1H), 8.1 (d,1H)
9b	O-с пентил	H	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.5-1.85 (m,8H), 3.25 (s,3H), 4.2 (m,1H), 5.1 (s,2H), 7.9 (d,1H), 8.15 (d,1H)

Таблица 2: Съединения с обща формула (I) съгласно изобретението, в която заместителите и символите имат следните значения:



Nr.	R ^{7a}	R ^{7b}	R ¹²	L	R ¹
30	H	H	Bz	CH ₂	O-c-Hexyl
31	H	Me	Bz	CH ₂	O-c-Hexyl
32	Me	Me	Bz	CH ₂	O-c-Hexyl
54	H	H	Bz	CH ₂	O-c-Pentyl
55	H	Me	Bz	CH ₂	O-c-Pentyl
56	Me	Me	Bz	CH ₂	O-c-Pentyl
78	H	H	Bz	CH ₂	O-c-Bu
79	H	Me	Bz	CH ₂	O-c-Bu
80	Me	Me	Bz	CH ₂	O-c-Bu
102	H	H	Bz	CH ₂	O-c-Pr
103	H	Me	Bz	CH ₂	O-c-Pr
104	Me	Me	Bz	CH ₂	O-c-Pr
126	H	H	Bz	CH ₂	OCH ₂ CF ₃
127	H	Me	Bz	CH ₂	OCH ₂ CF ₃
128	Me	Me	Bz	CH ₂	OCH ₂ CF ₃

Таблица 3: Съединения с обща формула (I) съгласно изобретението, в която заместителите и символите имат следните значения:



Nr.	L	R ¹	физични данни
390	CH ₂	OCH ₂ CHF ₂	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.25 (t, 3H), 2.05 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.85 (m, 2H), 3.98 (q, 2H), 3.95 (m, 2H), 5.25 (s, 2H), 5.9 (m, 1H), 7.3 (d, 1H), 8.15 (d, 1H), 16.7 (s, 1H)
391	CH ₂	OCH ₂ CF ₃	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.3 (t, 3H), 2.05 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.85 (m, 2H), 3.38 (q, 2H), 4.0 (q, 2H), 5.35 (s, 2H), 7.32 (d, 1H), 8.08 (d, 1H), 16.75 (s, 1H)
392	CH ₂	OCH ₂ CH ₂ Cl	¹ H NMR (CDCl ₃): δ 1.3 (t, 3H), 2.05 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.85 (m, 2H), 3.45 (q, 2H), 3.65 (t, 2H), 3.78 (t, 2H), 5.35 (s, 2H), 7.32 (d, 2H), 8.1 (d, 1H), 16.7 (s, 1H)
394	CH ₂	OCH ₂ CH ₂ Br	
395	CH ₂	OCH ₂ CH ₂ F	
396	CH ₂	OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	
397	CH ₂	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	
398	CH ₂	OCH ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	
409	CH ₂	O-c-Bu	
410	CH ₂	O-c-пентил	
411	CH ₂	O-c-хексил	
412	CH ₂		

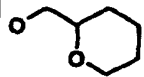
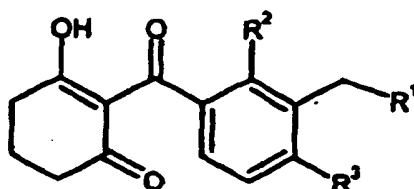
413	CH ₂		
414	CH ₂	O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OMe	
415	CH ₂	O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OEt	

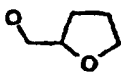
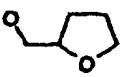
Таблица 4: Съединения с обща формула (I) съгласно изобретението, в която заместителите и символите имат следните значения:

$$R^4 = H$$

$$R^{12} = H$$

$$Z = CH_2$$



Nr.	R ¹	R ²	R ³
443	OCH ₂ CF ₃	Cl	Cl
444	OCH ₂ CF ₃	Br	Br
452	OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	Cl	Cl
453	OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	Br	Br
461	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	Cl	Cl
462	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	Br	Br
470	OCH ₂ CH ₂ Cl	Cl	Cl
471	OCH ₂ CH ₂ Cl	Br	Br
479		Cl	Cl
480		Br	Br

Nr.	R ¹	R ²	R ³
488	O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OMe	Cl	Cl
489	O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OMe	Br	Br
497	O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OEt	Cl	Cl
498	O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OEt	Br	Br
506	OCH ₂ CH ₂ F	Cl	Cl
507	OCH ₂ CH ₂ F	Br	Br
515	OCH ₂ CH ₂ Br	Cl	Cl
516	OCH ₂ CH ₂ Br	Br	Br

В. Примери за формулиране

1. Препарат за прашене

Препарат за прашене се получава като 10 тегл. части от съединение с формула (I) и 90 тегл. части талк като инертно вещество се смесват и се раздробяват в чукова мелница.

