



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 105 002** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 07 D 261/08, 261/18, A 01 N
43/80**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93045144/04, 21.07.1993

(30) Приоритет: 22.07.1992 GB 9215551

(46) Дата публикации: 20.02.1998

(56) Ссылки: ЕР, заявка, 418175, кл. С 07 D
261/08, 1991. ЕР, заявка, 487357, кл. С 07 D
261/08, 1992.

(71) Заявитель:

Рон-Пуленк Эгрикалчер Лтд. (GB)

(72) Изобретатель: Сюзан Мери Крэмп[GB],

Клод Ламберт[FR], Джон Моррис[GB]

(73) Патентообладатель:

Рон-Пуленк Эгрикалчер Лтд. (GB)

(54) ПРОИЗВОДНОЕ 4-БЕНЗОИЛИЗОКСАЗОЛА, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ, ГЕРБИЦИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СПОСОБ БОРЬБЫ С РОСТОМ СОРНЯКОВ

(57) Реферат:

Использование: в химии
гетероциклических соединений, проявляющих
гербицидную активность. Сущность

изобретения: предложен способ получения
соединений формулы I реакцией соединения
формулы II, приведенных в формуле
изобретения. 4 с. и 6 з. п. ф-лы. 13 табл.

RU 2 105 002 C1

RU 2 105 002 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 105 002** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁶ **C 07 D 261/08, 261/18, A 01 N**
43/80

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 93045144/04, 21.07.1993

(30) Priority: 22.07.1992 GB 9215551

(46) Date of publication: 20.02.1998

(71) Applicant:
Ron-Pulenk Ehgrikalcher Ltd. (GB)

(72) Inventor: Sjuzan Meri Krehmp[GB],
Klod Lambert[FR], Dzhon Morris[GB]

(73) Proprietor:
Ron-Pulenk Ehgrikalcher Ltd. (GB)

(54) 4-BENZOYLISOXAZOLE DERIVATIVE, METHOD OF ITS SYNTHESIS, HERBICIDE COMPOSITION,
METHOD OF WEED GROWTH CONTROL

(57) Abstract:

FIELD: heterocyclic compounds, herbicides. SUBSTANCE: invention proposes a method of synthesis of compounds of the formula (I) by reaction of compound of the

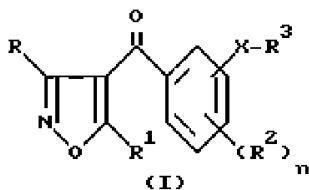
formula (II) given in invention claim. The synthesized compounds show herbicide activity. EFFECT: improved method of synthesis. 10 cl

RU 2 105 002 C 1

RU 2 105 002 C 1

Изобретение относится к новым производным 4-бензоилизоксазола, к композициям, содержащим их, к способам их получения, промежуточным соединениям при их получении и к их использованию в качестве гербицидов.

Настоящее изобретение предоставляет производные 4-бензоилизоксазола формулы (I):



где R представляет атом водорода или группу $-CO_2R^4$,

R^1 представляет собой: - алкильную группу, с прямой или разветвленной цепью, содержащую до 6 атомов углерода, которая является необязательно замещенной одним или большим числом атомов галогена, или циклоалкильную группу, содержащую от 3 до 6 атомов углерода, необязательно замещенную одним или более группами R^5 или одним или более атомами галогена.

R^2 представляет: атом галогена, алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую до 6 атомов углерода, необязательно замещенную одним или более атомами галогена алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую до 6 атомов углерода, которая замещена одной или более группами $-OR^5$, или группу, выбранную из нитро, циано, $-CO_2R^4$, $-S(O)_pR^6$, $-O(CH_2)_qOR^5$, и $-OR^5$,

R^3 представляет фенил, необязательно замещенный группами R^7 в количестве от одной до пяти, которые могут быть одинаковыми или различными,

X представляет собой атом кислорода или $-S(O)_q-$,

n представляет нуль или целое число от 1 до 4, когда n больше, чем 1, группы R^2 могут быть одинаковыми или различными,

R^4 и R^5 , которые могут быть одинаковыми или различными, каждый представляет алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую до 6 атомов углерода, которая является необязательно замещенной одним или более атомами галогена.

R^6 представляет алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую до 6 атомов углерода, которая является необязательно замещенной одним или более атомами галогена, или фенильную группу, необязательно замещенную одной или более группами R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными,

R^7 представляет собой: - атом галогена, или алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую до трех атомов углерода, которая необязательно замещена одним или более атомами галогена, или

группу, выбранную из нитро, циано, $-OR^5$ и $-S(O)_pR^6$, p представляет 0, 1 или 2,

q представляет 0, 1 или 2,

r представляет 1, 2 или 3,

которые обладают ценными гербицидными свойствами.

В некоторых случаях группы, R, R^1 , R^2 , и R^3 могут давать возможность существования стерео- и/или оптических изомеров. Все эти формы охватываются настоящим изобретением.

Предпочтительным классом соединений формулы (I) являются соединения, в которых R^6 представляет алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую до 6 атомов углерода, которая необязательно замещена одним или более атомами галогена.

Еще одним предпочтительным классом соединений формулы (I) являются соединения, в которых один из заместителей $-XR^3$ или R^2 находится в 2-положении бензоильного кольца.

Следующим предпочтительным классом соединений формулы (I) являются соединения, в которых:

R^1 представляет алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую от одного до трех атомов углерода, или циклопропильную группу, необязательно замещенную группой R^5 ,

R^2 представляет собой, атом галогена,

алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую до 6 атомов углерода, необязательно замещенную одним или более атомами галогена,

алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую до 6 атомов углерода, замещенную одной или более группами $-OR^5$, или

группу, выбранную из циано, $-CO_2R^4$, $-S(O)_pR^6$, $-O(CH_2)_qOR^5$, и $-OR^5$,

n представляет нуль, один или два,

R^4 представляет алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую до шести атомов углерода,

R^5 представляет алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую от одного до трех атомов углерода, которая является необязательно замещенной одним или более атомами галогена, и R^6 представляет алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую от одного до трех атомов углерода.

Следующим предпочтительным классом соединений формулы (I) являются соединения, в которых:

R^2 представляет группу $-S(O)_pR^6$, один из символов p или q представляет нуль

Еще один предпочтительный класс соединений формул (I) составляют соединения, в которых:

R^1 представляет собой метил, изопропил, 1-метилциклопропил или циклопропил,

R^2 представляет: атом галогена, или алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую до трех атомов углерода, необязательно замещенную

одним или более атомами галогена, или алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую от одного до трех атомов углерода, необязательно замещенную одной или более группами -OR⁵ или,

группу, выбранную из -OR⁵ и -S(O)_pR⁶,

X представляет -S(O)_q,

n представляет один или два,

R⁵ представляет метильную или этильную группу, которая необязательно замещена одним или более атомами галогена, и

R⁶ представляет метильную или этильную группу.

Дополнительными предпочтительными соединениями формулы (I) являются соединения, в которых 5- и/или 6-положение бензоильного кольца является незамещенным, и еще более предпочтительно оба положения и 5- и 6- являются незамещенными

Еще одним предпочтительным классом соединений формулы (I) являются соединения, в которых:

R¹ представляет циклопропильную группу,

R² представляет атом галогена или группу, выбранную из метила, трифторметила, метокси и -S(O)_pR⁶,

n представляет один или два,

X представляет собой -S(O)_q,

R⁴ представляет алкильную группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую до трех атомов углерода,

R⁷ представляет атом галогена или группу, выбранную из метила, трифторметила, нитро и -OR⁵,

R⁵ представляет метил или этил, и

R⁶ представляет метил

Особенно важные соединения формулы (I) включают следующие:

1.

5-циклопропил-4-(2-фенилсульфонил-4-трифторметилбензоил) изоксазол,

2.

5-циклопропил-4-(2-фенилсульфонил-4-трифторметилбензоил) изоксазол

3.

5-циклопропил-4-(2-фенокси-4-трифторметилбензоил)изоксазол,

4.

5-циклопропил-4-[2(3-хлорфенилсульфенил)-4-трифторметилбензоил] - изоксазол,

5.

5-циклопропил-4-[2-(2-хлорфенилсульфенил)-4-трифторметилбензоил]-изоксазол,

6.

5-циклопропил-4-[2-(4-хлорфенилсульфонил)-4-трифторметилбензоил]-изоксазол.

7.

5-циклопропил-4-[2-(3-хлорфенилсульфонил)-4-трифторметилбензоил]-изоксазол,

8.

5-циклопропил-4-[2-(4-хлорфенилсульфонил)-4-трифторметилбензоил]-изоксазол

9.

5-циклопропил-4-[2-(4-хлорфенилсульфинил)-4-трифторметилбензоил]-изоксазол

10.

5-циклопропил-4-(хлор-2-фенилсульфенилбензоил) изоксазол,

11.

5-циклопропил-4-(4-хлор-2-фенилсульфонилбензоил)изоксазол,

12.

5-циклопропил-4-[4-хлор-2-(3-хлорфенилсульфенил)бензоил] изоксазол

13.

5-циклопропил-4-[4-хлор-2-(3-хлорфенилсульфенил)бензоил] изоксазол,

14.

5-циклопропил-4-[4-хлор-2-(3-хлорфенилсульфонил)бензоил] изоксазол,

15.

5-циклопропил-4-[4-хлор-2-(3-метоксифенилсульфенил)бензоил] изоксазол,

16.

5-циклопропил-4-[4-хлор-2-(3-метоксифенилсульфинил)бензоил] изоксазол.

17.

5-циклопропил-4-[4-хлор-2-(3-метоксифенилсульфонил)бензоил] изоксазол,

18.

5-циклопропил-4-[2,4-бис(фенилсульфенил)бензоил]изоксазол,

19.

5-циклопропил-4-(3,4-дихлор-2-фенилсульфенилбензоил) изоксазол,

20.

5-циклопропил-4-(3,4-дихлор-2-фенилсульфонилбензоил) изоксазол,

21.

5-циклопропил-4-(4-хлор-2-метилсульфонил-3-феноксибензоил) изоксазол,

22.

5-циклопропил-4-(4-хлор-2-метилсульфонил-3-фенилсульфенилбензоил)изоксазол, и

23.

5-циклопропил-4-(2-метилсульфонил-3-фенилсульфенилбензоил) изоксазол.

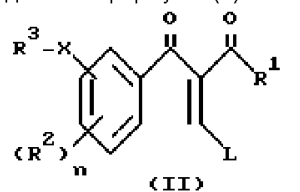
Номера 1 - 23 присвоены этим соединениям для последующей ссылки на них и идентификации в описании.

Соединения формулы (I) могут быть получены с помощью применения или приспособления известных методов (т.е. способов, ранее использовавшихся или описанных в литературе), например, описанных здесь ниже.

В последующем описании, когда символы, появляющиеся в формулах, конкретно не определены, следует понимать, что они имеют значения, "определенные здесь ранее" в соответствии с первым определением каждого символа в описании

Следует понимать, что при описании следующих процессов последовательности могут проводиться в различном порядке, и что для получения искоемых соединений могут требоваться подходящие защитные группы.

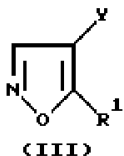
Согласно одному из аспектов настоящего изобретения соединения формулы (I), в которой R представляет водород, могут получаться с помощью взаимодействия соединения формулы (II):



где R¹, R², R³, X и n имеет значения, определенные выше, и α представляет удаляемую группу, с гидросиламином или солью гидросиламина. Обычно предпочитается хлоргидрат гидросиламина. Обычно α представляет O-алкил, например,

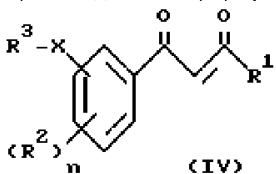
этокси, или N,N-диалкиламино, например, N,N-диметиламино. Реакция обычно проводится в органическом растворителе, таком как этанол или ацетонитрил, или смеси смешиваемого с водой органического растворителя и воды, предпочтительно при соотношении органический растворитель: вода от 1:99 до 99: 1, необязательно в присутствии основания или акцептора кислоты, такого как триэтиламин или ацетат натрия, при температуре от 0 до 100 °С.

Согласно следующему аспекту настоящего изобретения соединения формулы (I), в которой R представляет водород, могут быть получены с помощью реакции соединения формулы (III):



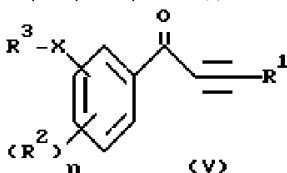
где R¹ имеет значения, определенные выше, и Y представляет карбокси группу или реакционноспособное производные ее (такое как хлорангидрид карбоновой кислоты или эфир карбоновой кислоты), или циано группу, с соответствующим металлорганическим реагентом, таким как реактив Гриньяра или литийорганический реагент. Реакция обычно осуществляется в инертном растворителе, таком как эфир или тетрагидрофуран, при температуре от 0°С до температуры дефлегмации смеси.

Согласно дальнейшему аспекту настоящего изобретения соединения формулы (I), в которой R представляет группу -CO₂R⁴, в которой R⁴ имеет значения, определенные ранее, могут получаться по реакции соединения формулы (IV):



где R¹, R², R³, X и n имеют значения, определенные выше, и P представляет удаляемую группу, такую как N,N-диалкиламино, с соединением формулы R⁴O₂CC(Z)=NOH, где R⁴ имеет значения, определенные выше, и Z представляет атом галогена. Обычно Z представляет собой хлор или бром. Реакция обычно проводится в инертном растворителе, таком как толуол или дихлорметан, или в присутствии основания, такого как триэтиламин, или катализатора, такого как молекулярные сита 4 ангстрем, или фторидный ион.

Согласно следующему признаку настоящего изобретения соединения формулы (I), в которой R представляет группу -CO₂R⁴, в которой R⁴ имеет значения, определенные ранее, могут быть получены с помощью реакции соединений формулы (V):

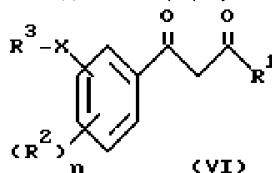


где R¹, R², R³, X и n имеют значения,

определенные выше, с соединениями формулы R⁴O₂CC(Z)=NOH, где R⁴ и Z имеют значения, определенные выше.

5 Реакция обычно проводится в инертном растворителе, таком как толуол или дихлорметан, необязательно в присутствии основания, такого как триэтиламин, или катализатор, такого как молекулярные сита 4 ангстрем или фторидный ион. Реакция может осуществляться при температуре между 10 комнатной температурой и температурой дефлегмации смеси.

15 В соответствии со следующим признаком настоящего изобретения соединения формулы (I), в которой R представляет -CO₂R, R⁴ имеет значения, определенные выше, могут получаться с помощью реакции соли соединений формулы (VI):

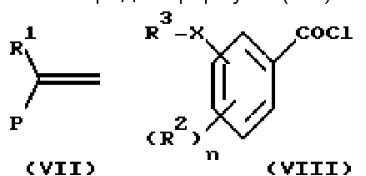


20 где R¹, R², R³, X и n имеют значения, определенные выше, с соединением формулы R⁴O₂CC(Z)=NOH, где R⁴ и Z имеют значения, определенные ранее. Предпочтительные соли включают соли 25 натрия или магния. Реакция может проводиться в инертном растворителе, таком как дихлорметан или ацетонитрил, при 30 температуре между комнатной и температурой дефлегмации смеси.

35 Промежуточные соединения, используемые при получении соединений формулы (I), могут получаться с помощью применения или приспособления известных 40 способов.

Соединения формулы (II), в которой α представляет O-алкил. или N,N-диалкиламино, могут получаться с 45 помощью реакции соединений формулы (VI) или триалкилортоформатом, таким как триэтилортоформат, или диметилформамид - диалкил-ацеталем, таким как диметилформамиддиметилацеталь. Реакция с триэтилортоформатом обычно 50 осуществляется в присутствии уксусного ангидрида при температуре дефлегмации смеси, а реакция с диметилформамиддиалкилацеталем осуществляется необязательно в присутствии инертного растворителя, при температуре от 55 комнатной до температуры дефлегмации смеси.

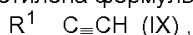
Промежуточные соединения формулы (IV) могут быть получены с помощью реакции соединения формулы (VII), где R¹ и P имеют значения, определенные ранее, с бензоилхлоридом формулы (VIII):



60 где R², R³, X и n имеют значения, определенные выше. Реакция обычно осуществляется в присутствии органического основания, такого как триэтиламин, в инертном растворителе, таком как толуол, или

дихлорметан, при температуре между - 20°C и комнатной температурой.

Промежуточные соединения формулы V могут быть получены с помощью металлирования соответствующего ацетиленового соединения формулы (IX):



где R¹ имеет значения, определенные выше, с последующей реакцией металлической соли, полученной таким образом, с бензоилхлоридом формулы (VIII). Металлирование обычно проводится с использованием н-бутиллития в инертном растворителе, таком как эфир или тетрагидрофуран, при температуре от -78°C до 0°C. Последующая реакция с бензоилхлоридом осуществляется в том же самом растворителе, при температуре между -78°C и комнатной температурой.

Промежуточные соединения формулы (III), (VI), (VII), (VIII), и (IX) являются известными или могут быть получены с помощью применения или приспособления известных способов.

Специалистам в данной области очевидно, понятно, что некоторые соединения формулы (I) могут получаться с помощью взаимных превращений других соединений формулы (I), и такие превращения составляют дополнительные признаки настоящего изобретения. Примеры таких взаимных превращений описываются здесь ниже.

Согласно еще одному признаку настоящего изобретения соединения, в которых р представляет 1 или 2, и/или q представляет 1 или 2, могут получаться с помощью окисления атома серы соответствующих соединений, в которых р и/или q равны нулю или единице. Окисление атома серы обычно осуществляется с использованием, например, 3-хлорпероксибензойной кислоты, в инертном растворителе, таком как дихлорметан, при температуре от -40°C до комнатной температуры, или с использованием перекиси водорода в уксусной кислоте в присутствии уксусного ангидрида или концентрированной серной кислоты.