2. Диспергируем прах

Прах, който лесно се диспергира и умокря във вода, се получава като 25 тегл. части от съединение с формула (I), 64 тегл. части кварц като инертно вещество, съдържащ каолин, 10 тегл. части калиев лигнинсулфонат и 1 тегл. част натриев олеилметилтаурат като омрежващо и диспергиращо средство се смесят и смелят в шифтова мелница.

3. Дисперсионен концентрат

Лесно диспергируем във вода дисперсионен концентрат се получава като 20 тегл. части от съединение с формула (I) се смесят с 6 тегл. части от алкилфенолполигликолетер (@Triton X 207), 3 тегл. части изотридеканолполигликолетер (8 EO) и 71 тегл. части парафиново минерално масло (област на кипене, напр. от около 255 до над 277°C) и се смилат в топкова мелница до размер под 5 μ.

4. Емулгируем концентрат

Емулгируем концентрат се получава от 15 тегл. части от съединение с формула (I), 75 тегл. части циклохексанон като разтворител и 10 тегл. части оксетилиран нонилфенол като емулгатор.

5. Вододиспергируем гранулат

Диспергируем във вода гранулат се получава като

75 тегл. части	съединение с формула (I)
10 "	калциев лигнинсулфонат
5 "	натриев лаурилсулфат
3 "	поливинилалкохол и
7 "	каолин

се смесват, смилат се в шифтова мелница и прахът се гранулира в кипящ слой чрез впръскване на ситни капчици вода като гранулираща течност.

Диспергируем във вода гранулат се получава също като

25 тегл. части	съединение с обща формула (I)
5 "	натриев 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисулфонат
2 "	натриев олеилметилтауринат
1 "	поливинилалкохол
17 "	калциев карбонат
50 "	вода

С. Биологични примери

1. Въздействие върху плевелите преди покълване

Семена на едно- и двуседелни плевелни растения се посадят в пясъчлива глина в картонени саксии и се покриват с пръст. След това формулираните под формата на умокряеми прахове или емулсионни концентрати съединения съгласно изобретението се прилагат

като водни суспензии съответно емулсии с разходно количество вода преизчислено на 600 до 800 l/ha, при дозиране преизчислено на 1 kg активно вещество или по-малко на хектар, върху повърхността на покриващата пръст. След третирането саксиите се поставят в парник при добри условия за растежа на плевелите. Оптичното отчитане на уврежданията на растенията съответно на кълновете става след поникването на опитните растения след 3 до 4 седмици в сравнение с нетретирани контроли. При това например, съединенията от примери № 5 и 19 показват най-малко 80% активност срещу *Stellaria media*, *Lolium multiflorum* и *Amaranthus retroflexus*. Съединенията от примери № 2 и 8 показват най-малко 90 % активност срещу *Amaranthus retroflexus*, *Stellaria media* и *Stellaria viridis*. Съединенията от примери № 2 и 18 показват 100 % активност срещу *Amaranthus retroflexus* и *Sinapis arvensis*.

2. Въздействие върху плевелите след покълване

Семена на едно- или двусемеделни растения се посадят в пясъчлива глина в картонени саксии, покриват се с пръст и се оставят да поникнат в парник при добри условия за растеж. Две до три седмици след посяването, опитните растения се третират в трилистен стадий. Формулираните като прахове за разпръскване, съответно като емулсионни концентрати, съединения съгласно изобретението, се разпръскват върху зелените растителни части в дозировка преизчислена на 1 kg активно вещество или по-малко на хектар с разход на вода, преизчислен на 600 до 800 l/ha. След 3 до 4 седмици престой в парник при оптимални условия за растеж се оценява активността на препаратите в сравнение с нетретирани контроли. Средствата съгласно изобретението показват също и след покълването добра хербицидна ефективност спрямо широк спектър значими за стопанството треви и плевели. Например съединенията от примери № 20, 32, и 18 показват най-малко 80 % активност срещу *Sinapis arvensis* и *Amaranthus retroflexus*. Съединенията от примери № 2 и 20 показват най-малко 80 % активност срещу *Stellaria media* und *Amaranthus retroflexus*. Съединенията от примери № 2 и 18 показват най-малко 90 % актив-

ност срещу *Sinapis arvensis* und *Stellaria media*.

3. Въздействие върху плевели в ориз

Типични плевели в оризови култури се отглеждат в парник при условия за растеж на ориз (височина на водата: 2-3 cm). След третиране с формулираните съединения съгласно изобретението с дозиране преизчислено на 1 kg активно вещество или по-малко на хектар, опитните растения се оставят в парник при оптимални условия на растеж и така се поддържат по време на целия опит. Три седмици след прилагането се извършва оценяването на резултатите посредством оптична оценка на уврежданията на растенията в сравнение с нетретирани контроли. Съединенията съгласно изобретението показват много добра хербицидна ефективност спрямо вредни растения. При това например съединенията от примери № 2, 8 и 32 показват най-малко 80 % въздействие срещу *Сyperus iria* и *Echinochloa crus-galli*.