Следующие примеры иллюстрируют получение соединений формулы (I) а последующие ссылочные примеры иллюстрируют получение промежуточных соединений изобретения. В настоящем описании т. кип. означает точку кипения. т. пл означает точку плавления. Когда появляются буквы ЯМР, далее следуют характеристики спектра протонного ядерно-магнитного резонанса.

Пример 1

Смесь

3-циклопропил-2-этоксиметилен-1-(2-фенилсульфонил-4-трифторметилфенил)пропан-1,3-диона (7 г), хлоргидрата гидроксилamina (1,24 г) и ацетата натрия (1,5 г) в этаноле перемешивалась при 25°C в течение 2 ч. Смесь затем выливалась в воду и экстрагировалась этилацетатом. Раствор сушился над безводным сульфатом натрия и фильтровался. Фильтрат выпаривался и остаток очищался с помощью хроматографии на колонке из двуокиси кремния, с использованием смеси этилацетата и гексана

в качестве элюента. Получающийся раствор выпаривался, и остаток кристаллизовался из циклогексана, давая 3,06 г 5-циклопропил-4-(фенилсульфонил-4-трифторметилбензоил)изоксазол (соединение 1), т. пл 115°C.

С помощью аналогичного способа получались соединения формулы (I), представленные в табл. 1.

Пример 2

Смесь

5-циклопропил-4-(2-фенилсульфонил-4-трифторметилбензоил) изоксазола (1 г) и 3-хлорпероксибензойной кислоты (1 г) в дихлорметане перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 ч.

Осадок отфильтровывался, и фильтрат промывался водным метабисульфитом натрия, водным бикарбонатом натрия, сушился над безводным сульфатом натрия и фильтровался.

Дихлорметан выпаривался, давая 5-циклопропил-4-(2-фенилсульфонил-4-трифторметилбензоил)изоксазол (соединение 2, 0,85 г) в виде белого твердого вещества. т.пл. 174°C.

С помощью аналогичного способа получались соединения формулы (I), представленные в табл. 2.

Пример 3

Смесь

5-циклопропил-4-[2-(4-хлорфенилсульфонил)-4-трифторметилбензоил] изоксазола (1,14 г) и 3-хлорпероксибензойной кислоты (0,84 г) в дихлорметане перемешивалась при - 12°C в течение 15 мин. Осадок отфильтровывался, и фильтрат промывался водным метабисульфитом натрия, водным бикарбонатом натрия и раствором солевого раствора и хлористого аммония, сушился над безводным сульфатом натрия и фильтровался.

Дихлорметан выпаривался и остаток кристаллизовался из этанола, давая 5-циклопропил-4-[2-(4-хлорфенилсульфонил)-4-трифторметилбензоил] изоксазол (соединение 9, 0,86 г) в виде белых кристаллов. т. пл 151°C.

С использованием аналогичного способа получались соединения формулы (I), представленные в табл. 3.

Ссылочный пример 1

Смесь

3-циклопропил-1-[2-(4-хлорфенилсульфонил)-4-трифторметилфенил] пропан-1,3-диона (2,9 г) и триэтилортоформата (2,3 г) в уксусном ангидриде (2,4 г) нагревалась при дефлегмации в течение 75 минут. Реакционная смесь концентрировалась, давая

3-циклопропил-1-[2-(4-хлорфенилсульфонил)-4-трифторметилфенил]-2-этоксиметиленпропан-1,3-дион в виде красного масла, которое использовалось без дальнейшей очистки.

С помощью аналогичного способа получались следующие соединения, представленные в табл. 4.

Ссылочный пример 2

Раствор метил

2-фенилсульфонил-4-трифторметилбензоата (8 г) и циклопропилметилкетона (4,2 г) в тетрагидрофуране добавлялся к суспензии гидрида натрия (1,65 г 80% NaN в масле) в тетрагидрофуране при 60°C. После того, как добавление заканчивалось, температура

поддерживалась при 60°C в течение дополнительных 15 мин. Смесь затем охлаждалась до 25°C и выливалась в воду. К смеси добавлялся водный раствор соляной кислоты до pH 1. Смесь экстрагировалась этилацетатом, сушилась над безводным сульфатом натрия, фильтровалась и выпаривалась. Остаток очищался с помощью хроматографии на двуокиси кремния с использованием этилацетата в качестве элюента, давая после выпаривания растворителя

3-циклопропил-1-(2-фенилсульфенил-4-трифторметилфенил)пропан-1,3-дион в виде красного масла (8,07 г)

ЯМР (CDCl₃) 0,9 (2H, м)б 1,25 (2H, м) 1,70 (1H, м) 6,05 (1H, с), 7,1 (1H, с)-, 7,3 - 7,5 (6H, м), 7,6 91H, с), 15,9 91H, шир. с)

Поступая аналогичным образом, получали дионы формулы -(VI), представленные в табл. 5.

Ссылочный пример 3

Смесь

трет-бутил-2-циклопропилкарбонил-3-(2-метилсульфонил-3-фенилсульфенил)-3-оксипропаноата (8,5 г) и пара-толуолсульфокислоты (0,25 г) в толуоле нагревалась при температуре дефлегмации в течение 6 ч. Затем добавлялись вода и этилацетат и органическая фаза сушилась над безводным сульфатом натрия, фильтровалась и выпаривалась. Остаток кристаллизовался из эфира, давая 1-циклопропил-3-(2-метилсульфонил-3-фенилсульфенилфенил)пропан-1,3-дион (6,2 г) в виде бежевого порошка.

Следуя аналогичному способу, получали дионы формулы (VI), представленные в табл. 6.

Ссылочный пример 4

Смесь

2-фенилсульфенил-4-трифторметилбензойной кислоты (11,5 г) тионилхлорида (11,4 г) диметилформамида (0,2 мл) и дихлорэтана нагревалась в условиях дефлегмации в течение 90 мин. Раствор затем концентрировался при пониженном давлении, и остаток растворялся в метаноле и нагревался в условиях дефлегмации в течение 1 ч. Получающийся в результате раствор выливался в водный раствор бикарбоната натрия и экстрагировался эфиром. Органическая фаза сушилась над безводным сульфатом натрия, фильтровалась и выпаривалась. Получающийся материал кристаллизовался из гексана, давая метил-2-фенилсульфенил-4-трифторметилбензоат (10,5 г) в виде белых кристаллов, т.пл. 58°C.

С помощью аналогичного способа получали соединения, представленные в табл.7.

Ссылочный пример 5

Смесь

2-фенилсульфенил-4-трифторметилбензонитрила (9 г), концентрированной серной кислоты (27 г) и воды нагревался при температуре дефлегмации в течение 10 ч. Смесь затем охлаждалась, выливалась в воду и экстрагировалась дихлорметаном. Органический экстракт экстрагировался водной гидроокисью натрия. Получающийся в результате водный раствор подкислялся водной соляной кислотой до pH 1. Суспензия

экстрагировалась дихлорметаном, сушилась над безводным сульфатом натрия, фильтровалась, и после выпаривания дихлорметана получалась 2-фенилсульфенил-4-трифторметилбензойная кислота в виде белого твердого вещества (7,5 г) т.пл. 161°C.

Следуя аналогичному способу, получали соединения, представленные в табл. 8.

Ссылочный пример 6

Смесь

2-нитро-4-трифторметилбензонитрила (8,64 г) тиофенола (4,4 г) и карбоната калия (6,9 г) в ацетонитриле нагревалась в условиях дефлегмации в течение 4 ч. После охлаждения смесь выливалась в воду и экстрагировалась дихлорметаном.

Органический экстракт сушился над безводным сульфатом натрия, фильтровался и концентрировался при пониженном давлении. Остаток растирался с гексаном, давая

2-фенилсульфенил-4-трифторметилбензонитрил в виде белого твердого вещества (9,5 г), т.пл. 51°C.

Следуя аналогичному способу, получали соединения, представленные в табл. 9.

Ссылочный пример 7

Смесь

3,4-дихлор-2-фенилсульфенилбензойной кислоты (25,0 г), метанола и концентрированной серной кислоты (5 мл) нагревалась в условиях дефлегмации в течение 22 ч. Добавлялась вода, и смесь концентрировалась. Остаток брался в этилацетат, промывался водным бикарбонатом натрия, сушился над безводным сульфатом магния и фильтровался. Растворитель выпаривался, и масло очищалось с помощью хроматографии на двуокиси кремния с использованием смеси циклогексана, эфира и толуола, давая метил 3,4-дихлор-2-фенилсульфенилбензоат (13,8 г) в виде светлого масла,

¹H ЯМР (CDCl₃) 3,7 (3H, с), 7,1 (5H, м), 7,4 (2H, м)

Ссылочный пример 8

Смесь магния (0,80 г) и кристаллик иода в метаноле нагревалась в условиях дефлегмации в течение 1,5 ч. Добавлялся трет-бутил-3-циклопропил-3-оксипропаноат (5,6) и смесь нагревалась в условиях дефлегмации в течение дополнительного 1 ч. Смесь выпаривалась, и остаток растворялся в толуоле. Добавлялся 2-метилсульфонил-3-фенилсульфенилбензоилхлорид (9,9 г) и смесь перемешивалась в течение 40 ч. Добавлялись 2 норм. соляная кислота и этилацетат, и органическая фаза промывалась водой, сушилась над сульфатом натрия, фильтровалась и выпаривалась. Получающееся твердое вещество перекристаллизовывалось из пропан-2-ола, давая 9,1 г

трет-бутил-2-циклопропилкарбонил-3-(2-метилсульфонил-3-фенилсульфенилфенил)-3-оксипропаноата в виде белого порошка.

Следуя аналогичному способу, получали соединения, представленные в табл. 10.

Бензоилхлориды получали с помощью реакции соответствующих бензойных кислот с тионилхлоридом, например, как описано ниже.

Ссылочный пример 9

Смесь
2-метилсульфонил-3-фенилсульфенилбензойной кислоты и N,N-диметилформамида (0,25 мл) в тионилхлориде нагревалась в условиях дефлегмации в течение 1,25 ч. Раствор выпаривался давая 9,9 г

2-метилсульфонил-3-фенилсульфенилбензоилхлорида в виде бледно желтого масла, которое использовалось непосредственно на следующей стадии без дополнительной очистки.

Поступая аналогичным образом, получали соединения, представленные в табл. 11:

Ссылочный пример 10.

Смесь метил

2-метилсульфонил-3-фенилсульфенилбензоата (8,3 г) этанола (50 мл) и 2 норм. гидроокиси натрия (25 мл) нагревалась в условиях дефлегмации в течение 1 ч, а затем добавлялась к воде. Неорганическая фаза промывалась этилацетатом, подкислялась концентрированной соляной кислотой и экстрагировалась этилацетатом. Данная органическая фаза сушилась над сульфатом натрия, фильтровалась и выпаривалась, давая 7,9 г

2-метилсульфонил-3-фенилсульфенилбензойной кислоты в виде белого твердого вещества т.пл. 185,4 - 186,0°C.

Ссылочный пример 11.

Смесь

метил-3-фтор-2-метилсульфонилбензоата (10,9 г), карбоната кали (7,8 г) и тиофенола (5,4 г) в N,N-диметилформамиде перемешивалась при 25°C в течение 6 ч. Добавлялись вода и этилацетат, и получающееся в результате твердое вещество собиралось фильтрованием и объединялось с твердым веществом, полученным от промывки органической фазы фильтрата соевым раствором, сушки над сульфатом магния, фильтрования и выпаривания. Данный продукт перекристаллизовывался из этилацетата, давая 7,0 г

метил-2-метилсульфонил-3-фенилсульфенилфенилбензоата в виде белых кристаллов. т.пл. 151°C.

Ссылочный пример 12

Смесь

метил-3-фтор-2-метилсульфенилбензоата (14,0 г) и 3-хлорнадбензойной кислоты (50 - 60%, 55,0 г) в дихлорметане перемешивалась при 25°C в течение 1,5 ч. Добавлялся 1 М метабисульфит натрия, и органическая фаза промывалась бикарбонатом натрия и соевым раствором, сушилась над сульфатом натрия, фильтровалась и выпаривалась. Продукт перекристаллизовывался из этилацетата, давая 8,6 г

метил-3-фтор-2-метилсульфонилбензоата в виде белых кристаллов, т.пл. 116,2°C.

Ссылочный пример 13

Приблизительно 12,6 г метантиола растворялось в N,N-диметилформамиде. Добавлялись карбонат калия (41,5 г) и метил 2,3-дифторбензоат (43,1 г), и смесь перемешивалась при 25°C в течение 27 ч. Добавлялся насыщенный хлористый аммоний, и смесь распределялась между эфиром и водой. Органическая фаза промывалась водой, сушилась над сульфатом магния, фильтровалась и выпаривалась. Продукт получался с помощью

перегонки, давая 35,5 г метил 3-фтор-2-метилсульфенилбензоата, т. кип. 140°C (9 мм рт.ст) в виде светлого масла. ЯМР (CDCl) 2,5 (3H, д), 3,9 (3H, с), 7,2 (1H, м), 7,3 (1H, м), 7,5 (1H, м).

Ссылочный пример 14

Смесь метил 4-хлор-2-нитробензоата (17 г), тиофенола (10,4 г) карбоната калия (13,1 г) в ацетоне нагревалась в условиях дефлегмации в течение 8 ч. Добавлялась вода и смесь экстрагировалась этилацетатом. Органическая фаза промывалась соевым раствором, сушилась над сульфатом магния, фильтровалась и выпаривалась. Продукт очищался с помощью хроматографии на двуокиси кремния с использованием смеси эфира и гексана, давая после выпаривания растворителя 13,6 г метил 4-хлор-2-фенилсульфенилбензоата в виде белого твердого вещества, т.пл. 58,7°C.

С помощью аналогичного способа получали следующие соединения:
метил-3-хлор-2-(3-хлорфенилсульфенил)бензоат, т. пл. 58,4°C,
метил-3-хлор-2-(3-метоксифенилсульфенил)бензоат, т.пл. 72,8°C.

Ссылочный пример 15.

Смесь метил 4-хлор-2-нитробензоата (25 г), тиофенола (27,4 г) карбоната калия)17,6 г) в N,N-диметилформамиде перемешивалась при 120°C в течение 5 ч. Добавлялась вода, и смесь экстрагировалась этилацетатом. Органическая фаза промывалась водой, сушилась над сульфатом магния, фильтровалась и выпаривалась. Продукт перекристаллизовывался из циклогексана, давая 3,0 г метил 2,4-бис(фенилсульфенил)бензоата в виде бежевого твердого вещества, т.пл. 123,9°C.

Ссылочный пример 16.

n-Бутиллитий (2,5 М в гексане, 120 мл) добавлялся на протяжении 2 ч к перемешиваемому раствору 3,4-дихлорбензойной кислоты (25 г) в тетрагидрофуране при -70°C. Смесь перемешивалась в течение 24 ч при -70°C, а затем добавлялся дифенилдисульфид (38 г) в тетрагидрофуране на протяжении 45 мин. Смесь перемешивалась в течение 16 ч при -70°C, а затем при комнатной температуре в течение 24 ч. Бежевая суспензия выливалась в воду, и получающийся в результате раствор промывался циклогексаном, а затем эфиром. Органические слои объединялись, промывались соевым раствором, сушились над сульфатом магния, фильтровались и выпаривались, давая 32,7 г 3,4-дихлор-2-фенилсульфенилбензойной кислоты в виде белого твердого вещества.

Ссылочный пример 17.

Фенол (2,26 г) добавлялся к смеси 4-хлор-3-фтор-2-метилсульфонилбензойной кислоты (4,46 г) и моногидрата гидроокиси лития (1,65 г) в N,N-диметилформамиде, и смесь перемешивалась и нагревалась при 100°C на протяжении ночи. Смесь охлаждалась, выливалась в воду, и подкислялась до pH 1, экстрагировалась этилацетатом, и органическая фаза экстрагировалась в водный раствор бикарбоната натрия. Водный слой подкислялся до pH 1 и экстрагировался этилацетатом, промывался водой, сушился (сульфатом магния) и фильтровался.

Фильтрат выпаривался досуха, давая 4-хлор-2-метилсульфонил-3-феноксibenзойную кислоту (4,06 г) в виде не совсем белого твердого вещества, т.пл. 231 - 235°C.

Ссылочный пример 18.

Тиофен (2,64 г) добавлялся к смеси 4-хлор-3-фтор-2-метилсульфонилбензойной кислоты (4,0 г) моногидрата гидроксида лития (1,65 г) в N,N-диметилформамиде. Смесь перемешивалась при комнатной температуре на протяжении ночи. Смесь разбавлялась водой и подкислялась до pH 1. Полученное в результате твердое вещество отфильтровывалось и промывалось водой. Данное вещество растиралось с n-гексаном и фильтровалось затем с дихлорметаном и фильтровалось, давая 4-хлор-2-метилсульфонил-3-(фенилсульфенил)-бензойную кислоту (4,77 г) в виде белого твердого вещества, т.пл. 210 - 213°C.

Ссылочный пример 19.

Перекись водорода (30%, 66 мл) добавлялась к суспензии 4-хлор-3-фтор-2-(метилсульфенил)бензойной кислоты (25 г) и концентрированной серной кислоты (1,5 мл) в уксусной кислоте. Смесь нагревалась медленно до 80°C и перемешивалась и нагревалась при данной температуре на протяжении ночи. Смесь охлаждалась до комнатной температуры и обрабатывалась метабисульфитом натрия (45 г). Смесь выпаривалась, и остаток обрабатывался водой и подкислялся до pH 1. Затем он экстрагировался этилацетатом, промывался водой, сушился (сульфатом магния) и фильтровался. Фильтрат выпаривался досуха, давая 4-хлор-3-фтор-2-метилсульфонилбензойную кислоту (24 г) в виде не совсем белого твердого вещества, т.пл. 196 - 200°C.

Ссылочный пример 20.

Бутиллитий (2,5 M в гексане, 180 мл) добавлялся по каплям при перемешивании к охлажденному раствору 4-хлор-3-фторбензойной кислоты (37,5 г) в тетрагидрофуране при - 40°C в течение 3 ч. Добавлялся раствор диметилсульфида (60,5 г) в тетрагидрофуране, и смесь перемешивалась при комнатной температуре на протяжении ночи. Добавлялась соляная кислота (2 M), и слои разделялись. Водный слой экстрагировался эфиром, и объединенные органические слои экстрагировались водным раствором гидроксида натрия (2 M). Водный слой подкислялся до pH 1 и экстрагировался простым эфиром, промывался водой, сушился (сульфатом натрия) и фильтровался. Фильтрат выпаривался досуха, и остаток растирался с n-гексаном и фильтровался, давая 4-хлор-3-фтор-2-(метилсульфенил)бензойную кислоту (32,84 г) в виде желтого твердого вещества, т.пл. 149,5 - 150,5°C.