4. Поносимост от културните растения

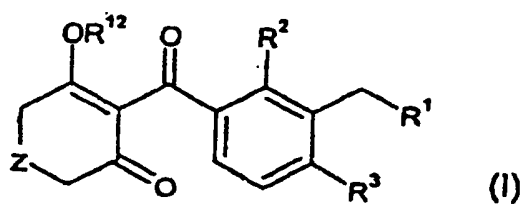
При следващи опити в парник, семена от по-голям брой културни растения и плевели се посадят в пясъчлива глина и се покриват с почва. Една част от саксиите се третира веднага, както е описано в точка 1, останалите се оставят в парник докато растенията развият две до три истински листа и след това се пръскат с различни дозировки с веществата с формула (I) съгласно изобретението, както е описано в точка 2. Четири до пет седмици след прилагането и престой в парника се установява чрез оптична оценка, че съединенията съгласно изобретението, даже и при високи дозировки на активното вещество, оставят неувредени или почти неувредени двусемеделни култури, като например соя и захарно цвекло при третиране по методите преди и след покълване. Освен това някои съединения са щадящи и за житни култури като например ечемик, пшеница и ориз. Съединенията с формула (I) показват частично висока селективност и затова са подходящи за борба срещу нежелателен растителен растеж в селскостопански култури.

Патентни претенции

1. Бензоилциклохександиони с общата формула (I)

50

22



където

R¹ означава халоген-(C₁-C₆)-алкокси, (C₃-C₈)-циклоалкокси, арил-(C₁-C₆)-алкокси, 2-тетрахидрофуранилметокси, 2-тетрахи-
 10 пиранилметокси, етоксietоксietокси, метоксиетоксietокси или циклопропилметокси;

R² означава халоген;

R³ означава (C₁-C₆)-алкилсулфонил;

R¹² означава водород или бензоил и

Z означава CH₂, CH(CH₃) или C(CH₃)₂.

2. Бензоилциклохександиони съгласно претенция 1, където

R¹ означава халоген-(C₁-C₆)-алкокси, (C₃-C₈)-циклоалкокси, бензилетокси, 2-
 20 тетрахи-рофуранилметокси, 2-тетрахи-ро-пиранилметокси, етоксietоксietокси, метоксиетоксietокси или циклопропилметокси;

R² означава хлор;

R³ означава метилсулфонил;

R¹² означава водород и

Z означава CH₂.

3. Бензоилциклохександиони съгласно претенция 2, където

R¹ означава 2,2,2-трифлуороетокси, 2,2-
 30 дифлуороетокси, 3,3,3,2,2,-пентафлуоропро-
 покси, циклопентокси, циклобутилокси, цик-
 лопропилметокси, бензилетокси, 2-
 тетрахи-рофуранил-метокси, 2-тетрахи-ро-
 пиранилметокси, етоксietоксietокси, метокси-
 35 етоксietокси или циклопропилметокси.

4. Бензоилциклохександиони съгласно претенция 2, където

R¹ означава 2,2,2-трифлуороетокси, 2,2-
 дифлуороетокси, 3,3,3,2,2,-пентафлуоропро-
 покси, бензилетокси, 2-
 5 тетрахи-рофуранилметокси, 2-
 тетрахи-ропиранилметокси, етоксietоксietок-
 си или метоксietоксietокси.

5. Хербицидно средство, характери-
 10 зиращо се с хербицидно активно количество от
 най-малко едно съединение с общата формула
 (I) съгласно една от претенциите от 1 до 4.

6. Хербицидно средство съгласно пре-
 15 тенция 5 в смес със формулиращи помощни
 вещества.

7. Метод за борба с нежелани растения,
 характеризиращ се с това, че ефективно коли-
 чество от най-малко едно съединение с обща-
 та формула (I) съгласно една от претенциите
 20 от 1 до 4 или от едно хербицидно средство съг-
 ласно претенция 5 или 6 се прилага върху рас-
 тения или върху мястото на нежелания растеж
 на растенията.

8. Използване на съединения с общата
 25 формула (I) съгласно една от претенциите от 1
 до 3 или на хербицидни средства съгласно пре-
 тенция 5 или 6 за борба с нежелани растения.

9. Използване съгласно претенция 8,
 характеризиращо се с това, че съединенията с
 общата формула (I) се използват за борба с
 30 нежелани растения в култури от полезни рас-
 тения.

10. Използване съгласно претенция 9, ха-
 35 рактеризиращо се с това, че полезните расте-
 ния са трансгенни полезни растения.

Издание на Патентното ведомство на Република България
 1797 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: Р.Курукафова

Редактор: В.Алтаванова

Пор. № 43364

Тираж: 40 СР