В соответствии с одним из признаков настоящего изобретения предлагается способ борьбы с ростом сорняком (т.е. нежелательной растительности) в локусе (в местах их расположения), который предусматривает применение по отношению к локусу гербицидно эффективного количества по крайней мере, одного производного изоксазола формулы (I). Для данной цели производные изоксазола обычно

используются в форме гербицидных композиций (т.е. в сочетании с совместимыми разбавителями или носителями и/или поверхностно-активными агентами, подходящими для использования в гербицидных композициях), например, как описаны здесь ниже.

Соединения формулы (I) проявляют гербицидную активность против двудольных (т.е. широко-листных) и однодольных (т.е. травянистых) сорняков при применении до и/или после появления всходов.

Под выражением "предвсходовое применение" имеется в виду применение по отношению к почве, в которой присутствуют семена или сеянцы сорняков до появления всходов сорняков выше поверхности почвы. Под выражением "после-всходовое применение" понимается применение по отношению к воздушным или наземным частям сорняков, которое возшло выше поверхности почвы. Например, соединения формулы (I) могут использоваться для борьбы с ростом:

широколистных сорняков, например, от *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Bidens pilosa*, *Chenopodium album*, *Galium aparine*, *Jpomeoea spp*, например *Jpomeoea purpurea*, *Sesbania exaltata*, *Sinapis arvensis*, *Solanum nigrum* и *Xanthium strumarium*, и травянистых сорняков, например, *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa crus-galli*, *Sorghum bicolor*, *Eleusine indica* и *Setaria spp*, например, *Setaria faberii* или *Setaria viridis*, и осок, например *Cyperus esculentus*.

Применяемые количества соединений формулы (I) варьируют в зависимости от природы сорняков, используемых композиций, времени применения, климатических и местных или эдафических условий и (когда они применяются для борьбы с ростом сорняков в областях выращивания культур) от характера сельскохозяйственных культур. При применении к областям выращивания сельскохозяйственных культур, норма расхода должна быть достаточной для подавления роста сорняков, не вызывая при этом существенного постоянного ущерба по отношению к культуре. Обычно, принимая во внимание указанные факторы, хорошие результаты дают нормы расхода между 0,01 кг и 5 кг активного вещества на гектар. Однако понятно, что могут использоваться более высокие или более низкие степени применения или нормы расхода, в зависимости от конкретной проблемы борьбы с сорняками, с которой сталкиваются.

Соединения формулы (I) могут использоваться для борьбы с ростом сорняков селективно, например, для борьбы с ростом тех видов, которые упомянуты здесь ранее, или пред- или после-всходовом применении непосредственным или косвенным образом, например, при посредственном или косвенном опрыскивании, по отношению к локусу сорнякового заражения, который является используемой площадью или предполагается к использованию, для выращивания культур, например, злаковых, например, пшеницы, ячменя, овса, кукурузы, и риса, соевых бобов, кормовых бобов и карликовой фасоли, гороха, люцерны, хлопка, арахиса, льна,

лука, моркови, капусты, масличного рапса, подсолнечника, сахарной свеклы, и постоянных или засеваемых травой земель, перед высевом или после посева культуры, или перед или после появления всходов культур. Для селективного уничтожения сорняков в местах заражения сорняками используемой площади или площади предполагаемой к использованию для выращивания культур, например, культур, упомянутых здесь выше, особенно подходящими являются нормы расхода между 0,01 и 2,0 кг активного материала на гектар.

Соединения формулы (I) могут также использоваться для борьбы с ростом сорняков, особенно указанных здесь выше, при пред- или после-всходовом применении в садах или питомниках или других областях выращивания деревьев, например, в лесах охотничьих заповедниках и парках, и на плантациях, например, сахарного тростника, масличных пальмовых или каучуковых плантациях. Для этой цели они могут применяться непосредственным или косвенным образом (например, при прямом или косвенном опрыскивании) по отношению к сорнякам или к почве, на которой ожидается их появление, перед или после посадки деревьев или плантаций, при нормах расхода между 0,25 кг и 5,0 кг, и предпочтительно между 5,0 кг и 4,0 кг активного вещества на гектар.

Соединения формулы (I) могут также использоваться для борьбы с ростом сорняков, особенно сорняков, упомянутых выше, в местах, которые не являются областями произрастания культур, но в которых тем не менее желательна борьба с сорняками.

Примеры таких площадей или областей непроизрастания культур включают аэродромы, промышленные территории, площади железных дорог, обочины дорог, прибрежные участки рек, ирригационные и других водных путей, земли с кустарниковыми зарослями или некультивируемые земли, в частности участки, на которых желательна борьба с сорняками для того, чтобы снизить риск пожаров. При использовании для таких целей, когда часто желателен общий гербицидный эффект, активные соединения обычно применяются при дозировках выше, чем те, которые используются на площадках выращивания культур, как упоминалось здесь ранее. Точная доза зависит от характера обрабатываемой растительности и от желаемого эффекта.

Особенно подходящими для данной цели являются применения до появления или после появления всходов, и предпочтительно применение до появления всходов, прямым или косвенным образом (например, при непосредственном или косвенном опрыскивании) при нормах расхода между 1,0 кг и 20,0 кг, и предпочтительно между 5,0 и 10,0 кг активного вещества на гектар.

При использовании для борьбы с ростом сорняков или предвсходовом применении соединения формулы (I) могут вводиться в почву, в которой ожидается появление всходов сорняков. Понятно, что, когда соединения формулы (I) используются для борьбы с ростом сорняков с помощью послевсходового применения, т. е. при

применении к воздушным или наземным частям взошедших сорняков, соединения формулы (I) обычно также будут вступать в контакт с почвой и могут также затем обеспечивать предвсходовое подавление в почве сорняков, которые прорастают позднее.

Когда требуется особенно продолжительное подавление сорняков, применение соединений формулы (I) может при необходимости повторяться.

В соответствии со следующим признаком настоящего изобретения представляются композиции, подходящие для гербицидного использования, включающие одно или более производных изоксазола формулы (I) в сочетании с, одним или более и предпочтительно равномерно диспергированных в одном или более совместимых сельскохозяйственно приемлемых разбавителях или носителях и/или поверхностно-активных агентах, т.е. разбавителях или носителях и/или поверхностно-активных агентах, обычно применяемого в данной области и подходящих для использования в гербицидных композициях, и которые совместимы с соединениями формулы (I). Термин "гомогенно или равномерно диспергированный", используемый здесь, включает композиции, в которых соединения формулы (I) растворены в других компонентах. Термин "гербицидные композиции" используется здесь в широком смысле и включает не только композиции, которые готовы к использованию в качестве гербицидов, а также концентраты, которые перед использованием должны разбавляться. Предпочтительно композиции содержат от 0,05 до 90% по весу одного или более соединений формулы (I).

Гербицидные композиции могут также содержать как разбавитель или носитель, так и поверхностно-активный агент (например, смачивающий, диспергирующий или эмульгирующий). Поверхностно-активные агенты, которые могут присутствовать в гербицидных композициях настоящего изобретения, могут быть ионными или неионными, например, сульфорицинолеаты, четвертичные аммониевые производные, продукты на основе конденсатов окиси этилена с алкил- и полиарил-фенолами, например, нонил-, или октил-фенолами, или сложные эфиры карбоновых кислот с ангидросорбитами, которые сделаны растворимыми путем простой этерификации свободных гидроксильных групп при конденсации с окисью этилена, соли щелочных или щелочноземельных металлов сложных эфиров серной кислоты, также как динонил- и диоктил-натриевые сульфосукцинаты, и соли щелочных и щелочноземельных металлов производных сульфоновой кислоты с высоким молекулярным весом, такие как лигносульфонаты натрия и кальция, и алкилбензолсульфонаты натрия и кальция.

Гербицидные композиции согласно настоящему изобретению подходящим образом могут содержать до 10% по весу, например, от 0,05 до 10% по весу поверхностно-активного агента, но, если необходимо или желательно, гербицидные композиции согласно настоящему изобретению могут включать более высокие

количества поверхностно-активного агента, например, до 15% по весу, в жидких эмульгируемых суспензионных концентратах и до 25% по весу в жидких водорастворимых концентратах.

Примерами подходящих твердых разбавителей или носителей являются силикат алюминия, тальк, обожженная окись магния, кизельгур, трикальцийфосфат, порошкообразная пробка, адсорбентная угольная сажа и глины, такие как каолин и бентонит. Твердые композиции (которые могут принимать форму дуфов, гранул или смачиваемых порошков) предпочтительно приготавливаются путем измельчения соединений формулы (I) с твердыми разбавителями или путем пропитки твердых разбавителей или носителей растворами соединений формулы (I) в летучих растворителях, выпаривания растворителей, и если необходимо, измельчения полученных продуктов для получения порошков. Гранулярные композиции могут приготавливаться путем абсорбирования соединений формулы (I) (растворенных в подходящих растворителях, которые могут быть при желании летучими) на твердых разбавителях или носителях в форме гранул, и если необходимо, выпаривания растворителей, или с помощью гранулирования композиций в форме порошков, полученных, как описано выше. Твердые гербицидные композиции, в частности смачиваемые порошки и гранулы, могут содержать смачивающие или диспергирующие агенты (например, типов, описанных выше), которые могут, когда они являются твердыми, служить также в качестве разбавителей или носителей.

Жидкие композиции согласно изобретению могут принимать форму водных органических или водно-органических растворов, суспензий, и эмульсий, которые могут включать поверхностно-активный агент. Подходящие жидкие разбавители для введения в жидкие композиции включают воду, гликоли, тетрагидрофуруриловый спирт, ацетофенон, циклогексанон, изофорон, толуол, ксилол, минеральные, животные и растительные масла и легкие ароматические и нафтеновые фракции нефти (и смеси этих разбавителей). Поверхностно-активные агенты, которые могут присутствовать в жидких композициях, могут быть ионными или неионными (например, типов, описанных выше) и могут, (когда они являются жидкими) служить также в качестве разбавителей или носителей.

Порошки, диспергируемые гранулы и жидкие композиции в форме концентратов могут разбавляться водой или другими подходящими разбавителями, например, минеральными или растительными маслами, особенно в случае жидких концентратов, которых разбавителем или носителем является масло, давая композиции готовые к использованию.

При желании жидкие композиции соединения формулы (I) могут использоваться в форме полу-эмульгируемых концентратов, содержащих активные вещества, растворенные в эмульгирующих агентах или в растворителях, содержащих эмульгирующие агенты, совместимые с активными веществами, давая при простом

добавлении воды к таким концентратам композиции, готовые к использованию.

Жидкие концентраты, в которых разбавителем или носителем является масло, могут использоваться без дальнейшего разбавления при использовании электростатических опрыскивающих технических приспособлений.

Гербицидные композиции согласно настоящему изобретению могут также содержать при желании общепринятые адьюванты или вспомогательные агенты, такие как адгезивы, защитные коллоиды, загустители, агенты проникновения, стабилизаторы, хелатообразующие агенты, противоспекающие или противослеживающие агенты, окрашивающие агенты и ингибиторы коррозии. Эти вспомогательные агенты могут также служить в качестве разбавителей или носителей.

Если не оговорено иначе, следующие ниже процентные содержания даны по весу. Предпочтительными гербицидными композициями согласно настоящему изобретению являются:

Водные суспензионные концентраты, которые включают от 10 до 70% одного или более соединений формулы (I), от 2 до 10% поверхностно-активного агента, от 0,1 до 5% загустителя и от 15 до 87,9% воды. смачиваемые порошки, которые включают от 10 до 90% по весу одного или более соединений формулы (I), от 2 до 10% поверхностно-активного агента и от 8 до 88% твердого разбавителя или носителя, растворимые в воде или диспергируемые в воде порошки, которые включают от 20 до 90% одного или более соединений формулы (I), от 2 до 40% карбоната натрия и от 0 до 88% твердого разбавителя, жидкие растворимые в воде концентраты, которые включают от 5 до 50%, например 10 - 30%, одного или более соединений формулы (I), от 5 до 25% поверхностно-активного агента и от 25 до 90%, например, от 45 до 85% смешиваемого с водой растворителя, например, диметилфурмаида, или смеси смешиваемого с водой растворителя и воды, жидкие эмульгируемые суспензионные концентраты, которые включают от 10 до 70% одного или более соединений формулы (I), от 5 до 15% поверхностно-активного агента, от 0,1 до 5% загустителя и от 10 до 84,9% органического растворителя, гранулы, которые включают от 1 до 90%, например, от 2 до 10%, одного или более соединений формулы (I), от 0,5 до 7%, например, 0,5 - 2% поверхностно-активного агента и от 3 до 98,5%, например, 88 - 97,6% гранулярного носителя, и эмульгируемые концентраты, которые включают от 0,05 - до 90% и предпочтительно от 1 до 60%, одного или более соединений формулы (I), от 0,01 до 10%, и предпочтительно от 1 до 10%, поверхностно-активного агента и от 9,99 до 99,94% и предпочтительно от 39 до 98,99%, органического растворителя.

Гербицидные композиции настоящего изобретения могут также включать соединения формулы (I) в сочетании с одним или более других пестицидно активных соединений, и предпочтительно равномерно диспергированные в них, и если необходимо или желательно с одним или более совместимых пестицидно приемлемых

разбавителей или носителей, поверхностно-активных агентов и общепринятых вспомогательных веществ, как описывались здесь ранее. Примеры других пестицидно активных соединений, которые могут быть включены в композиции, или использоваться в сочетании с гербицидными композициями настоящего изобретения, включают гербициды, например для увеличения спектра видов сорняков, подвергаемых подавлению, например, алахлор

[2-хлор-2,6' дизтил-N-(метокси-метил)-ацетанилид], атразин [2-хлор-4-этиламино-6-изопропиламино-1,3,5-триазин], бромоксинил [3,5-дибром-4-гидроксibenзонитрил], хлортолурун [N'-(3-хлор-4-метилфенил)-N,N-диметилмочевина, цианазин [2-хлор-4-(1-циано-1-метилэтиламино)-6-этиламино-1,3,5-триазин], 2,4-D [2,4-дихлорфенокси-уксусная кислота], дикамба [3,6-дихлор-2-метоксibenзойная кислота], дифензокват [1,2-диметил-3,5-дифенилпиразолиевые соли], флампропметил [метил N-2(N-бензоил-3-хлор-4-фторанилино)-пропионат], флуометурон [N'-(3-трифторметилфенил)-N,N-диметилмочевина], изопротурон[N'-(4-изопропилфенил)-N,N-диметилмочевина], инсектициды, например, синтетические пиретроиды, например, перметрин и циперметрин, и фунгициды, например, карбаматы, например, метил N-(1-бутил-карбамоил-бензимидазол-2-ил)карбамат, и триазолы, например 1-(4-хлор-фенокси)3,3-диметил-1-(1,2,4-триазол-1-ил)бутан-2-он.

Пестицидно активные соединения и другие биологические активные вещества, которые могут включаться в композиции или использоваться в сочетании с гербицидными композициями настоящего изобретения, например, те, что упомянуты здесь выше, и которые являются кислотами, могут при желании использоваться в форме общепринятых производных, например, солей щелочных металлов и аминных солей, и сложных эфиров.

В соответствии с дальнейшим признаком настоящего изобретения предоставляется промышленное изделие, включающее по крайней мере одно из производных изоксазола формулы (I), или в зависимости от того как предпочитается, гербицидную композицию, описанную здесь выше, и предпочтительно, гербицидный концентрат, который должен разбавляться перед использованием, включающий по крайней мере одно из производных изоксазола формулы (I) внутри контейнера для указанного выше производного или производных формулы (I) или указанной выше гербицидной композиции и инструкции, находящейся в сочетании с упомянутым контейнером, предписывающие каким образом упомянутое выше производное или производное формулы (I) или гербицидная композиция, содержащая в нем, должны использоваться для подавления роста сорняков. Контейнеры обычно представляют типы, используемые обычно для хранения

химических веществ, которые представляют твердые вещества при обычных температурах окружающей среды и гербицидных композиций, особенно в форме концентратов, например консервные банки из металла, которые могут быть покрыты лаком, и из пластических материалов, бутылки из стекла и пластика и когда содержимое контейнера является твердым, например в виде гранул, контейнер для гербицидных композиций может иметь вид ящика или коробки, например из картона, пластических материалов и металла или вид мешков (пакетов). Контейнеры обычно должны иметь достаточную емкость, чтобы вмещать количества производного изоксазола или гербицидных композиций, достаточные для обработки по крайней мере одного акра земли для подавления роста сорняков на ней, но не должны превышать размер, который удобен для общепринятых приемов обращения с ним. Инструкции печатаются непосредственно на контейнере или на этикетке или ярлыке, прикрепленном к нему. Инструкции обычно указывают, что содержимое контейнера, если необходимо, после разбавления, должно применяться для борьбы с ростом сорняков при нормах расхода между 0,01 и 20 кг активного материала на гектар способом и для целей, описанных здесь ранее.

Следующие ниже примеры иллюстрируют гербицидные композиции согласно настоящему изобретению.

Пример С1

Растворимый концентрат образуется из:

Активный ингредиент (соединение 1) - 20% вес/объем

Раствор гидроокиси калия 33% вес/объем (в/о) - 10% объем/объем (о/о)

Тetraгидрофуруриловый спирт (THFA) - 10% о/о

Вода - до 100 объемов.

с помощью перемешивания THFA, активного ингредиента (соединения 1) и 90% объема воды и медленного добавления раствора гидроокиси калия до тех пор, пока не установится постоянное значение pH 7 - 8, и затем доведения до нужного объема водой.

Аналогичные растворимые концентраты могут быть получены, как описано выше, при замене изоксазола (соединения 1) другими соединениями формулы (I)

Пример С2

Смачиваемый порошок образуется из:

Активный ингредиент (соединение 1) - 50% в/в

Додецилбензолсульфонат натрия - 3% в/в

Лигносульфат натрия - 5% в/в

Формальдегид-алкилнафталинсульфонат натрия - 2% в/в

Микро-тонкоизмельченная двуокись кремния - 3% в/в и

Китайская глина - 37% в/в

путем смешения указанных выше ингредиентов вместе и измельчения смеси на воздушоструйной мельнице.

Аналогичные смачиваемые порошки могут получаться, как описано выше, путем замены изоксазола (соединения 1) другими соединениями формулы (I)

Пример С3

Растворимый в воде порошок образуется из:

Активный ингредиент (соединение 1) - 50% в/в

Додецилбензолсульфонат натрия - 1% в/в
Микроизмельченная двуокись кремния - 2% в/в

Бикарбонат натрия - 47% в/в
путем смешения указанных выше ингредиентов и измельчения вышеуказанной смеси в молотковой мельнице.

Аналогичные растворимые в воде порошки могут получаться, как описано выше при замене изоксазола (соединения 1) другими соединениями формулы (I).

Соединения изобретения использовались в гербицидных целях в соответствии со следующими приемами.

Способ использования гербицидных соединений:

а. Общая методика

Соответствующие количества соединений, используемых для обработки растений, растворялись в ацетоне, давая растворы, эквивалентные нормам расхода до 4000 г испытываемого соединения на гектар (г/га). Эти растворы применялись с помощью стандартного лабораторного гербицидного опрыскивателя, дающего эквивалент расхода 290 л опрыскивающей жидкости или текучего вещества на гектар.

б. Подавление сорняков: Предвсходовое.

Семена высевались в пластиковые горшки площадью 70 мм.кв, глубиной 75 мм, в нестерильную почву. Число семян на горшок представлено в табл. 12.

Соединения изобретения применялись по отношению к поверхности почвы, содержащей семена, как описано в (а). Для каждой обработки предназначался один горшок каждой культуры и каждого сорняка, причем использовались также неопрыскиваемые контрольные и контрольные, опрыскиваемые только ацетоном.

После обработки горшки помещались на капиллярную утеплительную подстилку, содержащуюся в теплице, и поливались водой сверху. Визуальная оценка повреждения культур производилась через 20 - 24 дня после опрыскивания. Результаты выражались в виде процента снижения роста или повреждения культуры или сорняков: по сравнению с растениями в контрольных горшках.

с. Подавление сорняков: Послевсходовое
Сорняки и культуры высевались непосредственно в компостную почву для горшков John Innes в квадратные горшки (70 мм) глубиной 75 мм, За исключением *Amaranthus*, который выкапывался на стадии сеянца и переносился в горшки за неделю до опрыскивания. Растения затем выращивались в теплице до тех пор, пока они не будут готовы для опрыскивания соединениями, используемыми для обработки растений. Число растений на горшок представлено в табл. 13.

Соединения, используемые для обработки растений, применялись по отношению к растениям, как описано в (а). Для каждой обработки предназначался один горшок каждой культуры и каждого вида сорняков, в качестве контрольных использовались горшки с растениями, не подвергавшиеся опрыскиванию, или горшки, опрыскиваемые только ацетоном.

После обработки горшки помещались на капиллярную подстилку в теплицу, и увлажнялись водой сверху один раз через 24

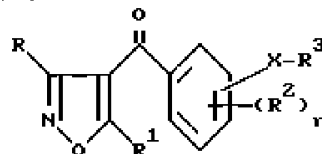
ч. а затем путем регулируемой субиригации. Визуальная оценка повреждения культур и подавление сорняков производилась через 20 - 24 дня после опрыскивания. Результаты выражались в виде процента снижения роста или повреждения культуры или сорняков, в сравнении с растениями в контрольных горшках.

Соединения изобретения, при использовании при дозе 4 кг/га или менее показали превосходные уровни гербицидной активности наряду с толерантностью культуры на сорняках, использованных в описанных выше экспериментах.

При пред- или послевсходовом применении при дозе 1000 г/га соединения 1 - 23 показали по крайней мере 90% снижения роста одного или более видов сорняков.

Формула изобретения:

1. Производное 4-бензоилизоксазола формулы I



где R атом водорода;

R¹ циклоалкил, содержащий от 3 до 6 атомов углерода;

R² атом галогена, алкил с прямой или разветвленной цепью, содержащий до 6 атомов углерода, возможно замещенный одним или более атомами галогена, или группа S(O)_pR⁶;

R³ фенил, возможно замещенный одной или двумя группами R⁷, которые могут быть одинаковыми или различными;

X атом кислорода или группа -S(O)_q;

n 0 или целое число 1 или 2, причем когда n равно 2, группы R² могут быть одинаковыми или различными;

R⁶ алкил с прямой или разветвленной цепью, содержащий до 6 атомов углерода, или фенил;

R⁷ атом галогена или группа OR⁵, где R⁵ алкил с прямой или разветвленной цепью, содержащий до 6 атомов углерода;

p 0, 1 или 2;

q 0, 1 или 2.

2. Соединение по п.1, в котором один из заместителей XR³ или R² находится в 2-положении бензольного кольца.

3. Соединение по пп.1 и 2, в котором R² группа -S(O)_pR⁶;

один из символов p или q нуль.

4. Соединение по любому из пп.1 3, в котором 5- и/или 6-положение бензольного кольца является незамещенным.

5. Соединение по любому из пп.1 4, в котором R¹ - циклопропильная группа;

R² атом галогена или группа, выбранная из метила, трифторметила и -S(O)_pR⁶;

n 1 или два;

x -S(O)_q;

R⁴ алкильная группа с прямой или разветвленной цепью, содержащая до трех атомов углерода;

R⁷ атом галогена или группа -OR⁵;

R⁵ метил или этил; R⁶ метил.

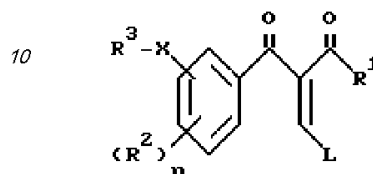
6. Соединение по п.1, отличающееся тем,

что оно представляет собой:

- 5-циклопропил-4-(2-фенилсульфенил-4-трифторметилбензоил)-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-(2-фенилсульфенил-4-трифторметилбензоил)-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-(2-фенокси-4-трифторметилбензоил)-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-[2-(3-хлорфенилсульфенил)-4-трифторметилбензоил]-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-[2-(2-хлорфенилсульфенил)-4-трифторметилбензоил]-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-[2-(4-хлорфенилсульфенил)-4-трифторметилбензоил]-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-[2-(3-хлорфенилсульфонил)-4-трифторметилбензоил]-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-[2-(4-хлорфенилсульфонил)-4-трифторметилбензоил]-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-(4-хлор-2-фенилсульфенилбензоил)-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-(4-хлор-2-фенилсульфенилбензоил)изоксазол,
- 5-циклопропил-4-[4-хлор-2-(3-хлорфенилсульфинил)бензоил]-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-[4-хлор-2-(3-хлорфенилсульфинил)бензоил]-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-[4-хлор-2-(3-метоксифенилсульфенил)бензоил]-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-[4-хлор-2-(3-метоксифенилсульфонил)бензоил]-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-[2,4-бис(фенилсульфенил)бензоил]-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-(3,4-дихлор-2-фенилсульфенилбензоил)-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-(3,4-дихлор-2-фенилсульфонилбензоил)-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-(4-хлор-2-метилсульфонил-3-феноксибензоил)-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-(4-хлор-2-метилсульфони

- л-3-фенилсульфенилбензоил)-изоксазол,
- 5-циклопропил-4-(2-метилсульфонил-3-фенилсульфенилбензоил)-изоксазол.

7. Способ получения производных 4-бензоилизоксазола формулы I по п.1, где R водород, отличающийся тем, что осуществляют реакцию соединения формулы II



где L удаляемая группа; R¹, R², R³, X и n имеют значения, указанные в п. 1, с гидроксиламином или с солью гидроксиламина.

8. Гербицидная композиция, включающая активный ингредиент производное 4-бензоилизоксазола и сельскохозяйственно приемлемый разбавитель, или носитель, и/или поверхностно-активный агент, отличающаяся тем, что в качестве производного 4-бензоилизоксазола она содержит соединение формулы I по п.1 в эффективном количестве.

9. Способ борьбы с ростом сорняков в местах их распространения (локус) путем обработки локуса производным 4-бензоилизоксазола, отличающийся тем, что в качестве производного 4-бензоилизоксазола используют соединение формулы I по п.1 в эффективном количестве.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что локусом является площадь, используемая или предназначенная для использования при выращивании культурных растений, а соединение I используют при норме расхода 1,0-4,0 кг/га.

Таблица 1

Соединение	R	R ¹	(R ²) _n	X	R ³	Положение -X-R ³	т.пл. ЯМР
3	H	Cp	4-CF ₃	O	C ₆ H ₅	2	100°C
4	H	Cp	4-CF ₃	S	3-Cl-C ₆ H ₄	2	106,1°C
5	H	Cp	4-CF ₃	S	2-Cl-C ₆ H ₄	2	59,7°C
6	H	Cp	4-CF ₃	S	4-Cl-C ₆ H ₄	2	Oil (b)
10	H	Cp	4-Cl	S	C ₆ H ₅	2	73,3°C
12	H	Cp	4-Cl	S	3-Cl-C ₆ H ₄	2	Oil (b)
15	H	Cp	4-Cl	S	3-MeO-C ₆ H ₄	2	64,9°C
18	H	Cp	4-PhS	S	C ₆ H ₅	2	85,5°C
19	H	Cp	3,4-Cl ₂	S	C ₆ H ₅	2	92,3°C
21	H	Cp	2-MeSO ₂ -4-Cl	O	C ₆ H ₅	3	105-106°C
22	H	Cp	2-MeSO ₂ -4-Cl	S	C ₆ H ₅	3	159,5°C
23	H	Cp	2-MeSO ₂	S	C ₆ H ₅	3	122,0°C

Примечание: Cp представляет циклопропил

(а) ЯМР(СД Cl₃) 1,2(2H,м), 1,3(2H,м), 2,7(1H,м), 7,3(4H,с), 7,4(1H,м), 7,5(1H,м), 7,6(1H,м), 8,2(1H,с)

(в) ЯМР(СД Cl₃) 1,2(2H,м), 1,4(2H,м), 2,7(1H,м), 7,1(1H,с), 7,3(4H,м), 7,4(2H,м), 8,2(1H,с)

Таблица 2

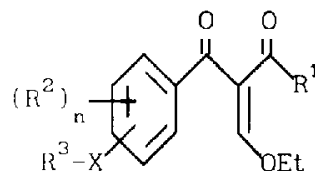
соед.	R	R ¹	(R ²) _n	R ³	X	Положение -X-R ³	т.пл.
7	H	Cp	4-CF ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	SO ₂	2	135,4°C
8	H	Cp	4-CF ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	SO ₂	2	173,8°C
11	H	Cp	4-Cl	C ₆ H ₅	SO ₂	2	169,6°C
14	H	Cp	4-Cl	3-Cl-C ₆ H ₄	SO ₂	2	132,9°C
17	H	Cp	4-Cl	3-MeO-C ₆ H ₄	SO ₂	2	159,0°C
20	H	Cp	3,4-Cl ₂	C ₆ H ₅	SO ₂	2	162,4°C

Таблица 3

Соединение	R	R ¹	R ³	(R ²) _n	Положение -X-R ³	X	т.пл. °C
13	H	Cp	3-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl	2	S(0)	108,8
16	H	Cp	3-MeO-C ₆ H ₄	4-Cl	2	S(0)	130,3

Примечание: Cp представляет циклопропил

Таблица 4



R ¹	(R ²) _n	X	R ³	Положение -X-R ³
Cp	4-CF ₃	S	C ₆ H ₅	2
Cp	4-CF ₃	O	C ₆ H ₅	2
Cp	4-CF ₃	S	3-Cl-C ₆ H ₄	2
Cp	4-CF ₃	S	2-Cl-C ₆ H ₄	2
Cp	4-Cl	S	C ₆ H ₅	2
Cp	4-Cl	S	3-Cl-C ₆ H ₄	2
Cp	4-Cl	S	3-MeO-C ₆ H ₄	2
Cp	4-PhS	S	C ₆ H ₅	2
Cp	3,4-Cl ₂	S	C ₆ H ₅	2
Cp	2-MeSO ₂ -4-Cl	O	C ₆ H ₅	3
Cp	2-MeSO ₂ -4-Cl	S	C ₆ H ₅	3
Cp	2-MeSO ₂	S	C ₆ H ₅	3

Примечание: Cp представляет циклопропил

Таблица 5

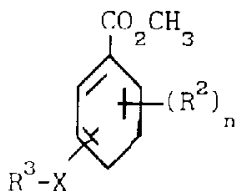
R ¹	(R ²) _n	X	R ³	Положение -X-R ³	т.пл.
Cp	4-CF ₃	O	C ₆ H ₅	2	-
Cp	4-CF ₃	S	3-Cl-C ₆ H ₄	2	-
Cp	4-CF ₃	S	2-Cl-C ₆ H ₄	2	-
Cp	4-CF ₃	S	4-Cl-C ₆ H ₄	2	82°C
Cp	4-Cl	S	C ₆ H ₅	2	-
Cp	4-Cl	S	3-Cl-C ₆ H ₄	2	-
Cp	4-Cl	S	3-MeO-C ₆ H ₄	2	-
Cp	4-PhS	S	C ₆ H ₅	2	-
Cp	3,4-Cl ₂	S	C ₆ H ₅	2	-

Примечание: Cp означает циклопропил

Таблица 6

R ¹	(R ²) _n	X	R ³	Положение -X-R ³
Cp	2-MeSO ₂ -4-Cl	S	C ₆ H ₅	3
Cp	2-MeSO ₂ -4-Cl	O	C ₆ H ₅	3

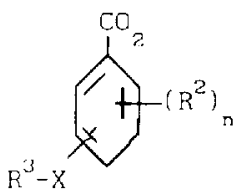
Таблица 7



$(R^2)_n$	R^3	X	Положение -X- R^3	т.пл. /ЯМР/
4-CF ₃	2-Cl-C ₆ H ₄	S	2	116°C
4-CF ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	S	2	50°C
4-CF ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	S	2	71°C
4-CF ₃	C ₆ H ₅	O	2	Oil (a)

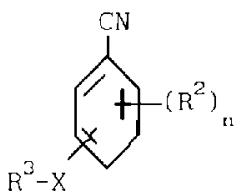
Примечание: (l)¹ Н ЯМР (СДCl₃) : 3,8(3H,м), 6,9(2H,д), 7,1 (2H,м), 7,3(3H,м), 7,9(1H, д)

Таблица 8



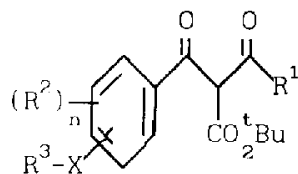
$(R^2)_n$	X	R^3	Положение -X- R^3	т.пл.
-4-CF ₃	S	2-Cl-C ₆ H ₄	2	159°C
4-CF ₃	S	3-Cl-C ₆ H ₄	2	151°C
4-CF ₃	S	4-Cl-C ₆ H ₄	2	158°C
4-CF ₃	O	C ₆ H ₅	2	131°C

Таблица 9



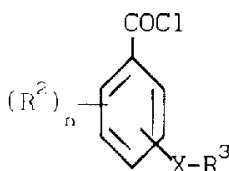
$(R^2)_n$	Положение -X- R^3	X	R^3	т.пл.
4-CF ₃	2	S	2-Cl-C ₆ H ₄	57°C
4-CF ₃	2	S	3-Cl-C ₆ H ₄	Oil
4-CF ₃	2	S	4-Cl-C ₆ H ₄	90°C
4-CF ₃	2	O	C ₆ H ₅	84°C

Таблица 10



R¹	(R²) _n	X	R³	Положение -X-R³
Cp	2-MeSO ₂ -4-Cl	S	C ₆ H ₅	3
Cp	2-MeSO ₂ -4-Cl	O	C ₆ H ₅	3

Таблица 11



(R²) _n	X	R³	Положение -X-R³
2-MeSO ₂ -4-Cl	S	C ₆ H ₅	3
2-MeSO ₂ -4-Cl	O	C ₆ H ₅	3

Таблица 12

Виды растений	Приблизительно число семян на горошек
Виды сорняков	
1) Широколистные сорняки:	
<i>Abutilon theophrasti</i>	10
<i>Amaranthus retroflexus</i>	20
<i>Galium aparine</i>	10
<i>Jurmoea purpurea</i>	10
<i>Sinapis arvensis</i>	15
<i>Xanthium strumarium</i>	2
2) Травянистые сорняки	
<i>Alopecurus myosuroides</i>	15
<i>Avena fatua</i>	10
<i>Echinochloa crus-galli</i>	15
<i>Setaria viridis</i>	20
3) Осоки	
<i>Cyperus esculentus</i>	
Сельскохозяйственные культуры	3
1) Широколистные	
Хлопок	3
Соя	3
2) Зерновые	
Кукуруза	2
Рис	6
Пшеница	6

Таблица 13

Виды растений	Число растений	Стадия роста
Виды сорняков		
1) Широколистные сорняки		
<i>Abutilon theophrasti</i>	3	1-2 листа
<i>Amaranthus retroflexus</i>	4	1-2 листа
<i>Galium aparine</i>	3	1-я мутовка
<i>Jпомоеа purpurea</i>	3	1-2 листа
<i>Sinapis arvensis</i>	4	2 листа
<i>Xanthium strumarium</i>	1	2-3 листа
2) Травянистые сорняки		
<i>Alopecurus myosuroides</i>	8-12	1-2 листа
<i>Avena fatua</i>	12-18	1-2 листа
<i>Echinochloa crus-galli</i>	4	2-3 листа
<i>Setaria viridis</i>	15-25	1-2 листа
3) Осоки		
<i>Cyperus esculentus</i>	3	3 листа
1) Широколистные культуры		
Хлопок	2	1 лист
Соя	2	2 листа
2) Травянистые культуры		
Кукуруза	2	2/3 листа
Рис	4	2-3 листа
Пшеница	5	2-3 листа

RU 2105002 C1

RU 2105002 C1